

# 缩聚理论对铝酸盐和硼酸盐系的应用

窦士学

(东北工学院物理化学教研室)

## 摘 要

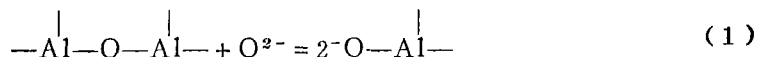
应用 Flory 的缩聚理论处理铝酸盐型熔体 ( $MO-Al_2O_3$ ), 得到了聚合阴离子的分布函数。通过缩聚反应平衡常数可将混合自由能和组元活度表达为熔体组成的函数。预期了产生凝胶化的条件。由模型所得理论曲线与实验结果进行了比较。

## 一、引 言

铝酸盐和硼酸盐系在材料、化工、陶瓷、玻璃、冶金渣和耐火材料方面都有广泛的应用。和硅酸盐、磷酸盐一样, 在铝酸盐型熔体 ( $MO-Al_2O_3$ ) 中也存在着部分离子的聚合趋势, 因此, Flory<sup>[1]</sup>关于有机高分子的缩聚理论在原则上应适合于无机聚合物。聚合理论对硅酸盐<sup>[3]</sup>及磷酸盐<sup>[2]</sup>熔体的应用, 将结构及热力学性质直接联系起来, 在不生成环离子的组成范围内能够预期热力学性质。对各家在这方面取得的新进展, 作者已作了评述<sup>[4]</sup>, 本文应用缩聚理论处理铝酸盐型熔体, 得到了铝酸盐及硼酸盐系的热力学性质与组成的定量关系。

## 二、聚合阴离子分布函数与组元活度

在铝酸盐和硼酸盐熔体中, 氧以三种方式存在: 双键氧  $\overset{|}{-Al}-O-\overset{|}{Al}$ , 单键氧  $\overset{|}{-O}-Al-$  和自由氧离子  $O^{2-}$ , 并彼此处于缩聚与解聚的平衡状态:



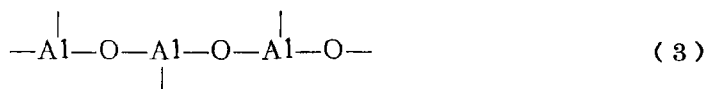
为了应用 Flory 的缩聚理论处理该体系, 如下假设: (1) 铝酸盐、硼酸盐阴离子之间不产生聚合链的自身缩合。(2) 金属氧化物的活度与其离子分数之间服从 Temkin<sup>[5]</sup>定律, 即

\* 本文于1980年12月19日收到。

$$a_{MO} = N_{M^{2+}} \cdot N_{O^{2-}} \quad (2)$$

氧化物的活度是以熔体温度下纯液体氧化物为标准状态。 $N_{M^{2+}}$  和  $N_{O^{2-}}$  代表  $M^{2+}$  和  $O^{2-}$  离子分别占阳离子和阴离子的分数。

在此假设基础上,从聚合单体  $AlO_3^-$  出发经一系列缩聚反应而形成铝酸盐熔体,设  $K_{11}$ ,  $K_{12}$ ,  $K_{13}$  等是每一步缩聚反应的平衡常数。对直链聚合各平衡常数都相等。直链聚体的图式为:



设  $\alpha$  为一个双键氧—O—的成键几率,  $1-\alpha$  为不成双键氧的几率。则  $x$ -聚体总的生成几率为:

$$P = \alpha^{(x-1)}(1-\alpha) \quad (4)$$

若体系中聚合阴离子总数为  $n$ , 则  $x$ -聚体生成的几率等于  $x$ -聚体的离子分数  $N'_x$ :

$$N'_x = \alpha^{(x-1)}(1-\alpha) \quad (5)$$

因为产生的缩聚产物、自由氧离子  $O^{2-}$  一直存在于熔体中,所以若以  $N_x$  代表  $x$ -聚体占总阴离子分数,必须考虑氧离子分数  $N_{O^{2-}}$ , (5)式应变为:

$$N_x = \alpha^{(x-1)}(1-\alpha)(1-N_{O^{2-}}) \quad (6)$$

(6)式即为阴离子  $x$ -聚体的分布函数。

由 Temkin 定律可知,该二元系只有一种阳离子,所以

$$a_{MO} = N_{O^{2-}} \quad (7)$$

从聚合反应平衡的最简单情况出发:

$$K_{11} = \frac{N_{Al_2O_3^-} \cdot N_{O^{2-}}}{(N_{AlO_2^-})^2} = \frac{N_2 \cdot N_{O^{2-}}}{N_1^2} \quad (8)$$

将(6)式代入(8)式得:

$$\alpha = \frac{1}{\frac{N_{O^{2-}}}{K_{11}(1-N_{O^{2-}})} + 1} \quad (9)$$

另一方面,  $MO-Al_2O_3$  二元系中  $Al_2O_3$  的摩尔分数  $N$  可表达为各阴离子分数的函数:

$$N = \frac{\frac{1}{2} \sum x N_x}{N_{O^{2-}} + \sum (x+1) N_x} \quad (10)$$

将  $\sum N_x$  除(10)式的分子与分母得:

$$N = \frac{\frac{1}{2} \frac{\sum x N_x}{\sum N_x}}{\frac{N_{O^{2-}}}{\sum N_x} + \frac{\sum (x+1) N_x}{\sum N_x}} = \frac{\bar{x}}{\frac{2}{1-N_{O^{2-}}} + 2\bar{x}} \quad (11)$$

$\bar{x}$  为平均链长, Flory 给出了  $\alpha$  与  $\bar{x}$  的关系:

$$\alpha = \frac{2}{f} - \frac{2}{\bar{x}f} \quad (12)$$

$f$ 为聚合官能度。将(12)式代入(11)式得:

$$\frac{1}{N} = 2 + \frac{2 - \alpha f}{1 - N_{O_2}} \quad (13)$$

将(9)式代入(13)式,并由本文假设可知官能度为2,即得直链缩聚的理论表达式为:

$$\frac{1}{N} = 2 + \frac{2}{1 - a_{MO}} - \frac{2}{1 + a_{MO} \left( \frac{1}{K_{11}} - 1 \right)} \quad (14)$$

图1、2和3给出了三个硼酸盐二元系与七个铝酸盐二元系由(14)式计算的理论活度曲线与实验值的比较。图1中曲线为理论值;  $\Delta$ :  $PbO-B_2O_3$  (1000°C) [17]  $K_{11} = 5.5$ ;  $\square$ :  $MnO-B_2O_3$  (1000°C) [17]  $K_{11} = 3.0$ ;  $\bullet$ :  $CaO-B_2O_3$  (1527°C) [18]  $K_{11} = 0.003$ 。图2中曲线代表理论值 - - - - -;  $\square$ :  $FeO-Al_2O_3$ ;  $\circ$ : Ban-Ya [11] 等 1400°C 的实验值 - · - · - ·;  $\bullet$ :  $MgO-Al_2O_3$ ;  $\bullet$ : 由 Alper 等 [14] 的相图计算 - - - - -;  $\square$ :  $CaO-Al_2O_3$ ;  $\Delta$ : Sharma 等 [6] 的实验值;  $\blacktriangle$ : Chipman [7] 的实验值 - - - - -;  $\square$ :  $BaO-Al_2O_3$ ;  $\times$ : 由 Purk [12] 的相图计算值。图3中 - · - · - ·:  $MnO-Al_2O_3$ ;  $\bullet$ : Sharma 等 [9] 的实验值 (1650°C);  $\ominus$ : Iacob [8] 的实验值 (1600—1650°C);  $\circ$ : 由 Novokhatskii [16] 的相图计算值 - - - - -;  $\square$ :  $BeO-Al_2O_3$ ;  $\odot$ : 由 Galakhov [15] 的相图计算值 - - - - -;  $\square$ :  $SrO-Al_2O_3$ ;  $\blacktriangle$ : 由 Massagza [13] 的相图计算值。表1给出铝酸盐二元系的  $K_{11}$  值与相应的热力学数据 [10]。

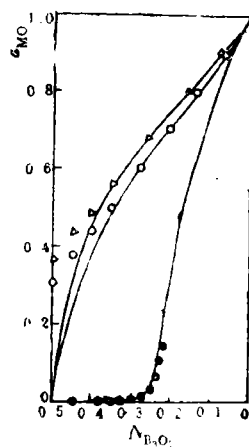


图1  $MO$ 在  $MO-B_2O_3$  二元系中的活度

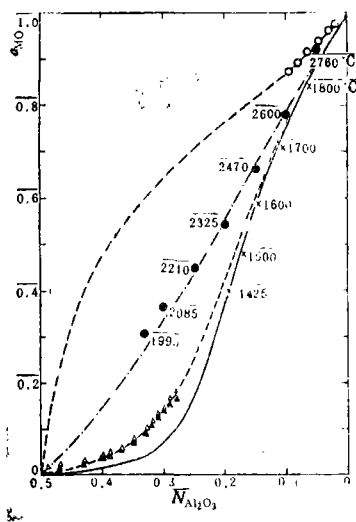


图2  $MO$ 在二元系  $MO-Al_2O_3$  中的活度

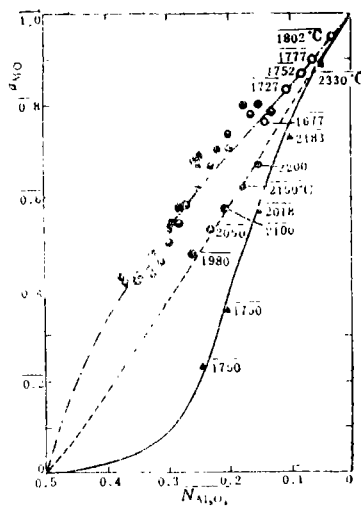


图3 某些氧化物在  $MO-Al_2O_3$  系中的活度

$K_{11}$  值是熔体聚合度的量度,其值取决于阳离子与氧的相互作用。作者曾讨论了硅酸盐、铝酸盐的  $K_{11}$  值 [19,20] 与某些键参数的关系。

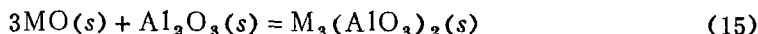
表 1 氧化物的熔化热与熔点温度以及MO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二元系的聚合平衡常数

MO	$\Delta H_m$ Kcal/mole	$M, Pt, ^\circ C$ $T_m ^\circ C$	$K_{11}$ MO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$T ^\circ C$	$K_{11}$ MO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$T ^\circ C$
BaO	13800	1910 (from phase diagram)	0.045	1425-1900		
SrO	16700	2435 (from phase diagram)	0.068	1690-2435		
CaO	19000	2615	0.123	1500	0.003	1600
MgO	18500	2825	0.61	1995-2825		
BeO	17000	2530	0.82	1980-2250		
MnO	13000	1785	2.50	1600-1650	3.0	1000
PbO	6200	886			5.5	1000
FeO	7400	1378	5.90	1400		

### 三、熔体混合自由能

根据 Toop、Samis<sup>[21]</sup>和Gaskell<sup>[22]</sup>对硅酸盐混合自由能的处理方法, 可将铝酸盐型熔体混合自由能表示为组成与活度的函数。

设 $\Delta G^\circ$ 为反应



的标准自由能变化。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔分数为  $N$  的熔体完全解聚时, 含有  $2N$  AlO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子和  $(1-4N)$ O<sup>2-</sup>离子。从聚合平衡反应(1)可知, 在聚合熔体中双键氧O<sup>o</sup>和O<sup>2-</sup>分别为  $2\alpha N$ 和  $(1-4N+2\alpha N)$ , 每摩尔熔体中阴离子总数为  $(1-2N)$ ,  $x$ -聚体的分数由(6)式可得:

$$N_x = \frac{2\alpha^{(x-1)}(1-\alpha)^2 N}{1-2N} \quad (16)$$

O<sup>2-</sup>离子的分数为:

$$N_{O^{2-}} = \frac{1-4N+2\alpha N}{1-2N} \quad (17)$$

二元熔体的混合自由能可认为反应自由能与构型自由能贡献的总和, 前者为双键氧断裂形成阴离子平衡的自由能:

$$\Delta G_{chem} = \frac{n_{O^{2-}}}{6} \Delta G^\circ \quad (18)$$

$n_{O^{2-}}$ 表示单键氧数, 可由下式求得:

$$n_{O^{2-}} = (1-2N) \sum (2x+1) N_x = 2N(3-\alpha) \quad (19)$$

假设阴离子的混合热为 0, 则构型自由能为

$$\Delta G_{conf} = -T\Delta S_{conf} = TR[N_{O^{2-}} \ln N_{O^{2-}} + \sum N_x \ln N_x] \quad (20)$$

与(16)、(17)两式结合可将 $\Delta G_{conf}$ 表达为组成与聚合度的函数:

$$\Delta G_{conf} = RT[(1-4N+2\alpha N) \ln(1-4N+2\alpha N) + 2\alpha N \ln \alpha + 2(1-\alpha)N \ln 2(1-\alpha)^2 N + (2N-1) \ln(1-2N)] \quad (21)$$

结合(17)、(18)、(20)式可将混合自由能表达为组成与O<sup>2-</sup>离子活度的函数:

$$\Delta G^M = \frac{\Delta G^\circ}{6} [1 + 2N + N_{O^{2-}} - (2N - 1)] + (1 - 2N) \left\{ N_{O^{2-}} - \ln N_{O^{2-}} + (1 - N_{O^{2-}}) \ln \frac{(1 - 2N)(1 - N_{O^{2-}})^2}{2N} + \frac{2N(2 - N_{O^{2-}}) - (1 - N_{O^{2-}})}{1 - 2N} \ln \left[ (2 - N_{O^{2-}}) - \frac{1 - N_{O^{2-}}}{2N} \right] \right\} \quad (22)$$

3CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在1500°C由氧化物生成的标准自由能为-15100卡，3CaO、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在1600°C的 $\Delta G^\circ$ 值为-55300卡。根据(22)式可由标准自由能直接计算混合自由能。图4给出理论计算值与实验值的比较。

#### 四、凝胶化条件

结合(7)、(12)与(13)式，可得阴离子平均链长的计算公式为：

$$x = \frac{1}{(1 - a_{MO}) \left( \frac{1}{2N} - 1 \right)} \quad (23)$$

唐敖庆等<sup>[23]</sup>给出A<sub>a</sub>和B<sub>b</sub>型缩聚反应的凝胶点定义为： $\alpha = \frac{1}{\sqrt{(a-1)(b-1)r}}$ ，a、b、分别为A与B的官能度，r为官能度之比。将此式与(12)式和(23)式结合可得：

$$a_{MO(\text{临界})} = \frac{2 - 5N}{2 - 4N} \quad (24)$$

式中 $a_{MO(\text{临界})}$ 代表产生凝胶时的活度值，称为临界活度，(24)式给出了产生凝胶化的条件。在临界点以下，熔体以溶液形式存在，超过凝胶点则出现凝胶。在熔体组成进入凝胶区时，理论活度曲线低于实验测定值。因此临界活度曲线指出了缩聚理论对铝酸盐熔体应用的浓度限制，如图5所示。

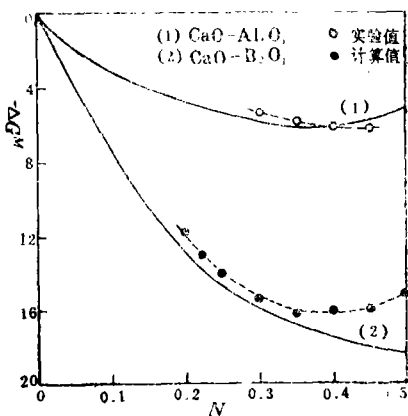


图4 二元熔体的混合自由能

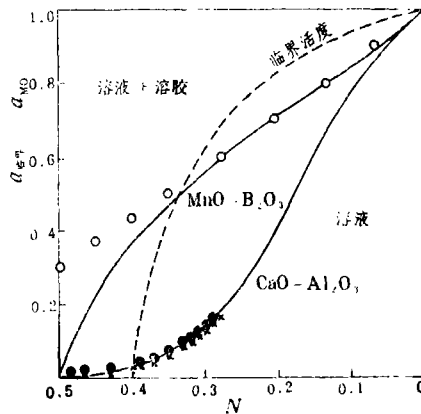


图5 MO在MO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二元系的活度与溶胶形成的关系。

## 五、结 论

1. 用缩聚理论处理铝酸盐型熔体, 导出了阴离子分布函数。聚合离子大小的分布取决于表征聚合度的平衡常数。

2.  $MO-Al_2O_3$ ,  $MO-B_2O_3$  二元系中氧化物的活度可表达为组成的函数, 从而可导出混合自由能与组成和活度的关系。

3. 预期了熔体的凝胶化条件。本文所得理论公式的限制条件是  $Al_2O_3$  和  $B_2O_3$  含量不高的熔体, 因为缩聚理论不能估计环离子产生的几率。浓度范围的限制与凝胶化条件相关。超过限制浓度, 模型预期的活度值偏低。

致谢: 感谢 C. R. Masson 博士有益的讨论和帮助。

## 参 考 文 献

- [1] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N. Y. (1953).
- [2] Meadowcroft T. R. and Richardson, F. D., *Trans. Faraday. Soc.*, **61**, 54, (1965).
- [3] Masson, C. R., *Proc. Roy. Soc.*, **A287**, 201, (1965).
- [4] 龚士学、刘化坤, 硅酸盐学报, (1), (1981).
- [5] Temkin, M., *Zh. Fiz. Khim.*, **20**, 105, (1946).
- [6] Sharma R. A. and Richardson, F. D., *J. Iron. St. Inst.*, **198**, 386, (1961).
- [7] Chipman, J., "Physical Chemistry of Process Metallurgy", Interscience (1961)
- [8] Jacob, K. T., Proceedings of International Symposium on Metallurgical Slags, Halifax, N. S. 1980, Canadian Metallurgical Quarterly (in Press).
- [9] Sharma R. A. and Richardson, F. D., *Trans. Met. Soc.*, AIME, **233**, 1586 (1965).
- [10] Kubaschewski O., and Evans, E. L., "Metallurgical Thermochemistry" Pergamon Press, 1958.
- [11] Ban-ya S. and Shim, J. D., Proceedings of International Symposium on Metallurgical Slags, Halifax, N. S. 1980, Canadian Metallurgical Quarterly (in Press).
- [12] Purt, G., *Radex Rundschau*, **4**, 201, (1960).
- [13] Massazza, F., *Chim. Ind. (Milan)* **41**, 114, (1959).
- [14] Alper, A. M., McNally, R. N., Ribbe P. G. and Doman, R. C., *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 264 (1962).
- [15] Galakhov, F. Ya. *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 1035 (1957).
- [16] Novokhatskii I. A. and Lenev, L. M., *J. Inorg. Chem.*, **11**, 233 (1966).
- [17] Лелинских, Б. М., Есин, О. А., *Неорган. ж. Химии*, **6**, 1223 (1961).
- [18] richardson F. D., *Physical Chemistry of Melts in Metallurgy* **1**, 138, (1974) London.
- [19] Shixue Dou, and Hua Kun Liu, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **20**, 85, (1981).
- [20] shixue Dou, *J. Phys. Chem.*, **85**, 3859-3863, (1981).
- [21] Toop G. W. and samis, C. S., *Trans. Met. Soc., Am. Inst. Mech. Engrs*, **224**, 878 (1962).
- [22] Gaskell, D. R., *Metall. trans. SB*, 131 (1977).
- [23] 唐敖庆、江元生等, 高分子通讯, **5**, 35, (1963).

# APPLICATION OF POLYMER THEORY TO BINARY ALUMINATE AND BORATE SYSTEMS

Dou Shixue

*(Northeast Institute of Technology, Shen Yang)*

## ABSTRACT

The thermodynamics of basic oxide-aluminate and borate systems are approached in terms of statistical polymer theory. A linear chain model is presented for binary aluminate systems, in which the ion  $\text{AlO}_3^-$  and  $\text{BO}_3^-$  are treated as the monomeric unit. The activities of the constituents can be expressed as functions of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  content under the assumption that the systems exhibit Temkin behavior and do not produce ring anions. The activities predicted for several systems are in agreement with experimental values. Quantitative expression of free energy of mixing is derived. Gel point is related to the limitation of application of polymer theory to the melts.