

苯乙烯-二乙烯基苯模型网络的溶胀*

张跃冬** 程谔时***

(南京大学化学系, 南京, 邮政编码: 210008)

摘 要

本文对阴离子嵌段共聚的苯乙烯-二乙烯基苯交联网络在良溶剂中的文献溶胀数据作了理论的重新分析, 指出这类网络是一种典型的符合两相结构图象的模型网络。将重新处理的文献实验数据与现有溶胀理论作了对比。结果表明, 平衡溶胀的统计热力学理论适用于交联密度较高 ($M_c \leq 3 \times 10^4$) 的区间, 而标度理论适用于交联密度较低 ($M_c \geq 3 \times 10^4$) 的区间。

关键词 苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、模型网络、溶胀、标度理论

关于交联高分子网络的溶胀, 目前存在分别用统计热力学方法^[1]和标度方法^[2]处理的两种理论。这两种理论预计的溶胀比的网络链长依赖性并不一致。由于理论针对的都是结构均一的网络, 因此需要用具有均一结构的模型网络来验证理论的适用性。然而, 从阴离子嵌段共聚方法制备的模型网络的文献实验数据非常分散, 难以作出判断。在本文中将要说明, 用嵌段共聚方法合成的交联网络是一种典型的具有两相结构的模型网络。作者导出了这类网络的溶胀比, 聚合配比和网络各种结构参数之间的相互关系, 并重新处理了文献中的实验数据, 从而对这两种理论的适用范围获得了明确的结论。

理 论 分 析

现有的溶胀理论都是把网络看作是具有均一的交联结构。实际的多数交联网络其交联结构是非均一的。如果非均一网络是由多种网链长度相等的均一网络相互连接混合而成, 干交联网络体积和吸收溶剂的体积是各个均一组分的体积 $V_{p,i}$ 及所吸收溶剂的体积 $V_{s,i}$ 的总和, 则非均一网络的实验溶胀比 Q^* 是

$$Q^* = \frac{\sum (V_{p,i} + V_{s,i})}{\sum V_{p,i}} = \sum \frac{V_{p,i}}{\sum V_{p,i}} \left(\frac{V_{p,i} + V_{s,i}}{V_{p,i}} \right) = \sum_i \varphi_i Q_i \quad (1)$$

式中 φ_i 和 Q_i 分别为非均一网络中第 i 种均一网络所占的体积分数及相应的溶胀比。式(1)指示非均一网络的实验溶胀比 Q^* 是各个均一网络组分的溶胀比以其所占体积分数为权重因子的加和值。这一定则的获得并不附有任何先决条件, 因而具有普适性。

假定非均一网络具有两相结构, 即它是由低交联度的均一网络 1 和高交联度的均一

* 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

网络2所组成。若低交联区所占的体积分数 ν_1 用参数 Z 表示,则依式(1)知其实验溶胀比是

$$Q^* = ZQ_1 + (1 - Z)Q_2 \quad (2)$$

当高交联区的交联度很高, Q_2 近似为 1 时,此时溶胀作用只在低交联区产生。略去低交联区均一网络的识别下角符 1, 则式(2)为

$$Q^* = ZQ + (1 - Z) \quad (3)$$

从以上分析可见,式(3)是式(1)的一个特例。

在用阴离子嵌段共聚方法制备的交联聚苯乙烯网络中,二乙烯基苯(DVB)在活性聚苯乙烯分子链端聚合成球粒。由于视作为交联点的高交联 DVB 球粒中含有多个 DVB 分子,而理想的均一网络要求以碳-碳键形成交联点,所以它实际上是一种典型的具有两相结构的非均一模型网络。在这种两相模型网络中,DVB 单体聚合成为高交联度的球粒,它的溶胀比近似为 1。在此类网络合成中,由于每个预聚物分子链具有两个活性端基,起始聚合配比以 DVB 的重量分数 W_{DVB} 计时,它与单体 DVB 和聚苯乙烯活性链链端数目的起始摩尔浓度比 $y = [DVB]/[LE]$ 之间具有

$$W_{DVB} = 1 / \left[1 + \frac{1}{2y} \cdot \frac{M_c}{M_{DVB}} \right] \quad (4)$$

的定量转换关系,式中 M_c 和 M_{DVB} 分别是活性预聚物链和 DVB 单体的分子量。如果单体,活性预聚物链和网络三者的密度相差不大,聚合时 DVB 的起始重量分数 W_{DVB} 可以看成与两相交联网络中高交联区所占体积分数 $(1 - Z)$ 相同,则由式(4)可得

$$Z = 1 / \left[1 + 2y \frac{M_{DVB}}{M_c} \right] \quad (5)$$

将式(5)代入式(3)可知,由链长为 M_c 的网络链形成的均一网络,它的真实溶胀比 Q 与实测溶胀比 Q^* 之间的关系为

$$Q = \frac{Q^* - 1}{Z} + 1 = \frac{Q^* - W_{DVB}}{1 - W_{DVB}} \quad (6)$$

式(6)指示,如果从实验的溶胀比数据 Q^* 验证溶胀理论,必须首先计算出相应均一网络的溶胀比 Q 才能满足理论前提的要求。

干交联网络单位体积中含有 μ 个作为交联点的球粒和 ν 根等长的均一网络链。每一球粒与 f 根网络链相连接时,如果网络结构完整,没有悬挂链,则网络链与球粒的接点总数应为 μf 或 2ν 。若每个球粒中含有 DVB 单元数为 n ,则嵌段共聚时的起始配比 y 为

$$y = [DVB]/[LE] = n\mu/2\nu \quad (7)$$

合并式(4),式(5)和式(7)可得

$$y = n/f = \frac{1}{2} \left[\frac{1 - Z}{Z} \right] \frac{M_c}{M_{DVB}} \quad (8)$$

按照交联网络的弹性理论^[1],高斯链假想网络(phantom network)的弹性形变储能严格依从

$$\Delta G_{el} = \frac{\xi}{2} kT \left(\sum_{i=1,2,3} \lambda_i^2 - 3 \right) \quad (9)$$

的关系, 式中 $\lambda_{i,i=1,2,3}$ 是三个主轴方向的形变拉伸比, ξ 是网络的独立回路数, 称为环秩, 它与网络链数 ν 和交联点数 μ 之间具有

$$\xi = \nu - \mu \quad (10)$$

的简单关系^[3]。由于网络链数 ν 与网络链分子量 M_c 之间具有 $\nu = \rho_e / M_c$ 的关系, ρ_e 为干胶密度。这样由式(7), (8)和式(10)可得

$$\xi = \left(\frac{f-2}{n} \right) \gamma \cdot \nu = \left(\frac{f-2}{n} \right) \rho_e \frac{\gamma}{M_c} \quad (11)$$

式(11)说明 ξ 除与网络链数 ν 有关外, 还依赖于聚合配比 γ 和高交联球粒的结构参数 n 和 f 。虽然 n, f 这两个参数并不确知, 但可以设想在网络形成过程中比值 $(f-2)/n$ 不会有悬殊的变化。另一方面, 交联网络的起始聚合配比 γ 是事先确定的, 文献中各位作者制备的交联聚苯乙烯模型网络所用的聚合配比 γ 并不一致, 这就是模型网络溶胀比与网络链长关系的实验数据非常分散的根本原因。式(11)指示, 对实验数据作相互比较和验证溶胀理论时, 应考虑溶胀比 Q 与比值 (M_c/γ) 的相互关系。

理论的验证

按照 Flory 的最新溶胀理论^[1], 平衡溶胀的统计热力学理论可表示为

$$M_c = -F_{(f)} \rho_e V_1 V_2^{2/3} V_1^{1/3} [\ln(1 - V_2) + V_2 + \chi V_2^2] \quad (12)$$

式中 V_2 为高分子达到溶胀平衡时的体积分数, V_{2c} 是在溶液中产生交联反应时高分子的体积分数, χ 为相互作用参数, V_1 是溶剂的摩尔体积, $F_{(f)}$ 是一个与网络结构参数和交联点运动受限程度有关的因子。交联网络在良溶剂中溶胀时有较大的溶胀比, 此时 $V_2 \ll 1$, 将式(12)中的对数项展开, 保留起始两项得到

$$Q = \left[\frac{\frac{1}{2} - \chi}{F(f) \rho_e V_1} \right]^{3/5} V_{2c}^{-2/5} M_c^{3/5} \quad (13)$$

指示 Q 应与 $M_c^{3/5}$ 成正比。另一方面, 由于 V_2 随 M_c 的增大而减小, 展开 $\ln(1 - V_2)$ 只取两项造成的误差应随 M_c 的增大而减小。

平衡溶胀的标度理论^[2]建筑在分子溶液接触浓度 C^* 的标度定则上。交联网络在良溶剂中达到溶胀平衡时相当于网络链端刚好相互接触形成交联点, 此时的平衡浓度 C_e 为

$$C_e = k_{(f)} C^* \quad (14)$$

$k_{(f)}$ 是与交联点官能度和交联反应时高分子浓度有关的常数。因为 C^* 与高分子分子量之间具有 $C^* \propto M^{-4/5}$ 的标度关系, 因此得到交联网络在良溶剂中平衡溶胀比的标度定则是

$$Q \propto M_c^{4/5} \quad (15)$$

指示 Q 应与 M_c 的 $4/5$ 次方成正比。

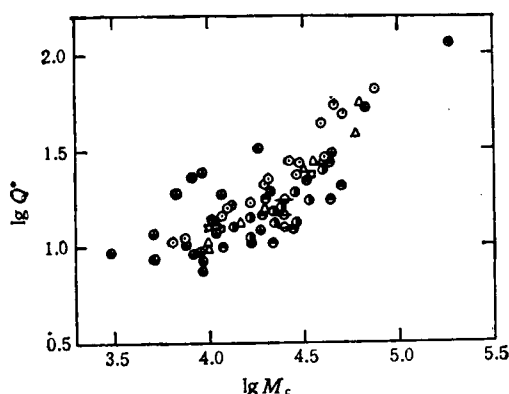


Fig. 1 Literature of experimental swelling ratio Q^* and the corresponding molecular weight of precursor chains M_c for polystyrene model networks in benzene at room temperature
 $\oplus$ ref. [4], $\triangle$ ref. [5], $\square$ ref. [6], $\odot$ ref. [7],
 $\bullet$ ref. [8], $\bullet$ ref. [9], $\circ$ ref. [10]

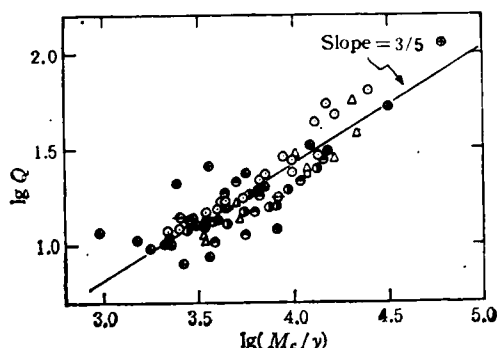


Fig. 2 Dependence of the swelling ratio Q of the homogeneous areas in polystyrene model networks on the parameter (M_c/y) . Symbols as in Fig. 1

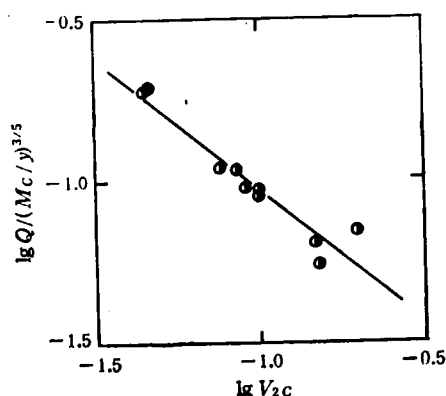


Fig. 3 Effect of V_{2c} on the swelling data $Q/(M_c/y)^{1/3}$

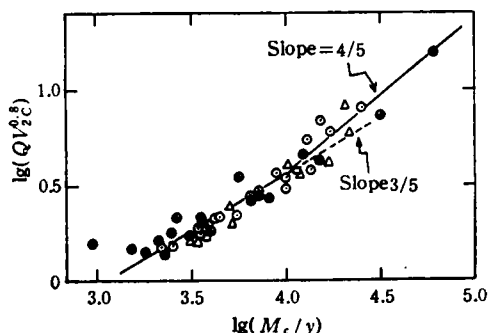


Fig. 4 Dependence of the swelling data $Q V_{2c}^{1/3}$ of the homogeneous areas in polystyrene model networks on the parameter (M_c/y)
 Symbols as in Fig. 1

比较式(13)和式(15)所知, 溶胀的统计热力学理论和标度理论预计的溶胀比的网络链长依赖性有所差别。何者更为接近实际需要用模型网络的实验数据加以分析比较, 才能作出判断。将文献[4—10]中已有的阴离子嵌段共聚交联聚苯乙烯模型网络在良溶剂苯中的溶胀比实验数据 Q^* 收集在一起, 与网络链分子量 M_c 作双对数图如图1, 数据点十分分散, 难于作出客观的判断。前已阐明, 阴离子嵌段共聚的交联聚苯乙烯是一类具有两相结构的模型网络, 由 Q^* 和 W_{DVB} 按式(6)计算的与网络链长 M_c 相应的均一网络溶胀比 Q , 它与 M_c 的双对数图仍然分散, 这是因为各位作者制备模型网络时配比 y 和浓度 V_{2c} 互不相同所致。按式(11)的提示, 以 Q 对 M_c/y 作的双对数图如图2, 数据点的分散性得到了很大程度的改善。这一作图办法, 相当于考核式(13)的改写形式

$$Q = \left[\frac{\frac{1}{2} - \chi}{\rho_s V_1 F(t)/y} \right]^{3/5} V_{2c}^{-2/5} \left[\frac{M_c}{y} \right]^{3/5} \quad (16)$$

在图上可以看到,实验数据分布在斜率为 3/5 的直线的两侧。最上方的实验点都是交联反应时溶液浓度低的,最下方的实验点都是交联反应时溶液浓度高的体系。由此可见,交联反应时高分子的浓度 V_{2c} 对网络的溶胀比确有贡献。为了考查 V_{2c} 对网络溶胀比的影响,计算了各个试样的 $Q/[M_c/y]^{3/5}$ 值,同一 V_{2c} 下制备的试样此比值很接近,取其平均值后与 V_{2c} 作双对数图如图 3,线性相当良好,其斜率为 -4/5。溶胀比随交联反应时溶液浓度的增大而降低虽然符合理论的定性判断,但按统计热力学理论, Q 应与 $V_{2c}^{-2/5}$ 成正比,实验的指数与理论的预计^[11]正好差了一倍,这一事实说明了理论尚需作某种修正。

为了消除交联反应时溶液浓度对溶胀比实验数据的影响,将 $[QV_{2c}^{2/5}]$ 对 $[M_c/y]$ 作双对数图如图 4,原先是杂乱分散的数据此时呈现了有序的变化,从而可以对其遵循的内在规律作出判断。在图上可以看到在整个 M_c 的范围里,实验数据可以分为两个区间,用两根直线拟合。当 M_c 较小即交联密度和溶胀平衡时高分子的浓度较高时,直线的斜率为 3/5,符合统计热力学理论的预测。反之,当 M_c 较高即交联密度和溶胀平衡时高分子浓度较小时,直线斜率为 4/5,与标度理论的预计相符。这两个区间的转折点在 $\lg(M_c/y) \approx 4$ 处,取 $y = 3$ 时,相当于转折点的 $M_c \approx 3 \times 10^4$ 。溶胀的统计热力学理论和标度理论能够分别描述网络在一段 M_c 区间里的溶胀行为,说明这两个理论在各自适用范围里都是正确的,但是这两个理论又都不能描述整个 M_c 范围里的溶胀行为,指示理论本身都还未达到完善的极限,还需作进一步发展。

参 考 文 献

- [1] Queslel J. P., Mark J. E., *Adv. Polym. Sci.*, 1985, 71, 229
- [2] De Gennes P. G., *Scaling Concepts in Polymer Physics* Cornell University Press, Ithaca (New York), 1979
- [3] Flory P. J., *Macromolecules*, 1982, 15, 99
- [4] Weiss P., Hild G., Herz J., Rempp P., *Makromol. Chem.*, 1970, 135, 249
- [5] Haeringer A., Hild G., Rempp P., Benoit H., *Makromol. Chem.*, 1973, 169, 249
- [6] Hert M., Strazielle C., *Makromol. Chem.*, 1975, 176, 1849
- [7] Rempp P., Herz J., Hild G., Picot C., *Pure & Appl. Chem.*, 1975, 43, 77
- [8] Munch J. P., Candau S., Duplessix R., Picot C., Herz J., Benoit H., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1976, 14, 1097
- [9] Belkebir-Mrani A., Herz J., Rempp P., *Makromol. Chem.*, 1977, 178, 485
- [10] Rietsch F., Froelich D., *Eur. Polym. J.*, 1979, 15, 349
- [11] Hermans J. J., *Trans. Faraday. Soc.*, 1947, 43, 591

THE SWELLING OF STYRENE-DIVINYLBENZENE MODEL NETWORKS

ZHANG Yaodong, CHENG Rongshi

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, Post code: 210008)

ABSTRACT

The literature swelling ratio data of anionic styrene-divinylbenzene block copolymers in good solvent were reanalyzed theoretically. It was pointed out first that such networks are typical two phase model networks. The retreated data are in accord with the demands of the theory of swelling based on statistical thermodynamics only for networks with high crosslinking density of $Mc \leq 3 \times 10^4$, while for networks with $Mc \geq 3 \times 10^4$ the data conform to the scaling law of swelling.

Key words Styrene-Divinylbenzene copolymers, Model networks, Swelling