

复杂化学交联型 PU 网络模型的建立 及 \bar{M}_c 的理论计算公式

陈荣盛 郑 剑 熊中年

(湖北红星化学研究所, 襄樊 441003)

摘要 分析了复杂化学交联型 PU 网络形成过程和网络结构的特点, 建立了复杂网络结构的简化模型, 提出了计算交联网络结构交联点间有效网链的平均分子量(\bar{M}_c)的理论公式。

关键词 简化网络模型 \bar{M}_c 理论计算公式 PU 固化网络

1 引 言

PU 弹性体自 40 年代问世以来, 发展很快, 并在世界各国获得日益广泛的应用。从化学结构上分, PU 弹性体可分成两大类, 即化学交联型(热固性)PU 弹性体和物理交联型(热塑性)PU 弹性体。PU 弹性体的性能与结构有着密切的关系。其中化学交联型 PU 弹性体是一种结构复杂的弹性体, 其物理性能主要取决于弹性体的交联网络结构参数。因此, 有关化学交联型 PU 弹性体网络结构模型和网络结构参数的表征和计算一直受到 PU 研究者的极大关注。

交联密度或交联点间有效网链的平均分子量(\bar{M}_c)是表征化学交联型 PU 弹性体网络结构的最重要参数之一。该参数影响甚至决定着 PU 弹性体的抗拉强度、断裂伸长率、模量、压缩蠕变、溶胀率等物理机械性能。交联密度和 \bar{M}_c 可通过实验测定或理论计算求得。

关于化学交联型 PU 网络结构模型和 \bar{M}_c 理论计算的研究, 以前人们仅局限于 A2 A3/B2、A2 A4/B2 等简单固化体系的网络模型及 \bar{M}_c 的理论计算。但 PU 硬泡沫、PU 弹性体和 PU 固体推进剂的近期发展, 远远地超出了这些简单的固体体系, 相继出现了官能度大于 4 的硬泡聚醚、多官能度低不饱和度高分子量的所谓多星级聚醚以及官能度大于 3 的多官能度固化剂及由这些多官能度组分组成的复杂固化体系。

自 60 年代以来, 我们在 PU 弹性体及 PU 固体推进剂固化体系、网络结构及其参数的研究中, 由简单固化体系入手, 研究了比较复杂直至很复杂的固化体系及其形成的交联网络。对于比较复杂的 A2 A3 A4/B2 和 A2 A3/B4 固化体系, 已提出了 \bar{M}_c 的理论计算公式^[1], 并对 Marsh \bar{M}_c 理论计算公式进行了修正^[2]。本文提出了更复杂固化体系的网络

模型和 \bar{M}_c 的理论计算公式。

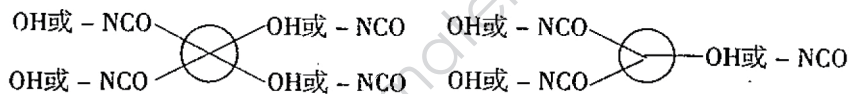
更复杂的固化体系是指固化体系中不仅含有官能度为 2 的预聚物(A2),官能度为 3 的预聚物(A3)、官能度为 4 的预聚物(A4)和官能度为 2 的固化剂(B2)及官能度为 4 的固化剂(B4),还含有官能度大于 4 甚至更大的预聚物及官能度大于 4 甚至更大的固化剂。

本文着重介绍由这些官能度很大的预聚物和固化剂组成的复杂固化体系,研究由此形成的很复杂的固化网络结构模型,提出了计算其 \bar{M}_c 理论公式。

2 网络模型和理论计算的假定条件

假定固化体系在以下条件下形成完整的固化网络:

- (1) 固化体系的各组分中不含有或扣除 0 官能度和 1 官能度的级分;
- (2) A2、A3、A4……等含活性氢(H)基团的组分中,各活性基团(如 -OH 等)对 B 组分中 -NCO 基团的反应活性相等,且反应时无内环化反应发生;
- (3) 固化体系各组分的反应程度为 100%;
- (4) 固化体系的固化参数 $R = 1$,且各组分全部进入固化交联网络,凝胶含量 100%;
- (5) 所有起交联作用的官能度大于等于 3 的组分均为星形结构;



- (6) 忽略水分、杂质及带有活性官能团杂质的影响;
- (7) 不考虑形成氨基甲酸酯主反应以外的副反应。

3 复杂 PU 网络模型及网络结构参数之间的关系

3.1 网络结构参数的定义和表征

弹性体交联密度可用有效网链密度(ν_e)、交联点密度(μ_e)和 \bar{M}_c 等物理量进行描述。所谓有效网链密度系指单位体积(1cm^3)弹性体中所包含的有效网链数(ν),其单位为 mol/cm^3 。有效网链定义为连接一个有效交联点到另一个有效交联点的链段。交联点密度系指单位体积(1cm^3)弹性体中含有的交联点数(μ),单位为 $\text{mol}(\text{点})/\text{cm}^3$ 。有效网链数和交联点数之间的关系与每个交联点发出的链段数,即与固化体系中起交联剂作用各组分的官能度 Φ 或 f 有关。

\bar{M}_c 可根据下式求得:

$$\bar{M}_c = \frac{\rho}{\nu_e} \quad (1)$$

式中, ρ 为弹性体密度。

根据 \bar{M}_c 的定义,也可以由下式求得:

$$\bar{M}_c = \frac{m_T}{\nu_T} \quad (2)$$

式中, m_T 为设计投料的固化体系总质量; ν_T 为固化后所形成网络的有效网链总数。

3.2 复杂 PU 网络模型及网络结构参数之间的关系

即使是简单的 PU 固化体系,在固化后形成的网络结构也是很复杂的。在网络中,卷曲的网络链与交联点混杂缠绕在一起,网络链之间有相互缠结、相互作用(范德华力和氢键作用)甚至有序结构发生,其中软段和硬段又有区别,尚未进入网络的溶胶分子分散于网络链之间。加上阿佛加德罗常数之巨大,使得 PU 网络就象一团乱麻,数不清网链数,也辨认不清网链大小。作者在所研究的复杂 PU 固化体系所形成的网络中,除了常见的官能度为 2 和 3 的组分外,还有更高官能度的预聚物和固化剂起着交联剂的作用。在这种网络中,交联点有多种,网络链的长短即分子量也是宽分布的,它显得更复杂。

显然,要研究 PU 网络结构及其参数,是困难的。迄今找到的唯一办法就是建立简化的 PU 网络模型,使复杂的问题简化。但是简化的网络模型必须反映 PU 复杂网络的客观规律和特点,必须体现真实网络的本质。简化的网络模型建立在完整网络的基础上(不存在悬吊链和自由链端)。

用 \odot 代表交联点, \ominus 代表卷曲的网络链(见图 1~5),对复杂的完整网络进行分析研究。在复杂的网络中,交联点发出的链段数(即交联点的官能度)可为 3 及 3 以上的正整数。交联点既可由交联剂提供,也可由三官能度以上的粘合剂或固化剂提供。而网络链 \ominus 是由增链、交联反应形成的,它从一个交联点起始,通过活性 H 与 -NCO 的反应,至另一个交联剂提供的交联点结束。因为固化体系中不仅可能有 $f \geq 3$ 的交联剂、固化剂和粘合剂,而且还有 $f = 2$ 的粘合剂预聚体、增链剂或固化剂,且有 $f = 2$ 和 $f \geq 3$ 的组分在配方设计时可变的官能团摩尔比及固化、增链反应机率的不同。因此,两个不同交联点之间网络链的组成和分子量,即使是同一个固化体系也可能是不同的。

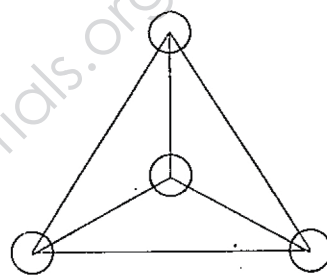


图 1 由三官能度交联点构成的完整网络
($\mu = 4, \nu = 6$)

Fig.1 Complete networks from three-functionality crosslinks($\mu = 4, \nu = 6$)

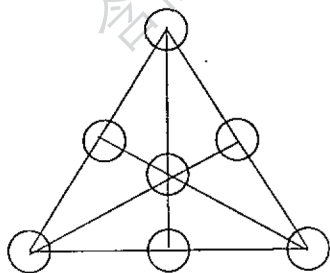


图 2 由六官能度及三官能度交联点构成的完整网络($\mu = 7, \nu = 12$)

Fig.2 Complete networks from six-functionality and three-functionality crosslinks($\mu = 7, \nu = 12$)

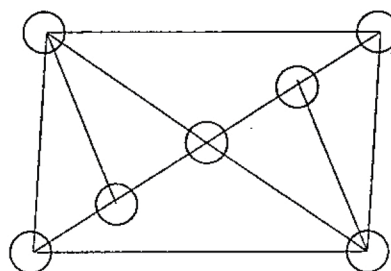


图 3 由四官能度及三官能度交联点构成的完整网络($\mu = 7, \nu = 12$)

Fig.3 Complete networks from four-functionality and three-functionality crosslinks($\mu = 7, \nu = 12$)

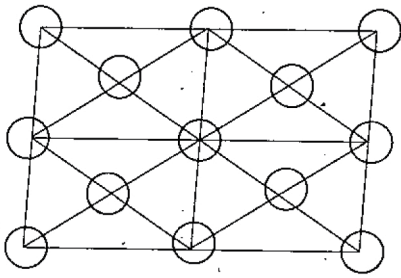


图 4 由八、五、四及三官能度交联点构成的完整网络($\mu = 13, \nu = 28$)

Fig.4 Complete networks from eight, five, four and three-functionality crosslinks($\mu = 13, \nu = 28$)

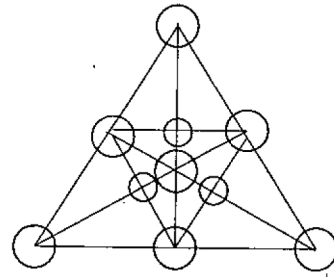


图 5 由六、五、四及三官能度交联点构成的完整网络($\mu = 10, \nu = 21$)

Fig.5 Complete networks from six, five, four and three-functionality crosslinks($\mu = 10, \nu = 21$)

几个不同固化体系的具有代表性的简化的完整网络图示如图 1~图 5,网络模型要素(交联点数、有效网链数、交联点官能度及交联点种类)及要素之间的关系,见表 1。

将图作成五边形、六边形……、 X 边形可以代表交联点官能度 10 以上的网络模型,虽然图形相当复杂,但其网络模型的要素之间仍有表 1 中所示的关系。从图 1~图 5 和表 1 可见,第一,这些图形中的点和线可以形象地表示网络交联点和有效网络链,图形可形象地表示简化的完整网络;第二,网络模型要素之间存在着共同的关系式,即

$$\sum_{i=1}^n \mu_i \Phi_i = 2\nu \quad (3)$$

公式(3)表明,在任何复杂的固化交联网络中从所有的交联点出发的链段数之和在数量上总是有效网络链数 ν 的二倍。其理论意义是它揭示了完整网络结构中“点”和“线”结合的客观规律,揭示了完整网络的本质,也解决了复杂网络的结构参数 \bar{M}_c 的理论计算难题。

(3)式还可表示为:

$$\sum_{i=1}^n \mu_i \Phi_i = \sum_{i=1}^n m_i f_i \quad (4)$$

式中, m_i 为固化体系中起交联剂作用的组分 i 的摩尔数; f_i 为交联剂官能度。

表 1 完整网络简化模型要素

Table 1 The elements of a simplified model for complete networks

Φ_i	μ_i	ν	$\sum \Phi_i \mu_i$	网络模型图号
3	4	6	12	图 1
6	1	12	24	图 2
3	6	12	24	图 3
4	3	12	24	图 3
3	4	12	24	图 3
8	1	28	56	图 4
5	4	28	56	图 4
4	4	28	56	图 4
3	4	28	56	图 4
6	1	21	42	图 5
5	3	21	42	图 5
4	3	21	42	图 5
3	3	21	42	图 5

4 复杂PU网络结构参数 \bar{M}_c 的理论计算公式

在科研生产的实践中,往往出现十分复杂的固化体系。以前计算复杂固化体系的 \bar{M}_c 是十分困难的,但本文提出了复杂固化网络模型,揭示了网络模型要素即网络结构参数之间的理论关系之后,这个问题就迎刃而解了。

在PU硬泡、PU弹性体或PU推进剂配方设计时,高分子预聚物(粘合剂)、增链剂、交联剂、固化剂等组分的分子量、官能度及将要投料的各组分质量都是已知的。在本文的假定条件下,当投料固化完全后,形成了完整的固化网络。在这样的网络中,交联点是由组分中官能度不小于3的组分提供的,而网络的总质量就是设计投料的总质量。因此,根据公式(2)、(3)和(4),对任何一个复杂的PU网络,其结构参数 \bar{M}_c 可用(5)式计算:

$$\bar{M}_c = \frac{2m_T}{\left(\sum_{i=1}^n m_i f_i\right)} \quad (5)$$

公式(5)同样适用于简单的固化体系。

5 结 论

通过研究分析复杂化学交联型PU网络的形成过程和复杂网络结构的特点,建立了复杂网络的简化结构模型(包括复杂网络的简化模型及网络要素之间的定量关系),提出了计算其 \bar{M}_c 的理论公式。

这个公式不仅适用于PU的简单网络和复杂网络,而且还可应用于CTPB固化推进剂及环氧树脂等热固性树脂材料的性能研究,但不能用于在固化时随机引发产生交联点(天然橡胶-硫黄体系)的热固性材料。

参 考 文 献

- 1 陈荣盛等. 化学交联型PU弹性体网络结构参数 \bar{M}_c 的理论计算方法. 黎明化工, 1995(1): 5~10
- 2 陈荣盛等. 对Marsh \bar{M}_c 的理论计算公式的修正. 含能材料, 1995, 3(3): 45~47

THE NETWORK MODEL AND THEORETICAL CALCULATION METHOD OF \bar{M}_c FOR COMPLICATE CHEMICAL CROSSLINKED PU ELASTOMERS

Chen Rongsheng Zheng Jian Xiong Zhongnian

(Red Star Institute of Chemistry, Xiangfan 441003)

ABSTRACT The formation process and characteristics of the networks of complicate chemical crosslinked PU elastomers were analyzed and discussed. A simplified model of the complicate network structure and the theoretical calculation method of \bar{M}_c were proposed.

KEYWORDS calculation formula of \bar{M}_c , PU cured network, simplified network model.



作者简介 陈荣盛(Chen Rongsheng), 1941年生于江苏南通, 1965年毕业于中国科学技术大学高分子系。毕业后长期从事含能材料合成、PU固体推进剂配方研究和粘合剂的合成研究, 取得多项国防科工委和航天部级重大科研成果, 发表论文多篇。

重要更正

因本编辑部工作中的疏忽, 误将本刊第5卷第1期(1997年3月)P5中图4与图5和P28中图1与P29中图2的图中内容颠倒, 应将它们对调, 特此更正, 并向该文作者和广大读者致歉。