

支化高分子溶胶-凝胶相变的热力学

王海军^{1,3}, 刘进军^{1,2}, 巴信武¹

(1. 河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002; 2. 承德医学院中药研究所, 承德 067000;
3. 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016)

摘要 以典型的 A_a-B_b 型缩聚反应为例, 应用统计力学和热力学的基本原理对反应体系的一些平衡特征进行研究. 基于从两种不同角度所构造的正则配分函数, 导出反应体系的平衡自由能以及质量作用定律的解析形式, 同时指出获得数量分布函数的新方法, 并通过计算反应体系的等温压缩系数从而得到反应体系的凝胶化条件. 进一步利用数量分布函数的不变性, 给出临界点后溶胶相和凝胶相的平衡自由能, 探讨了溶胶-凝胶相变的相关问题.

关键词 平衡自由能; 质量作用定律; 数量分布函数; 溶胶-凝胶相变

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)12-2474-05

自从 Flory^[1] 和 Stockmayer^[2] 应用组合数学方法对高分子聚合反应进行研究以来, 各种描述聚合反应的统计方法相继出现. 其中由唐敖庆和江元生^[3] 提出的求解微分动力学方程的方法、Good^[4] 的随机支化方法、Gordon^[5] 的概率生成函数方法、Fukui 和 Yamabe^[6] 的连接图方法、Miller 和 Macosko^[7] 的条件概率方法以及唐敖庆等^[8] 的溶胶-凝胶分配方法等在高分子固化理论中具有代表性. 此后, Stauffer 等^[9] 应用渗流理论和重整化群理论研究了高分子的固化现象, 并指出聚合反应中的溶胶-凝胶转变在本质上是一种相变过程. 为更加深刻地认识溶胶-凝胶相变过程, 唐敖庆及其合作者^[10,11] 进而开展了 k 次高分子矩和 k 次回转半径的标度研究, 并证明了高聚物的数量分布函数具有内禀不变性^[12~14], 为揭示溶胶-凝胶相变的本质提供了有力的理论依据.

溶胶-凝胶相变本身蕴含着丰富的物理内容, 并与反应体系中分子间的联接性密切相关^[15~22]. 由于分子间的聚合反应直接受反应体系的热力学和动力学控制, 因此研究反应体系的平衡热力学和动力学特征必将有助于深化对反应体系的认知. 同时, 研究反应体系的自由能、状态方程和其它热力学量也是了解反应体系物理化学特征的基础. 本文应用统计力学和热力学的基本原理, 以典型的 A_a-B_b 型缩聚反应^[15] 为例(A_a-B_b 型缩聚反应是指含有 a 个 A 类官能团的 A_a 型单体与含有 b 个 B 类官能团的 B_b 型单体间发生的缩聚反应), 研究了聚合反应体系的数量分布函数、自由能、质量作用定律和状态方程等, 指出获得数量分布函数的新方法, 并通过计算反应体系的等温压缩系数得到反应体系的凝胶化条件. 进一步从热力学角度对溶胶-凝胶相变的相关问题予以探讨.

1 反应体系的平衡自由能和质量作用定律

设体积为 V 的体系中最初含有 N_A 个 A_a 型和 N_B 个 B_b 型单体分子, 且在压强为 P 、温度为 T 时, 体系中已经形成 Λ 个化学键. 首先从官能团的角度来考察体系的统计特征. 注意到形成一个化学键需要一个 A 类和一个 B 类官能团, 以初态为参考态, 相应的正则配分函数 $Q_1(\Lambda)$ 可以写作

$$Q_1(\Lambda) = C_1(\Lambda) \left[\frac{q}{q_A q_B} \right]^\Lambda, \quad C_1(\Lambda) = \frac{(aN_A)! (bN_B)!}{(aN_A - \Lambda)! (bN_B - \Lambda)! \Lambda!} \quad (1)$$

式中, q , q_A 和 q_B 分别表示一个化学键的、未反应的 A 类和 B 类官能团的配分函数, 而组合因子 $C_1(\Lambda)$

收稿日期: 2008-09-19.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20574016, 20873035)和河北省自然科学基金(批准号: B2006000959)资助.

联系人简介: 王海军, 男, 博士, 教授, 主要从事高分子凝聚态理论研究. E-mail: whj@mail.hbu.cn

则表示体系形成 Λ 个化学键的方式数. 根据统计力学原理, 与方程(1)中配分函数对应的自由能 $F_1(\Lambda)$ 为 $F_1(\Lambda) = -\beta^{-1} \ln Q_1(\Lambda)$, 式中 $\beta^{-1} = k_B T$, k_B 为 Boltzmann 常数, T 为温度. 直接计算 $F_1(\Lambda)$ 关于 Λ 的极小值, 可得体系的平衡自由能 $F_{\text{eq}}(N_A, N_B, \lambda)$ 为

$$F_{\text{eq}}(N_A, N_B, \lambda) = \beta^{-1} \left[\lambda + aN_A \ln \left(1 - \frac{\lambda}{aN_A} \right) + bN_B \ln \left(1 - \frac{\lambda}{bN_B} \right) \right] \quad (2)$$

相应的平衡条件为 $\lambda / [(aN_A - \lambda)(bN_B - \lambda)] = q/q_A q_B$, 其中 λ 表示体系处于平衡态时化学键的数目. 方程(2)表明在确定的外界条件下, 反应体系因聚合所致的自由能的变化仅与 λ 有关, 因此适用于聚合反应的全过程.

另一方面, 由于聚合反应导致体系中出现了大量不同尺寸的聚合物, 因此也可从聚合物构型统计的角度予以研究. 设体系中由 n 个 A_a 单体和 l 个 B_b 单体聚合而成的高分子数目为 $P_{n,l}$, 则体系与此相应的配分函数 $Q_2(\Lambda)$ 又可表示为

$$Q_2(\Lambda) = C_2(\Lambda) \left[\frac{v}{V} \exp(-\beta\varepsilon) \right]^\Lambda, \quad C_2(\Lambda) = N_A! N_B! \prod_{n,l} \left[\frac{g_{n,l}}{n! l!} \right]^{P_{n,l}} \frac{1}{P_{n,l}!} \quad (3)$$

式中, $C_2(\Lambda)$ 表示体系中的单体分子通过 Λ 个键形成现有分布 $\{P_{n,l}\}$ 的方式数, 而其中的因子 $g_{n,l}$ 则是 n 个 A_a 单体和 l 个 B_b 单体构成 $P_{n,l}$ 的方式数. 符号 ε 代表成键自由能, 而物理量 $[v \exp(-\beta\varepsilon)]/V$ 表示在体积为 V 的体系中形成一个化学键的相对概率. 该量的物理意义同时也表示出两个官能团生成一个化学键所需要的两个条件, 即二者首先必须在空间上接近到成键体积 v 中, 此外在能量方面也须满足相应的成键要求.

与配分函数 $Q_2(\Lambda)$ 相对应的体系的自由能 $F_2(\Lambda) = -\beta^{-1} \ln Q_2(\Lambda)$, 其中各项既与成键键能有关, 又与化学键形成所致的熵变有关. 此外, 根据配分函数的物理意义可知 $q/(q_A q_B) = [v \exp(-\beta\varepsilon)]/V$, 进一步由式(2)的平衡条件可得:

$$\frac{\lambda}{(aN_A - \lambda)(bN_B - \lambda)} = \frac{v}{V} \exp(-\beta\varepsilon) \quad (4)$$

式(4)即为描述聚合反应体系的质量作用定律, 实质上是以反应体系平衡时的键数和分子数表示的聚合反应平衡常数. 上式明确给出了体系平衡时的化学键数目 λ 与外界条件(PVT)、成键自由能 ε 及参数 v 之间的解析关系. 同时, 上式也将描述反应进程的物理量 λ 与体系的热力学量联系在一起, 为研究反应体系的热力学特征提供新的线索.

2 反应体系的化学平衡及数量分布函数

数量分布函数表示平衡时体系中各种尺寸聚合物的数量^[8,15], 是表征聚合反应体系的一个重要物理量. 对于本文所考察的缩聚反应类型, 其数量分布函数可通过多种方法获得^[1-8,15,16]. 本文通过化学平衡的热力学方法导出, 所得结果与前人结果一致. 为了便于对比, 本文也采用等活性和溶胶中无内环化反应发生的近似^[8,15].

根据物料平衡关系以及溶胶中无内环化的假设可得:

$$N_A = \sum_n n P_{n,l}, \quad N_B = \sum_l l P_{n,l}, \quad \Lambda = \sum_{n,l} (n+l-1) P_{n,l} \quad (5)$$

假设体系中 $(n+l)$ 聚物化学势为 $\mu_{n,l}$, 根据化学平衡的热力学理论^[23] 可知 $\mu_{n,l}$ 满足关系式 $\mu_{n,l} = \partial F(\Lambda) / \partial P_{n,l}$, 且当反应体系达到平衡时, $\mu_{n,l} = n\mu_{1,0} + l\mu_{0,1}$. 利用此平衡条件以及 $F_1(\Lambda)$ 和方程(5), 可再次获得方程(2)中所给出的平衡自由能, 同时得到平衡化学势 $\mu_{n,l}^e$ 为

$$\mu_{n,l}^e = \beta^{-1} \{ an \ln [1 - (\lambda/aN_A)] + bl \ln [1 - (\lambda/bN_B)] \} \quad (6)$$

由式(6)出发, 并注意到在平衡态时从两种不同角度给出的自由能与化学势相等, 利用 $F_2(\Lambda)$ 和 $\mu_{n,l}^e$ 表示式以及方程(5), 可得平衡时反应体系的数量分布函数为

$$P_{n,l}(N_A, N_B, \lambda) = \frac{g_{n,l}}{n! l!} [P_{1,0}(N_A, N_B, \lambda)]^n [P_{0,1}(N_A, N_B, \lambda)]^l \left[\frac{\lambda}{(aN_A - \lambda)(bN_B - \lambda)} \right]^{n+l-1} \quad (7)$$

式中, $P_{1,0}(N_A, N_B, \lambda) = N_A(1 - \lambda/aN_A)^a$, $P_{0,1}(N_A, N_B, \lambda) = N_B(1 - \lambda/bN_B)^b$, 分别表示平衡时体系中单体分子的数目. 式(7)明确地反映了 $(n+l)$ 聚物需要 n 个 A_a 单体和 l 个 B_b 单体经过 $(n+l-1)$ 次聚合而成的事实. 除因子 $g_{n,l}$ 外, $P_{n,l}(N, \lambda)$ 的表达形式与前人结果完全一致^[1~3,8,15]. 需要说明的是, 在热力学框架下难以给出因子 $g_{n,l}$ 的具体形式, 但可通过其它方法得到^[3,8,16], 不再赘述.

此外, 由于在相同的外界条件下, 从不同角度获得的体系的平衡自由能一定相同, 故有 $F_1(\lambda) = F_2(\lambda)$. 根据式(4)可知平衡时(1)和(3)式中的组合因子必然相等, 即 $C_1(\lambda) = C_2(\lambda)$. 利用二者的表示式, 在(5)式的限制条件下将上式两边同时对 $P_{n,l}$ 微分, 可再次得到(7)式中的高聚物的数量分布函数. 至此, 我们已分别通过平衡自由能和化学平衡理论两种不同方法获得了相同的数量分布函数, 从而表明前面所构造的两种正则配分函数的正确性, 同时也说明了二者之间的自洽性.

对于可以发生溶胶-凝胶相变的反应体系, 式(7)中的数量分布函数具有内禀不变性^[12~14], 这可以从热力学角度进行说明. 设反应体系的溶胶-凝胶相变临界点为 λ_c , 并以 N_A' , N_B' 和 λ' 分别表示临界点后溶胶相中的单体数和化学键数, 注意到整个体系和溶胶相的单体数恒等, 由此可得 $P_{1,0}(N_A, N_B, \lambda) = P_{1,0}(N_A', N_B', \lambda')$, $P_{0,1}(N_A, N_B, \lambda) = P_{0,1}(N_A', N_B', \lambda')$. 另外, 由于临界点后整个体系和溶胶相的外部条件完全相同, 因此体系和溶胶相的聚合反应平衡常数也相同, 即有

$$\frac{\lambda}{(aN_A - \lambda)(bN_B - \lambda)} = \frac{\lambda'}{(aN_A' - \lambda')(bN_B' - \lambda')} \quad (8)$$

进而通过方程(7)可知当 $\lambda \geq \lambda_c$ 时, $P_{n,l}(N_A, N_B, \lambda) = P_{n,l}(N_A', N_B', \lambda')$. 这一等式即为该反应体系数量分布函数的不变性, 其表明临界点后高聚物的数量分布函数既可用体系变量又可用溶胶变量来表示, 而其函数形式保持不变. 基于数量分布函数的不变性, 李泽生等^[12~14]进一步证明了平均物理量也具有不变特征. 该理论指出若临界点前的一个平均物理量 $R(N_A, N_B, \lambda) = \sum_{n,l} R_{n,l} P_{n,l}(N_A, N_B, \lambda)$ 的形式已知($R_{n,l}$ 仅与指标 n 和 l 有关), 则临界点后该物理量可以通过直接将临界点前该物理量中的体系变量 λ 和 N_A 和 N_B 代换为临界点后的溶胶变量 λ' , N_A' 和 N_B' 而得到, 从而使得凝胶点后平均物理量的表征得以简化^[12~14].

3 溶胶-凝胶相转变的热力学探讨

溶胶-凝胶相转变过程受聚合反应热力学的制约, 因此从热力学角度认识溶胶-凝胶转变是必要的. 以热力学观点可知, 聚合反应的进行使得体系中独立运动的分子数不断减少, 从而导致体系的压强也随之降低. 当反应体系的键数增加到临界值 λ_c 时, 溶胶-凝胶相转变发生, 体系的物理化学特征也随之发生显著变化^[16~20]. 此时, 溶胶相中的分子数急剧减少, 反应体系中开始出现宏观的高聚物, 且大量的溶胶分子倾向于与凝胶分子相联, 致使体系的等温压缩性发生巨大变化. 此处的压缩性是指因聚合而使分子表现出趋于形成凝胶分子的特征, 相应的物理图像是巨大的压强导致分子发生聚集. 与前人以重均分子量发散来导出溶胶-凝胶相变临界点不同, 本文利用反应体系的状态方程并结合质量作用定律导出临界点 λ_c .

将体系的初态视作理想状态, 并注意到反应体系的压强 P 和平衡自由能 $F_{eq}(N_A, N_B, \lambda)$ 之间满足 $P = -\partial F_{eq}(N_A, N_B, \lambda)/\partial V$, 由方程(2)和(4), 可得 $PV = \beta^{-1}(N_A + N_B - \lambda)$. 进一步计算反应体系的等温压缩率^[24] $\kappa_T [\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T]$, 按照以上分析可以发现, 当 $\kappa \rightarrow \infty$ 时, λ_c 满足

$$\frac{\lambda_c^2}{aN_A bN_B} = \frac{1}{(a-1)(b-1)} \quad (9)$$

此凝胶化条件与前人结果完全一致^[1~3,8,15]. 从而表明当溶胶-凝胶相变发生时, 反应体系的压缩性确实将发生显著变化. 伴随着溶胶-凝胶相变的发生, 体系中出现大量的环结构, 形成高分子凝胶网络并使分子的联结性和拓扑结构与凝胶点前大相径庭.

关于聚合反应中溶胶-凝胶相变的本质问题, 目前存在两种不同的观点: 一种观点认为此类相变是热力学相变^[17~19], 但对相变级次问题尚存争议; 另一种观点则认为其属于几何相变^[20~22]. 本文在平

均场理论框架下的结果表明溶胶-凝胶相变并非热力学相变,而是一种几何相变.以下根据相变的热力学理论予以说明.

经典热力学^[23]关于相变的理论指出,热力学相变要求两相自由能在临界点处相等.因此,为了从自由能的角度考察此类相变,需要了解临界点后溶胶相和凝胶相的自由能.由于体系在 $\lambda \leq \lambda_c$ 时的平衡自由能已由式(2)给出,根据上节中的平均物理量的不变特征,可知临界点后溶胶相的自由能为

$$F_{\text{eq}}^{\text{sol}}(N_A', N_B', \lambda') = \beta^{-1} \left[\lambda' + N_A' \ln \left(1 - \frac{\lambda'}{aN_A'} \right)^a + N_B' \ln \left(1 - \frac{\lambda'}{bN_B'} \right)^b \right], \quad \lambda \geq \lambda_c. \quad (10)$$

在临界点后体系分为溶胶相和凝胶相两部分,因此凝胶相自由能应等于体系自由能和溶胶相自由能之差,故临界点后凝胶相的自由能为

$$F_{\text{eq}}^{\text{gel}} = F_{\text{eq}}(N_A, N_B, \lambda) - F_{\text{eq}}^{\text{sol}}(N_A', N_B', \lambda'), \quad (\lambda \geq \lambda_c) \quad (11)$$

在临界点处,由于 $\lambda' = \lambda = \lambda_c$, $N_A' = N_A$, $N_B' = N_B$,据此可知溶胶相和凝胶相自由能在临界点处并不相等,这表明溶胶-凝胶相变并非经典热力学意义上的热力学相变.

另一方面,热力学相变的现代理论^[24]指出,如果体系的自由能对序参量的 k 阶导数在临界点处发散,则相应的相变属于 k 级相变.为方便起见,可选取 λ 作为序参量进行相关讨论.通过式(2)中平衡自由能的表达式直接计算,容易发现 $F_{\text{eq}}(N_A, N_B, \lambda)$ 关于 λ 的各阶导数为在临界点处均不收敛.这一事实表明在平均场理论框架下,溶胶-凝胶相变不属于热力学相变.

事实上,溶胶-凝胶相变是由于体系中分子间通过化学键或弱相互作用连接所致.分子在这些束缚作用下逐步联结并不断生长,形成链状或支化分子簇合物,在一定条件下出现网络结构,形成所谓凝胶.分子间联结或分子内联结本质上是一种约束,限制了分子在相空间中的运动范围.由于这些束缚作用的数量连续变化,所以自由能作为平衡化学键数目 λ 的函数在临界点处并不发散,而仅仅是体系的一些平均物理量具有发散行为.在此意义上讲,此类相变是一种几何相变.然而,值得指出的是,内环化反应的计入可能会导致得到不同的结论^[19].

4 结 论

本文从两种不同的角度对典型的 A_a-B_b 型缩聚反应体系的固化过程进行研究,给出体系的平衡自由能及质量作用定律,并利用两种不同的方法给出数量分布函数.随后从热力学角度对溶胶-凝胶相变问题进行了相关探讨.实际上,本文所用的热力学方法也可用于其它联接体系,例如超支化反应体系^[25]以及氢键体系^[26].此外,利用所得的平衡自由能和状态方程可以方便地进行聚合反应热力学和动力学方面的研究,也可从自由能角度出发对其标度行为及相关问题进行探讨.

参 考 文 献

- [1] Flory P. J. J. Am. Chem. Soc. [J], 1941, **63**: 3083—3096
- [2] Stockmayer W. H. J. Chem. Phys. [J], 1943, **11**: 45—55
- [3] TANG Au-Chin(唐敖庆), KIANG Yuan-Sun(江元生). Science Record(科学记录)[J], 1958, **2**: 100—105
- [4] Good I. J. Proc. Roy. London Ser. A [J], 1963, **272**: 54—59
- [5] Gordon M. Proc. Roy. London Ser. A [J], 1962, **268**: 240—256
- [6] Fukui K., Yamabe T. Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 1967, **40**: 2052—2063
- [7] Macosko C. W., Miller D. R. Macromolecules [J], 1976, **9**: 199—205
- [8] TANG Au-Chin(唐敖庆). The Statistical Theory of Polymeric Reactions(高分子反应统计理论)[M], Beijing: Science Press, 1981: 1—66
- [9] Stauffer D., Coniglio A., Adam M. Adv. Polym. Sci. [J], 1982, **44**: 105—158
- [10] Tang A. C., Li Z. S., Sun C. C., et al. Macromolecules [J], 1988, **21**: 797—804
- [11] Li Z. S., Ba X. W., Sun C. C., et al. Macromolecules [J], 1991, **24**: 3696—3699
- [12] LI Ze-Sheng(李泽生), XIAO Xing-Cai(肖兴才), SUN Chia-Chung(孙家钟), et al. Science in China, Series B(中国科学, B辑) [J], 1993, **23**: 897—904
- [13] Xiao X. C., Li Z. S., Sun C. C., et al. Macromol. Theo. Simul. [J], 1994, **3**(3): 601—606

- [14] Xiao X. C. , Li Z. S. , Sun C. C. , *et al.* . Macromolecules[J] , 1995 , **28** : 2738—2744
- [15] Flory P. J. . Principles of Polymer Chemistry[M] , New York : Cornell University Press , 1953 : 347—398
- [16] Rubinstein M. , Colby R. H. . Polymer Physics[M] , New York : Oxford University Press , 2003 : 206—212
- [17] Tanaka F. . Macromolecules[J] , 1989 , **22** : 1988—1994
- [18] Tanaka F. , Stockmayer W. H. . Macromolecules[J] , 1996 , **27** : 3943—3954
- [19] Erukhimovich I. Y. . JETP[J] , 1998 , **31** : 1373—1385
- [20] Coniglio A. , Stanley H. E. , Klein W. . Phys. Rev. [J] , 1982 , **B25** : 6805—6821
- [21] Semenov A. N. , Rubinstein M. . Macromolecules[J] , 1998 , **31** : 1373—1385
- [22] Dreye T. J. , Cates. M. E. . J. Chem. Phys. [J] , 1992 , **96** : 1367—1375
- [23] Hill T. L. . An Introduction to Statistical Thermodynamics[M] , New York : Dover Publications Inc. , 1986
- [24] Stanley H. E. . Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena[M] , Oxford : Oxford University Press , 1971
- [25] SONG Jian-Min(宋建民) , WANG Hai-Jun(王海军) . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2006 , **27** (12) : 2426—2429
- [26] Wang H. J. , Hong X. Z. , Ba X. W. . Macromolecules[J] , 2007 , **40** : 5593—5598

Thermodynamics Theory for Sol-gel Transition of Branched Polymers

WANG Hai-Jun^{1,3*} , LIU Jin-Jun^{1,2} , BA Xin-Wu¹

- (1. College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China;
2. Institute of Chinese Traditional Medicine, Chengde Medical University, Chengde 067000, China;
3. International Center for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract Several equilibrium properties of typical polycondensation system of A_a-B_b type were studied by the principle of statistical thermodynamics. Starting with the canonical partition functions constructed from two viewpoints, the explicit expressions of the equilibrium free energy and the law of mass action are obtained. Meanwhile, two new methods were proposed to derive the equilibrium size distribution, and the gelation condition was carried out by the isothermal compressibility. Furthermore, based on the invariant property of the equilibrium size distribution, the equilibrium free energies of sol and gel phases in postgel regime were given, and the relevant issues on the sol-gel phase transition were discussed.

Keywords Equilibrium free energy; Law of mass action; Size distribution; Sol-gel phase transition

(Ed. : Y, I)