

高分子交联网络空间分布非均匀性的表征*

左 渠 乔凤军 钱庭宝 米江林

(南开大学化学系 天津 300071)

摘 要 用激光散射探针技术,借非无规指数 $NRI(=[R_{vv}(0)]_{nr}/[R_{vv}(0)]_r - 1)$ 定量表征交联网络空间分布非均匀性的原理,将其用于表征重要功能高分子材料,即苯乙烯(St)与二乙烯苯(DVB)交联共聚物,骨架交联网络空间分布的非均匀性的表征。 NRI 值小,力学性能好。因此, NRI 可望在亚微观水平上作为衡量高分子材料力学性能优劣的指标。

关键词 激光散射,非无规指数,交联共聚物,非均匀性

交联网络结构的非均匀程度对材料的使用性能,其中特别是力学强度有举足轻重的影响^[1],因此长期以来对网络的形成过程、结构表征及使用性能等方面都一直吸引着众多的研究者^[2],特别是近几年来研究更为活跃,在理论^[3]与实验方法^[4,5]上都更新颖及现代化。用激光散射探针技术表征高分子交联网络在空间分布的非均匀性就是很有特色的工作之一^[6],该方法是在亚微观水平提供分子结构与性能关系的信息,较之经典以宏观参数,如杨氏模量、溶胀度等在宏观水平提供分子结构参数的平均值更合理深刻。本文正是用该技术率先表征了重要功能高分子材料,即 St 与 DVB 交联共聚物,骨架交联网络在空间分布的非均匀性及影响因素,取得了较满意的结果。

在 Debye 非均匀固体光散射统计理论^[6]开创表征材料非均匀性方法的基础上,Prins^[7]指出可用非无规指数 $NRI(\text{Nonrandom-Index})$ 表征交联网络在空间分布的非均匀性,按照 $NRI(=[R_{vv}(0)]_{nr}/[R_{vv}(0)]_r - 1)$ 的定义,很容易理解这光学探针技术的基本原理。 $[R_{vv}(0)]_{nr}$, $[R_{vv}(0)]_r$ 分别为网络非无规及无规分布的瑞利比,前者指非均匀分布,后者指理想均匀分布。因光散射源于物质的非均匀性,显然,非均匀程度愈大,光散射信号愈强。在理想交联网络中,在亚微观水平上,网络完全无规均匀分布,相应地,其溶胀也是均匀的,光散射由大分子链及折光指数增量导致的非均匀性引起。而实际交联网络中在同样条件下,除上述两种非均匀性贡献外,还包括由于网络分布的非均匀性引起的超过理想网络的散射的部分,也即,这超出的部分正是由网络在空间非均匀分布所增加的部分。 NRI 就是以此增加值的大小来衡量网络在空间分布非均匀程度的参数,因此, NRI 值愈大,表示分布愈不均匀。

然而遗憾的是,即使用阴离子聚合也难以得到理想的交联高分子材料,故 Prins 等提出用计算方法得到 $[R_{vv}(0)]_r$,再与实验测得的实际网络的 $[R_{vv}(0)]_{nr}$ 按其定义计算得到 NRI 。

按经溶胀的理想网络的各相同性光散射理论,理想溶胀网络的瑞利比为^[8]:

* 1992-10-16 收稿;国家自然科学基金资助项目

$$R_{vv}(k) = I_{vv}(K)R^2/I_0V =$$

$$\frac{(16\pi^4/\lambda_0^4)(n/2\pi)^2(\partial n/\partial \phi)^2}{1/\nu_1(1/(1-\phi) - 2\chi) - 4\nu/f\phi^2(1/3\phi^{-2/3}q_0^{-2/3} - 1/2)\exp\{K^2 < R_g^2 > /3\}} \quad (1)$$

在散射矢量 $K(=4\pi/\lambda \sin \theta/2) = 0$ 时, 指数因子消失, 并且得到与相应实验值比较所需的 $[R_{vv}(0)]_r$ 值。这里 vv 表示起、检偏方向都垂直的散射; R 、 V 分别为观察距离及散射体积, $\partial n/\partial \phi = n_d - n_0$, n 、 n_d 及 n_0 分别为溶胀平衡凝胶, 干凝胶及纯稀释剂的折光指数; ν_1 是溶剂的偏微克分子体积; ϕ 是溶胀平衡样品中聚合物网络的体积分数; χ 是 Flory-Huggins 相互作用参数; ν 是单位体积中网络链的摩尔数; f 是交联剂的官能度; $q_0^{-2/3} = \langle r^2 \rangle_d / \langle r^2 \rangle_0$, 为干网络链均方末端距与溶胀网络无干扰尺寸之比值, 本文中, $q_0^{-2/3} = (1/2)q_c^{-2/3[7]}$, q_c^{-1} 交联前的稀释程度, 即混合反应液体中聚合物(单体)的体积分数。

又因

$$G = \nu q_0^{-2/3} \phi^{-2/3} RT \quad (2)$$

和

$$\nu q_0^{-2/3} \nu_1 \phi^{-2/3} - (2\nu/f)\nu_1 + \ln(1-\phi) + \phi + \chi\phi^2 = 0 \quad (3)$$

其中 G 是平衡压缩模量。因此, 在实验上测定 G 、 ϕ 、 n 、 n_d 及 n_0 后, 再用上述公式就可计算出 $[R_{vv}(0)]_r$ 值。 R 、 T 分别为气体常数及温度。

而 $[R_{vv}(0)]_{nr}$ 则遵循溶胀实际网络的各向同性光散射理论^[1]得到瑞利比为:

$$R_{vv}(K) = \frac{16\pi^2}{\lambda_0^4} \langle \eta^2 \rangle \int_0^\infty \gamma(r) \sin kr / kr 4\pi r^2 dr \quad (4)$$

这里 $\gamma(r)(=\langle \eta_i \eta_j \rangle_r / \langle \eta^2 \rangle)$ 为空间相关函数, η_i 为在位置 r_i 处单位体积内极化率的起伏。

若假定在整个角域, 散射可以高斯函数相加的形式描述:

$$\gamma(r) = \sum \chi_i \exp\{-r^2/a_i\} \quad \sum \chi_i = 1 \quad (5)$$

a_i 为相关距离。将式 (5) 代入式 (4) 经积分后得到

$$R_{vv}(k) = (16\pi^4/\lambda_0^4) \langle \eta^2 \rangle [\sum \chi_i a_i^3 \pi^{3/2} \exp\{-k^2 a_i^2/4\}] \quad (6)$$

这样以 $\ln R_{vv}(k)$ 对 k^2 作图可得到两条直线, 再由其截距和斜率可得到 $\{a_i\}$ 、 $\{\chi_i\}$ 及 $\langle \eta^2 \rangle$, 于是在 $K = 0$ 时瑞利比是:

$$[R_{vv}(0)]_{nr} = (16\pi^4/\lambda_0^4) \langle \eta^2 \rangle \nu_c \quad (7)$$

这里相关体积 $\nu_c = \pi^{3/2} \sum \chi_i a_i^3$

这样, 按照定义, 由 $[R_{vv}(0)]_r$ 和 $[R_{vv}(0)]_{nr}$, 可方便地计算出 NRI 值。

1 实验部分

1.1 样品制备

不同比例的 St、DVB、稀释剂甲苯 (AR), 及精制偶氮二异丁腈 (AIBN) 引发剂的反应混合液 (表 1), 经过滤除尘装入已事先除尘的反应安瓶中, 再经反复冷冻充氮后封口, 垂直置于恒温反应浴中以不同的升温速度先由室温至 50°C , 再至 70°C 及 85°C 。反应结束后自然降温, 用混合溶剂(甲苯: 环己烷 = 4:1)溶胀样品以防止裂纹。约经 1—2 个月达溶胀平衡后备用。光散射测定用的样品制备方法与上述方法基本相同。不同的是在

封口后,聚合前,需在激光中检查除尘情况。原则上是选那些在光路中几乎不见闪光亮点的样品经标记后与其余的样品一起聚合。聚合完成后在安瓶封口处开一个尽量小的口,注入经很好除尘的混合溶剂在安瓶中溶胀,达溶胀平衡后备用。光散射测定是将备用的安瓶直接放在调好的光散射仪上进行。

Tab. 1 Compositions and appearances of the samples

Samples	St% (wt)	DVB% (wt)	q_c^{-1}	AIBN% (wt to mono.)	Appearances
1*	94	6	70	0.5	more trans., elas.
2*	94	6	50	0.5	more trans. soft
3*	90	10	70	0.5	trans. harder
4*	80	20	70	0.5	some turbid. hard

1.2 参数 ϕ , G 及折光指数的测定

1.2.1 ϕ 的测定 因 ϕ 为溶胀样品中网络的体积分数,若设 V_{net} , W_{net} 及 ρ_{net} 分别为网络骨架的体积、重量及密度; V_s , W_s 为平衡溶胀样品的体积和重量; V_{tol} , ρ_{tol} 为充满样品空间的甲苯体积及密度,则 $V_s = V_{tol} + V_{net}$, $\phi = V_{net}/V_s$ 及 $W_s = W_{tol} + W_{net}$, 所以

$$\phi = [1 + (W_s/W_{net} - 1)\rho_{net}/\rho_{tol}]^{-1} \quad (8)$$

因此,在测定平衡溶胀样品的重量 W_s 后,再测定其经真空干燥至衡重后的残余重量 W_{net} , 就可计算出 ϕ 值。这里取 ρ_{net} 值为 1.0478 克/毫升^[7]。

1.2.2 G 的测定 G 的测定是在自制溶胀性能自动测定仪^[8]上进行。将已达平衡溶胀的圆柱形样品置于样品池中,测定不同压缩形变下的平衡应力值,按下式线性回归得到 G 值:

$$\sigma = G[(L/L_0)^2 - (L_0/L)] \quad (9)$$

式中 L_0 , L 为压缩前、后的样品高度, σ 是真实应力,即形变后单位面积上的应力 ($A = A_0(L_0/L)$, A , A_0 为形变后及未形变时的样品面积)。

1.2.3 n , n_d 的测定 用固体折光指数的测定方法测 n 及 n_d , n_0 可查到。除按常规方法外,应注意的是在 n 的测定中要动作迅速,否则样品会干裂影响测定。

1.3 光散射测定

光散射实验在自制光电检测自动扫描及已联机的多功能激光散射装置^[9]上进行, He-Ne 激光功率 > 25mW, 波长 632.8nm, 测量角域 15°—60°。扫描中计算机将采集到的光强角度依赖性数据经数字化输出 I/I_0 的比值,然后经体积、浊度及折射等校正处理后计算 $[R_v(0)]_{ur}$, 以反应前的混合液为空白,从样品散射中扣除之。

2 结果与讨论

在测定 ϕ , G 后,借式 (2), (3) 计算得到 ν , χ 等参数。表 2 列出了为计算理想网络散射光强而测得的参数。由式 (1) 表明一个无规交联的凝胶,其散射光强的角度依赖性来自于指数因子中的交联链上链段的均方旋转半径 $\langle R_c^2 \rangle$, 该值愈大,角度依赖性愈明显。但因该值一般较小 (10—20nm), 故角度依赖性因子 $\exp\{K^2\langle R_c^2 \rangle/3\}$ 很接近于 1, 也即,

Tab. 2 The average parameters of network from swelling and unilateral-compression

Samples	ϕ	$\phi^{-2/3}$	G ($\cdot 10^{-6}$ dyne/cm ²)	$q_0^{-2/3}$	$\nu(\cdot 10^4\text{mol/cm}^3)$	χ	n	n_d
1#	0.288	2.29	4.99	0.394	2.23	0.507	1.5510	1.5780
2#	0.206	2.87	2.39	0.327	1.03	0.467	1.5704	1.5620
3#	0.327	2.11	5.79	0.413	2.68	0.546	1.5484	1.5892
4#	0.353	2.00	7.69	0.402	3.68	0.565	1.5709	1.6481

理想网络散射光强的角度依赖性很小。

图 1 是典型的光散射实验结果,表现出实际交联网络的散射光有强烈的角度依赖性,而这强烈的角度依赖性与交联网络在空间分布的非均匀性有关,非均匀程度愈大,散射光强的角度依赖性愈明显。由两条直线的斜率和截距可得到计算 $[R_{vv}(0)]_{nr}$ 所需的参数 a_1, a_2, χ 及 $\langle \eta^2 \rangle$ 。相关距离及权重因子一起度量了非无规交联区域的平均尺寸,表 3 的值表明该区域的尺寸远大于无规交联网络的均方旋转半径的数值。

最后由表 2、表 3 数据,分别用式(1)及(7)计算出 $[R_{vv}(0)]_r$ 及 $[R_{vv}(0)]_{nr}$,再按定义得到 NRI。现将计算结果及相应的平衡压缩模量一并列入表 4。

由表 4 可见,所测样品的 NRI 值不仅很大,而且较 PHEMA^[1] 凝胶体系的 NRI 值

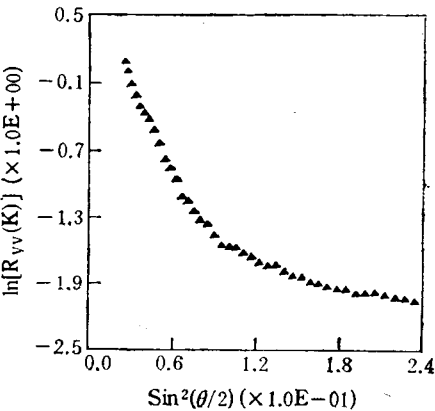


Fig. 1 The plot of $\ln R_{vv}(0) V_r \sin^2(\theta/2)$

Tab. 3 The average parameters of network from light scattering for equilibrium swelling samples*

Samples	a_1 ($\cdot 10^6$ cm)	a_2 ($\cdot 10^6$ cm)	x_1	x_2	$\langle \eta^2 \rangle$
1#	15.7	5.12	0.598	0.402	1.88×10^{-5}
2#	31.1	12.40	0.791	0.209	2.98×10^{-6}
3#	33.3	11.40	0.885	0.115	1.95×10^{-7}
4#	40.6	16.40	0.810	0.190	1.56×10^{-6}

* a_1, x_1, a_2, x_2 are correlation distances and weight factors measured at small or large angle range, respectively. $\langle \eta^2 \rangle$ is the average mean-square fluctuation of dielectric constant

Tab. 4 NRI results and a comparison with G

Samples	$[R_{vv}(0)]_{nr}$ (cm ⁻¹)	$[R_{vv}(0)]_r$ (cm ⁻¹ · 10 ³)	G ($\cdot 10^{-6}$ dyne/cm ⁻³)	NRI ($\cdot 10^{-6}$)
1#	39.4	1.55	4.99	2.54
2#	48.3	1.34	2.39	3.63
3#	38.9	1.98	5.79	1.96
4#	55.7	5.06	7.69	1.10

(10^2 — 10^4) 高。这表明 St-DVB 甲苯体系的网络空间分布非均匀性比 PHEMA 的非良稀释剂(乙二醇)体系的大。表 4 还表明,压缩模量与 NRI 间呈明显的规律性变化。在相同致孔剂用量下,随交联度的增加(1[#]、3[#] 及 4[#]),压缩模量 G 值明显增大,而 NRI 值则相应明显下降,而且,交联剂用量差别愈大,G 及 NRI 值变化愈明显。例如,1[#]、3[#] 号样间交联度差为 4%,3[#]、4[#] 间差值为 10%,差值比前者大 2.5 倍,相应的压缩模量增值分别为 0.8;1.9,相应模量差值也约为 2.5 倍。反应到 NRI 上,相应差值分别为 0.58、0.86,也表现出较明显的变化,呈现出较好的变化规律。另一规律是在相同交联度下,随致孔剂用量的增加(1[#]、2[#]),压缩模量显著下降,NRI 明显增大。归纳起来:交联度增加,非均匀性减小,NRI 下降,力学性能改善;致孔剂量上升,体系非均匀性增大,NRI 上升,力学性能下降。这里以压缩模量衡量力学性能,模量大,力学性能好。

上述实验结果一是与 PHEMA 凝胶体系的相应结果的规律相符很好,二是与游离基共聚反应的一般规律完全相符。在 St-DVB 交联共聚反应中,因 DVB 带有两个双键在聚合初期,单体体系均匀,引发剂与 DVB 反应的机率比与 St 的多,其聚合较快,交联密度最高,其次才是 DVB 与 St 的共聚,最慢的是 St 的均聚,这样,体系中 DVB 愈来愈少,得到的共聚物是前两种不同聚合物构成的整体,线性均聚物在溶胀中已除去。因此上述反应特性必然导致交联疏密不均,形成交联网络在空间分布的非均匀性。显然,随交联剂用量的增加,这种网络分布不均匀性的几率下降;而随致孔剂量的增加,由于生成微凝胶的倾向增加,仅仅在反应末期才生成无限的网状结构,故使不均匀分布的几率上升,以致增加体系的非均匀性,因此 NRI 变大。

综上,激光散射测量再加上溶胀及模量等的测定,可得到在亚微观水平度量聚合物网络在空间非无规分布程度的定量参数 NRI;它间接度量了材料力学性能优劣,因为它反映了材料中广泛存在的不同交联的区域,而常规的溶胀及模量测量完全忽视了网络结构中这些亚微观的区别,而正是这些区别对力学性能影响明显。因此,和弹性材料一样,这里也可望用 NRI 值来评价力学行为。显然,NRI 低,力学性能优。所以,低 NRI 值可望作为衡量材料力学性能优良的判据之一。

参 考 文 献

- [1] Wun K L, Prins W. *J Polym Sci, Polym Phys*, **1974**, 12:533
- [2] Chompff A J, Newman S. *Polymer Networks Structural and Mechanical Properties*, Plenum new York-London, 1971
- [3] Dusek K, Scholtens B J R, Tiemersma-Thoone GPJM. *Polymer Bulletin*, **1987**, 17:239
- [4] Pines E, Prins. W. *Macromolecules*, **1973**, 6:888
- [5] Pecora R. *Dynamic Light Scattering—Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Plenum Press, New York and London, 1985
- [6] Debye P, Bueche A M *J Appl Phys*, **1949**, 20:518
- [7] Froelich D, Crawford D, Rozek T. *Macromolecules*, **1972**, 5:506
- [8] 左巢,乔凤军,张志光等. *高分子学报*, **1994**, 2: 204
- [9] 左巢,黄吉甫,胡永中. *国家技术研究成果公报*, **1985**, 4: 56

THE CHARACTERIZATION OF INHOMOGENEITY OF SPATIAL DISTRIBUTION OF POLYMER NETWORK

ZUO Ju, QIAO fengjun, Qian Tingbao, MI Jianglin

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Based on the probing technique of laser light scattering and the principle of the determination for the inhomogeneity of spatial distribution of polymer network by means of non-random index $NRI(=(R_{\text{v}}(0))_{\text{nr}}/(R_{\text{v}}(0))_{\text{r}} - 1)$, the inhomogeneity of a important functional cross-linking polymer, which is the copolymer of styrene with divinylbenzene, has been characterized successfully. Here subscripts nr, r denote nonrandom, random cross-linking network, respectively. And the former is from the experiments, the latter is from calculation. Furthermore, both have to be done in equilibrium swelling condition. $R_{\text{v}}(0)$ represents the Rayleigh ratio at zero angle under vertical both polarizer and analyser. The smaller the NRI, the better the mechanical properties. As a result, a low NRI could be as a criterion for superior mechanical performance of frame of functional cross-linking copolymer.

Key words Laser light scattering, Nonrandom index, Cross-linking copolymer, inhomogeneity