

# 一种研究 $A_a$ 型缩聚反应体系的新方法

赵昨非<sup>1</sup>, 王海军<sup>1,2</sup>

(1. 河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002; 2. 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016)

**摘要** 应用统计力学基本原理, 从两种不同角度构造了  $A_a$  型缩聚反应的正则配分函数, 得到了体系的平衡自由能以及质量作用定律的解析表达式, 提出了获得数量分布函数的两种新方法. 进一步基于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, 证明溶胶-凝胶相变是一类几何相变, 而非热力学相变.

**关键词** 平衡自由能; 质量作用定律; 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)04-0805-04

高分子固化理论始于 Flory<sup>[1]</sup> 和 Stockmayer<sup>[2]</sup> 对聚合反应的先期研究, 随后各种理论方法相继出现<sup>[3~7]</sup>. 作为一类重要的反应体系,  $A_a$  型缩聚反应一直是这些理论的主要研究对象 ( $A_a$  型缩聚反应是指含有  $a$  个 A 类官能团的单体分子间发生的缩聚反应, 例如三羟基甲苯间的聚合反应即  $A_3$  型缩聚反应). 前人的研究表明, 对于  $a \geq 3$  的  $A_a$  型非线性缩聚反应体系可以发生溶胶-凝胶相变<sup>[8]</sup>. 溶胶-凝胶相变本身蕴含着丰富的物理内容, 与很多物理化学过程直接相关.

本文应用统计力学原理, 提出一种研究  $A_a$  型非线性缩聚反应体系的平衡统计特征的新方法. 构造了反应体系的正则配分函数, 计算平衡自由能并给出两种获得数量分布函数的新方法. 进而在平均场理论的框架下证明溶胶-凝胶相变是一类几何相变, 而非热力学相变.

## 1 反应体系的正则配分函数和平衡自由能

随着  $A_a$  型缩聚反应的进行, 体系的物理化学性质也将相应改变. 首先从官能团的角度来考察体系的统计特征. 设体系最初含有  $N$  个  $A_a$  型单体分子, 且在压强为  $P$ 、体积为  $V$ 、温度为  $T$  时, 体系中不同分子的官能团之间已经形成了  $\Lambda$  个化学键. 注意到形成一个化学键需要两个 A 类官能团, 因此相应的正则配分函数  $\Omega(\Lambda)$  写作  $\Omega(\Lambda) = [q^{aN-2\Lambda}/(aN-2\Lambda)!][q_b^{\Lambda}/(2^{\Lambda}\Lambda!)]$ , 其中的  $q$  和  $q_b$  分别表示一个未反应的 A 类官能团和一个化学键相对于同一零点能级的配分函数. 选取未发生反应时体系的初态作为参考态, 则有关成键作用的配分函数  $\Omega_b(\Lambda)$  为

$$\Omega_b(\Lambda) = \Omega(\Lambda)/\Omega(0) = C_b(\Lambda)(q_b/q^2)^{\Lambda} \quad (1)$$

式中,  $C_b(\Lambda) = (aN)!/[2^{\Lambda}(aN-2\Lambda)!(\Lambda)!]$ , 表示体系形成  $\Lambda$  个化学键的方式数. 根据统计力学原理, 由方程(1)中的配分函数直接得到体系的自由能  $F_1(\Lambda)$  为

$$F_1(\Lambda) = -\beta^{-1}[\Lambda \ln(q_b/q^2) + \ln C_b(\Lambda)] \quad (2)$$

式中,  $\beta^{-1} \equiv k_B T$ , 其中  $k_B$  是 Boltzmann 常数. 直接计算  $F_1(\Lambda)$  关于  $\Lambda$  的极小值, 可以得到体系的平衡自由能  $F_{eq}(N, \lambda)$  及相应的平衡条件分别为

$$F_{eq}(N, \lambda) = \beta^{-1}[\lambda + N \ln(1 - \frac{2\lambda}{aN})^a], \quad \frac{2\lambda}{(aN-2\lambda)^2} = \frac{q_b}{q^2} \quad (3)$$

式中,  $\lambda$  表示体系处于平衡态时化学键的数目. 式(3)表明在确定的外界条件下, 体系因聚合所致的自由能的变化仅与  $\lambda$  有关, 因此适用于聚合反应的全过程.

收稿日期: 2007-04-06.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20303006)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

另一方面, 由于聚合反应的发生, 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研究体系的特征. 设在同样的外界条件下体系中  $m$ -聚物的数目为  $P_m$  ( $m = 1, 2, 3 \dots$ ), 则体系相应的配分函数  $\Omega_{cl}(\Lambda)$  又可表示为

$$\Omega_{cl}(\Lambda) = C_{cl}(\Lambda) \left[ \frac{\nu}{V} \exp(-\beta\varepsilon) \right]^\Lambda \quad (4)$$

式中,  $\varepsilon$  代表成键自由能.  $C_{cl}(\Lambda) = N! \prod_m (g_m/m!)^{p_m} (1/p_m!)$  是一个组合系数, 表示  $N$  个  $A_a$  单体分子通过  $\Lambda$  个键形成现有分布  $\{P_m\}$  的方式数. 在  $C_{cl}(\Lambda)$  中的因子  $g_m$  是  $m$  个单体分子构成  $m$ -聚物的方式数. 物理量  $[\nu \exp(-\beta\varepsilon)]/V$  表示当体系体积为  $V$  时, 形成一个化学键的相对概率. 其物理意义表示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足以成键的小的体积  $\nu$  中, 然后在能量上也须满足成键要求. 根据配分函数的物理意义可知  $q_b/q^2 = [\nu \exp(-\beta\varepsilon)]/V$ .

直接计算可得与配分函数  $\Omega_{cl}(\Lambda)$  相对应的体系的自由能  $F_2(\Lambda)$  为

$$F_2(\Lambda) = -\beta^{-1} \{ \Lambda \ln \left[ \frac{\nu}{V} \exp(-\beta\varepsilon) \right] + \ln C_{cl}(\Lambda) \} \quad (5)$$

式中的第一项与成键键能有关, 第二项与化学键形成所引起的熵变有关. 比较式(2)和式(5)并结合式(3)可知, 当体系达到平衡时一定满足如下关系:

$$\frac{2\lambda}{(aN - 2\lambda)^2} = \frac{\nu}{V} \exp(-\beta\varepsilon) \quad (6)$$

式(6)即为此类聚合反应的质量作用定律. 式(6)明确给出了体系平衡时的化学键数目  $\lambda$  与外界条件 ( $PVT$ )、成键自由能  $\varepsilon$  及参数  $\nu$  之间的解析关系.

## 2 数量分布函数及其不变性

数量分布函数用以描述平衡状态下在体系中各种尺寸聚合物的数量分布情况, 是表征聚合反应体系的一个重要物理量. 对于缩聚反应, 数量分布函数可通过多种方法获得<sup>[1~5,9,10]</sup>. 本文运用与以往研究不同的两种方法获得了  $A_a$  型缩聚反应的数量分布函数. 为了对比, 本文亦采用等活性和溶胶中无内环化反应发生的近似, 进而利用物料平衡关系可得:

$$N = \sum_m m P_m, \quad \Lambda \approx \sum_m (m-1) P_m \quad (7)$$

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(6)可知平衡时式(2)和式(5)中的组合系数必然相等, 即  $C_b(\Lambda) = C_{cl}(\Lambda)$ . 利用二者的表示式, 在式(7)的限制条件下将上式两边同时对  $P_m$  微分, 可得平衡时体系的数量分布函数  $P_m(N, \lambda)$  为

$$P_m(N, \lambda) = \frac{g_m}{m!} [P_1(N, \lambda)]^m \left[ \frac{2\lambda}{(aN - 2\lambda)^2} \right]^{m-1} \quad (8)$$

式中,  $P_1(N, \lambda) = N(1 - 2\lambda/aN)^a$  是平衡状态下体系中单体的分子数目. 式(8)明确地反映了一个  $m$ -聚物是  $m$  个单体分子经过  $(m-1)$  次聚合而成. 除因子  $g_m$  外,  $P_m(N, \lambda)$  的表达形式与已有报道结果完全一致<sup>[1~3,9,10]</sup>. 需要说明的是, 在热力学统计框架下很难给出因子  $g_m$  的具体形式, 但可以通过其它方法得到<sup>[3,7,10]</sup>.

另一方面, 数量分布函数也可以通过化学平衡理论得到. 假设体系中  $m$ -聚物的化学势为  $\mu_m$  [ $\mu_m = \partial F(\Lambda)/\partial P_m$ ], 则当聚合反应达到平衡时, 必有  $\mu_m/m \equiv \mu_1$  ( $m = 1, 2, 3 \dots$ ) 成立. 利用  $F_1(\Lambda)$  和式(7)中的限制条件, 可以重新获得方程(3)中的两个等式, 同时得到  $m$ -聚物的平衡化学势  $\mu_m^c$  为

$$\mu_m^c = m\beta^{-1} \ln [1 - (2\lambda/aN)]^a \quad (9)$$

由式(9)出发, 考虑到在平衡态时从两种角度给出的自由能与化学势相等, 利用  $F_2(\Lambda)$  和  $\mu_m^c$  表示式, 可再次得到方程(8)中的数量分布函数. 至此, 分别通过平衡自由能和化学平衡理论两种方法获得了相同的数量分布函数, 这表明两种方法是自洽的.

值得指出的是, 式(8)中的数量分布函数在发生溶胶-凝胶相变后仅适用于溶胶相, 且具有内禀不

变性,以下予以证明.为此应首先导出体系的相变临界点.作为质量作用定律的一个有趣的应用,本文从热力学的角度导出临界点  $\lambda_c$ .

将体系的参考态视作理想状态,并注意到反应体系的压强  $P$  和平衡自由能  $F_{eq}(N, \lambda)$  之间满足  $P = -\partial F_{eq}(N, \lambda)/\partial V$ , 由方程(3)和(6)可得  $P = \beta^{-1}(n - \rho)$ . 其中  $n = N/V$ ,  $\rho = \lambda/V$ , 分别是体系的分子数密度和键密度. 进一步计算体系的等温压缩率<sup>[11]</sup>  $\kappa_T[\kappa_T = (1/n)(\partial n/\partial P)_T]$ , 可得

$$\kappa_T = \frac{\beta^{-1}(an - 2\rho)}{n(an + 2\rho - 2a\rho)} \quad (10)$$

当体系发生溶胶-凝胶相变时,体系中开始出现宏观的高分子网络结构.此时,体系中出现大量的环结构,使分子的联结性和拓扑结构与凝胶点前完全不同.这意味着体系的压缩性将产生巨大变化,令  $\kappa \rightarrow \infty$ , 可得如下方程:

$$\frac{\lambda_c}{N} = \frac{a}{2(a-1)} \quad (11)$$

式中,  $2\lambda_c/aN$  即为体系的临界反应程度  $p_c$ , 即  $p_c = (a-1)^{-1}$ , 这与文献[1~10]中的结果完全一致.

用  $N'$  和  $\lambda'$  分别表示临界点后溶胶相中的单体数和化学键数目,注意到体系和溶胶中的单体数恒等,由此可得  $P_1(N', \lambda') = P_1(N, \lambda)$ . 另外由于临界点后体系和溶胶具有相同的外部条件,因此聚合反应的平衡常数也相同,即  $2\lambda/(aN - 2\lambda)^2 = 2\lambda'/(aN' - 2\lambda')^2$ . 进而通过方程(8)可以得到数量分布函数的不变性,即当  $\lambda \geq \lambda_c$  时,  $P_m(N, \lambda) = P_m(N', \lambda')$ . 该不变性表明临界点后的数量分布函数既可用体系变量表示,又可用溶胶变量表示,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<sup>[12~14]</sup>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  $Q(\lambda, N) = \sum_m Q_m P_m(\lambda, N)$  的形式已知( $Q_m$  仅与指标  $m$  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  $\lambda$  和  $N$  代换为临界点后的溶胶变量  $\lambda'$  和  $N'$  而得到.这一理论使得临界点后体系物理量的表征大为简化.

### 3 溶胶-凝胶相变的相关问题

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<sup>[15~17]</sup>,但对相变级次问题尚存在争议.另一种观点则认为其属于几何相变<sup>[18~20]</sup>.本文在平均场理论框架下的结果表明,溶胶-凝胶相变不是热力学相变,而是一种几何相变.

经典热力学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(3)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

$$F_{eq}^{sol} = \beta^{-1}[\lambda' + N' \ln(P_1/N')], \quad \lambda \geq \lambda_c \quad (12)$$

在临界点后体系分为溶胶相和凝胶相,因此凝胶相自由能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

$$F_{eq}^{gel} = \beta^{-1}[(\lambda - \lambda') + N \ln(P_1/N) - N' \ln(P_1/N')], \quad \lambda \geq \lambda_c \quad (13)$$

在临界点处,  $\lambda' = \lambda = \lambda_c$ ,  $N' = N$ , 据此可知溶胶相和凝胶相自由能在临界点处不相等,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,现代热力学相变定义指出<sup>[11]</sup>,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.为了研究问题的方便,可以选取分子的成键度  $\eta$  (定义为  $\eta = \lambda/N$ ) 作为序参量进行相关讨论.通过平衡自由能的表达式(3)直接计算,容易发现平衡自由能  $F_{eq}(N, \lambda)$  关于  $\eta$  的各阶导数为

$$\frac{dF_{eq}(N, \lambda)}{d\eta} = -\frac{N(a+2\eta)}{\beta(a-2\eta)}, \quad \frac{d^k F_{eq}}{d\eta^k} = -\frac{aN2^k(k-1)!}{\beta(a-2\eta)^k}, \quad k = 2, 3, 4, \dots \quad (14)$$

式(14)明确表明,平衡自由能  $F_{eq}(N, \lambda)$  对于序参量  $\eta$  的任意阶导数在临界点处都不发散.因此溶胶-

凝胶相变不应属于热力学相变.

以上研究结果表明, 溶胶-凝胶相变应作为一种几何相变. 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, 在一定的条件下出现网络结构, 形成所谓凝胶. 溶胶相和凝胶相是分子的两种不同聚集状态. 本质上分子间联结或分子内联结是一种约束, 限制了分子在相空间中的运动范围. 因为这些束缚作用的数量变化是连续的, 所以自由能作为平衡化学键数目  $\lambda$  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.

### 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), JIANG Yuan-Sheng(江元生). Science Record(科学记录)[J], 1958, (2): 100—105
- [ 4 ] Fukui K., Yamabe T. . Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 1967, **40**: 2052—2063
- [ 5 ] Gordon M. . Proc. Roy. London. Ser. A[J], 1962, **268**: 240—256
- [ 6 ] Macosko C. W., Miller D. R. . Macromolecules[J], 1976, **9**: 199—205
- [ 7 ] TANG Ao-Qing(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
- [ 8 ] Stauffer D., Coniglio A., Adam M. . Adv. Polym. Sci. [J], 1982, **44**: 105—158
- [ 9 ] Flory P. J. . Principles of Polymer Chemistry[M], New York: Cornell University Press, 1953: 347—398
- [ 10 ] Rubinstein M., Colby R. H. . Polymer Physics[M], New York: Oxford University Press, 2003: 206—212
- [ 11 ] Stanley H. E. . Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena[M], Oxford: Oxford University Press, 1971
- [ 12 ] LI Ze-Sheng(李泽生), XIAO Xing-Cai(肖兴才), SUN Jia-Zhong(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 ] Tanaka F. . Macromolecules[J], 1989, **22**: 1988—1994
- [ 16 ] Tanaka F., Stockmayer W. H. . Macromolecules[J], 1994, **27**: 3943—3954
- [ 17 ] Erukhimovich I. Y. . JETP[J], 1998, **31**: 1373—1385
- [ 18 ] Coniglio A., Stanley H. E., Klein W. . Phys. Rev. [J], 1982, **B25**: 6805—6821
- [ 19 ] Semenov A. N., Rubinstein M. . Macromolecules[J], 1998, **31**: 1373—1385
- [ 20 ] Drye T. J., Cates. M. E. . J. Chem. Phys. [J], 1992, **96**: 1367—1375

## New Theoretical Method for Studying Polycondensation of $A_n$ Type

ZHAO Zuo-Fei<sup>1</sup>, WANG Hai-Jun<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. International Center for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract** The canonical partition functions of polycondensation of  $A_n$  type were constructed from two viewpoints by the principle of statistical mechanics, and the explicit expressions of the equilibrium free energy and the law of mass action were obtained. Meanwhile, two new methods were used to derive the number fraction distribution function. Below the critical point of the sol-gel transition, the equilibrium free energy of sol and gel phases were given on the basis of the intrinsic invariant property of the number fraction distribution function. Furthermore, the sol-gel phase transition is shown to be a kind of geometric phase transition rather than thermodynamic phase transition.

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

(Ed.: Y, I)