

如何讲授体型缩聚中凝胶点 预测公式的实际应用

陆 云

(南京大学化学系, 南京, 210008)

在分子化学中, 形成网络结构的交联作用具有很大的实用意义, 因为交联的体型聚合物具有很高的耐热性和优良的机械性能。由于具有受热后软化而不能再流动, 故称之为热固性聚合物。一种聚合物一般在实际应用之前要加工成型以得到所需的材料, 如在加工之前即已发生凝胶固化, 则该聚合物实际上已无法使用。因此, 我们在进行体型缩聚时, 要求控制预聚反应在凝胶点之前停下, 然后在加工或使用中进一步交联固化, 得到不熔的热固性材料, 所以凝胶点的研究无论在理论上还是在实际应用中都是十分重要的。

关于凝胶点的预测, 主要理论有 Carothers 理论和 Flory 理论, 目前在分子化学教学中也主要介绍这两种理论。

Carothers 理论的基本核心是认为反应体系出现凝胶时数均聚合度 $\bar{X}_n \rightarrow \infty$, 此刻反应程度 $P_c = 2/\bar{f}$, 称之为 Carothers 方程。式中 $\bar{f}$ 为单体混合物的平均官能度。当参与反应的两种官能团等摩尔时

$$\bar{f} = \frac{N_A f_A + N_B f_B}{N_A + N_B}$$

N_A 、 N_B 分别为官能度为 f_A 和 f_B 的单体 A 和单体 B 的分子数。而非等摩尔时, $N_B f_B > N_A f_A$, 此时可简单认为过剩官能团无法反应, 取不足量官能团作基准:

$$\bar{f} = \frac{2N_A f_A}{N_A + N_B}$$

由于 Carothers 方程的基本假定与实际情况的偏差, 致使按其式求出之凝胶点 P_c 值总高于实验测定值。人们将 Carothers 方程求出之 P_c 称作凝胶点的上限, 即到了这一点, 非出现凝胶不可。

Flory 理论从发生支化几率的观点出发, 应用统计学方法, 推导出当 $\bar{X}_n$ 趋于无穷大时预测凝胶点的反应程度的表达式, 并假设: (1) 同种官能团的反应能力相同, 与分子大小无关; (2) 同一分子上的官能团之间不发生分子内反应。

$$\begin{aligned} \alpha_c &= \frac{\gamma P_A^2 \rho}{1 - P_A^2 \gamma (1 - \rho)} \\ &= \frac{P_B^2 \rho}{\gamma - P_B^2 (1 - \rho)} \end{aligned}$$

α 为支化系数, 定义为聚合物链段末端支化单元上某一已知官能团形成另一支化单元



陆云 1956年生, 讲师。1977年毕业于南京大学化学系并留校任教。1989年获理学硕士学位。长期从事高分子化学、高分子化学实验课程教学, 曾两次获校优秀教学质量奖。近年来从事功能性有

机硅及功能高分子的合成研究, 发表论文10余篇。

的几率。到凝胶点时,产生凝胶的临界支化系数 $\alpha_c = 1/(f-1)$, f 为支化单体的官能度, P_A 、 P_B 分别为到达凝胶点时A官能团和B官能团的反应程度。 γ 为起始存在的官能团A与B之比。 ρ 为支化单体的官能团在同类官能团总数中所占的分率。Flory理论的基本假定也与实际情况产生偏差,致使按其式求出之 P_c 值总低于实验测定值。人们将按Flory方程求出之 P_c 称作凝胶点的下限,即到了这一点,尚未发生但随时可能发生凝胶。

尽管Carothers及Flory的凝胶点预测公式并非完美地与实际情况相吻合,但它们仍不失为预测体型缩聚体系凝胶点的较好方法。

在分子化学教学中,作者感到,分子化学是实践性很强的学科。在介绍体型缩聚时,除向学生介绍上述两种理论及公式以外,还应从实用的观点出发,使学生了解影响凝胶点出现的因素,明确能否形成体型产物与原料配比及反应程度之间的关系,学会在实际应用中灵活正确地运用这两套公式。

当两种多官能团单体或至少一种多官能团单体存在于体系中,反应单体中任一种过量很多时,即使反应程度达到100%,仍不会发生凝胶,此时,需补加少量不足量的那种单体于体系中,当达到一定量时,体系就会在一定反应程度 P 时出现凝胶。例如,当A大过量时,则A量固定不变,补加B,当B加到一定量时,体系产生凝胶。这里的B量并不是一个固定值,而是有一个范围,即此时把B量再加大,仍可固化,直到某一值时,情况发生翻转,体系成为B大过量。此时即使反应程度达到100%,也不会造成凝胶了。这显然是较多的那种单体起了封端作用,使余下者不能反应了。

当我们想知道一个确定的反应体系能否出现凝胶时,首先应了解问题提出的要求。如果求该体系最早出现凝胶化现象的反应程

度,则在凝胶点预测公式选择上应取Flory式;如果求体系保证凝胶固化时的反应程度,则应选择Carothers式,使结果更为可靠;而若想了解该体系保证固化时,其原料配比与凝胶点的关系则应用Carothers方程来计算。例如,从 $P_c = 2/\bar{f}$ 出发,既然要保证固化,则必须 $P_c < 1$,即 $\bar{f}$ 必须大于2,即:

$$\bar{f} = \frac{N_A f_A + N_B f_B}{N_A + N_B} > 2$$

当官能团B过量时

$$\bar{f} = 2N_A f_A / (N_A + N_B) > 2$$

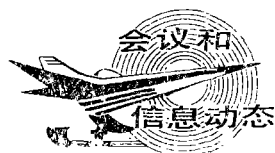
当官能团A过量时

$$\bar{f} = 2N_B f_B / (N_A + N_B) > 2$$

如已确定了A单体的量,则可根据上述情况分别求出B单体的最大加入量和最小加入量,即B单体量的范围。也就是说,在这个范围内,体系保证会在某一反应程度出现凝胶固化;而在这个范围之外,即使 $P_c = 1$,也不会发生凝胶。由此,通过习题训练,可使学生较好地理解并掌握关于凝胶点公式的实际应用。

凝胶点计算公式也可结合进高分子化学实验的内容。例如,目前各大专院校高分子合成实验中多选做环氧树脂的制备。制得的环氧树脂作为粘合剂使用时,需加入固化剂。实验中计算固化剂用量时常按实验教材中给出的工业上固化剂用量计算式 $W = M/HE$ 来求算。式中, W 为100 g树脂所需固化剂的量(g); M 为固化剂的摩尔质量(g/mol); H 为胺上活性氢数目; E 为环氧树脂的环氧值。若实验测得所合成的环氧树脂 $E = 0.2$,采用二乙烯三胺($H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$)作固化剂,则根据工业用量计算式,100 g环氧树脂所需固化剂量为4.12 g ($W = 103/5 \times 0.2$)。而采用Carothers公式计算,则可求出二乙烯三胺的加入量范围。例如,从环氧值0.2可知环氧树脂分子

(下转第64页)



中国化学会第六届反应性高分子 (离子交换与吸附) 学术讨论会在西安举行

中国化学会第六届反应性高分子(离子交换与吸附)学术讨论会于1990年10月15日18日在陕西省西安市举行。来自全国23个省、市、自治区79个单位的169名代表出席了会议。能源部西北电业管理局局长陈彦钧同志应邀出席了会议。

中国科学院学部委员、中国化学会高分子专业委员会副主任何炳材教授致开幕词。他指出,反应性高分子是高分子学科的重要组成部分,是目前反应性高分子研究中最活跃的分支之一,是现代科学发展的一个重要方面。反应性高分子材料已广泛应用于水处理、冶金、制药、生物医学工程、石油化工、核技术、生物化学、环境保护等各行各业。因此,大力开展反应性高分子的研究对于推动高分子科学技术的发展具有重要的意义。

大会共报告和交流了186篇学术论文。其中8篇大会专题报告的题目是:

1. 强酸阳离子交换树脂在有机合成中的应用
2. 80年代大孔网状吸附剂及其在抗生素工业中的应用新进展
3. 蛋白质的离子交换平衡与动力学

4. 弱型、强型树脂联合应用工艺的研究

5. 磺酸树脂水化热的研究
6. 络合吸附——一种新的分离方法
7. 大分子螯合剂研究的某些新进展
8. 生化用离子交换树脂简介

这些专题报告从不同的角度集中地介绍了反应性高分子学科的新进展,内容非常丰富。

会议论文集分以下5个部分:(1)基础理论;(2)离子交换树脂;(3)吸附树脂;(4)高分子试剂与高分子催化剂;(5)其它反应性高分子(主要包括无机离子交换剂和改性的天然高分子)。

与会代表认真地进行了交流,发言踊跃,积极探索,会上、会下充满了活跃而热烈的学术气氛。与会代表们反映,参加这次学术会议很受启发,很有收益。交流了经验,得到了科技信息,对今后的工作有很大帮助。

大会得到了西安电力树脂厂的大力支持和协助。

(车荣誉)

(上接第52页)

量为1000, 100 g树脂即为0.1mol。当二乙烯三胺过量时, 设加入二乙烯三胺 x 摩尔则

$$2(0.1 \times 2) / (0.1 + x) > 2$$

解之得 $x < 0.1 \text{ mol (10.3g)}$ 。当环氧树脂过量时, 则

$$2(5x) / (0.1 + x) > 2$$

解之得 $x > 0.025 \text{ mol (2.58g)}$ 。由上可知, 要使环氧值为0.2的100 g环氧树脂固化, 二

乙烯三胺的加入量范围为2.58~10.3 g。而工业用量计算式的结果正好落在该范围内, 故能很好地使体系固化。

作者认为将理论与实验、应用结合起来讲授疑胶点公式以及反应程度与原料配比的关系, 可使学生对这部分内容留下深刻的印象, 更增加其学习的兴趣。