

## 非均一交联高分子网络的结构表征\*

张跃冬\*\* 程镛时\*\*\*

(南京大学化学系,南京,邮政编码: 210008)

### 摘 要

均一交联高分子网络在良溶剂和劣溶剂中平衡溶胀比  $Q$  和  $Q_0$  的比值依从  $Q/Q_0=1+k(Q-1)$  的关系,  $k$  是一个与溶剂性质和网络种类有关的恒定常数。当  $k$  已知时,测定非均一网络在良、劣两种溶剂中溶胀比  $Q^*$  和  $Q_0^*$ , 依

$$Z = k(Q^* - 1)(Q_0^* - 1) / [(1 - k)(Q^* - 1) - (Q_0^* - 1)],$$

可得非均一因子  $Z$  及其他网络结构参数。用此方法研究了自由基引发的苯乙烯-二乙烯基苯无规共聚网络, 所得结果符合聚合和网络形成机理的预计。

**关键词** 非均一性、苯乙烯-二乙烯基苯自由基共聚网络、溶胀

以无规交联反应得到的高分子网络,网络链长不等,具有某种链长分布,实际上都是非均一的交联高分子网络。如非均一交联网络视为由低交联区和高交联区两相所组成时,则可用低交联区所占体积分数  $Z$  表征结构的非均一性<sup>[1,2]</sup>。Choquet 等<sup>[3]</sup>建议从交联网络在良溶剂中的溶胀比和溶胀网络拉伸模量的测量来测定低交联区的平均网络链长和非均一因子  $Z$ 。Fuhrmann 等<sup>[4]</sup>则用理论计算的网链长代替拉伸模量订定非均一因子。但是他们所得苯乙烯-二乙烯基苯无规共聚网络的  $Z$  都随聚合转化率的增加而减小,与网络形成机理的推断相违背。两相模型中低交联区的含量  $Z$  和网络链长  $M_c$  之间并无必然的内在联系。两个相互不相关的特定物理量的准确估定在实验上显然必须测定两个独立的可测量。本文则将说明,测定非均一交联网络在良、劣两种溶剂中的平衡溶胀比,可以同时得到  $Z$  和  $M_c$ 。另一方面,对苯乙烯-二乙烯基苯自由基引发无规共聚网络 (PS-DVB), 还可以得到高交联区组成结构细节的具体信息。

### 网络结构非均一因子 $Z$ 的测定

现有的溶胀理论都说明结构均一的交联高分子网络的平衡溶胀比  $Q$  是网络链长  $M_c$ , 交联点官能度  $f$ , 交联反应时的反应体系的浓度  $V_2$ , 以及高分子与溶胀剂相互作用参数  $\chi$  和温度的函数,  $Q = Q[M_c, f, V_2, \chi, T]$ 。给定网络溶胀时,在良溶剂中网络链的扩张与线型高分子链的扩张相似,要远远大于在劣溶剂或  $\theta$  溶剂中的扩张。在良溶剂中的溶胀比也要比在劣溶剂中大许多倍。若以某种劣溶剂或  $\theta$  溶剂作为参比态,以下角符  $0$  或  $\theta$  表示,则可定义网络的一维溶胀因子  $\alpha_{1\theta}$  为:

\* 1990年3月3日收到; 国家教委博士点科研基金资助; \*\* 现在中国林科院林产化工研究所工作, 南京, 210037; \*\*\* 通讯联系人

$$\alpha_{\text{溶胀}}^2 = Q/Q_0 \quad (1)$$

其中  $Q$  和  $Q_0$  分别是网络在良溶剂和劣溶剂中的平衡溶胀比。这与单分散线型高分子在良溶剂和  $\theta$  溶剂中特性粘数的比值被定义为溶胀因子  $\alpha_\eta$  相类似

$$\alpha_\eta^2 = \frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} \quad (2)$$

根据溶液理论<sup>[3]</sup>, 溶胀因子  $\alpha_\eta$  来源于排斥体积效应, 可用一多项式表示, 与高分子的分子量有关。与此相仿, 由于  $Q$  是  $M_c$  的函数, 从而可以直接写出

$$Q/Q_0 = 1 + k(Q-1) + \dots \quad (3)$$

其中  $k$  是与溶剂性质和网络种类有关的恒定系数, 可用均一模型网络作直接的实验订定。当比值  $Q/Q_0$  不很大时, 高次项可以忽略, 上式成为

$$Q/Q_0 = 1 + k(Q-1) \quad (4)$$

根据非均一交联高分子网络的两相模型<sup>[1,2]</sup>, 非均一交联网络在两种溶剂中的实验溶胀比  $Q^*$  和  $Q_0^*$  与低交联区所占体积分数  $Z$  和相应的均一网络的网络链溶胀比  $Q$  和  $Q_0$  间应有<sup>[1,2]</sup>

$$Q^* = ZQ + (1-Z) \quad (5a)$$

和

$$Q_0^* = ZQ_0 + (1-Z) \quad (5b)$$

的相互依赖的关系, 合并式(4)和式(5)得到

$$Q^*/Q_0^* = 1 + k[(Q_0^* + Z - 1)/Q_0^*Z](Q^* - 1) \quad (6)$$

指示比值  $Q^*/Q_0^*$  与  $(Q^* - 1)$  的关系偏离均一网络的相应关系, 偏离的程度与网络中两相的组成有关。当  $Z = 1$  时, 试样为均一网络, 式(6)还原成均一网络的关系式(4)。将式(6)重新排列后得到

$$Z = k(Q^* - 1)(Q_0^* - 1) / [(1 - k)(Q^* - 1) - (Q_0^* - 1)] \quad (7)$$

说明如果表征给定均一网络-溶剂体系溶胀行为的恒定系数  $k$  值已经事先订定, 从实验测得量  $Q^*$  和  $Q_0^*$  即可计算得到非均一网络试样中低交联区所占体积分数  $Z$ 。

阴离子嵌段共聚方法合成的交联聚苯乙烯是典型的两相模型网络, 两相的组成可从聚合配比计算得到<sup>[4]</sup>。将这种模型网络在良溶剂苯及劣溶剂环己烷中溶胀比的文献实验数据<sup>[5]</sup>  $Q^*$  和  $Q_0^*$ , 按式(5)计算相应均一网络的溶胀比  $Q$  和  $Q_0$ , 所得结果列于表 1 中。以  $Q/Q_0$  对  $(Q-1)$  作图如图 1, 是一条很好的直线, 与式(4)的理论推断完全相符。这样系数  $k$  可按

$$k = (Q/Q_0 - 1)/(Q - 1)$$

计算。所得结果也列于表 1 中, 恒定性相当良好, 取其平均值  $k = 0.194$ , 用以从在苯和环己烷两种溶剂中的平衡溶胀比实验值  $Q^*$  和  $Q_0^*$  计算交联聚苯乙烯网络的结构非均一因子  $Z$ 。

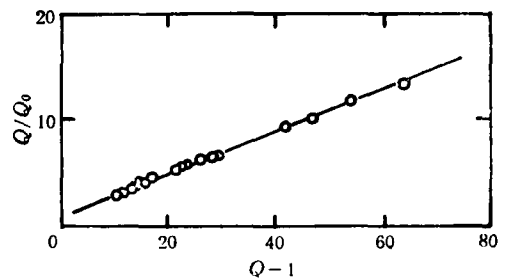


Fig. 1 The relationship between  $Q/Q_0$  of homogeneous polystyrene network and  $(Q-1)$

Table 1 The swelling data of polystyrene model networks prepared by anionic polymerization method

| Samples | Literature value <sup>[1]</sup> |                |                                   | Calculated value <sup>+</sup> |       |                |       |
|---------|---------------------------------|----------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------|----------------|-------|
|         | Q* Benzene                      | Q* Cyclohexane | M <sub>c</sub> × 10 <sup>-4</sup> | Z                             | Q     | Q <sub>s</sub> | k     |
| 864     | 10.62                           | 3.69           | 0.65                              | 0.893                         | 11.77 | 4.01           | 0.180 |
| 2354    | 10.90                           | 3.73           | 0.75                              | 0.906                         | 11.93 | 4.01           | 0.181 |
| 3033    | 13.74                           | 3.71           | 1.05                              | 0.931                         | 14.68 | 3.91           | 0.201 |
| 343     | 13.31                           | 3.78           | 1.07                              | 0.932                         | 14.21 | 3.98           | 0.195 |
| 17102   | 14.49                           | 3.76           | 1.18                              | 0.938                         | 15.38 | 3.94           | 0.202 |
| 2754    | 15.97                           | 4.04           | 1.25                              | 0.941                         | 16.91 | 4.23           | 0.188 |
| 543     | 16.22                           | 3.87           | 1.31                              | 0.944                         | 17.12 | 4.04           | 0.201 |
| 853     | 16.47                           | 4.08           | 1.65                              | 0.955                         | 17.20 | 4.23           | 0.189 |
| 743     | 21.12                           | 4.11           | 1.99                              | 0.962                         | 21.91 | 4.23           | 0.200 |
| 664     | 22.40                           | 4.20           | 2.10                              | 0.964                         | 23.20 | 4.32           | 0.197 |
| 2954    | 27.89                           | 4.42           | 2.70                              | 0.972                         | 28.66 | 4.51           | 0.193 |
| 13112   | 23.52                           | 4.30           | 2.93                              | 0.974                         | 24.12 | 4.39           | 0.194 |
| 2743    | 26.64                           | 4.35           | 3.00                              | 0.975                         | 27.30 | 4.44           | 0.196 |
| 164     | 42.95                           | 4.58           | 3.90                              | 0.980                         | 43.81 | 4.65           | 0.197 |
| 15112   | 29.17                           | 4.40           | 4.05                              | 0.981                         | 29.72 | 4.47           | 0.197 |
| 3043    | 53.59                           | 4.51           | 4.56                              | 0.983                         | 54.50 | 4.57           | 0.204 |
| 364     | 47.56                           | 4.72           | 5.10                              | 0.985                         | 48.27 | 4.78           | 0.192 |
| 553     | 64.14                           | 4.84           | 7.50                              | 0.990                         | 64.78 | 4.88           | 0.192 |

+ Calculated from the eq4,5 and 6 in ref. 1, where  $y = [\text{DVB}]/[\text{LE}] = 3^{[2]}$

## 实 验 方 法

以过氧化苯甲酰 (BPO) 为引发剂, 甲苯为稀释剂, 将经精制处理的苯乙烯 (St) 和工业级二乙烯基苯 (DVB) [组成为 ~35 wt% p-DVB, ~11 wt% m-DVB, ~54wt% 乙基苯乙烯] 在封管中聚合, 反应温度为 72°C。BPO 的加入量为单体的 0.1%。单体及 BPO 纯化采用标准方法<sup>[6]</sup>。交联产物在甲苯中提取 48 小时, 以除去其中溶胶部分。经提取的试样在真空下干燥后称重, 以计算转化率  $\alpha$ ,  $\alpha = W_g/W_0$ , 其中  $W_g$  是干燥后干胶的重量,  $W_0$  为加入封管中单体重量。准确称取 0.2 克左右重量的小块干胶试样, 在 20°C 恒温条件下分别在苯及环己烷中溶胀 5 天。然后取出, 准确称量溶胀试样的重量, 计算溶胀度  $Q^*$ 。实验配方及反应条件列于表 2 中。按式(7)计算得到的网络 Z 也一并列在表 2 中。

## 自由基无规共聚交联聚苯乙烯网络的结构非均一性

按照两相模型的结构图象<sup>[1,2]</sup>, 非均一因子 Z 是低交联区在整个网络中所占的体积分数。当  $Z = 1$  时, 整个网络为均一的交联网络, 平衡溶胀比的网络链长依赖性服从均一网络的理论规则。当  $Z = 0$  时, 整个网络是高度交联的均一网络,  $Q^* \cong 1$ 。因此, 实际交联网络的 Z 必定处于  $0 \leq Z \leq 1$  的范围内。以自由基引发苯乙烯和二乙烯基苯作无规共聚时, 由于 DVB 的聚合速率大于 St 的聚合速率<sup>[7]</sup>, 聚合反应初期形成的共聚物中含有的 DVB 单体单元的量大于单体的起始配比, 成为聚合反应终止后所得网络中高交联

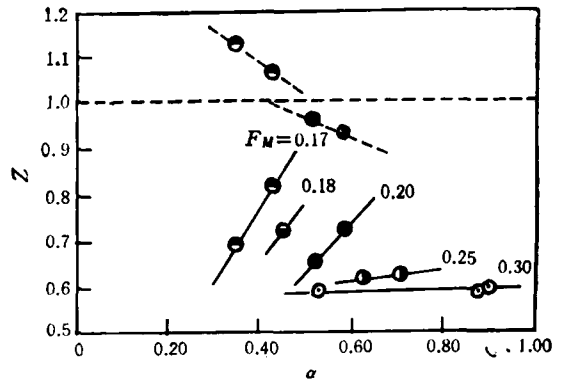
**Table 2** The polymerization conditions, swelling data and the heterogeneity factor  $Z$  of the inhomogeneous network of St-DVB random copolymer initiated by free radicals

| Sample | $F_M$ | $W_{DVB}$ | Time of polymerization (h) | $\alpha \times 10^2$ | $Q^*$ Benzene 20(°C) | $Q^*$ Cyclohexane 20(°C) | $Z$   |
|--------|-------|-----------|----------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|-------|
| 2004   | 0.30  | 0.0177    | 19                         | 52.1                 | 16.19                | 2.91                     | 0.567 |
| 2005   | 0.30  | 0.0177    | 35                         | 85.6                 | 10.57                | 2.74                     | 0.563 |
| 2003   | 0.30  | 0.0177    | 46                         | 88.6                 | 10.03                | 2.73                     | 0.569 |
| 2030   | 0.25  | 0.0177    | 30                         | 61.6                 | 21.57                | 3.09                     | 0.599 |
| 2031   | 0.25  | 0.0177    | 46                         | 69.7                 | 17.39                | 3.05                     | 0.607 |
| 2032   | 0.20  | 0.0177    | 34                         | 51.4                 | 29.68                | 3.29                     | 0.636 |
| 2033   | 0.20  | 0.0177    | 46                         | 57.7                 | 27.68                | 3.50                     | 0.708 |
| 2034   | 0.18  | 0.0177    | 46                         | 44.4                 | 30.31                | 3.52                     | 0.706 |
| 2036   | 0.17  | 0.0177    | 46                         | 34.2                 | 21.80                | 3.32                     | 0.674 |
| 2037   | 0.17  | 0.0177    | 60                         | 42.3                 | 31.49                | 2.86                     | 0.810 |
| 2038   | 0.30  | 0.0133    | 21                         | 64.4                 | 9.28                 | 2.87                     | 0.651 |
| 2039   | 0.30  | 0.0133    | 46                         | 91.0                 | 8.38                 | 2.66                     | 0.577 |
| 2041   | 0.30  | 0.0090    | 34                         | 40.3                 | 31.17                | 3.59                     | 0.725 |
| 2040   | 0.30  | 0.0090    | 46                         | 67.3                 | 17.70                | 3.25                     | 0.676 |
| 2042   | 0.30  | 0.0046    | 34                         | 48.0                 | 33.39                | 3.40                     | 0.661 |
| 2043   | 0.30  | 0.0046    | 46                         | 65.2                 | 25.55                | 2.30                     | 0.651 |
| 2045   | 0.30  | 0.0023    | 46                         | 47.4                 | 23.63                | 2.86                     | 0.518 |

+  $F_M$  is the initial volume fraction of monomers in polymerization system;

++  $W_{DVB}$  is the initial weight fraction of DVB in monomers, which is based on the content of pure divinylbenzene in DVB

区的核心。在反应后期,由于大部份 DVB 已经聚合,新生成的共聚物中以 St 单体单元为主,从而形成低交联区。根据这一反应机理推断, $Z$  应随  $\alpha$  的增加而增大。本工作的实验结果完全符合这一推断。在同一单体浓度和起始配比下,所得网络的  $Z$  确随  $\alpha$  的增加而增大,如图 2 所示。图 2 还指示,在同一转化率下,聚合时单体浓度 ( $F_M$ ) 愈小, $Z$  值愈大,而且随  $\alpha$  增大而增大的现象越显著。这是因为单体的起始浓度越稀,DVB 自聚的机率也愈低的缘故。Fuhrmann 等<sup>[3]</sup>提出了只从在苯中的溶胀比来计算  $Z$  值的办法。用他们的办法来处理本工作的实验结果,得到的  $Z$  值随  $\alpha$  的增大而下降,而且还出现了  $Z$  值大于一的情况,如图 2 所示。这显然是不合理的,其原因在于网络链长不能象 Fuhrmann 等所建议的那样,事先用某种没有得到充分证实的理论关系来计算。



**Fig. 2** The relationship between  $Z$  of polystyrene networks initiated by free radicals at various initial monomer concentrations and monomer conversions.  $Z$  calculated from Fuhrmann's method were also showed in this figure.  $W_{DVB} = 0.0177$

—●— Present work, ---●--- Fuhrmann's method<sup>[3]</sup>

## 低交联区的网络链长

自由基引发共聚的聚苯乙烯网络中高低交联区的划分与阴离子嵌段共聚的交联聚苯乙烯两相模型网络在结构上有一个重要的区别。在阴离子嵌段共聚网络中的高交联区中只有 DVB 结构单元,低交联区的网络链是由分子量已知的预聚物与高交联区相连接而成的。而自由基引发的 PS-DVB 网络的高交联区中却含有 St 结构单元,低交联区中也可能含有 DVB 结构单元。换言之,高低交联区的划分是相对的,只不过是交联密度有显著差别而已。如果把低交联区看作是均一网络,则它应具有平衡溶胀比  $Q$  可从实验的溶胀比  $Q^*$  和  $Z$  按

$$Q = (Q^* + Z - 1)/Z \quad (8)$$

计算,它的网络链长可从  $Q$  和事先订定的均一模型网络  $Q(M_c)$  关系计算得到。

Table 3 The structural parameters of St-DVB networks

| Sample | Region with low crosslinking density |       |                            |     | Region with high crosslinking density |       |
|--------|--------------------------------------|-------|----------------------------|-----|---------------------------------------|-------|
|        | $Z$                                  | $Q$   | $\bar{M}_c \times 10^{-4}$ | $m$ | $\chi$                                | $n/f$ |
| 2003   | 0.569                                | 16.87 | 1.30                       | 125 | 12.9                                  | 1.8   |
| 2004   | 0.567                                | 27.79 | 2.62                       | 252 | 7.4                                   | 6.0   |
| 2005   | 0.563                                | 18.00 | 1.43                       | 138 | 12.6                                  | 2.0   |
| 2030   | 0.599                                | 35.34 | 3.66                       | 352 | 8.1                                   | 6.8   |
| 2031   | 0.607                                | 28.00 | 2.64                       | 254 | 9.0                                   | 4.2   |
| 2032   | 0.636                                | 46.10 | 5.30                       | 510 | 6.0                                   | 11.0  |
| 2033   | 0.708                                | 38.68 | 4.15                       | 399 | 5.4                                   | 6.9   |
| 2034   | 0.706                                | 42.52 | 4.73                       | 455 | 4.0                                   | 10.3  |
| 2036   | 0.674                                | 31.86 | 3.17                       | 305 | 3.4                                   | 9.3   |
| 2037   | 0.810                                | 38.64 | 4.14                       | 398 | 2.3                                   | 8.2   |
| 2038   | 0.651                                | 13.72 | 0.98                       | 94  | 10.0                                  | 1.2   |
| 2039   | 0.577                                | 13.79 | 0.98                       | 94  | 12.5                                  | 1.0   |
| 2040   | 0.676                                | 25.70 | 2.35                       | 226 | 14.5                                  | 1.8   |
| 2041   | 0.725                                | 42.61 | 4.75                       | 457 | 7.1                                   | 5.6   |
| 2042   | 0.661                                | 50.00 | 5.93                       | 570 | 21.5                                  | 3.3   |
| 2043   | 0.651                                | 38.71 | 4.15                       | 399 | 30.3                                  | 1.7   |
| 2045   | 0.518                                | 44.69 | 5.07                       | 488 | 61.5                                  | 1.8   |

前文<sup>[1]</sup>已经阐明,均一交联网络在良溶剂中,当  $M_c$  较小时,  $Q \propto M_c^{2/3}$ , 当  $M_c$  较大时,  $Q \propto M_c^{1/5}$ , 分别服从统计热力学理论和标度理论的预计。对交联聚苯乙烯均一网络而言,两种理论适用区间的转折点大约在  $M_c = 2 \sim 3 \times 10^4$  左右。将表 1 所列 PS-DVB 均一模型网络在良溶剂苯中的  $Q$  分成两个区间作最小二乘法线性回归拟合,得到

$$Q = 6.9 \times 10^{-2} N_c^{0.58}, M_c < 3 \times 10^4 \quad (9a)$$

$$Q = 5.8 \times 10^{-3} M_c^{0.83}, M_c > 3 \times 10^4 \quad (9b)$$

其幂数与理论预计相当符合。如果不按链长大小分区,全部数据作线性回归拟合时,如图 3 所示,得到在良溶剂苯和劣溶剂环己烷中的  $Q(M_c)$  关系分别是

$$Q = 0.0189M_c^{0.717} \quad (10a)$$

$$Q_0 = 1.74M_c^{0.091} \quad (10b)$$

将表 2 所列自由基引发的 PS-DVB 网络的  $Q^*$  和  $Z$  分别按式(8)和式(10)计算  $Q$  和  $M_c$  以及网络链中 St 结构单元数  $m = m_c/M_{st}$ 。所得结果都列在表(3)中。

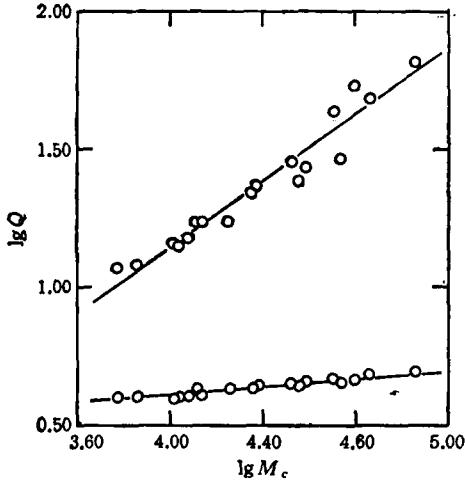


Fig. 3 The relationship between equilibrium swelling ratio of homogeneous polystyrene network and the molecular weight of network chains

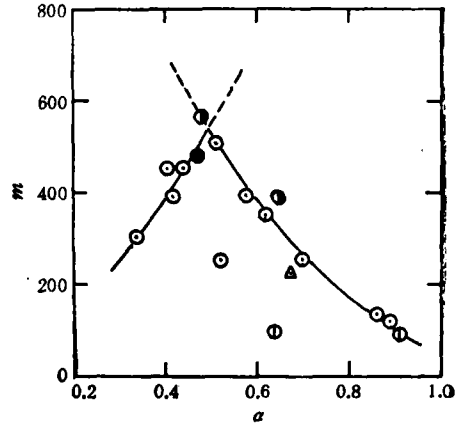


Fig. 4 The relationship between  $m$  and  $\alpha$ .  $\circ W_{DVB} = 0.0177$ ,  $\odot W_{DVB} = 0.0133$ ,  $\triangle W_{DVB} = 0.0090$ ,  $\bullet W_{DVB} = 0.0046$ ,  $\bullet W_{DVB} = 0.0023$

低交联区的含量和网络链长两者间并不存在简单的必然关系。但是, 两者都应受聚合和网络形成机理的控制。将表(3)所列  $m$  与  $\alpha$  作图于图 4, 可以看到, 聚合反应初期网络链长随  $\alpha$  增大而增加, 但在聚合反应后期却有随  $\alpha$  增大而减小的趋势。这一事实说明, 尽管 DVB 的聚合速度较快, 但并没有在聚合反应初期立刻消耗完毕。这就是说在  $\alpha$  较高时, 低交联区中仍有少量 DVB 单元进入, 导致  $m$  减小。

### 高交联区的结构组成

如果假定网络的低交联区只有 St 结构单元, DVB 单元全部都集中在高交联区内, 则高交联区内的结构组成可以从聚合的起始配比,  $\alpha$  和低交联区的  $M_c$ ,  $Z$  值估算得到。

在总重为  $W_0$  的两种共聚单体中, DVB 重量为  $W_{DVB}$ , 其起始重量分数  $W_{DVB} = W_{DVB}/W_0$ 。St 的起始重量为  $W_{st} = (W_0 - W_{DVB})$ 。如果聚合反应初期单体混合物中的 DVB 即已全部反应完毕, 当单体的总转化率为  $\alpha$  时, 已参与聚合的单体总量为  $\alpha W_0$ , 其中已进入网络的单体 St 总重量是

$$\alpha W_0 - W_{DVB} = \alpha W_0 (1 - W_{DVB}) \quad (11)$$

网络中的 St 单元, 一部分在低交联区, 一部分在高交联区。假定单体与网络的密度相等, 则高交联区的重量分数即为其体积分数  $(1-Z)$

$$1 - Z = \frac{W_{DVB} + W'_{st}}{\alpha W_0} \quad (12)$$

式中  $W'_{s_i}$  是高交联区中 St 单元的重量。高交联区中与单位重量 DVB 相结合的 St 量为

$$W'_{s_i}/W_{DVB} = \alpha(1-Z)/W_{DVB} - 1 \quad (13)$$

由于 St 夹杂在 DVB 结构单元之间，而从每个 DVB 单元可以引伸出四条由 St 单元所组成的链，这样每两个 DVB 单元之间夹杂的 St 单元的数目  $X$  是

$$X = \frac{1}{2} \frac{W'_{s_i}}{W_{DVB}} \cdot \frac{M_{DVB}}{M_{s_i}} = \frac{1}{2} \frac{M_{DVB}}{M_{s_i}} \left[ \frac{\alpha(1-Z)}{W_{DVB}} - 1 \right] \quad (14)$$

对阴离子嵌段共聚的典型两相模型网络言， $\alpha = 1, W_{DVB} = 1 - Z$ ，此时  $X = 0$ ，式(14)符合典型两相模型网络的要求。

与高交联区相连接的网络链的数目  $f$  并不确知，如果每个高交联微区中含有  $n$  个 DVB 单元，从同样推理可知  $n/f$  为

$$n/f = \frac{\text{二乙烯基苯分子数}}{2 \times \text{网络链数}} = \frac{W_{DVB} M_c}{2\alpha Z M_{DVB}} \quad (15)$$

将式(14)、(15)合并，消去比值  $\alpha/W_{DVB}$ ，并用  $mM_{s_i}$  代替  $M_{s_i}$ ，得到

$$Z = 1 / \left[ 1 + \frac{2n}{mf} \left( \frac{M_{DVB}}{M_{s_i}} + 2X \right) \right] \quad (16)$$

这一关系表述了非均一交联聚苯乙烯网络中各个结构参数间的内在联系。当网络是阴高嵌段共聚的模型网络时， $X = 0$ ，上式成为

$$Z = 1 / \left[ 1 + \frac{2n}{f} \frac{M_{DVB}}{M_{s_i}} \right] \quad (17)$$

这与前文作者得出的典型两相模型网络的关系相同<sup>[1]</sup>。

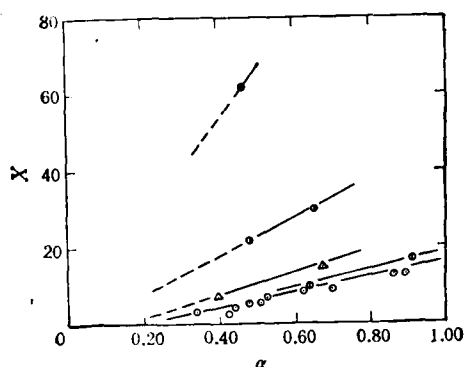


Fig. 5 The relationship between  $X$  and  $\alpha$ . Symbols as in Fig.4

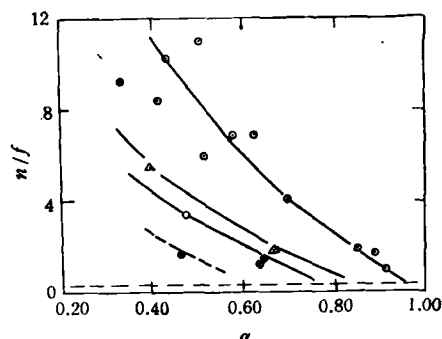


Fig. 6 The relationship between the structure parameter  $n/f$  of the region with high crosslinking density and the monomer conversion. Symbols as in Fig.4

用以上各式计算各个试样高交联区的结构参数  $X$  和比值  $n/f$  的结果也列在表 3 中。可以看到高交联区中 St 单元的链节长度  $X$  要比低交联区中网络链长  $m$  小一个数量级左右。这一结果符合常识的判断。 $X$  与  $\alpha$  的关系如图(5)，可以看到  $X$  随  $\alpha$  的增高而增大。而另一方面，单体混合物中 DVB 的含量对链节长度的影响更为显著，DVB 含量愈小，

高交联区中 St 单元链节长度愈大, 这与聚合和网络形成机理的推断完全一致。

高交联区的另一个可估定的结构参数是比值  $n/f$ 。它具有的物理意义是, 低交联区每一根网络链与高交联区相连接时, 高交联区中有多少 DVB 结构单元对此键接作出了贡献。显然它的最低极限值应是  $1/4$ 。比值  $n/f$  与  $\alpha$  的关系如图(6)所示。 $n/f$  随  $\alpha$  的增高而减小, 到高转化率时趋极限, 这也与理论的预测相符。在图上还可以看到, 单体混合物中 DVB 的含量愈小, 比值  $n/f$  也愈小, 在聚合形成整体网络的过程中, 此比值可以更早地趋于极限值。这些实验结果指示, 尽管事先作了 DVB 都集中在高交联区中的假定, 仍然得到了不少有关网络结构细节的信息。

### 参 考 文 献

- [1] 张跃冬、程镨时, 高分子学报, 1992, (6), 521
- [2] Choquet M., Rietsch F., *Polymer*, 1978, 19, 513
- [3] Fuhrmann J., Leicht R., Karim N., *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1985, 89, 1161
- [4] Bohdanchy M., *Viscosity of Polymer Solutions*, Elsevier Scientific Co., 1982
- [5] Rietsch F., Froelich D., *Eur. Polym. J.*, 1979, 15, 349
- [6] Braun D., Cherdron H., Kern W. 著, 聚合物合成及表征技术, 科学出版社, 1981
- [7] Malinský J., Klaban J., Dusěk K., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1969, 34, 711

## CHARACTERIZATION OF THE STRUCTURE OF INHOMOGENEOUS NETWORKS

ZHANG Yaodong, CHENG Rongshi

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, Post code: 210037)

### ABSTRACT

The quotient of swelling ratio of homogeneous network in good solvent  $Q$  to that in poor solvent  $Q_0$  satisfy the relationship  $Q/Q_0 = 1 + k(Q-1)$  in which  $k$  is a constant depending on the structure of the solvent and the monomer units of the network. If the constant  $k$  is pre-determined, the heterogeneity factor  $Z$  of the inhomogeneous real networks could be evaluated from

$$Z = k(Q^* - 1)(Q_0^* - 1) / [(1 - k)(Q^* - 1) - (Q_0^* - 1)]$$

The proposed method was successfully applied to the characterization of the inhomogeneous network of divinylbenzene-styrene random copolymer initiated by free radicals. The variation of the estimated structural parameters are in accord with the prediction made from the mechanism of random copolymerization and network formation.

**Key words** Heterogeneity, Radical St-DVB networks, Swelling