

含内环化的 $A_a \cdot B_b$ 型缩聚反应*

李泽生 巴信武 孙家钟 汤心颐 唐敖庆

(吉林大学理论化学研究所、化学系, 长春 130023)

摘 要

本文应用唐敖庆等曾建议的含内环化 $A_a \cdot B_b$ 型缩聚反应理论, 分析了己二酸-三羟甲基丙烷缩聚反应。总结了溶胶分数、环化反应程度等的变化规律, 讨论了内环化对凝胶点的影响, 并进一步计算了凝胶点后的数均、重均和 Z -均分子量。通过对实验数据的分析, 验证了唐敖庆等建议的含内环化固化理论是合理的。

关键词: 溶胶分数, 环化反应程度, 数均分子量, 重均分子量, Z -均分子量

高分子固化理论首先由 Flory 和 Stockmayer 提出^[1,2], 前人在这方面做了不少有价值的工作^[3-6]。我国高分子科学工作者在这个领域曾取得不少创新的成果^[7]。上述理论涉及两个假定: (1)官能团的等活性, (2)溶胶中没有内环化。实验证明第一个假定基本合理, 第二个假定需要改进。国内外有不少关于内环化的研究工作, 例如研究内环化对凝胶点的影响^[8] 及建立环化分数与反应程度的关系等^[1]。唐敖庆等针对内环化问题, 应用高分子统计理论, 结合 A_a 型交联反应和 $A_a \cdot B_b$ 型缩聚反应, 建立了含内环化的高分子固化理论^[9,10]。这个理论不仅仅限于凝胶点附近, 而是概括了固化的全过程。本文将这一含内环化的固化理论应用到己二酸-三羟甲基丙烷缩聚反应体系, 总结了溶胶分数、环化反应程度等的变化规律, 讨论了内环化对凝胶点的影响, 理论值和实验值符合的比较好。本文还进一步计算了凝胶点后的数均、重均和 Z -均分子量。通过对己二酸-三羟甲基丙烷缩聚反应的实验数据分析, 验证了唐敖庆等建议的含内环化固化理论是合理的。

一、有内环化的溶胶-凝胶分配

己二酸-三羟甲基丙烷缩聚反应属于 $A_a \cdot B_b$ 缩聚反应, 其中 $a=3, b=2$ 。为了行文简便, 首先介绍一些符号的物理意义如下:

$f_a(f_b)$: A 基(B 基)的总环化反应程度,

$f'_a(f'_b)$: A 基(B 基)的溶胶环化反应程度,

$q_a(q_b)$: A 基(B 基)的缩聚机率,

本文1990年4月4日收到, 1990年9月10日收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

1) 郑福安, 高分子固化理论, 吉林大学博士论文, 1988。

$q'_a (q'_b)$: A基(B基)的溶胶缩聚机率,

$P'_{ta} (P'_{tb})$: A基(B基)的溶胶总反应程度,

$S_a (S_b)$: A组分(B组分)的溶胶分数,

S : 总溶胶分数.

根据唐敖庆等曾建立的含内环化固化理论^[10],在官能团等活性假定下,用高分子统计方法,可得涉及 S_a 和 S_b 的 4 个独立关系式为

$$S_a = \left(1 - q_a + q_a S_b \frac{1 - f'_b}{1 - f_b} \cdot \frac{1 - q'_b}{1 - q_b} \right)^{a(1-f'_a)}, \quad (1)$$

$$S_a = \left(\frac{1 - q_a}{1 - q'_a} \right)^{a(1-f'_a)}, \quad (2)$$

$$S_b = \left(1 - q_b + q_b S_a \frac{1 - f'_a}{1 - f_a} \cdot \frac{1 - q'_a}{1 - q_a} \right)^{b(1-f'_b)}, \quad (3)$$

$$S_b = \left(\frac{1 - q_b}{1 - q'_b} \right)^{b(1-f'_b)}. \quad (4)$$

根据化学反应的要求,下列 3 个独立的方程成立

$$S_a f'_a = \gamma_b S_b f'_b, \quad (5)$$

$$f_a = \gamma_b f_b, \quad (6)$$

$$(1 - f_a) q_a = (1 - f_b) \gamma_b q_b, \quad (7)$$

式中 γ_b 为配料比. 总溶胶分数 S 和 B 基溶胶的总反应程度 P'_{tb} 的定义分别为

$$S = X_a S_a + X_b S_b, \quad (8)$$

$$P'_{tb} = f'_b + (1 - f'_b) q'_b, \quad (9)$$

式中 X_a 和 X_b 分别为

$$X_a = m_a N_a / (m_a N_a + m_b N_b), \quad X_b = 1 - X_a, \quad (10)$$

其中 $m_a (m_b)$ 代表 A_a(B_b) 单体的分子量, $N_a (N_b)$ 代表 A_a(B_b) 单体的总数. 以上有 9 个独立方程,即(1)~(9)式,其中含有 12 个独立变量,即 $q_a (q'_a)$, $q_b (q'_b)$, $f_a (f'_a)$, $f_b (f'_b)$, P'_{tb} , S , S_a , S_b . 显然只要知道其中任意 3 个变量的数值,通过(1)~(9)式就可计算出其余 9 个变量的数值. 本文考虑配料比为 1 的情况,即 $\gamma_b = 1$,并选 S, f_b 和 f'_b 为 3 个独立的变量. 从(1),(3)式和(7)式中消去变量 q_a 和 q_b ,可得

$$\frac{1 - f'_a}{1 - f_a} S_a \left(1 - S_a^{\frac{1}{a(1-f'_a)}} \right) - S_a^{\frac{1}{a(1-f'_a)}} = \frac{1 - f'_b}{1 - f_b} S_b \left(1 - S_b^{\frac{1}{b(1-f'_b)}} \right) - S_b^{\frac{1}{b(1-f'_b)}}. \quad (11)$$

当 $\gamma_b = 1$ 时, (5)和(6)式可写为

$$S_a f'_a = S_b f'_b, \quad (12)$$

$$f_a = f_b. \quad (13)$$

本文所采用的办法是首先解(8),(11),(12)和(13)4个方程。这4个联立方程中涉及7个变量,即 $S, S_a, S_b, f_a, f'_a, f_b$ 和 f'_b , 在给定3个独立变量 S, f_b 和 f'_b 的数值后, 可以解出其余4个变量的数值。利用以上7个变量的数值, 通过(1)–(9)式, 可解出 q_a, q'_a, q_b, q'_b 和 P'_{tb} 这5个量的数值。通过以上步骤, 可以解出12个量的变化规律。在计算中, 将3个独立变量 S, f_b 和 f'_b 做为拟合参量使用, 使全部计算结果都要合理, 并能概括实验测量的 S, S_b 和 P'_{tb} 随反应进行而变化的规律。特别要指出的是, 在给定3个独立变量 S, f_b 和 f'_b 的初始值后, 解出的 S_a, S_b, f_a 和 f'_a 的数值, 经过分析得知, 当 f_b 和 f'_b 的初始值在小数点后第四位改变时, 则解出的 S_a, S_b 和 f'_a 的理论值在小数点后第七位有变化。这个原因是推导本文的(1)–(4)式时, 唐敖庆等^[10]采用了一个近似, 即用 $a(1-f'_a)$ 近似代表单体 A_a 中能参加分子间反应的平均官能团数。显然理论计算的结果都应统一保留到小数点后第七位。实验测量的 S, S_b 和 P'_{tb} 的结果, 是精确到小数点后第三位。本文目的不是用3个参量从理论上拟合实验的 S, S_b 和 P'_{tb} 的数值结果, 而是用理论的结果去总结实验所反应的变化规律。办法如下: 首先将理论计算结果, 经过四舍五入保留到小数点后第三位, 适当选择与实验有关的物理量做图, 得到相应的理论曲线, 然后将实验值绘到同一个图上, 即可看出理论曲线能否概括实验值的变化规律, 这样做总可以选出一套最佳的拟合参量 S, f_b 和 f'_b 的数值, 使理论曲线更接近于实验值所反映的变化规律。下面转入讨论已二酸-三羟甲基丙烷缩聚反应, 分析内环化的影响。

对已二酸-三羟甲基丙烷缩聚反应, 实验测量的3个量为 S, S_b 和 P'_{tb} 。为了便于理论计算结果和实验结果比较, 首先将实验的 S 和 S_b 分别对 P'_{tb} 作图(图1和图2), 然后将相应的有内环化和没有内环化的理论计算结果分别绘在图1和图2中。

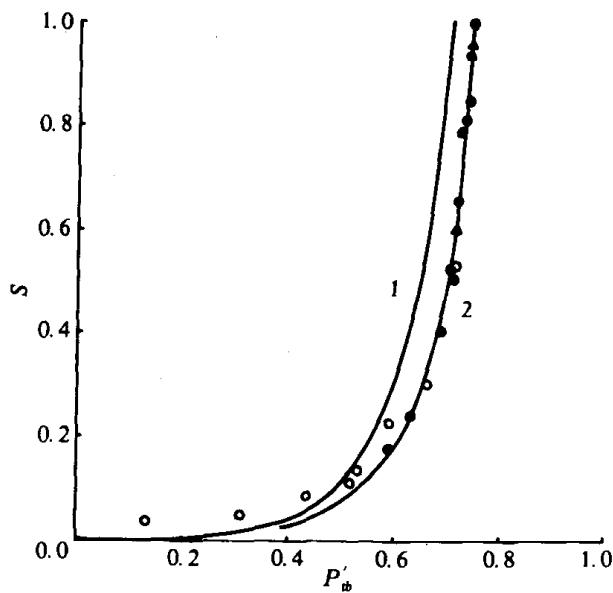


图1 溶胶分数S对B组分溶胶总反应程度 P'_{tb} 作图

(1——没内环化理论曲线, 2——有内环化理论曲线, ○, ▲, ●表示3次实验的结果)

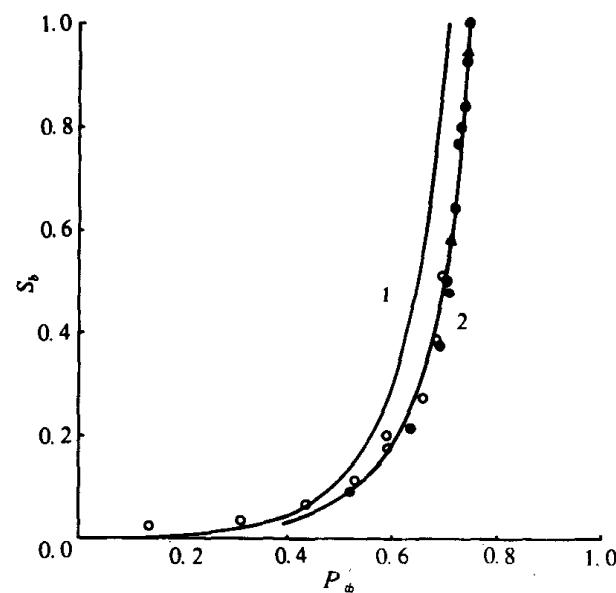


图2 B组分溶胶分数 S_b 对B组分溶胶总反应程度 P'_{tb} 作图
(说明同图1)

图1和图2说明有内环化的理论曲线与实验结果基本一致。图3绘出了 f_b, f'_b 随 S 变化

曲线。由图3可知，随 S 的减小， f_b 增大， f'_b 变小，这一变化规律是合理的。

除图1、图2和图3涉及的5个量 S ， S_b ， P'_{tb} ， f_b 和 f'_b 外，其余7个量的变化规律也都是合理的，本文不做进一步讨论。

二、内环化对凝胶点的影响

从(1)、(2)、(3)和(4)式，由 $S_b \rightarrow 1$ 或 $S_a \rightarrow 1$ ，求极限可得含内环化的凝胶化条件，再利用(9)式，可解出凝胶点 P'_{tb} 为^[10]。

$$P'_{tb} = f_b^c + (1 - f_b^c)([a(1 - f_a^c) - 1] \\ [b(1 - f_b^c) - 1])^{-\frac{1}{2}}, \quad (14)$$

式中 c 代表凝胶点时的值。当没内环化时，即 $f_b^c = 0$ ，(14)式简化为 $P'_{tb} = [(a-1)(b-1)]^{-1/2}$ 。当 $\gamma_b = 1$ 时，利用图1或图2外推到 $S=1$ 或 $S_b=1$ ，可得 P'_{tb} 的值为 $P'_{tb}=0.745$ ，再由(14)式，解出环化反应程度 f_b^c 为 $f_b^c=0.024$ 。国际上一般认为在凝胶点附近，有5%左右的官能团参加了内环化反应是合理的，因此本文得到的 $f_b^c=0.024$ 基本合理。没有内环化 P'_{tb} 的理论值为 $P'_{tb}=0.707$ 。有内环化的 $P'_{tb}=0.745$ 和没有内环化的 $P'_{tb}=0.707$ 相比，在小数点后第二位开始有内环化修正，因此推测 f_b^c 在小数点后第二位相对于 $f_b^c=0$ 有修正是合理的。

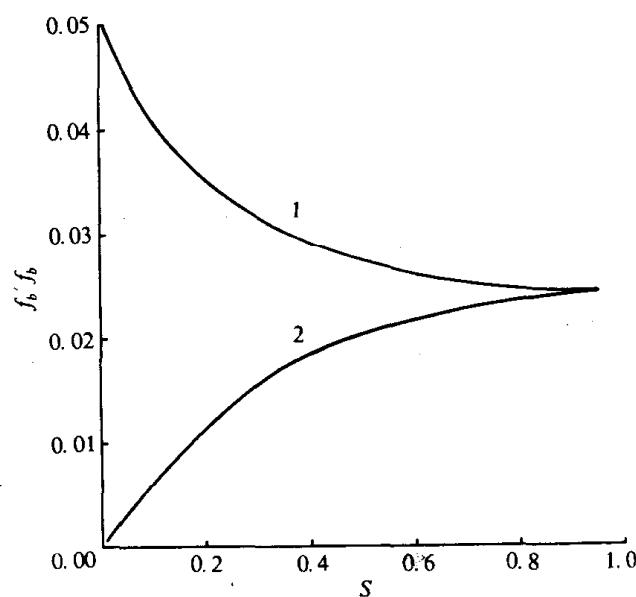


图3 B组分内环化反应程度 f_b 和B组分溶胶内环化
反应程度 f'_b 对溶胶分数 S 作图
(1 —— f_b 随 S 的变化曲线，2 —— f'_b 随 S 的变化曲线)

三、凝胶点以后的数均、重均和Z-均分子量的计算

计算高分子各种平均分子量，需从计算矩开始，矩的定义如下

$$M_K = \sum_{n,l} (m_a n + m_b l)^K P_{nl}, \quad (15)$$

式中 P_{nl} 代表数量分布^[10]被 $N_a m_a + N_b m_b$ 除， m_a 和 m_b 分别为 A_a 和 B_b 单体的分子量。用唐敖庆等建议的微商法^[10]，可得到矩 M_K 的循环公式为

$$M_{K+1} = \frac{1}{1 - (a^* - 1)(b^* - 1)q_a q_b} \left(E M_K + F \frac{\partial M_K}{\partial q_a} + I \frac{\partial M_K}{\partial q_b} \right), \quad (16)$$

式中

$$E = m_a [X_a + X_b b^* q_b + X_a (b^* - 1) q_a q_b] + m_b [X_b + X_a a^* q_a + X_b (a^* - 1) q_a q_b], \quad (17)$$

$$F = q_a (1 - q_a) [m_b + m_a (b^* - 1) q_b], \quad (18)$$

$$I = q_b (1 - q_b) [m_a + m_b (a^* - 1) q_a], \quad (19)$$

$$a^* = a (1 - f'_a), \quad b^* = b (1 - f'_b). \quad (20)$$

当 $m_a = m_b = 1$ 时, (16)–(20) 式还原到唐敖庆等曾得到的结果^[10]. 根据 P_{nl} 的意义, 可直观给出 M_0 的表示式

$$M_0 = \begin{cases} \frac{X_b S_b}{m_b} + (1 - a^* q_a) \frac{X_a S_a}{m_a}, & \text{凝胶点以后,} \\ \frac{X_b}{m_b} + (1 - a^* q_a) \frac{X_a}{m_a}, & \text{凝胶点以前.} \end{cases} \quad (21)$$

将 M_0 作为起始点, 利用循环公式(16), 依次循环, 可得到 M_1 , M_2 和 M_3 的表示式. 为省篇幅, M_1 , M_2 和 M_3 的解析表示式不再给出. 按照通常定义, 从 M_0 , M_1 , M_2 和 M_3 可计算出数均分子量 $DW_n = M_1/M_0$, 重均分子量 $DW_w = M_2/M_1$ 和 Z -均分子量 $DW_z = M_3/M_2$. 要注意到数均、重均和 Z -均分子量都是溶胶中的分子量, 在凝胶点, 重均和 Z -均分子量发散. 用第一节算出的 12 个量的数值, 可以进一步算出凝胶点以后数均、重均和 Z -均分子量的变化. 图 4 中首先绘出没有内环化情况下, $\ln(DW_n)$, $\ln(DW_w)$ 和 $\ln(DW_z)$ 随 S 变化曲线, 然后将考虑内环化的数均、重均和 Z -均分子量的对数值随 S 的变化也绘在同一张图上进行比较.

由图看出, 三种平均分子量的变化曲线不相交(除去 $S=0$ 和 $S=1$ 两点), 并且保持着 $DW_z > DW_w > DW_n$, 这些结果都是合理的.

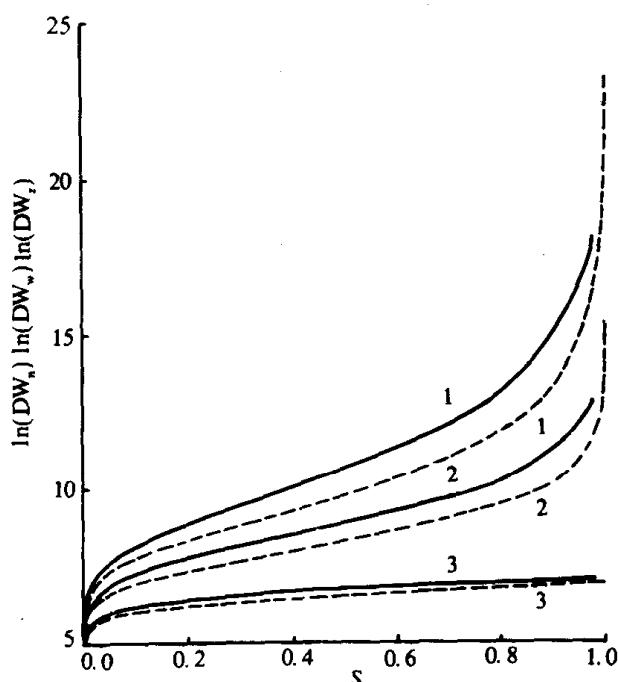


图 4 数均、重均和 Z -均分子量的对数 $\ln(DW_n)$, $\ln(DW_w)$ 和 $\ln(DW_z)$ 对溶胶分数 S 作图
(1 — $\ln(DW_z)$ 随 S 的变化曲线, 2 — $\ln(DW_w)$ 随 S 的变化曲线, 3 — $\ln(DW_n)$ 随 S 的变化曲线, 实线为有内环化结果, 虚线为没内环化结果)

参 考 文 献

- [1] Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**(1941), 3083, 3091, 3096.
- [2] Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.*, **11**(1943), 45.
- [3] Dobson, G. R. & Gordon, M., *J. Chem. Phys.*, **43**(1965), 705.
- [4] Gordon, M. & Scantlebury, G., *J. Chem. Soc.*, 1967, 1.
- [5] Macosko, C. W. & Miller, D. R., *Macromol.*, **9**(1976), 199.
- [6] Miller, D. R. & Macosko, C. W., *ibid.*, **9**(1976), 206.
- [7] 唐敖庆, 高分子反应统计理论, 科学出版社, 北京, 1985.
- [8] Ahmad, Z. & Stepto, R. F. T., *Colloid Polym. Sci.*, **258**(1980), 663.
- [9] Tang Au-chin et al., *J. Macromol. Sci. - Chem.*, **A26**(1989), 4 : 693.
- [10] Tang Au-chin et al., *Macromol.*, **22**(1989), 3424.