

研究简报

聚氨基甲酸酯的凝胶化理论*

杨 可 喜

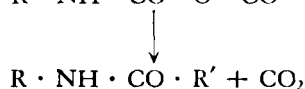
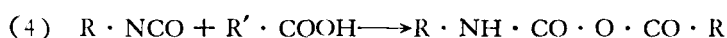
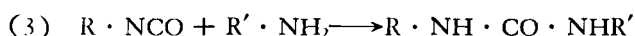
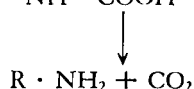
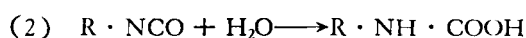
(上海新风化工机械厂)

高聚物的凝胶化理论已有不少报道^[4-6],但对聚氨基甲酸酯系统需提出特定的模型。本文根据聚氨基甲酸酯形成过程中存在的各种反应,建立了新的凝胶化模型。经过统计处理,即假设中心官能团重现系数等于1作为凝胶化临界条件,导得了聚氨基甲酸酯体系的凝胶化数学关系式。其简化模型所得凝胶化条件与文献中导得结果完全相同。

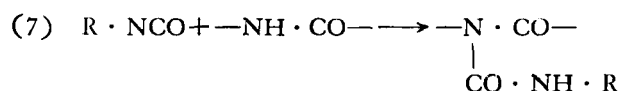
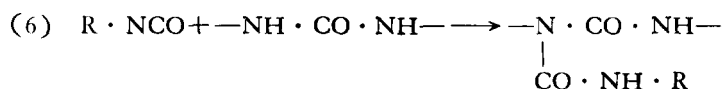
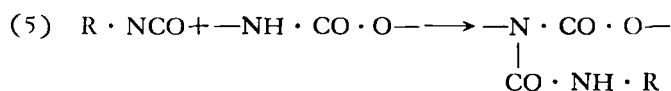
模型

在液体予聚物与异氰酸酯凝胶化反应系统中存在多种反应^[7-9]。与凝胶化有关的反应有:

初级反应:

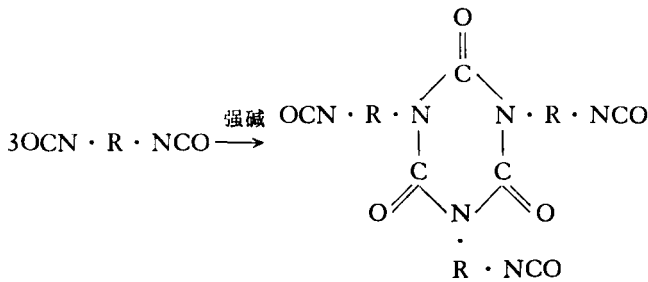


二次反应:



自聚反应:

* 1979年3月8日收到。



考虑羟基予聚合物中含有不同反应活性的伯羟和仲羟基结构。若 A_n 表示异氰酸酯分子, a 为异氰酸酯官能度; $B_b(B')_b C_c(C')_c$ 表示羟基(或羧基)予聚合物分子, b 和 c 分别表示伯羟和仲羟基官能度; (B') 和 (C') 分别表示伯羟和仲羟基(或伯、仲羧基)与异氰酸酯反应生成的氨基甲酸酯(或酰胺)基。聚氨基甲酸酯的凝胶化模型为 A_n 与 $B_b(B')_b C_c(C')_c$ 型。在有水和胺参加反应同时考虑异氰酸酯自聚时,凝胶化模型为 A_n 、 $B_b(B')_b C_c(C')_c$ 、 $D[D'(D'')]$ 与 $E_e(E')_e$ 型。 $D[D'(D'')]$ 为水分子, (D') 和 (D'') 分别表示胺基和脲基; $E_e(E')_e$ 为胺类分子, e 和 (E') 分别表示胺基官能度和脲基。

统 计 处 理

1. A_n 与 $B_b(B')_b C_c(C')_c$ 型

假定同类基团在凝胶化反应中活性相同,同时环化反应略去不计,利用计算中心官能团 A 的重现系数^[5,6],并令其重现系数 $\alpha_c = 1$ 为凝胶化临界条件。设 N_a 和 N_b 分别为 A_n 和 $B_b(B')_b C_c(C')_c$ 的起始克分子数; p_a 、 p_b 、 p_c 和 q'_b 、 q'_c 分别表示官能团 A、B、C 和 B' 、 C' 基的反应程度。只有 B 和 C 与 A 反应, B 与 C 不起反应。当量反应时有

$$p_a = \gamma_b p_b (1 + q'_b) + \gamma_c p_c (1 + q'_c) \tag{1}$$

式中

$$\gamma_b = b N_b / a N_a; \quad \gamma_c = c N_b / a N_a.$$

图 1 为中心官能团 A 再现方式示意图。A 通过某种官能团反应而成键的再现系数为 A 官能团的反应几率与体系中该某官能团与 A 官能团反应几率之积和能与 A 反应的官能团数与 A 官能团重现反应一个分子而引入的官能团数之积相乘。

这样, A 通过 B 官能团反应的重现系数为:

$$\alpha_1 = \gamma_b p_b [q'_b + (b - 1) p_b (1 + q'_b) + c p_c (1 + q'_c)] (a - 1) \tag{2}$$

同理可得 A 通过 B' 反应的重现系数为:

$$\alpha_2 = \gamma_b p_b q'_b [1 + (b - 1) p_b (1 + q'_b) + c p_c (1 + q'_c)] (a - 1) \tag{3}$$

A 通过 C 反应的重现系数为:

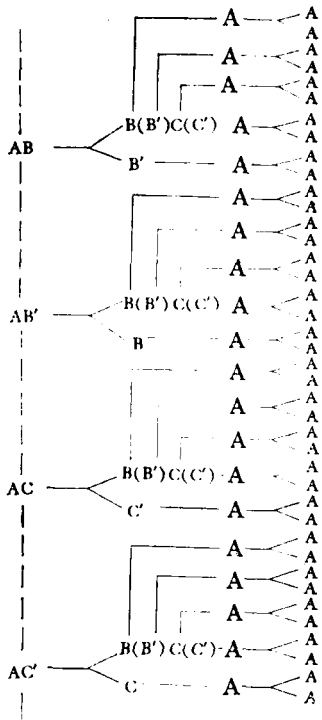


图 1 $A_n + B_b(B')_b C_c(C')_c$ 型 A 官能团再现方式示意图

$$\alpha_3 = \gamma_c p_c [q'_c + (c-1)p_c(1+q'_c) + b p_b(1+q'_b)](a-1) \quad (4)$$

A 通过 C' 反应的重现系数为

$$\alpha_4 = \gamma_c p_c q'_c [1 + (c-1)p_c(1+q'_c) + b p_b(1+q'_b)](a-1) \quad (5)$$

中心官能团 A 的重现系数为通过各再现方式的重现系数加和, 结合凝胶化临界条件得

$$(a-1)[2\gamma_b p_b q'_b + (b-1)\gamma_b p_b^2(1+q'_b)^2 + 2\gamma_c p_c q'_c + (c-1)\gamma_c p_c^2(1+q'_c)^2 + 2b\gamma_c p_b p_c(1+q'_b)(1+q'_c)] = 1 \quad (6)$$

2. $A_a, B_b(B')_b C_c(C')_c$ 与 $D[D'(D'')]$ 型

A_a, B 为 A_a 和三聚体 $A_{3(a-1)}$ 二种分子组成, $\bar{a}$ 为重均官能度^[10], 其值为

$$\bar{a} = [(p_a + 2q'_a)a^2 - 3q'_a(2a-1)]/(ap_a - q'_a)$$

式中 q'_a 为 A_a 分子 A 基转化为三聚体 $A_{3(a-1)}$ 的反应程度。若 q''_a 表示三聚体 A 基的反应程度, 则 A 官能团由于自聚而消失的数值为 $aN_a q'_a - (a-1)N_a q'_a q''_a$ 。当量反应时有

$$p_a = \gamma_b p_b(1+q'_b) + \gamma_c p_c(1+q'_c) + \gamma_d p_d(1+q'_d + q'_d q''_d) + (q'_a/a)[a - (a-1)q''_a] \quad (8)$$

式中 $\gamma_d = N_d/aN_a$, N_d 为水的起始克分子数, p_d, q_d 和 q''_d 分别为水、胺和脬基的反应程度。除 A 通过 B、B'、C 和 C' 反应而再现外, A 通过 D、D' 和 D'' 反应而再现的途径如图 2 所示。由上述方法导得凝胶化条件为

$$(\bar{a}-1)(1+\beta)[2\gamma_b p_b q'_b + (b-1)\gamma_b p_b^2(1+q'_b)^2 + 2\gamma_c p_c q'_c + (c-1)\gamma_c p_c^2(1+q'_c)^2 + 2b\gamma_c p_b p_c(1+q'_b)(1+q'_c) + 2\gamma_d p_d q'_d(1+2q''_d)] = 1 \quad (9)$$

式中

$$\beta = q'_a[a - (a-1)q''_a]/ap_a - q'_a[a - (a-1)q''_a]$$

3. $A_a, B_b(B')_b C_c(C')_c, D[D'(D'')]$ 与 $E_e(E')_e$ 型

设 N_e 为 $E_e(E')_e$ 起始克分子数, p_e 和 q'_e 分别表示胺和脬的反应程度。当量反应时有

$$p_a = \gamma_b p_b(1+q'_b) + \gamma_c p_c(1+q'_c) + \gamma_d p_d(1+q'_d + q'_d q''_d) + \gamma_e p_e(1+q'_e) + (q'_a/a)[a - (a-1)q''_a] \quad (10)$$

式中

$$\gamma_e = eN_e/aN_a$$

由上述方法不难导得其凝胶化条件为

$$(\bar{a}-1)(1+\beta)[2\gamma_b p_b q'_b + (b-1)\gamma_b p_b^2(1+q'_b)^2 + 2\gamma_c p_c q'_c + (c-1)\gamma_c p_c^2(1+q'_c)^2 + 2b\gamma_c p_b p_c(1+q'_b)(1+q'_c) + 2\gamma_d p_d q'_d(1+2q''_d) + 2\gamma_e p_e q'_e + (e-1)\gamma_e p_e^2(1+q'_e)^2] = 1 \quad (11)$$

方程(11)为聚氨基甲酸酯体系凝胶化条件一般式。当 $q'_a = N_d = N_e = p_e = q'_b = 0$ 时, 简化为 A_a 与 B_b 型; 当 $q'_a = N_d = N_e = p_e = 0$ 时, 简化为 A_a 与 $B_b(B')_b$ 型当 $q'_a = N_d =$

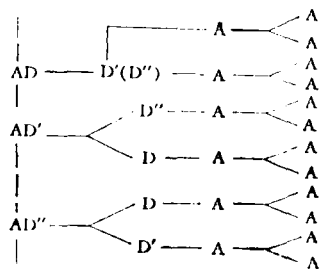


图2 $A_a + D[D'(D'')]$ 型 A 官能团再现方式示意图

$N_e = q'_b = q'_c = 0$ 时, 简化为 A_n 与 B_bC_c 型。由方程 (11) 可得这些简化型的凝胶化条件与有关文献^[3-6]报道结果相同。

以上所得的凝胶化数学表达式可应用于聚氨基甲酸酯型的高分子粘合剂、橡胶弹性体, 合成纤维和涂料等产品的性能研究和质量控制。对新产品配方试制中的凝胶化机理和性能研究有一定的意义。

参 考 文 献

- [1] Flory, P. J., "Principles of polymer chemistry" Cornell University Press, Ithaca N. Y., 1953, p. 348.
- [2] 唐敖庆, 江元生, 科学记录, **2**, 100 (1958).
- [3] 唐敖庆, 科学记录, **3**, 387 (1959).
- [4] 唐敖庆, 江元生, 王铭钧, 高分子通讯 **5**, 35 (1963).
- [5] 陈志清, 高分子通讯, **6**, 124 (1964).
- [6] Kahn, A., *J. Polym. Sci.*, **49**, 283 (1961).
- [7] Saunders, J. H., Frisch, K. C., "Polyurethane: Chemistry and Technology" part I. Chemistry Interscience, Publishers, N. Y. 1962.
- [8] Alliger, G. and Sjothur, I. J., "Vulcanization of Elastomers" N. Y. 1964, p. 334.
- [9] Buist, J. M., Gudgeon, H., "Advances in Polyurethane Technology" McLaren, London, 1968, p. 1.
- [10] Strecker, A. H. and French, D. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1697 (1968).

THEORY OF GELATION OF POLYURETHANES

Yang Kexi

(Xinfeng Chemical Machine Works, Shanghai)

ABSTRACT

A model of gelation of polyurethanes is developed through an analysis of the reaction of polyurethanes. According to the critical condition of gelation, the recurrence coefficient of central functional group must be unity. A mathematical expression of the cure system of polyurethane has been derived on this basis and the reduced form of the model obtained agreed well with that published in the literature.