

关于 $A_{a_i}-B_{b_j}$ 型缩聚物网络结构的研究

II. 网络结构参数的计算*

郑福安 徐师兵

刘凤歧 汤心颐

(华东理工大学高分子材料所 上海 200237)

(吉林大学化学系 长春 130062)

摘 要 利用作者在文[7]中得到的溶胶凝胶分配方程推导了 $A_{a_i}-B_{b_j}$ 型缩聚物有效交联点, 有效弹性链和悬吊链及相应平均链长的计算公式. 由有效弹性链密度推算的丁羟聚氨酯平衡态弹性模量和实验结果有着相同的变化趋势, 但有一系统偏差. 初步探讨了损耗模量与悬吊链节分数间的定量关系.

关键词 网络结构, 有效交联点, 有效弹性链, 悬吊链, $A_{a_i}-B_{b_j}$ 型缩聚物, 弹性模量

交联高分子的粘弹性和其他力学性能均依赖于它的网络结构. 从理论上分析, 网络结构可以用三个主要参数来描述: (1) 有效交联点与有效弹性链密度, (2) 有效弹性链的链长分布与平均链长, (3) 悬吊链链长分布与平均聚合度、悬吊链与链节数. 在这三个参数中, (1) 是和弹性贮能模量相关的量^[1~3], (2) 应和断裂伸长率有关, (3) 已为许多实验证明是和损耗模量相对应的网络参数^[4].

溶胶凝胶分配理论是在分子水平上描述交联网络结构的有效工具. Scanlan^[5]、Case^[6]首先将该理论用于有效弹性链的计算. 他们的思想已为许多科学家所接受^[1~4]. 作者在文[7]中基于溶胶分数定义、物料平衡关系及概率分析建立的溶胶凝胶分配理论, 由于考虑了溶胶相的分子内环化和凝胶相的分子内交联反应, 理论结果与实验基本相符. 利用这一理论结果, 本文推导了 $A_{a_i}-B_{b_j}$ 型缩聚物三大网络结构参数的计算公式.

1. 理论处理

根据 Scanlan 的思想, 凝胶点后, 从体系中任选一 A_{a_i} 或 B_{b_j} 链节、其连到有限链段(溶胶)或无限网络(凝胶)的情况可分为4种. 以 A_{a_i} 链节为例. (1) A_{a_i} 的所有 A 基都连向有限链段, (2) 有一个 A 基连向无限网络, 其余 (a_i-1) 个 A 基连向有限链段, (3) 有两个 A 基连向无限网络, 其余 (a_i-2) 个 A 基连向有限链段, (4) 有三个以上的 A 基连向无限网络. 第(1)类 A_{a_i} 链节属溶胶, 第(2)类为悬吊链节, 第(3)类 A_{a_i} 链节为有效弹性链组成, 第(4)类构成有效交联点. 溶胶凝胶分配理论的基本模型是第(1)类 A_{a_i} 链节.

为便于推导, 首先给出文中使用的符号: A_{a_i} 、 B_{b_j} 分别表示带有 a_i 个 A 基和 b_j 个 B 基的单体或预聚物($a_i=0, 1, 2, \dots$, $b_j=0, 1, 2, \dots$), N_{A_i} 、 N_{B_j} 分别为 A_{a_i} 、 B_{b_j} 的起始分子数, S_{A_i} 、 S_{B_j} 为二者的溶胶分数, P_{A1} 、 P_{A2} 、 P_A 为 A 基的分子内、分子间及总反应程度, P_{B1} 、 P_{B2} 、 P_B 为 B 基的各种反应程度, P'_{A1} 、 P'_{B1} 分别为 A、B 基的溶胶相分子内反应程度.

* 1993-01-21 收稿; 1996-03-01 修回; 国家自然科学基金资助课题

由溶胶凝胶分配理论,任一属于 A_{a_i} 链节的 A 基和有限链段相连的几率为 $S_{A_i}^{\frac{1}{a_i}}$, 和无限网络相连的几率则为 $\left(1 - S_{A_i}^{\frac{1}{a_i}}\right)$. 由文[7] 有

$$S_{A_i}^{\frac{1}{a_i}} = 1 - P_A + P_{A2} \sum_{b_j=0} X_{B_j} S_{B_j}^{\frac{b_j-1}{b_j}} + P_{A1} \left(\frac{P'_{A1}}{P_{A1}} S_{A_i}^{\frac{1}{a_i}} \right) \quad (1)$$

$$S_{B_j}^{\frac{1}{b_j}} = 1 - P_B + P_{B2} \sum_{a_i=0} X_{A_i} S_{A_i}^{\frac{a_i-1}{a_i}} + P_{B1} \left(\frac{P'_{B1}}{P_{B1}} S_{B_j}^{\frac{1}{b_j}} \right) \quad (2)$$

其中

$$X_{A_i} = a_i N_{A_i} / \sum_{a_i=0} a_i N_{A_i} \quad (3)$$

$$X_{B_j} = b_j N_{B_j} / \sum_{b_j=0} b_j N_{B_j} \quad (4)$$

根据上述思想和关系式,推导网络参数的表达式.

1.1 有效交联点和有效弹性链

从体系中任选一 A_{a_i} 链节, 其有 m 个 A 基和无限网络相连, $(a_i - m)$ 个 A 基和有限链段相连的概率为

$$\binom{a_i}{m} \left(1 - S_{A_i}^{\frac{1}{a_i}}\right)^m \left(S_{A_i}^{\frac{1}{a_i}}\right)^{a_i-m}$$

若 $m \geq 3$, 则上式表示该 A_{a_i} 链节为有效交联点链节的概率. 同样地, 从体系中任选一 B_{b_j} 链节, 其有 n 个 B 基和无限网络相连, $(b_j - n)$ 个 B 基和有限链段相连的概率为

$$\binom{b_j}{n} \left(1 - S_{B_j}^{\frac{1}{b_j}}\right)^n \left(S_{B_j}^{\frac{1}{b_j}}\right)^{b_j-n}$$

若 $n \geq 3$, 则上式表示该 B_{b_j} 链节为有效交联点链节的概率.

用 μ_e 表示有效交联点链节数, 则由上面的概率有

$$\begin{aligned} \mu_e = & \sum_{a_i=3} N_{A_i} \sum_{m=3}^{a_i} \binom{a_i}{m} \left(1 - S_{A_i}^{\frac{1}{a_i}}\right)^m \left(S_{A_i}^{\frac{1}{a_i}}\right)^{a_i-m} \\ & + \sum_{b_j=3} N_{B_j} \sum_{n=3}^{b_j} \binom{b_j}{n} \left(1 - S_{B_j}^{\frac{1}{b_j}}\right)^n \left(S_{B_j}^{\frac{1}{b_j}}\right)^{b_j-n} \end{aligned} \quad (5)$$

由于每个有效交联点 A_{a_i} 链节可提供 m 个交联基团, 每个这样的 B_{b_j} 链节可提供 n 个交联基团, 而每两个交联基团间有一根有效弹性链, 所以有效弹性链数 v_e 可表示为

$$\begin{aligned} v_e = & \sum_{a_i=3} N_{A_i} \sum_{m=3}^{a_i} \frac{m}{2} \binom{a_i}{m} \left(1 - S_{A_i}^{\frac{1}{a_i}}\right)^m \left(S_{A_i}^{\frac{1}{a_i}}\right)^{a_i-m} \\ & + \sum_{b_j=3} N_{B_j} \sum_{n=3}^{b_j} \frac{n}{2} \binom{b_j}{n} \left(1 - S_{B_j}^{\frac{1}{b_j}}\right)^n \left(S_{B_j}^{\frac{1}{b_j}}\right)^{b_j-n} \end{aligned} \quad (6)$$

如果 $\sum_{a_i=3} N_{A_i}$ 、 $\sum_{b_j=3} N_{B_j}$ 用单位体积中的摩尔数表示, 则 μ_e 、 v_e 变成有效交联点密度和有

效弹性链密度. 有效弹性链密度 v_e 与弹性贮能模量的关系为

$$G = v_e RT \quad (7)$$

1.2 悬吊链

悬吊链节数用 n_h 表示, 它由 A_{a_i} 、 B_{b_j} 两部分构成. 由前面分析知该类链节只能有一个 A 或 B 基连向无限网络, 故

$$n_h = \sum_{a_i=1} a_i N_{A_i} \left(1 - S_{A_i}^{\frac{1}{a_i}}\right) \left(S_{A_i}^{\frac{1}{a_i}}\right)^{a_i-1} + \sum_{b_j=1} b_j N_{B_j} \left(1 - S_{B_j}^{\frac{1}{b_j}}\right) \left(S_{B_j}^{\frac{1}{b_j}}\right)^{b_j-1} \quad (8)$$

悬吊链数用 N_h 表示, 它由进入网络的有效交联点和有效弹性链节数来决定. 因为在这两类链节上可枝生出悬吊链(见图 1).

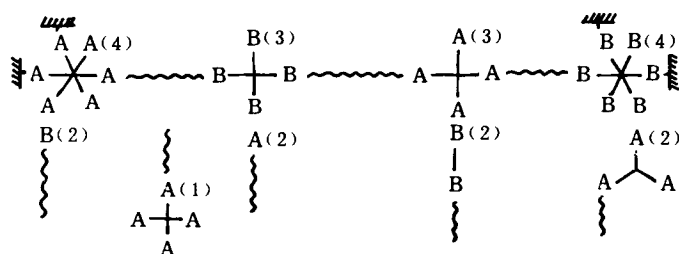


Fig.1 Crosslinking network of $A_{a_i}-B_{b_j}$ type polycondensate infinite gel network, finite chain,

(1) sol, (2) gel, (3) pendant chain, (4) effective crosslinking chain element

考虑(1)式, 已知 $S_{A_i}^{\frac{1}{a_i}}$ 表示任选一 A_{a_i} 链节, 其上的 A 基和有限链段相连的概率. 它由三部分组成: 一、该 A 基未反应, 概率为 $(1-P_A)$; 二、该 A 基发生分子间反应, 但和有限链段相连, 概率为 $P_{A_2} \sum_{b_j=0} X_{B_j} S_{B_j}^{\frac{b_j-1}{b_j}}$; 三、该 A 基发生分子内反应, 但属溶胶中发生分子内反应的 A 基.

从体系中任选一 A_{a_i} 链节, 它有 $m(m \geq 2)$ 个 A 基和无限网络相连(属有效交联点或有效弹性链组成链节), 在剩下的 (a_i-m) 个 A 基中如有 k 个发生了分子间反应, 则可生成 k 个悬吊链. 按照同样的方法考虑 B_{b_j} 链节, 则悬吊链数 N_h 可写成

$$\begin{aligned} N_h = & \sum_{a_i=2} N_{A_i} \sum_{m=2}^{a_i} \binom{a_i}{m} \left(1 - S_{A_i}^{\frac{1}{a_i}}\right)^m \sum_{k=0}^{a_i-m} \binom{a_i-m}{k} \\ & \left(P_{A_2} \sum_{b_j=0} X_{B_j} S_{B_j}^{\frac{b_j-1}{b_j}}\right)^k \left(1 - P_A + P_{A_1}' S_{A_i}^{\frac{1}{a_i}}\right)^{a_i-m-k} \\ & + \sum_{b_j=2} N_{B_j} \sum_{n=2}^{b_j} \binom{b_j}{n} \left(1 - S_{B_j}^{\frac{1}{b_j}}\right)^n \sum_{l=0}^{b_j-n} \binom{b_j-n}{l} \\ & \left(P_{B_2} \sum_{a_i=0} X_{A_i} S_{A_i}^{\frac{a_i-1}{a_i}}\right)^l \left(1 - P_B + P_{B_1}' S_{B_j}^{\frac{1}{b_j}}\right)^{b_j-n-l} \end{aligned} \quad (9)$$

经整理有

$$N_h = \sum_{a_i=2} a_i N_{A_i} P_{A_i} S_{B_j}^{\frac{b_j-1}{b_j}} \left[1 - S_{A_i}^{\frac{a_i-1}{a_i}} - (a_i-1) S_{A_i}^{\frac{a_i-2}{a_i}} \left(1 - S_{A_i}^{\frac{1}{a_i}} \right) \right] \\ + \sum_{b_j=2} b_j N_{B_j} P_{B_j} S_{A_i}^{\frac{a_i-1}{a_i}} \left[1 - S_{B_j}^{\frac{b_j-1}{b_j}} - (b_j-1) S_{B_j}^{\frac{b_j-2}{b_j}} \left(1 - S_{B_j}^{\frac{1}{b_j}} \right) \right] \quad (10)$$

设 L_h 为平均悬吊链长(悬吊链平均聚合度), 则

$$L_h = n_h / N_h \quad (11)$$

设 P 为悬吊链节分数, 则

$$P = n_h / \left(\sum_{a_i} N_{A_i} + \sum_{b_j} N_{B_j} \right) \quad (12)$$

悬吊链构成交联网络缺欠, 它是和损耗模量相关的网络结构. 这种关系可以解释为, 悬吊链有一个端点连到无限网络上, 当一外应力作用到交联网时, 这个端点将和有效交联点及有效弹性链一起运动, 由于分子链段间的内摩擦力的作用, 悬吊链也会产生形变. 并且在开始时, 悬吊链与样品的形变相似. 但是, 由于悬吊链的其它端点都是自由端, 它有恢复原构象的可能性. 当悬吊链恢复形变时, 能量被损耗. 这也是交联高聚物产生应力松弛的原因. 作者最近在研究 A_a-B_b 型($A_{a_i}-B_{b_j}$ 型反应的特例)缩聚物的网络缺欠与力学性能关系时发现, 实验中测到的损耗模量 G'' 与理论计算的对应条件下的悬吊链节分数 P 有简单的线性关系^[8] 即

$$G'' = kP \quad (13)$$

k 与链节分子量、动态测量频率有关. 在特定条件下它是一个常数.

2. 实验部分

2.1 原理

(7)式给出了弹性模量 G 与有效弹性链密度 v_e 的关系. 在实验中, 令配料比 $r_B < 1$, 这时 A 基过量, B 基可以反应完全. 即反应终了时 $P_B = 1$. 在这种情况下, 文[7]所得溶胶凝胶分配方程组中各参量均可做为 r_B 的函数, 并可利用计算机求解. 这时

$$S_{A_i} = S_{A_i}(r_B, P_B = 1) \quad (14)$$

$$S_{B_j} = S_{B_j}(r_B, P_B = 1) \quad (15)$$

结合(14)、(15)和(6)式、(7)式可写成

$$G = v_e(r_B, P_B = 1)RT \quad (16)$$

测量不同 r_B 样品的 G 值, 并和理论计算的 $G \sim r_B$ 曲线比较, 可间接验证 v_e 的表达式.

本实验体系为羟端基聚丁二烯(HTPB)和甲苯二异氰酸酯(TDI), 属($A_{a_i}-B_2$)体系.

2.2 实验

2.2.1 原料 HTPB, 长春应用化学研究所提供, VPO 测 $\overline{M}_n = 4320$, 乙酰化法测羟值

为 38.4269mg (KOH) /g(HTPB). TDI, 化学试剂经减压蒸馏, 截取中间馏分, 二正丁胺法测含量为 100%.

2.2.2 制样 按不同配比 r_B 配制的 HTPB 和 TDI, 经充分混合后, 脱气、铸膜, 于 60℃ 下反应 120h. 用红外光谱检测 NCO 吸收峰变化, 证明在上述条件下, NCO 基(B 基)反应完全, $P_B=1$.

2.2.3 G 的测量 将反应好的胶片用哑铃刀切成 5mm×20mm 试条, 用 instron 1122 万能材料试验机做拉伸试验. 实验数据用 Moony-Rivlin 方程处理, 求 G, 实验结果和由 (16) 式计算的理论曲线一并绘于图 2.

3. 结果与讨论

3.1 G 和 v_e 的关系

从图 2 可以看到, HTPB+TDI 体系 G 与 v_e 的理论曲线与实验结果趋向基本一致, 但有一系统偏差. 理论值高于实验值. 造成偏差的主要原因在于理论上计算的溶胶分数低于实验结果. 这就导致了 v_e 和 G 的计算结果偏高^[9]. 实际上, 这种偏差的起因是在溶胶凝胶分配方程中使用了近似程度较大的 HTPB 官能团分布和分子量分布函数^[9].

3.2 G'' 和 P 的关系

A₃-B₂ 型反应是 A_a-B_b 型反应的一个特例. 文献[4] 研究了不同分子量线型烯端基聚二甲基硅氧烷 (V_i -PDMS, B₂) 和三官能度交联剂三(二甲基硅氧烷基)苯基硅烷 [$(HSi(CH_2)_2O)_3Ph$, A₃] 的交联固化反应, 测定了不同反应程度 P_A 时样品的损耗模量 G''. 将文[4] 的相关数据及 A_a=A₃, B_b=B₂ 代入式 (9) 和 (12), 计算不同 P_A 时的悬吊链节分数 P. 将 P ~ P_A 理论曲线和 G'' ~ P_A 实验结果一并绘入图 3(a)(b), 我们可以看到 G'' 和 P 有着很好的线性关系. 这种线性关系可用式 (13) 描述. 应该说明的是, 式 (13) 能否成立尚需大量的实验予以验证. 如果式 (13) 能得到不同反应体系实验结果的支

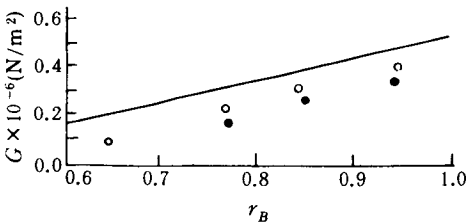


Fig.2 The relationship between G and r_B of HTPB+TDI,

—: theoretical curve, o: experimental

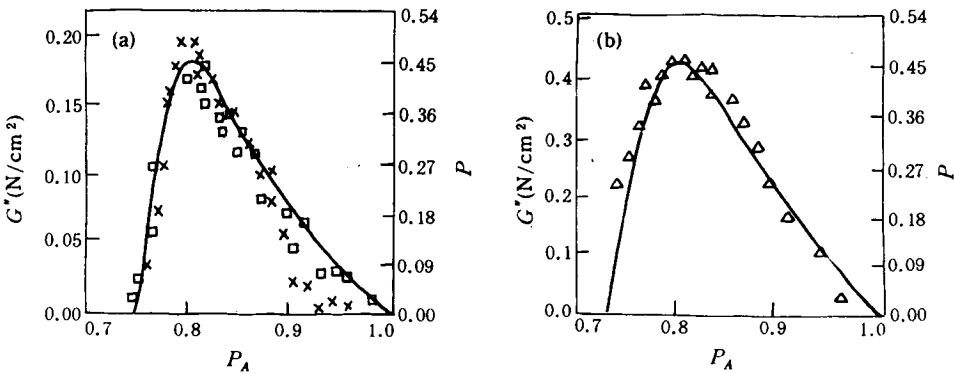


Fig.3 The relationship between P and P_A theoretically, G'' and P_A ecperimentally

□, ○: run 1, $\overline{M}_n$.vi-PDMS=10800; △: run 2, $\overline{M}_n$.vi-PDMS=21000

持, 其理论意义和应用价值都是非常重大的。

参 考 文 献

- [1] Treloar L R G. The Physics of Rubber Elasticity, 3rd ed., London: Oxford University Press, 1975
- [2] Valles E M, Macosko C W. *Macromolecules*, 1979, 12 (4): 673
- [3] Macosko C W, Benjamin G S. *Pure Appl Chem*, 1981, 53: 1505
- [4] Bibbó M A, Valles E M. *Macromolecules*, 1984, 17: 360
- [5] Scanlan J. *J Polym Sci*, 1960, 43: 501
- [6] Case L C. *J Polym Sci*, 1960, 45: 397
- [7] 郑福安, 胡钰新, 闵永刚等, 高等学校化学学报, 1989, (10): 406
- [8] 郑福安, 林志宏, 胡钰新等. 吉林大学自然科学学报, 1993, (4): 83
- [9] 郑福安, 吉林大学化学系博士论文, 1988

THE INVESTIGATION OF NETWORK STRUCTURE OF $A_{a_i}-B_{b_j}$ TYPE POLYCONDENSATE

II . THE CALCULATION OF NETWORK STRUCTURE PARAMETERS

ZHENG Fuan, XU Shibing

(Institute of Polymer Material, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

LIU Fengqi, TANG Xinyi

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130062)

Abstract The formulae calculating effective crosslinking chain elements, effective elastic chains, pendant chains and their average polymerization degree have been deduced by use of the sol gel distribution theory obtained by authors in reference[7]. The experimental and theoretical results about the relation between the elastic modulus and the density of effective elastic chains of polyurethane containing HTPB are basically identical, but there exists a systematic error.

Key words Network structure, Effective crosslinking chain elements, Effective elastic chains, Pendant chains, $A_{a_i}-B_{b_j}$ type polycondensates, elastic modulus