



单官能团物质的用量对体型缩聚凝胶点之影响

郭 霖

(青岛大学纺织服装学院应化系, 青岛, 266071)

提要 通过引入官能团的单官能团物质贡献率这一新参数, 用统计的方法导出了可反映的单官能团物质的用量对体型缩聚凝胶点之影响, 并可预测体系的凝胶点的新公式, 同时给出了该公式的应用示例。

关键词 单官能团物质, 体型缩聚, 凝胶点

1 引言

在体型缩聚中, 为了改善聚合物的性能, 或为了赋予聚合物某种特性, 往往在配方中加入一些单官能团物质, 如在醇酸树脂的合成中, 为了克服树脂性脆及溶解性不良等缺点, 或为了使预聚物中含有双键, 从而能够在催化剂和氧的作用下进行交联固化, 配方中往往含有诸如一元树脂酸、不饱和脂肪酸、饱和脂肪酸等一些单官能团物质。这些单官能物质的加入, 将降低体系中单体的平均官能度 $\bar{f}$, 从而使凝胶化推迟到反应程度很高时才开始出现, 甚至不出现, 或者使凝胶点 p_c 提高, 甚至消失。例如, 在醇酸树脂中, 上述单官能团物质的加入, 可使凝胶点 p_c 出现得很晚, 从而使得在生成凝胶后树脂中已基本无羧基及羟基剩余, 聚合物可以用作涂料。

可见, 如何定量地反映单官能团物质的用量对凝胶点的影响, 并准确地加以预测, 对于实际生产有着重要的指导意义。

2 现有预测公式及其不足

现有的预测体型缩聚凝胶点的公式较多, 其中比较成功的是 Carothers 方程及 Flory 等人用统计学方法得出的公式。

Carothers 方程由于其出发点方面的原因 (认为凝胶点 p_c 时数均聚合度 $\bar{X}_n \rightarrow \infty$), 致使其预测出之 p_c 较实验值偏高, 从而给出 p_c 的上限。而实际生产中则往往需要知道 p_c 的下限, 此时 Carothers 方程便失去了它的预测功

能。

Flory 等人提出的公式为

$$p_c = \frac{1}{[r + r\rho(f-2)]^{1/2}} \quad (1)$$

式中 p_c ——以量少的那种官能团开始产生凝胶时的临界反应程度计的凝胶点;

r ——起始时体系中两种官能团数之比 (量少的比量多的, 即 $r \leq 1$);

ρ ——多官能团单体贡献的官能团数在起始时该种官能团总数中占的分;

f ——多官能团单体 (即支化单元) 的官能度。

一般认为, 该公式由于推导过程中未考虑成环反应等因素, 而使预测值略低于实测值, 从而可给出凝胶点 p_c 的下限。中外许多教科书^[1~3]都对该公式进行了专门介绍。

然而, 仔细研究却发现, 对于含有单官能团物质的体型缩聚体系, 使用上述公式 (1) 预测 p_c 时会出现问题。例如, 选定了多官能团物质 [从而 (1) 式中的 f 不变], 并维持相互反应的 r ρ 皆不变的情况下, 改变配方中单官能团物质的用量, 显然, 体系的凝胶点 p_c 应随之发生变化 (这从 Carothers 方程亦可得到验证)。然而, 在上述公式 (1) 中却丝毫也体现不出这种影响。由此可以断定上述公式 (1) 没能把单官能团物

质对 p_C 的影响完全反映出来,或者说公式(1)中缺少了一个可定量反映单官能团物质用量对 p_C 的这种影响的参数。

由此入手,通过分析作者发现,单官能团物质的用量对 p_C 的影响实际应来自于两方面。一方面是通过改变 r ,进而影响 p_C ;另一方面是通过其惰性端基的独特的“封端”作用对 p_C 产生影响。Flory 的公式(1)中的问题就在于只考虑了前者,而未考虑后者。

经过研究,笔者找到了定量反映单官能团物质之惰性端基的这种“封端”作用的参数(称之为官能团的单官能团物质贡献率),并由此出发用与 Flory 类似的方法推导出了可定量反映单官能团物质用量对 p_C 的影响、并可用于预测包括含单官能团物质的体型缩聚体系在内的体型缩聚体系的凝胶点 p_C 的公式。

3 新参数的提出及新公式的推导

3.1 体系的建立及新参数的引入

为了得到具有代表性的通用公式,建立如下的较为典型的体型缩聚体系。

体系由单体 $A_{f_p} + A_{f_2} + A_{f_1} + B_{f_2} + B_{f_1}$ 组成,且官能团等活性及无成环反应假设皆成立。其中 A_{f_p} ——多官能度单体,提供支化单元(或称支化点),是导致形成体型产物的根本原因;

A_{f_2} 、 B_{f_2} ——二官能度单体,提供双官能单元;

A_{f_1} 、 B_{f_1} ——单官能团物质,提供单官能团单元,并产生惰性的链端(“封端”);

A、B——单体中含有的官能团的种类;

f_p 、 f_2 、 f_1 ——单体的官能度为大于等于 3 (多)、2、1;

$\rho_{A,A_{f_p}}$ ——多官能度单体 A_{f_p} 提供的 A 官能团数占 A 官能团总数的分数(即官能团的多官能度单体贡献率);

$\rho_{A,A_{f_1}}$ 、 $\rho_{B,B_{f_1}}$ ——单官能团物质 A_{f_1} 、 B_{f_1} 提供的

A、B 官能团数分别占 A、B 官能团总数的分数(即官能团的单官能团物质贡献率)。

3.2 新公式的导出

在公式的导出过程中,作者采用 Flory 提出的支化系数 α 的概念以及判断凝胶化的标准。支化系数 α 定义为:一个支化点上的给定官能团经过双官能团单元组成的“链”而连接到另一支化点的几率;判断凝胶化的标准为:从支化点“生长”出的 $(f_p - 1)$ 条“链”中至少有一条能与另一个支化点相连接。则生成“链” $A_{f_p} \leftarrow B_{f_2} - A_{f_2} \rightarrow_n B_{f_2} - A_{f_p}$ (其中 $n=0, 1, 2, \dots \infty$) 的几率(即支化系数 α)为:

$$\alpha = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \left[p_B (1 - \rho_{B,B_{f_1}}) \right] \cdot \left[p_A (1 - \rho_{A,A_{f_p}} - \rho_{A,A_{f_1}}) \right] \right\}^n \cdot \left\{ \left[p_B (1 - \rho_{B,B_{f_1}}) \right] \cdot \left[p_A \rho_{A,A_{f_p}} \right] \right\}$$

(其中: p_A ——A 官能团的反应程度;

p_B ——B 官能团的反应程度。)

因为

$$\begin{cases} p_B (1 - \rho_{B,B_{f_1}}) \cdot \left[p_A (1 - \rho_{A,A_{f_p}} - \rho_{A,A_{f_1}}) \right] < 1 \\ p_B (1 - \rho_{B,B_{f_1}}) \cdot \left[p_A \rho_{A,A_{f_p}} \right] < 1 \end{cases} \quad \text{ym}$$

故对所有 n 值进行加和得

$$\alpha = \frac{p_A p_B (1 - \rho_{B,B_{f_1}}) \rho_{A,A_{f_p}}}{1 - p_A p_B (1 - \rho_{B,B_{f_1}}) (1 - \rho_{A,A_{f_p}} - \rho_{A,A_{f_1}})} \quad (2)$$

若考虑 B 官能团总数少于 A 官能团总数的情况(其他情况类似),则

$$p_A = p_B \cdot r$$

代入(2)式,则得

$$\alpha = \frac{r p_B^2 (1 - \rho_{B,B_{f_1}}) \rho_{A,A_{f_p}}}{1 - r p_B^2 (1 - \rho_{B,B_{f_1}}) (1 - \rho_{A,A_{f_p}} - \rho_{A,A_{f_1}})} \quad (3)$$

根据上面提及的判断凝胶化的标准可知,产生凝胶的临界支化系数 α_C 为

$$\alpha_C = \frac{1}{f_p - 1} \quad (4)$$

将式(3)式与(4)式联立,即可得到预测作

者所设定的含单官能团物质的体型缩聚体系的凝胶点 p_C 的新公式, 即:

$$(p_B)_C = p_C = \left\{ \frac{1}{r(1-\rho_{B,B,f_1}) \left[(1-\rho_{A,A,f_1}) + \rho_{A,A,f_1} \frac{f_p}{f_p} (f_p - 2) \right]} \right\}^{1/2} \quad (5)$$

式中 $(p_B)_C$ ——用 B 官能团的反应程度 p_B 表示的凝胶点。

由于式(5)在推导过程中借用了 Flory 的统计法中的支化系数 α 的定义及判断凝胶化的标准, 故其亦应略低于实测值, 即给出的是凝胶点 p_C 的下限。

通过观察可以发现, 当 $\rho_{B,B,f_1} = 0$ 且 ρ_{A,A,f_1}

$= 0$ 时, 亦即体系中不含单官能团物质时, 式(5)与式(1)等同, 即式(1)可看作式(5)在体系中无单官能团物质存在时的特例。

3.3 新公式的应用举例

下面以醇酸树脂制备中几种简单配方为例, 用式(5)预测体系的凝胶点, 从而定量分析出单官能团物质的用量对体型缩聚体系凝胶点之影响。同时, 将分别按公式(1)及按 Carothers 方程

$$p_C = \frac{2}{\bar{f}} \quad (6)$$

式中 $\bar{f}$ ——体系中单体的平均官能度。计算出的凝胶点也一并给出, 以便加以比较。

表 1 醇酸树脂简单配方及其凝胶点预测示例

体系	单体种类	单体的官能度	单体的物质的量/mol	官能团的物质的量/mol	用 Carothers 方程预测之凝胶点	用 Flory 的公式预测之凝胶点	用新公式(5)预测之凝胶点
I	亚麻仁油酸	1	1.2	1.2	不产生* 凝胶	0.789	0.934
	邻苯二甲酸酐	2	1.5	3.0			
	甘 油	3	1.0	3.0			
	1,2-丙二醇	2	0.7	1.4			
II	亚麻仁油酸	1	0.6	0.6	0.976	0.789	0.852
	邻苯二甲酸酐	2	1.8	3.6			
	甘 油	3	1.0	3.0			
	1,2-丙二醇	2	0.7	1.4			
III	亚麻仁油酸	1	1.2	1.2	不产生凝* 胶	0.742	0.870
	邻苯二甲酸酐	2	1.6	3.2			
	甘 油	3	1.2	3.6			
	1,2-丙二醇	2	0.4	0.8			
IV	亚麻仁油酸	1	0.8	0.8	0.955	0.742	0.820
	邻苯二甲酸酐	2	1.8	3.6			
	甘 油	3	1.2	3.6			
	1,2-丙二醇	2	0.4	0.8			

* 形式上计算值为 1.048, 此数值无意义(因反应程度不能大于 1), 只说明按此预测则不会凝胶化。

* * 形式上计算值为 1.000, 故按此预测不会凝胶化。

通过比较表 1 中的结果不难看出, 新公式(5)成功地给出了各体系的凝胶点 p_C 的下限, 并准确、全面地反映了单官能团物质的用量对凝胶点 p_C 的影响。

4 结语

通过引入新的参数——官能团的单官能团

物质贡献率(ρ_{A,A,f_1} 及 ρ_{B,B,f_1} , 成功地导出了可准确、全面地反映单官能团物质的用量对体型缩聚体系凝胶点之影响、并预测凝胶点(下限)的新公式(5)。此公式可用于指导开发体型缩聚体系的新配方或优化现有配方, 具有理论与

实践方面的双重意义。

5 参考文献

- 1 潘祖仁主编. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 1986, 245~247
- 2 复旦大学高分子系高分子教研室编著. 高分子化学. 上

海: 复旦大学出版社, 1995, 74~77

- 3 Odian G. Principles of Polymerization, 2nd Ed, Wiley, New York, 1981
- 4 李弘, 黄文强, 顾忠伟等译. 聚合反应原理. 北京: 科学出版社, 1987, 81~82

The Effect of the Amount of Monofunctional Compounds on the Gel Point of Three-dimensional Polycondensation

Guo Lin

(Dept of Appl Chem Qingdao Univ, Qingdao, 266071)

Summary The effect of the amount of monofunctional compounds on the gel point of three-dimensional polycondensation is discussed in this paper. Based on the introduction of a new parameter called fractions of the functional groups provided by monofunctional compounds, a new equation for calculating the gel point of three-dimensional polycondensation system containing monofunctional compounds is given. Its application is also discussed.

Key words Monofunctional compounds, Three-dimensional polycondensation, Gel point

(上接第 94 页)

- 14 曹亚. [学位论文]. 成都: 成都科技大学, 1995
- 15 Landoll L M. J Polym Sci, 1982, A20, 443~445
- 16 Ogino K Onoe Y, Abe M. Langmuir, 1990, 6, 1330
- 17 Schaefer D. Tenside, 1990, 27(3), 154~158
- 18 韩冬. [学位论文]. 中国科学院化学研究所, 1995, 8~12, 41
- 19 赵国玺. 表面活性剂物理化学, 北京: 北京大学出版社, 1984, 130~330
- 20 Mark H F, Ed. Encyclopedia of Polymer Sci and Eng, Vol 2,

John Wiley and Sons, New York, 1985, 364

- 21 Minoda M, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules, 1992, 25, 2796
- 22 Xu J, Shi L H, Ye M L. J Polym Sci Phys Ed, 1997, in press
- 23 徐坚, 徐僊. 新型高分子表面活性剂制备和性能, 中国专利申请号 95113082x
- 24 Velichkova R S and Christova D. Prog Polym Sci, 1995, 20, 819~887

Molecular Design of Polymer Surfactants

Xu Jian

(polymer physics Laboratory, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Summary Approaches for preparation and characterization of the polymer surfactants are briefly described. The relationship between surface activity and conformation of polymer surfactant in aqueous solution is emphatically discussed. It is thought that the formation of mono-/multi-molecular micelle for polymer surfactant will loss its surface activity in aqueous solution. The design principles of polymer surfactant are suggested. Several struture models of polymer surfactant with both high molecular weight and high surface activity are designed.

Key words Polymer surfactant, Mono-/multi-molecular micelle, Surface activity