

St-DVB 凝胶化反应动力学机理的模型理论研究

左 渠 陈天红 吴佩强 郑 容

(南开大学化学系, 天津 300071) (北京大学化学系, 北京 100871)

关键词: 凝胶化, 反应控制, 扩散控制, St-DVB

高分子凝胶化反应对功能高分子骨架结构有重要影响, 它经历溶胶 - 凝胶的不可逆转变 (sol-gel transition), 导致高分子网络结构及分子尺寸的突变, 动力学过程和机理十分复杂, 因此, 人们对这一领域的研究始终贯注了巨大兴趣。

追溯过去, 人们对高分子凝胶化过程的研究经历了由未考虑环化、搭环的 Flory-Stockmayer 理论^[1], 静态渗流理论^[2] 到动态凝胶化模型^[3] 三个发展阶段。后者除克服了前两种的不足外, 还引入了与几何形状密切相关的动态标度处理方法。近年来, 分形概念的产生更激励了动态标度的发展, 这种增长模型的研究方法考虑了增长的历史, 即在给定时间内一个链的构象不独立, 而是彼此相关, 以致于最终的产物依赖于生长过程。换言之, 分形结构是在非平衡条件下经一定动力学过程形成的, 结构的特征反映了生成过程的机制, 因而为监测控制凝胶化反应提供了更为完善的理论依据。

本文用激光散射现代物理技术及分形理论成功地研究了重要功能高分子骨架材料苯乙烯 (St)- 二乙烯苯 (DVB) 凝胶化反应的机理模型理论, 有一定的理论与实际应用价值。

1 凝胶模型理论概述

化学反应中最典型的模型理论为扩散控制 (DLA) 及反应控制 (RLA) 两种增长模型。扩散控制模型^[4] 是先将一个粒子放二维点阵做为种粒, 然后再逐一放入粒子, 它们离种粒距离较远, 完全通过无规运动的控制接近种粒并彼此聚集生成典型树枝状结构, 分数维值一般为: $d=2$ 时, $D_f=1.7$; $d=3$ 时, $D_f=2.5$, d 是欧氏维数。简单的 RLA 模型与 DLA 十分相近, 是在二维格子中撒入若干粒子, 它们通过无规的布朗运动彼此接近, 但团簇的生成需通过粒子间碰撞, 克服一个小小的排斥势垒。而在三维空间 RLA 模型中^[6], 粒子放在立方晶格点阵上, 胶体增长是通过粒子间、粒子与团簇或团簇间的无规选择实现。团簇尺寸分布可为单分散及多分散, 相应分形维数为 $d=2$ 时 $D_{f单}=1.53\pm 0.01$, $D_{f多}=1.59\pm 0.01$; $d=3$ 时 $D_{f单}=1.94\pm 0.02$, $D_{f多}=2.11\pm 0.03$ 。

实际体系中 DLA 与 RLA 常同时出现, 如在金胶溶液研究中发现具有两种不同的聚集过程, 慢过程接近 RLA 模型, 团簇尺寸的增长满足指数函数规律^[7]

$$R_h \sim \exp[\Gamma(t)] \quad (1)$$

Γ 为常数, 与实验条件有关, R_h 为聚集体的流体力学半径, t 为聚集时间, 快过程接近 DLA 模型, 团簇尺寸增长满足幂函数规律

$$R_h \sim t^{1/D_f} \quad (2)$$

这里 D_f 恰好等于 DLA 的分数维 1.75.

关于 St-DVB 凝胶化及反应过程是哪种机理控制, 现尚存在争议^[8,9], 而解决争议, 正是本工作的宗旨.

2 实验

经脱阻和干燥处理的 St、DVB 和引发剂 (BPO) 按重量比 94:6:10⁻¹ 组成混合均匀及充分溶解, 分装于安瓿中逐个脱氧、密封, 置于 60±0.02 °C 水浴中恒温反应. 在凝胶化点 (t_g) 前, 参照预定时间及反应液粘度变化情况, 在适当的不同反应间隔 (或称时间点) 取样, 液氮骤冷终止反应, 将所取样品分别用大量甲醇沉淀、抽滤、洗涤, 50 °C 以下烘干备用.

用甲苯 (AR) 将备用样品分别配成一系列浓度的溶液, 经高速离心除尘后用光子相关谱仪^[10] 于 25 °C 测定静、动态光散射行为. 仪器光源 Ar 离子激光, $\lambda=514.5\text{nm}$, 相关器为 Langley-Ford model 1096. 静态光散射数据经 Zimm 作图 (图 1) 法处理得到高分子重均分子量 (\overline{M}_w)、均方旋转半径 (R_g) 等分子参数. 动态光散射数据经累积矩法处理得到具有平均意义的流体力学半径 (R_h) 等反映分子动态行为的分子尺寸参数.

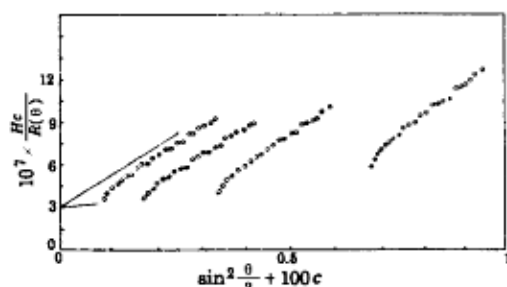


图 1 St-DVB 体系 11 号样的 Zimm 作图
Fig.1 Zimm plot of sample 11 for St-DVB system

$$\overline{M}_w = 3.430\text{E}+06, A_2 = 2.38\text{E}-07,$$

$$R_g = 2.063\text{E}+03$$

H , c , $R(\theta)$, and A_2 are the optical constant, concentration of solution, Rayleigh ratio and second virial coefficient, respectively.

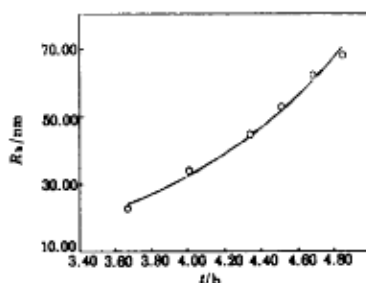


图 2 R_h 随反应时间 t 的变化曲线
Fig.2 The curve of the change of R_h with the reaction time

3 结果与讨论

图 2 是不同时间点的样品, 经动态光散射实验所得到的 R_h 对反应时间 t 作图得到的曲线, 它定量地描述了 R_h 在凝胶化反应中的变化规律. 经进一步计算机拟合发现在凝

胶化点以前，曲线关系很好地符合指数函数规律，定量表达式为

$$R_h = 5.195\exp(0.872t) \quad (3)$$

这与公式(1)反应控制模型所预期的规律很好相符，就在实验上证明了 St-DVB 体系凝胶化反应中，在凝胶化点前反应控制机理的存在。

从机理上解释此结果：在反应初期，由于体系中高分子数量少，每个高分子仍被众多单体包围，速控步为高分子自由基与单体分子相撞，克服一定势垒，实现链增长过程，也即链增长过程为 RLA 模型。但当达 t_g 及随后的反应则显然会因体系粘度的逐渐增大、单体含量的减少等因素而逐渐向 DLA 模型转换，而且这种由 RLA 向 DLA 的转变是渐变型还是突变型尚待实验上进一步验证^[11]。

该体系反应控制机理的存在还得到分形行为的更深刻证明。在聚合反应过程中，高分子链的增长显然应具有自相似性，每个高分子链都可以被看作是一个分形体，并满足最基本的标度关系式

$$\overline{M}_w \propto R_g^{D_f} \quad (4)$$

图 3 是 t_g 前所取样品的 \overline{M}_w 对 R_h 的双对数作图，得到的是一条直线，经计算机拟合得到的定量关系式是

$$\ln \overline{M}_w = 1.597 \ln R_g + 2.95 \quad (5)$$

由该式斜率值得增长链的平均分形维数 $D_f = 1.597$ 。它与 $d=2$ ， $D_{f,多} = 1.59 \pm 0.01$ 的理论值是惊人的一致。这不能不说是对该体系反应控制机理的有力佐证。

对于为什么与 $d=2$ 时的理论值一致，估计是因为高分子自由基加聚反应与简单的胶体团簇增长情况不同。胶体的增长可以在三维空间内同时进行，而自由基聚合反应则只能靠端基自由基通过与单体或其它高分子及支链的碰撞才能实现，即增长反应主要发生在端基。这一现象与胶体的“tip-to-tip”模型^[12]中由端基极化效应导致的生长情况有相似之处。因此可以认为，高分子链的增长主要是以二维线型及支化为主，三维的增长并不重要。这样，由 $\ln \overline{M}_w \sim \ln R_g$ 作图得到的分数维 D_f 偏重二维的性质，即与 $d=2$ 时的理论值相符的特性就比较容易理解了。

值得指出，激光散射处理方法与分形理论处理方法是二种独立的研究方法。它们对同一组数据处理后所得到的如此一致的结果，这一方面说明对 St-DVB 体系 RLA 模型理论认识的正确，而且，更重要的是从另一个角度启示分形理论在揭示自然规律中的潜力，值得引起人们的更加关注。

综上，本文在静、动态光散射实验数据及凝胶化模型理论的基础上，根据 R_h 随反应进行的指数增长关系判定 St-DVB 凝胶化的反应体系在凝胶化点前，反应增长为 RLA 机理。这一判定又得到分形行为的有力支持，澄清了有关这类反应机理的争论，也得到合理

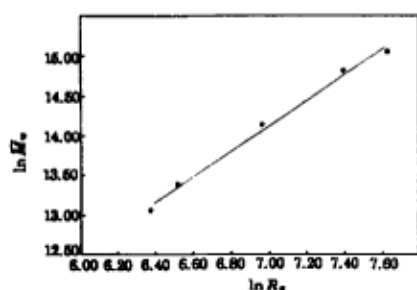


图 3 \overline{M}_w 对 R_g 的对数 - 对数作图
Fig.3 The log-log plot of \overline{M}_w against R_g

的解释. 另外, 这种基于新技术、新理论的研究方法本身也为人们研究化学反应提供了新路.

参 考 文 献

- 1 Flory P J. *J. Phys. Chem.*, **1942**, **46**:132
- 2 De Gennes P G. *J. Phys. Lett.*, **1976**, **37**:1
- 3 Herrmann H J. *Phys. Rep.*, **1986**, **136**:3, 153
- 4 Termonia Y, Meakin P. *Phys. Rev. Letts.*, **1985**, **54**:10, 1083
- 5 Ball R C, Weitz D A, Witten T A, et al. *Phys. Rev. Letts.*, **1987**, **58**:274
- 6 Brown W D, Ball R C. *J. Phys.*, **1985**, **A18**:517
- 7 Weitz D A, Huang J S, Lin M Y, et al. *Phys. Rev. Letts.*, **1985**, **54**:1416
- 8 Walling C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, **67**:441
- 9 Mikos A G, Takoudis C G, Peppas N A. *Macromolecules*, **1986**, **19**:2174
- 10 周祖康, 俞志健. *物理化学学报*. **1985**, **1**:141
- 11 Aubert C, Cannel D S. *Phys. Rev. Letts.*, **1986**, **56**:738
- 12 Jullien R. *J. Phys.*, **1986**, **A19**:2129

A Study of Model Theory on Kinetics Mechanism of Crosslinking Copolymerization of Styrene with Divinylbenzene

Zuo Ju Chen Tianhong

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Wu Peiqiang Zheng Rong

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The model theory on kinetics mechanism of crosslinking copolymerization of styrene (St) with divinylbenzene (DVB) was verified by static and dynamic laser light scattering techniques. The exponential propagation rule of R_g , i.e. $R_h=5.195 \exp(0.872t)$ was observed, which agrees well with the model theory of the reaction controlled mechanism before gel point. Furthermore, from the point of view of the fractal with $D_f=1.597$, and discussions, the reaction controlled mechanism was also confirmed. A new way based on modern technique and novel theory for studying reaction mechanism has also been suggested.

Keywords: Gelation, Reaction control, Diffusion control, St-DVB