

聚合物交联密度定性和定量表征的讨论

童 彬*

(安徽建筑大学先进建筑材料安徽省重点实验室, 功能分子设计与界面过程重点实验室, 合肥 230022)

摘要: 聚合物交联密度表征可以分为定性和定量表征。聚合物低交联密度, 可以用简便的溶胀法定量表征; 聚合物高交联密度, 当形变较小时, 可以用动态热机械分析法定量表征; 聚合物交联密度可以用玻璃化温度定量表征。聚合物交联密度定性表征包括: 热学性能表征、力学性能表征、流变学表征、化学方法表征和功能应用表征; 其中热学性能表征(差示扫描量热分析法)可以区分分子内交联和分子间交联; 通过流变学表征(频率扫描试验)可以有效控制凝胶点, 让黏流体转变为凝胶体。

关键词: 聚合物交联密度; 溶胀法; 动态热机械分析法; 玻璃化温度

聚合物交联密度是单位体积聚合物有效交联点数目, 用有效链平均分子量表示。聚合物交联链不包括端链、封闭链圈和分子链相互穿插纠缠链^[1]。本文从聚合物交联密度的影响角度, 把《高分子物理》知识联系起来, 对交联密度按定性和定量表征进行分类; 定性表征可以区别交联程度以及分子内和分子间交联, 定量表征精准控制交联, 交联改性, 改善材料力学性能、耐热和耐溶剂性能。

1 定量表征

1.1 溶胀法-低交联度

(1) 测定原理

溶剂分子渗入聚合物的内部使体积膨胀, 而分子网受到应力产生弹性收缩力, 阻止溶剂进入, 当溶剂分子进入交联网的速度与被排出的速度相等, 就达到了平衡。根据溶液的晶格模型理论和橡胶交联网的高弹性统计理论, 可导出溶胀度与有效链平均分子量之间的关系, 方便地算出聚合物交联密度。测试条件: 溶胀的高分子溶液浓度小于 1%, 应变在 50% 以下, 拉伸比小于 1.5%^[2]。

$$\Delta G = \Delta G_m + \Delta G_d = 0 \quad (1)$$

$$\bar{M}_c = \frac{-\rho_2 V_1 \varphi_2^{\frac{1}{2}}}{\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2} \quad (2)$$

$$\nu_d = \frac{\rho_p}{\bar{M}_c} \quad (3)$$

式中, ΔG 、 ΔG_m 和 ΔG_d 分别为自由能变化、混合自由能变化和弹性能变化, $\bar{M}_c$ 为有效链平均分子量, ρ_2 为聚合物溶解前的密度, φ_2 是聚合物在溶胀体中所占的体积分数; V_1 是溶剂的摩尔体积, χ 是表征高分子一溶剂分子之间的相互作用的参数, ν_d 为干聚合物的交联密度^[2]。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.12.015

收稿: 2015-04-11; 修回: 2015-04-24;

基金项目: 住房和城乡建设部项目(编号: 2012-K1-17); 安徽省住房和城乡建设厅(编号: 2012YF-08); 安徽省教育厅“校企合作”开放型高分子材料与工程示范实习实训中心教学研究项目(编号: 2012K08); 2012 年省、部级质量工程项目(编号: 2012jyxm384); 2011 年度校青年科研专项经费项目(编号: 2011183-8); 2012 年省、部级质量工程项目(编号: 2012jyxm378); 国家自然科学基金项目(编号: 20974106); 国家自然科学基金项目(编号: 20774090); 国家自然科学基金项目(编号: 51308004); 国家自然科学基金项目(编号: 21371005); 国家自然科学基金项目(编号: 21377005);

* 通讯联系人, 童彬(1972—), 男, 科大博士生, 讲师, 从事高分子教学和材料合成及加工与改性, E-mail: 729389375@qq.com, Tel: 0551-63513136/0551-63828157.

(2) 溶胀法分四步测量

(a) 聚合物的溶度参数测定 (δ_p), 根据以下公式:

$$\delta_{sm} = \delta_1 \varphi_1 + \delta_2 \varphi_2 \quad (4)$$

$$\delta_p = \frac{1}{2}(\delta_{sm1} + \delta_{sm2}) \quad (5)$$

式中, δ_1 和 δ_2 为混合溶剂的组分 1 和组分 2 的溶解度参数; δ_{sm} 为混合溶剂的溶解度参数, δ_{sm1} 为上限, δ_{sm2} 为下限; φ_1 和 φ_2 表示溶液中组分 1 和组分 2 的体积分数^[2]。

(b) 聚合物在溶胀体中所占的体积分数, 即溶胀的倒数 ($\varphi_2 = 1/Q$), 根据以下公式:

$$\varphi_2 = \frac{1}{1 + \left(\frac{m_b}{m_0} - 1\right) \frac{\rho_r}{\alpha \cdot \rho_s}} \quad (6)$$

$$\delta_2 = \delta_1 \pm \left[\left(\frac{RT}{V_1} \right) (\chi_1 - \chi_s) \right] \quad (7)$$

式中, m_0 和 m_b 分别为溶胀前和后样品的质量; ρ_r 和 ρ_s 为交联材料和溶剂的密度; α 为交联材料的质量分数, 因本交联材料中, 未添加多量的其他组分, 因而可近似取值为 1, χ_s 为熵项, 通常取值为 0.341^[2]。

(c) 高分子—溶剂分子之间的相互作用参数 (χ), 根据 shvrats 提出的经验公式(7)求算^[2]。

(d) M_c 和 ν_d 求算按(2)和(3)公式^[2]。

1.2 动态热机械分析(DMA)定量表征-高和低交联度

根据橡胶弹性理论, 结合 DMA 测试技术, 以温度高于 T_g 下的储能模量来评价聚合物的交联密度, 交联密度与平衡弹性模量的关系按下式计算:

$$\rho = \frac{G'}{RT} = \frac{E'}{3RT} \quad (8)$$

$$T_g = T_g(\infty) + K_X \rho \quad (9)$$

式中, ρ 为交联密度, G' 为高于玻璃化温度(通常为 $T_g + 40$) 下的剪切储能模量, E' 为 $T_g + 40$ 下的固化树脂储能模量, R 为理想气体常数, T_g 为玻璃化温度^[3]。

高交联网络不存在链的缠结, 当形变较小时, $G' = \frac{E'}{3}$, 对于高交联网络而言, 需要保持测量时由分子链内旋转引起的形变很小, 如果形变过大, 会使橡胶平台区的模量和交联密度的关系复杂化^[3]。

1.3 玻璃化温度定量表征

随着交联点密度的增加, 分子链活动受到约束的程度也增加, 所以交联作用使 T_g 升高。交联密度与 T_g 的关系按(9) 式计算, 式中, ρ 为交联密度, T_g 和 $T_g(\infty)$ 分别为交联和未交联相同化学组成聚合物玻璃化温度, K_X 为常数^[4]。

2 定性表征

2.1 热性能

T_g 除定量表征外, 还可以定性表征; 用于 T_g 测定的热分析方法主要为动态热机械分析仪(DMA)、差热分析(DTA)和差示扫描量热分析法(DSC)。DMA 可高精准度测量; DSC 可以把聚合物交联溶液分子间交联的体系产物在较高的温度下有分解, 分子内交联的体系产物在较低的温度分解^[5]。DTA 可静态地测定聚合物的 T_g , 但 $Q = KA$ 式中 K 波动, 因此只能进行定性或半定量的分析^[5]。随交联网完善, 聚合物交联密度增加, 分子链运动降低, 玻璃化温度、脆化温度和分解温度都升高^[4]。随着交联密度增加, 聚合物刚性增加, 热变形温度和维卡温度增加^[4]。Shafiq 等发现氢氧化镁和聚乙烯在辐射下发生交联时, 链热变形温度变高^[6]。

随着交联密度增加, 聚合物没有粘流态, 当然没有粘流温度。随着交联密度增加, 聚合物通常结晶熔

点下降,甚至消失。Shafiq 等发现氢氧化镁和聚乙烯在辐射下交联时,结晶温度变小^[6]。

2.2 力学性能和流变性能

Shafiq 等发现氢氧化镁和聚乙烯在辐射下发生交联时,模量和拉伸强度变高而断裂伸长率降低^[6]。Gul 等发现随海泡石加入氢氧化镁和聚乙烯体系增大发生交联程度提高,硬度提高^[7]。Sirisinha 等发现凝胶随交联密度增加,冲击强度提高^[8]。对于热固性塑料,交联密度过分增加,冲击强度却下降。随交联程度增加,在相同剪切速率下的表观粘度增加,形成网络结构,导致储能模量变大。在频率扫描试验中,交联聚合物体系弹性模量和黏性模量(G' 和 G'')随震动角频率变化图,在较小的震动角频率范围内, G' 和 G'' 基本一致。随着震动角频率的增大, G' 突然变大,弹性显现出来,形成了交联网状结构,可以控制凝胶点,让黏流体转变为凝胶体^[7]。曹黎明发现甲基丙烯酸锌的加入减少了聚丙烯/三元乙丙橡胶相的损耗因子($\tan\delta$)峰值和半峰宽,说明较高的交联密度使得聚丙烯/三元乙丙橡胶分子链的运动能力减弱^[9]。

2.3 化学结构和功能应用

Shafiq 等发现氢氧化镁和聚乙烯在辐射下交联时,红外光谱显示羟基峰 3690cm^{-1} 变小^[6]。Malmierca 等发现用核磁共振可以表征 MgO 调控羧基丁腈橡胶交联网演变^[10]。当然原子吸收光谱和电镜等都可以表征交联,由于篇幅限制不再展开。功能应用很多,以用驱油凝胶为例,说明交联对驱油凝胶的影响。Shafiq 等发现随氢氧化镁和聚乙烯在辐射下发生交联时,凝胶含量变高^[6]。

3 结语

交联是改性有效手段,虽然还不明确交联整链和凝聚态结构与性能的关系。采用光、电和磁手段表征聚合物交联密度尚需研究。总之,用交联点分子量表征交联密度可以初步精准控制交联,理论与工业应用仍有差距。

聚合物交联密度表征可以分为定性和定量表征。定量表征分为溶胀法、动态热机械分析法和玻璃化温度法。定性表征分为热学性能表征、力学性能表征、流变学表征、化学方法表征和功能应用表征;其中,差示扫描量热分析法可以区分分子内交联和分子间交联;频率扫描试验可以有效控制凝胶点。对于交联这一复杂改性手段,用定量表征精准控制交联密度,定量设计材料。用定性表征为设计材料提供方向。解《高分子物理》中交联表征之感,明确交联密度和交联点分子量内在联系。

致谢 中国科大徐铜文教授指导和安徽建筑大学材化学院功能高分子与化学建材创新团队给予支持。

参考文献:

- [1] 金日光,华幼卿. 高分子物理(第二版). 北京:化学工业出版社, 1999:138~141.
- [2] 逮琪. 可降解形状记忆材料的制备、结构及性能. 上海:复旦大学硕士学位论文, 2005: 37~39.
- [3] 刘文彬. 苄基环氧树脂及固化剂的合成与性能研究. 哈尔滨:哈尔滨工程大学博士学位论文, 2008:91.
- [4] Fox T G, Losfeack S. J polym sci, 1955, 15(80): 371~390.
- [5] 童彬,徐玲. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(5): 188~190.
- [6] Shafiq M, Yasin T. Radiat Phys Chem, 2012, 81(1): 52~56.
- [7] Gul R, Islam A, Yasin T, Mir S. J Appl Polym Sci, 2011, 121(5): 2772~2777.
- [8] Sirisinha K, Chuaythong P. J Mater Sci, 2014, 49(14): 5182~5189.
- [9] 曹黎明. 动态硫化 PP/EPDM/ZDMA(MDMA)复合材料的研究. 广州:华南理工大学硕士学位论文, 2014:42.
- [10] Malmierca M A, González Jiménez A, Mora Barrantes I, Posadas P, Rodríguez A, Ibarra L, Nogales A, Saalwächter K, Valentín J L. Macromolecules, 2014, 47(16): 5655~5667.

Discussion on Qualitative and Quantitative Characterization of
Polymer Crosslinking Density

TONG Bin*

(Anhui Key Laboratory of Advanced Building Materials, Key Laboratory of Design of Functional Molecular &
Interface Processes Anhui Jian Zhu University, Hefei 230022, China)

Abstract: The characterization of polymer crosslinking density can be divided into qualitative and quantitative characterization. Low polymer crosslinking density can be quantificationally characterized by the method of simple swelling, while under the condition of smaller deformation, high polymer crosslinking density can be quantificationally characterized by dynamic thermomechanical analysis, polymer crosslinking density can also be quantificationally characterized by measuring glass transition temperature. The qualitative characterization of polymer crosslinking density can be divided into thermal characterization, mechanical property characterization, rheology, chemical characterization method, and functional characterization so on; thereinto, thermal characterization such as dynamic thermomechanical analysis can distinguish the intramolecular crosslinking from the intermolecular crosslinking. The characterization of rheology such as frequency sweep test can effectively control the gel point, which lets the viscous fluid into the gel.

Key words: Polymer crosslinking density; Swelling method; Dynamic thermomechanical analysis; Glass transition temperature