

固化反应产物网络结构的表征*

罗魁德
(湖北襄阳 215 信箱)

摘 要

本文论证了在交联点为三分枝的固化反应中,每一对未反应的基团使固化产物有效链损失数目为常数3。 $\Sigma A_{ai} - \Sigma B_{bj}$ 型固化反应的交联密度是官能团密度、有效数均官能度、配料比、固化体系凝胶分数、A(或B)基凝胶相反应程度、 A_{ai} (或 B_{bj})链节凝胶分数的函数。后两个不能直接测定的参数,可通过测定固化反应体系溶胶分数及溶胶相A基和B基的反应程度而获得。

弹性体网络结构早以为人们理解和公认^[1-3]。然而,文献中的网络结构并不是从反应物的特性参数出发推导出来的。Fernald^[4]推导了两组分固化反应($\Sigma A_{ai} - \Sigma B_{bj}$ 型)产物交联密度与起始原料特性参数、配方参数的关系。但是, French 考虑的网络结构模型不妥,为了求得与未反应的基团数目相联系的有效链段损失数目,假定了凝胶点时交联密度为零^[4],破坏了结果的正确性。

Oberth^[5]建议了如下的网络结构表征公式

$$x = \sum_{i=1}^n e_i (\bar{f}_i - 2) / \bar{f}_i$$

式中 x 为交联密度, e_i 为第 i 个组分官能团密度, \bar{f}_i 为第 i 个组分有效数均官能度。此式有三点值得商榷: 1. 它意味着在任何条件下,凝胶相A基和B基反应程度均为100%; 2. 体系支化点数目即交联点数目; 3. 令 $x = 0$ 定义为凝胶点。1、2两项不符合实际,3项与公认的凝胶化理论相矛盾。

本文借鉴 French 的思想方法,考虑了网络结构模型,运用凝胶-溶胶分配理论^[6],表征了 $\Sigma A_{ai} - \Sigma B_{bj}$ 型固化反应产物的交联密度。

理 论 推 导

1. 基础关系式及符号定义

本文以聚氨酯为研究对象。如固化反应为其它缩聚反应,尚须考虑析出的小分子影响。在本文中, W_A 、 W_B 分别为预聚物和固化剂重, W 为固化体系重, $W = W_A + W_B$ 。 A 、 B 分别为预聚物和固化剂官能团。 n_A 、 n_B 则为预聚物、固化剂有效摩尔数。“有效”系指排除零官能度分子。以下皆此义。 a_i 、 b_j 为预聚物或固化剂第 i 或 j 级分的官能度。 n_i 、

* 1974年7月16日收到。

n_i 为相应级分的摩尔数。定义

$$r = \Sigma n_i b_i / \Sigma n_i a_i = n_B \cdot \bar{f}_n^{(B)} / n_A \cdot \bar{f}_n^{(A)}$$

$\bar{f}_n^{(A)}$ 、 $\bar{f}_n^{(B)}$ 为预聚物、固化剂的有效数均官能度, 定义

$$\bar{f}_n = \sum_{i=1} n_i f_i / \sum_{i=1} n_i = \sum_{i=1} n_i f_i$$

式中 f_i 为第 i 级分官能度, n 为相应级分摩尔分数。

令 $\bar{f}_w^{(A)}$ 、 $\bar{f}_w^{(B)}$ 为预聚物或固化剂的重均官能度, 定义:

$$\bar{f}_w = \Sigma n_i f_i^2 / \Sigma n_i f_i = \Sigma N_i f_i$$

式中 N_i 为官能度第 i 级分当量分数。在本文中为书写方便, 令: f_A 代替 $\bar{f}_n^{(A)}$ 、 a 代替 $\bar{f}_w^{(A)}$; f_B 代替 $\bar{f}_n^{(B)}$ 、 b 代替 $\bar{f}_w^{(B)}$ 。

E_A 、 E_B 为预聚物、固化剂当量重, E 为体系折合当量重(以 A 基计), $E = E_A + r E_B$ 。
 Q 为体系折合 A 基密度

$$Q = 1/E = 1/(E_A + r E_B) = \Sigma n_i a_i / w = \Sigma n_i b_i / r w$$

P_A 、 P_B 为 A 基、 B 基体系反应程度; P_{Ag} 、 P_{Bg} 为 A 基、 B 基凝胶相反应程度; P_{As} 、 P_{Bs} 为 A 基、 B 基溶胶相反应程度。 G_A 、 G_B 为 A_{di} 链节、 B_{bi} 链节凝胶分数, 相应 S_A 、 S_B 为溶胶分数。 G 、 S 则为体系凝胶和溶胶分数:

$$G_A + S_A = 1; G_B + S_B = 1; G + S = 1$$

C_0 为当体系 B 基 100% 反应时具有的理论链段密度。由于凝胶相反应程度小于 100% 而引起的损失了的链段密度定义为 C'_0 。实际固化体系的有效链段密度为 C_e 。

$$C_e = C_0 - C'_0$$

x_d 为固化产物的交联密度, 其单位为交联点摩尔数/克固化物。对于三分枝的交联固化反应体系有 $x_d = 2/3 \cdot C_e$ 。

2. 设固化体系不足量的组分(常为 B 基)凝胶相反应程度为 100%, 反应体系交联密度随官能度的变化

根据当量比定义, $r f_A$ 可表示为

$$r f_A = n_B f_B / n_A$$

此式表示在配料比为 r 的固化反应体系中, 预聚物实际表现出的有效数均官能度。那么反应体系的交联

$$x_d = \{[n_A(r f_A - 2) + n_B(f_B - 2)] / (n_A f_A E_A + n_B f_B E_B)\} G$$

分子、分母同除以 $n_A f_A$, 整理得

$$X_d = 2Q[r - (1/f_A) - (r/f_B)]G \quad (1)$$

$$C_0 = 3/2 \cdot x_d = 3Q[r - (1/f_A) - (r/f_B)]G \quad (2)$$

以上推导除不限定 $r = 1$ 以外, 完全和 French 的推导相同。

3. 实际固化体系的有效链段密度和交联密度

实际的固化反应体系网络上无论 B 基还是 A 基的反应程度均小于 100%, 所以总的链段密度 C_0 只有其中一部分对网络是有效的, 没有反应的 B 基和所对应的 $1/r$ 个 A 基形成了悬吊链。在单位重量中网络上未反应的基团数目:

A 基:

$$[1/(E_A + rE_B)]G_A(1 - P_{Ag}) = QG_A(1 - P_{Ag}) \quad (3)$$

B 基:

$$[r/(E_A + rE_B)]G_B(1 - P_{Bg}) = rQG_B(1 - P_{Bg}) \quad (3')$$

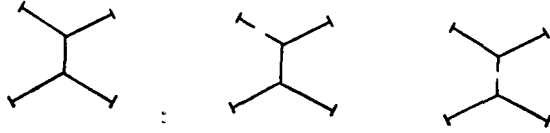


图 1 French 的网络结构模型

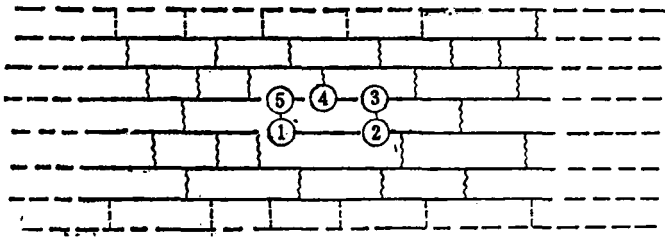


图 2 在无限网络中每一对未反应的基团使有效链段损失的数目常数为 3

French 通过单元模型认为网络上每一对未反应的基团所造成的有效链损失,可能是 2 个,也可能是 3 个,见图 1。有效链段损失总的结果是某个统计平均值 m 。按 French 的单元网络模型, $2 < m < 3$ 。但实际的网络是无限的,见图 2,在一个无限网络中,任何一个链段不能同其它链段相区别,无论在 1—2、2—3、3—4 之间未反应,还是 1—5 之间未反应。每一对未反应基团均损失了 3 个有效链段。French 之所以认为在不同部位的未反应对网络结构的影响有区别,在于他把网络结构单元边界处的有效链损失只考虑了对该单元的影响,而没有考虑对其邻接单元的影响。因此,对一个无限网络来说,每一对未反应的基团给网络有效链段带来的损失, French 只计算了一部分,使 m 落在 2 到 3 之间,全部计算在内, m 应为 3。所以实际固化体系的有效链段密度为:

$$C_c = C_0 - C'_0 = 3QG(r - 1/f_A - r/f_B) - 3rQG_B(1 - P_{Bg}) \quad (4)$$

或

$$C_c = 3QG(r - 1/f_A - r/f_B) - 3r'QG_A(1 - P_{Ag}) \quad (4')$$

式中

$$r' = rQG_B(1 - P_{Bg})/QG_A(1 - P_{Ag}) = rG_B(1 - P_{Bg})/G_A(1 - P_{Ag})$$

交联密度

$$X_d = 2/3C_c = 2QG(r - 1/f_A - r/f_B) - 2r'QG_A(1 - P_{Ag}) \quad (5)$$

或

$$X_d = 2QG(r - 1/f_A - r/f_B) - 2r'QG_A(1 - P_{Ag}) \quad (5')$$

在(5)或(5')式中, Q 、 f_A 、 f_B 是原料参数, r 是配方参数,只有 G_A 、 G_B 和 P_{Ag} 、 P_{Bg} 是未知数。它们既受热力学因素,也受动力学因素及聚合物骨架因素影响。因此,无法从理论上导出它们,只能由实验测定,但直接由实验测定是困难的,借助于凝胶-溶胶分配理论^[6,7],

转化为易测得的物理量。

French 导出的是网络结构同体系反应程度的关系。由于体系反应程度很难测定,又缺乏它的表征方法,故做了一系列的经验校正及近似处理,使他的网络结构表征公式难以应用。本文应用凝胶-溶胶分配理论,求得上述四个参数。

4. P_{A_g} 、 P_{B_g} 、 G_A 、 G_B 的求得

$\Sigma A_{ii} - \Sigma B_{ij}$ 型反应凝胶-溶胶分配理论^[6,7]给出下列关系式

$$P_A = S_A P_{A_i} + G_A P_{A_g} = S_A P_{A_i} + (1 - S_A) P_{A_g} \quad (6)$$

$$P_B = S_B P_{B_i} + G_B P_{B_g} = S_B P_{B_i} + (1 - S_B) P_{B_g} \quad (7)$$

$$S_A = P_{B_i} (1 - P_B) (1 - P_A) / P_B (1 - P_{B_i}) (1 - P_{A_i}) \quad (8)$$

$$S_B = P_{A_i} (1 - P_B) (1 - P_A) / P_A (1 - P_{B_i}) (1 - P_{A_i}) \quad (9)$$

$$P_A = (1 - S_A^{1/a}) / (1 - S_B^{1/b}) \quad (10)$$

$$P_B = (1 - S_B^{1/b}) / (1 - S_A^{1/a}) \quad (11)$$

由(6)式和(10)式得

$$P_{A_g} = [(1 - S_A^{1/a}) / (1 - S_B^{1/b}) - S_A P_{A_i}] / (1 - S_A) \quad (12)$$

由(7)式和(11)式得

$$P_{B_g} = [(1 - S_B^{1/b}) / (1 - S_A^{1/a}) - S_B P_{B_i}] / (1 - S_B) \quad (13)$$

由(8)式和(9)式得

$$S_A / S_B = r \cdot P_{B_i} / P_{A_i} \quad (14)$$

由(14)式得

$$S_A / S = r P_{B_i} / (r P_{B_i} + P_{A_i}) \quad (15)$$

$$S_B / S = P_{A_i} / (r P_{B_i} + P_{A_i}) \quad (16)$$

将(15)、(16)两式代入(12)式可得(17)式; (15)、(16)两式代入(13)式可得到(18)式。

$$P_{A_g} = \{ [1 - (r S P_{B_i} / (r P_{B_i} + P_{A_i}))^{1/a}] / [1 - (S P_{A_i} / (r P_{B_i} + P_{A_i}))^{1-1/b}] - r S P_{B_i} P_{A_i} / (r P_{B_i} + P_{A_i}) \} / \{ 1 - [r S P_{B_i} / (r P_{B_i} + P_{A_i})] \} \quad (17)$$

$$P_{B_g} = \{ [1 - (S P_{A_i} / (r P_{B_i} + P_{A_i}))^{1/b}] / [1 - (r S P_{A_i} / (r P_{B_i} + P_{A_i}))^{1-1/a}] - S P_{B_i} P_{A_i} / (r P_{B_i} + P_{A_i}) \} / \{ 1 - [S P_{A_i} / (r P_{B_i} + P_{A_i})] \} \quad (18)$$

因为 $G_A + S_A = 1$, $G_B + S_B = 1$, 将(15)、(16)式分别代入上两式,得

$$G_A = 1 - r S P_{B_i} / (r P_{B_i} + P_{A_i}) \quad (19)$$

$$G_B = 1 - S P_{A_i} / (r P_{B_i} + P_{A_i}) \quad (20)$$

在(17)–(20)各式中, P_{A_i} 、 P_{B_i} 为 A 基和 B 基的溶胶反应程度, S 为溶胶分数, 它们在实验上容易测定; f_A 、 f_B 、 a 、 b 为原料特性参数; r 为配料当量比, 故(5)或(5')式完全可以用反应物特性参数和反应产物特性参数以及配方参数表征。至此, 可以较好地描述 $\Sigma A_{ii} - \Sigma B_{ij}$ 型固化反应的网络结构。

$$X_d = 2QG(r - 1/f_A - r/f_B) - 2Qr(1 - S P_{A_i} / (r P_{B_i} + P_{A_i})) \cdot \left(1 - \frac{1 - (S P_{A_i} / (r P_{B_i} + P_{A_i}))^{1/b}}{1 - (r S P_{A_i} / (r P_{B_i} + P_{A_i}))^{1-1/a}} - \frac{S P_{A_i} P_{B_i}}{r P_{B_i} + P_{A_i}} \right)$$

$$X_d = 2QG(r - 1/f_A - r/f_B) - 2Qr'(1 - rSP_{B_i}/(rP_{B_i} + P_{A_i}))$$

$$\cdot \left(1 - \frac{\frac{1 - (rSP_{B_i}/(rP_{B_i} + P_{A_i}))^{1/a}}{1 - (rSP_{A_i}/(rP_{B_i} + P_{A_i}))^{1-1/b}} - \frac{rSP_{A_i}P_{B_i}}{rP_{B_i} + P_{A_i}}}{1 - rSP_{B_i}/(rP_{B_i} + P_{A_i})} \right)$$

致谢 本文讨论过程中,张树清、王明森、王小荣同志提出过一些宝贵意见;吉林大学汤心颐教授给予指导与审核。在此深表感谢!

参 考 文 献

- [1] Flory, P. J. "Principle of Polymer Chemistry", Cornell University Press, New York, 1953, 432—493.
- [2] Ridor, S. H., Hardy, E. E., "Advance in Chemistry Series", Amer. Chem. Soc., Washington, 1962, 34.
- [3] Gordon, M. and Scantlebury, C. R., *J. Polym. Sci., Part C*, 1963, 16, 3933.
- [4] French, D. M., *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1971, A5, (6), 1123—40; 1974, A8, (3), 533—66.
- [5] Oberth, A. E., *AIAA*, 1978, 78—112.
- [6] 王逢利、马荣堂、汤心颐、唐敖庆, 吉林大学(自然科学版), 1977, (4), 32.
- [7] 唐敖庆、岳国祥, "热固性树脂的溶胶分配理论", 待发表工作, 1978, 6.

CHARACTERIZATION OF NETWORK STRUCTURE IN CURING REACTION

LUO Kuide

(P. O. Box 215 Xiangyang, Hubei)

ABSTRACT

The present paper demonstrates that every pair of unreacted groups in the cross-linked network loss a constant of 3 for the number of effective segment in the curing reaction which produces three branch cross-linking point. The cross-link density of $\Sigma A_{a_i} - \Sigma B_{b_i}$ type curing reaction is a function of the functional density, the effective number average functionality, the ratio of number of curing agent groups to prepolymer reactive groups, the gel fraction of curing system, the extent of reaction of A (or B) groups in gel phase and the gel fraction of A_{a_i} (or B_{b_i}) segment. The last two parameters can not be determined directly, but can be calculated by determining the sol fraction and the extent of reaction of A groups and B groups in sol phase.