

对 Marsh \bar{M}_c 理论计算公式的修正

陈荣盛 郑剑 熊中年

(红星化学研究所, 襄樊 441003)

摘要 本文指出了 Marsh \bar{M}_c 计算公式的错误, 对其进行了必要的修正, 并探讨了固化参数(R)对网络结构的影响。

关键词 网络结构 \bar{M}_c 的计算公式

1 前言

对于给定的粘合剂系统来说, 固体推进剂药柱的力学性能, 直接依赖于固化以后的交联网络结构及其特征参数, 如支化度(a_f)、有效链浓度(ν)或交联点间有效链的平均分子量(\bar{M}_c)等。其中 ν 或 \bar{M}_c 是交联网络结构最重要的表征参数。在某种意义上说, 固体推进剂的力学性能主要决定于推进剂网络结构的 \bar{M}_c 。所以, 固体推进剂药柱网络结构的生成条件和网络大小的控制, 成了一个重要课题。

在 20 世纪 50 年代, 发展了以聚氨酯(PU)粘合剂为基础的复合固体推进剂。许多学者发表了有关交联固化理论和网络结构及其参数的论文, 为研究 PU 网络的生成条件和网络大小的控制奠定了理论基础。我国从 60 年代中期开始研究 PU 复合固体推进剂, 至今已有三十年历史。

三十年来, 我们在 PU 固体推进剂配方设计和力学性能研究中, 一直使用 Marsh^[1]提出的计算 \bar{M}_c 的理论公式。通过对 PU 交联固化网络结构及其模型的研究, 我们发现 Marsh \bar{M}_c 公式有错误, 并对其进行了修正。

2 Marsh \bar{M}_c 的计算公式及其修正

2.1 Marsh \bar{M}_c 的计算公式

Marsh 阐述了 PU 网络结构的生成条件和网络结构的表征参数, 提出了计算 \bar{M}_c 的理论公式, 这对 PU 推进剂配方研究具有重要的指导意义。其公式为:

$$\bar{M}_c = \frac{[2RE_r + (1 - \rho_\tau)E_{DO} + \rho_\tau E_\tau]}{\rho_\tau} \quad (1)$$

式中: R 为固化剂中 $-\text{NCO}$ 摩尔数/ OH 等含活泼 H 基团的总摩尔数, 也称为固化参数, $N_{\text{NCO}}/N_{\text{OH}}$; ρ_τ 为所有 $-\text{OH}$ 摩尔数中三官能度羟基化合物的 $-\text{OH}$ 摩尔分数, $N_{\text{TOH}}/N_{\text{OH}}$; E_r 为固化剂 $-\text{NCO}$ 摩尔质量; E_{DO} 为二官能度羟基化合物的 $-\text{OH}$ 摩尔质量; E_τ 为三官能度羟基化合物的 $-\text{OH}$ 摩尔质量; $1 - \rho_\tau$ 为二官能度羟基化合物的

—OH 摩尔分数 ρ_D , 即 (N_{DOH}/N_{OH}) 。

此式适用于 $A_3, A_2/B_2$ 固化体系。即 A_3 为三官能度羟基化合物; A_2 为二官能度羟基化合物; B_2 为二官能度异氰酸酯化合物。

2.2 Marsh \bar{M}_c 公式的错误

将(1)式的分子和分母同时乘以 N_{OH} 得:

$$\bar{M}_c = \frac{2R \times N_{OH}E_r + \rho_D \times N_{OH}E_{DO} + \rho_T \times N_{OH}E_T}{\rho_T \times N_{OH}} \quad (2)$$

由 R, ρ_D, ρ_T 的定义可得:

$$\bar{M}_c = \frac{2N_{NCO}E_r + N_{DOH}E_{DO} + N_{TOH}E_T}{N_{TOH}} \quad (3)$$

式中: $N_{NCO}E_r$ 即为固化体系中设计加入的固化剂的质量 M_I ; $N_{DOH}E_{DO}$ 即为固化体系中设计加入的二官能度羟基化合物的质量 M_D ; $N_{TOH}E_T$ 即为固化体系中设计加入的三官能度羟基化合物的质量 M_T ; N_{TOH} 为固化体系中设计加入的三官能度羟基化合物的 —OH 摩尔数。

可将(3)式改写成:

$$\bar{M}_c = \frac{\text{固化体系总质量}(M) + \text{固化剂质量}(N_{NCO}E_r)}{\text{三官能度—OH 摩尔数}(N_{TOH})} \quad (4)$$

式中: $M = M_I + M_D + M_T = N_{NCO}E_r + N_{DOH}E_{DO} + N_{TOH}E_T$

而 \bar{M}_c 的物理含义为:

$$\bar{M}_c = \frac{\text{固化体系总质量(或树脂总质量 } M)}{\text{网络有效链总摩尔数}} \quad (5)$$

对 $A_3, A_2/B_2$ 固化体系而言, 网络有效链总摩尔数等于三官能度 —OH 摩尔数的一半。则(5)式可改写成:

$$\bar{M}_c = \frac{\text{固化体系总质量}(M)}{(\text{三官能度—OH 摩尔数} / 2)} \quad (6)$$

对比(6)与(4)式, 可知(6)式是正确的, (4)式是错误的。因(4)式系由(1)式经等量变换而来, 所以(1)式也是错误的。

(1)式的错误之处有两点: ① 分子中 $2RE_r$ 应为 RE_r , 即固化剂对 \bar{M}_c 的贡献不应乘以 2; ② 公式中的分母部分应为 $\rho_T/2$ 。

2.3 对 Marsh \bar{M}_c 公式的修正

综上所述, 应对 Marsh 公式进行修正。将(6)式的分子和分母同时除以 N_{OH} 得:

$$\begin{aligned} \bar{M}_c &= \frac{RE_r + (1 - \rho_T)E_{DO} + \rho_T E_T}{\rho_T / 2} \\ &= \frac{2[RE_r + (1 - \rho_T)E_{DO} + \rho_T E_T]}{\rho_T} \end{aligned} \quad (7)$$

(7)式是由 \bar{M}_c 的定义式演变而来的, 前述的公式推导过程证明了该式是正确的。

3 讨 论

适用于 $A_3, A_2/B_2$ 固化体系(令 $\rho_M = 0$)的 \bar{M}_c 计算公式(7), 其分子部分体现 A_3, A_2

和 B_2 对有效网络链长度的贡献分别为 $\rho_r E_T$ 、 $(1-\rho_r)E_{DO}$ 和 RE_r ，分母部分体现 A_3 对有效链数的贡献为 $\rho_r/2$ ，这样公式本身就体现了网络结构形成的主要本质。但是，我们认为，除了 Marsh 提出的单官能度 —OH 基化合物杂质、反应程度、溶胶含量等因素对网络结构参数有影响外，还有一点值得进一步探讨，这就是 R 值对网络的复杂影响。

对 A_3 、 A_2/B_2 固化体系而言，固化参数 R 可在 0.5 至 2.0 之间取值。 R 对网络结构的影响有下述两点：

① R 值大于 1 或小于 1 时，都导致固化体系中组分等当量比的破坏，因末端封锁效应，产生了固化网络中的悬吊链（非有效网络链）可由 A_3-B_2 或 A_2-B_2 反应产生。因悬吊链对力学性能没有贡献，因此，网络中生成的悬吊链的总质量应从 \bar{M}_c 公式中分子部分扣除，使 \bar{M}_c 下降。而悬吊链对 \bar{M}_c 公式中分母部分的影响就复杂些，只有由 A_3-B_2 反应产生的悬吊链才导致支化点的丧失，即导致 $\rho_r/2$ 下降。

② 在 R 大于 1 的情况下，可能发生氨基甲酸酯键与 —NCO 的二次反应，使 \bar{M}_c 公式中分母部分增加，而分子部分不变。当 R 过大时（例如 $R=1.2$ 时）其影响是不可忽视的。

如此看来， R 值对 \bar{M}_c 的影响是复杂的，难以确定其范围和大小。鉴于 \bar{M}_c 的数值量级和实用上往往用于同类配方的相对比较，所以我们认为可暂时不对 R 的影响进行修正。

对交联固化网络的形成及其参数有较大影响的另一个因素是体系中的水分。预计水分的影响主要是使 \bar{M}_c 下降。但这一问题十分复杂，此文不作讨论。

4 结 论

Marsh 早在 50 年代就对交联网络结构进行了开创性的研究工作。经过修正以后，Marsh 公式将在对 PU 推进剂配方的设计及力学性能研究和控制中发挥更好的理论指导作用。

参 考 文 献

- 1 Marsh H E. Formulations and Quality Control in Polyurethane Propellants I. E. C. , 1960, 52 (9)

AMENDMENT OF MARSH'S THEORETIC CALCULATION FORMULA FOR \bar{M}_c

Chen Rongsheng Zheng Jian Xiong Zhongnian
(Redstar Institute of Chemistry, Xiangfan, Hubei, 441003)

ABSTRACT The mistake in Marsh's formula for theoretically calculating the average molecular weight, \bar{M}_c , of effective chains between the cross-linked points was analysed and the formula was modified thereof, and the effect of curing parameter, R , on the network structure of the product was discussed as well.

KEYWORDS network structure, formula of \bar{M}_c calculation.

会讯

省兵工学会化工专业委员会召开学术交流年会

四川省兵工学会化工专业委员会 1995 年学术交流年会于 9 月 19 日~20 日在江津市四面山召开。会议由专业委员会副主任白雨虹等同志主持。会上共交流学术论文 19 篇,其中“双锥式混同机的研制与设计”、“轻武器与小口径火炮中的压力波”、“MDF 内部炸药密度测量方法的研究”、“用示波器极谱法测定微量二硝基甲苯方法研究”、“气相色谱法测定太根药火药中硝化甘油和硝化乙二醇含量”等五篇论文被评选为本次学术交流会的优秀论文。

(成都 513 信箱 120 分箱花平环供稿)