

# 高分子链柔顺性及链活动能力对辐射交联反应的影响

孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

(长春热缩材料股份有限公司 长春 130022)

**摘要** 高分子链的柔顺性是影响辐射交联的重要因素,分子链柔顺性好的高分子容易交联,凝胶化剂量低,反之分子链较僵硬的高分子辐射交联较困难,某些特别僵硬分子链的高分子,必须在高温下,分子链有一定的活动力后才能进行辐射交联反应。分子链的柔顺性还影响裂解度和辐射剂量的关系,在溶胶分数和辐射剂量的关系式中引入表征分子链柔顺性的 $\beta$ 因子,从而修正了 Charlesby-Pinner 关系式<sup>[1]</sup>,得到适用范围更广的新的溶胶分数和辐射剂量的关系式。分子链的柔顺性亦影响辐射交联反应机理,从多种高分子实例看出,柔顺性好的高分子 $T_g$ 较低,分子内旋转位阻因子小,这类高分子辐射交联反应机理以H型为主;而僵硬链高分子 $T_g$ 较高,分子内旋转位阻因子大,这类高分子辐射交联反应机理以T型(或称Y型)为主。

**关键词** 辐射交联, 柔性聚合物, 刚性聚合物

**中图分类号** O644.23, O631.3\*4

从50年代初 Charlesby<sup>[2]</sup>, Dole 等<sup>[3]</sup>发现聚乙烯能辐射交联以来,至今50年高分子辐射交联工业已在世界各国蓬勃发展成为一个新兴的高科技产业,辐射交联电线电缆、热收缩材料,泡沫材料,橡胶硫化及表面固化等已发展成了巨大的产业。本工作试图从高分子链结构,特别是高分子链柔顺性及链活动能力角度出发来分析当前辐射化学界关注的一些问题,目的是要阐明高分子链结构对辐射交联行为的影响。

## 1 高分子链的柔顺性对高分子辐射交联中溶胶分数和辐射剂量关系的影响

1959年 Charlesby-Pinner 从 Flory 的统计理论出发处理了高分子辐射交联中溶胶分数和剂量的关系,他们的基本假定是:

(1) 辐射交联反应是无规的,高分子的分子量分布是无规的;(2) 分子内的交联可以忽略不计;(3) 辐射裂解反应亦是无规的;(4) 辐射交联与辐射裂解反应是相互独立的;(5) 裂解度与交联度都比较小;(6) 交联度( $q$ )与裂解度( $p$ )都与辐射剂量( $R$ )成正比。

在这样的假定下,得到了著名的 Charlesby-Pinner 关系式(1)

$$p \propto R \quad (s + \sqrt{s}) = p_0/q_0 + 1/q_0 u \times 1/R \quad (1)$$

其后很多学者在多种高分子的辐射交联反应中应用这个关系式处理了溶胶分数和辐射剂量的结果发现

$(s + \sqrt{s})$  和  $1/R$  的关系式有的线性很好,有的线性不好,特别是聚乙烯线性很差。于是很多学者提出偏差的原因可能是由于高分子分子量分布并不完全符合 Flory 分布或无规分布,因而提出了某些修正意见,但修正后结果并不理想。

文献[4]从实验中发现聚乙烯的裂解度并不是和辐射剂量成正比关系,而是和辐射剂量的平方根成正比关系的,即  $p \propto R^{0.5}$ , 据此得到了新的关系式(2)<sup>[4]</sup>

$$R(s + \sqrt{s}) = 1/q_0 u_1 + p_0/q_0 \times R^{0.5} \quad (2)$$

用这个关系式处理聚乙烯辐射交联反应中溶胶分数和辐射剂量的关系可以得到很好的线性关系。但是和 Charlesby<sup>[2]</sup>关系式一样,在处理其他聚合物时亦不完全合适。

总结了部分学者在辐射交联反应中所得到的结果,并分别用 Charlesby<sup>[2]</sup>和文献[4]关系式进行处理,结果发现这些高分子大致可分别归属于两种关系式,表1列出了这些结果。

从表1结果可以看到一般  $T_g$  比较高的,分子链比较僵硬的高分子大都符合 Charlesby<sup>[2]</sup>关系式, $T_g$  较低的柔顺链高分子则符合于文献[4]关系式。Charlesby<sup>[2]</sup>、文献[4]都没有考虑到链结构对辐射交联的影响问题。他们的假定都是从统计理论出发,都不考虑辐射过程中高分子的链结构问题,但实际上却不是这样的,对柔顺性高分子链而言,辐射交联时主链断裂后能够快

部分工作由国家自然科学基金(1983年化-264)资助

第一作者:孙家珍,男,1930年10月出生,1952年毕业于上海复旦大学化学系,高分子辐射化学专业,研究员

收稿日期:初稿 2002-04-01,修回 2002-06-05

速修复, 所以裂解度与剂量的平方根成正比。但是僵硬链高分子在辐射交联过程中则是较难再复合, 修复的机率小得多。所以裂解度就和剂量成正比。因此,

我们考虑应该把高分子链的柔顺性概念引入到统计理论计算的假定中去, 主要考虑影响裂解度和剂量的关系。

Tab.1 Radiation crosslinking behavior of different polymers

In accordance with Charlesby-Pinner relationship			In accordance with Chen-Liu-Tang relationship		
Polymer	$T_g, ^\circ\text{C}$	Author	Polymer	$T_g, ^\circ\text{C}$	Author
Polystyrene	100	Charlesby 1953	Polyethylene	-125	Alexander 1956
Polyvinylchloride	82	Wippler 1960	Polysiliconerubber	-123	Charlesby 1955
Polyvinylacetate	40-45	Charlesby 1969	Polyvinylacetate (Branching)	29-35	Charlesby 1969
Polyvinylalcohol	85	Ikada	Polypentene	-40	Copper 1959
Polypropylene	-8	Waddington 1958	Polyhexene	-45	Copper 1959
Polypropylene oxide		Roberts 1971	Polyester(PET)	69	Hellwege 1963
$(\text{C}_2\text{F}_4-\text{C}_3\text{F}_6)_n$	90	Sun 1977	$\text{C}_2\text{F}_4-\text{C}_2\text{F}_3\text{OCF}_3$	10	Qi Zhang 1979
$(\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}-\text{C}_2\text{H}_4)_n$	50	Luo 1982	$\text{C}_2\text{F}_4-\text{C}_2\text{F}_3\text{OCF}_3-\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2$	-15	Qi Zhang 1979
$\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2$ KF-1100		Makuuchi 1976	$\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2$ Kynar		Makuuchi 1979
$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}-\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2$ Kel-F3700		Yoshida 1965	$\text{C}_3\text{F}_6-\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2$ Viton		Yoshida 1965

在其他假定不变的情况下, 假设裂解度  $P$  与  $R$  的  $\beta$  次方成比例,  $\beta$  因子为与高分子链柔顺性有关的参数,  $\beta$  是  $T_g$  的函数。根据实验数据,  $\beta=0.206+0.002T_g$  ( $T_g$  为绝对温度), 据此我们得到了溶胶分数和剂量的关系式(3)<sup>[5]</sup>

$$R(s + \sqrt{s}) = 1/q_0 u_1 + (p_0/q_0)R^\beta \quad (3)$$

如果  $\beta=1$ , 上式为 Charlesby 关系式, 如果  $\beta=0.5$ , 上式变为文献[4]关系式。根据不同高分子链的柔顺性, 可以从不同的  $T_g$  求得  $\beta$  值。用式(3)处理多种聚合物, 只要  $\beta$  值选择适当, 都可得到较好的线性关

系。图 1 和图 2 处理几种典型的辐照聚合物的辐照剂量与溶胶的关系的数据, 表明辐照聚氯乙烯符合 Charlesby<sup>[2]</sup>关系式 ( $\beta=1$ ), 辐照聚乙烯符合文献[4]关系式 ( $\beta=0.5$ ), 而聚丙烯较符合关系式(3) ( $\beta=0.75$ )。

我们用式(3)处理不同含氟高分子的辐射交联反应根据  $\beta$  值可以得到下列的顺序, 这个顺序即为几种含氟高分子链柔顺性的顺序。按  $\beta$  值由小到大排列,  $\beta$  值越小, 链柔顺性越好。 $\beta$  值越大, 分子链越僵硬。

$$\text{PVDF} (\beta=0.68) > \text{F-2406}(0.72) > \text{F-406}(0.77) > \text{F-30}(0.88) > \text{F-46}(0.92) > \text{FPI}(1.3) \quad (4)$$

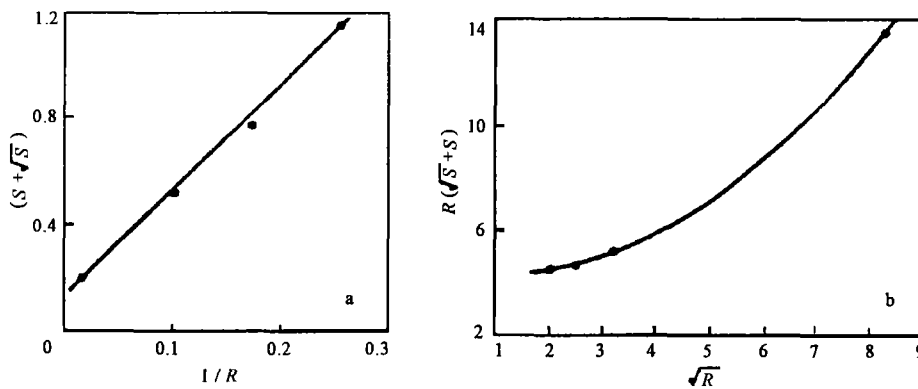


Fig.1a Radiation crosslinking of polyvinylchloride<sup>[6]</sup>.

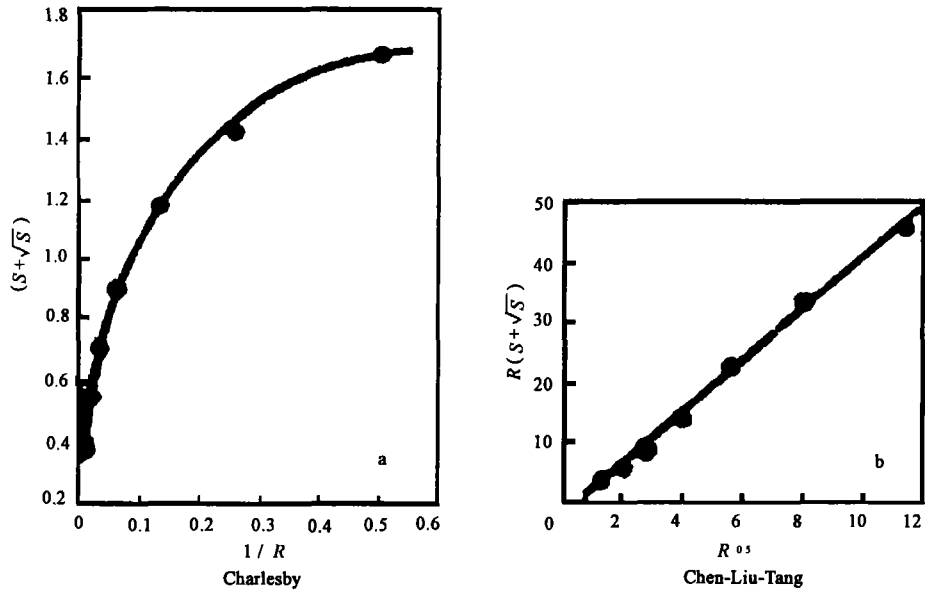


Fig.1b Radiation crosslinking of polyethylene<sup>[7]</sup>.

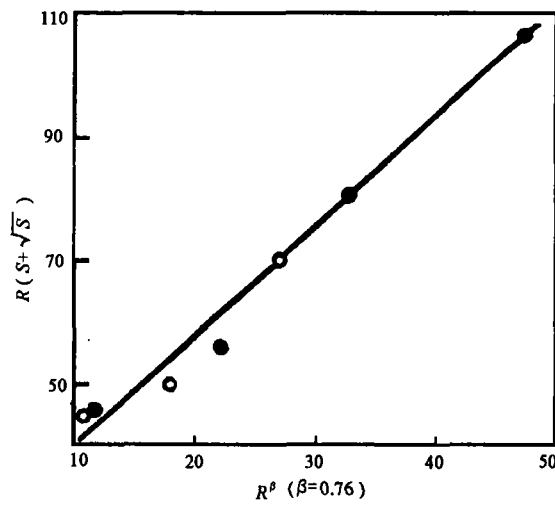


Fig.2a Radiation crosslinking of polypropylene<sup>[8]</sup>.

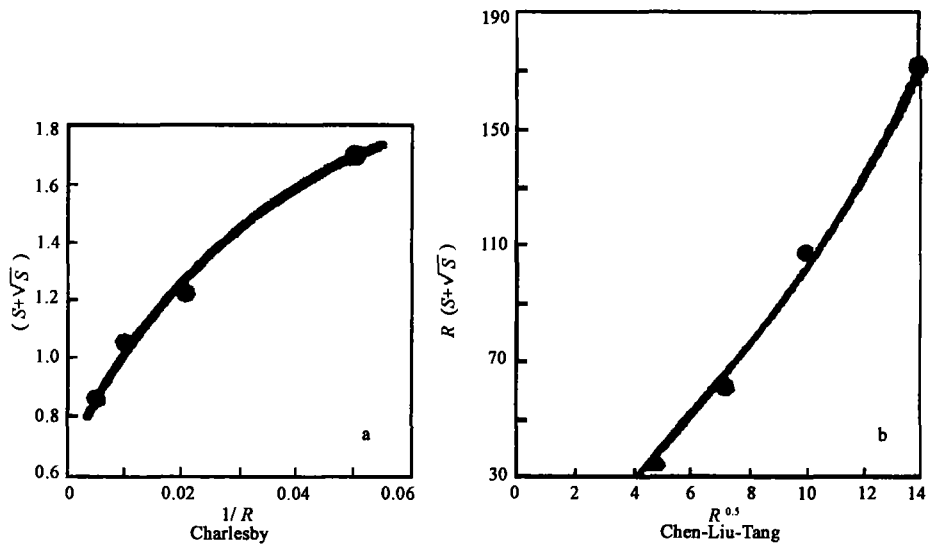


Fig.2b Radiation Crosslinking of polypropylene.

## 2 高分子链结构对辐射交联反应机理的影响

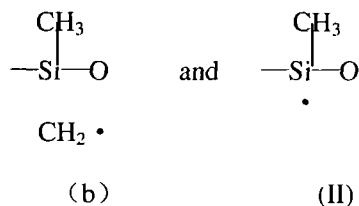
1950 年 Charlesby 等<sup>[1]</sup>发现聚乙烯可以辐射交联以来, 人们一直关注着辐射反应机理的研究, 由于交联键在凝胶中的含量很少, 估计在  $10^{-4}$  数量级左右, 表征十分困难。因此, 早期工作多为定性的, 所用手段大多是 ESR, 质色联用等, 后期用液相 NMR 可以看到凝胶点附近的交联结构, 随着检测手段的现代化, 出现了高分辨的固体 NMR, 这才有可能观察到交联点的真实情况。

总结文献上有关辐射交联反应机理的研究, 我们亦发现了辐射交联反应机理和分子链结构有着密切的关系, 传统的观念辐射交联相似于橡胶硫化, 化学交联都是以 H 型交联为主。同时, 化学交联中亦都不考虑 H 型还是 T 型交联问题, 由于辐射交联是无规的, 因而除了传统的 H 型交联外, 还考虑 T 型交联机理的存在, 特别是随着高分辨(固体) NMR 的出现后, 人们更关心辐射交联反应的机理问题, 主要集中在到底辐射交联是按 H 型机理为主进行的, 还是以 T 型为主机理进行的, 反应机理到底和高分子链结构有什么关系。

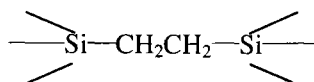
总结文献中已发表的结果, 我们发现辐射交联机理的确是和高分子链结构有重要关系。一般看来高分子链比较柔顺的易于进行 H 型交联, 这类高分子的分子链比较柔顺, 高分子形态可以用无规线团模型来描述, 具有空间位阻小, 分子链易于内旋转的特点。而僵硬链高分子则不同, 目前结果表明这类高分子易于进行 T 型(Y 型)交联, 僵硬链高分子的形态各异有的可以用棒状结构来描述。这类分子具有空间位阻大, 内旋转较困难。下面所列一些实例充分证实了我们的

这个观点。

(b) 以 H 型交联反应机理为主的柔顺链高分子 Charlesby, Bueche 等<sup>[1,9]</sup>, 在研究硅橡胶辐射交联中发现有  $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$  结构存在



这种结构是由自由基 (I) 和 (II) 复合而成的结果。同时, 辐射后低分子产物中有  $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 。Warrick<sup>[10]</sup>在八甲基环硅氧烷辐射交联中发现有自由基 (I) (I) 复合而成的结构



这些结果都说明硅橡胶的辐射交联中都是由自由基 (I) + (II)、(I) + (I) 和 (II) + (II) 复合的结果, 这 3 种结果都是按 H 型交联反应机理进行的, 只是 (II) + (II) 的几率远低于 (I) + (II) 和 (I) + (I)。硅橡胶是典型的柔顺链高分子,  $T_g$  为  $-100^\circ\text{C}$ 。

O'Donnell<sup>[11]</sup>用固体核磁研究了乙丙橡胶 (ERP) 的辐射交联, 他们发现在 ERP 经  $1 \times 10^7 \text{Gy}$  辐照后从固体磁分析图谱中可以看到在  $39-47 \delta$  范围内有明显的叔碳基化学位移出现(见图 3)。

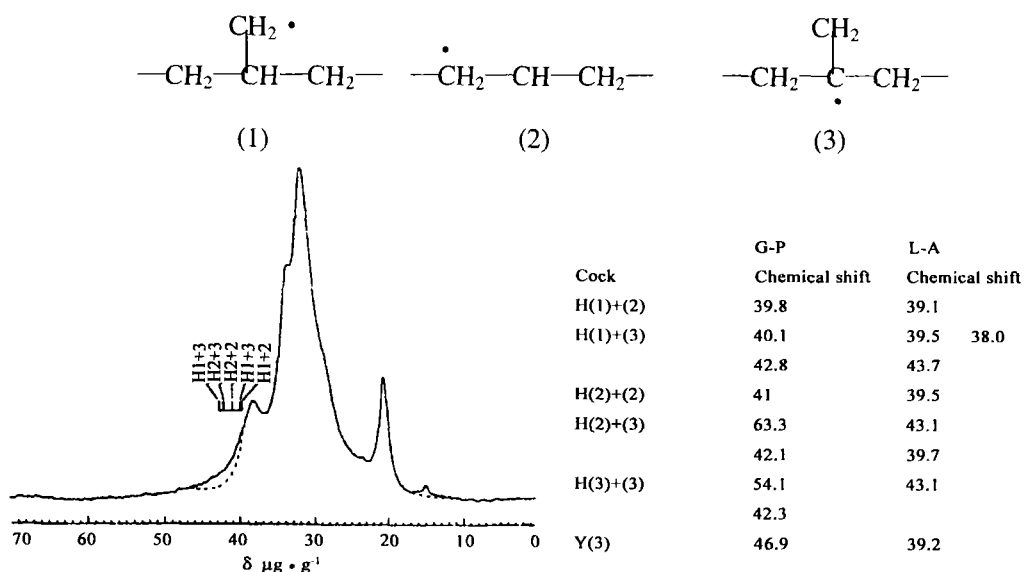


Fig.3 Solid-state  $^{13}\text{C}$  n.m.r spectrum of ethylene-propylene copolymer EP07P after 10 Mgy  $\gamma$ -irradiation at  $30^\circ\text{C}$ .

图 3 中 H (1) + (3), H (2) + (3), H (2) + (2), H (1) + (3) 代表自由基 (1) (2) (3) 的结合, 是典型的 H 型反应机理。图 3 中亦说明有少量 Y 型交联存在。

Bennett 等<sup>[12]</sup>研究了聚乙烯模型化合物的辐射交联反应, 从 <sup>13</sup>CNMR 图谱上 (见图 4) 可以明显看到二十碳烷及十六碳烷经辐射交联后在 39.28 δ 及 39.86 δ 处有标志叔碳化合物化学位移的交联结构出现。这个结构可以由模型化合物 1, 1, 2, 2-四(十三碳基)乙烷的 <sup>13</sup>CNMR 叔碳化学位移, 39.49 δ 来证实。结果列于图 4 和图 5。

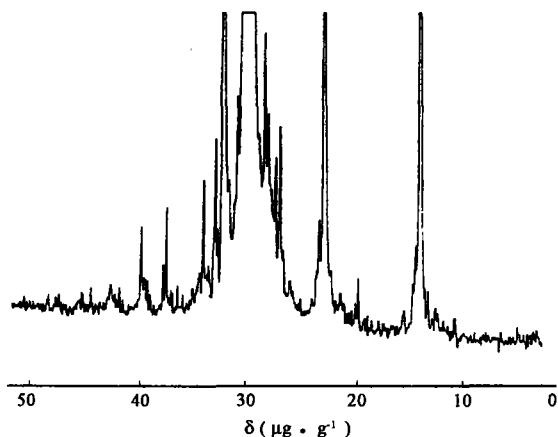
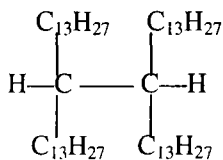


Fig.4 <sup>13</sup>C-NMR spectra of Hexacosane irradiated to 500 Mrad.

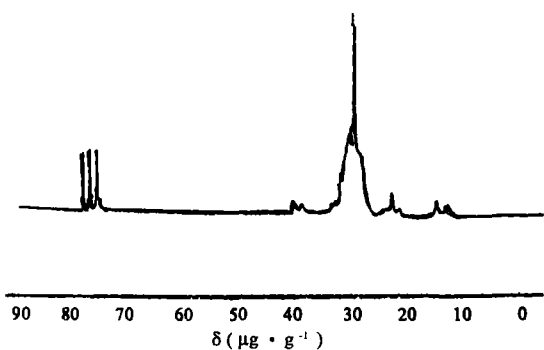


Fig.5 <sup>13</sup>C-NMR spectra of 1,1,2,2-tetra(tridecyl)ethane partially decoupled from proton.

Tabata 等<sup>[13]</sup>有相似的结果, 如图 6 所示。

这些实验结果说明柔顺链高分子的辐射交联反应机理主要是 H 型交联。

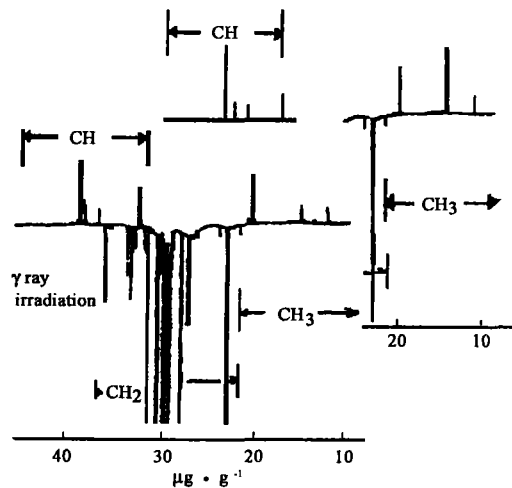


Fig.6 <sup>13</sup>C (INEPT) NMR spectrum observed from the dimmers after distillation of eicosane irradiated.

(2) 以 T 型 (Y 型) 交联机理为主的僵硬链高分子僵硬链高分子辐射交联的研究工作做得不多, 因此反应机理方面的研究更少了。

文献[14]等首次用 XPS 的方法研究了氟塑料-46 在高温下的辐射交联反应机理, 由于分子链僵硬, 所以氟塑料-46 在 T<sub>g</sub> 以下辐照时会发生辐射裂解反应。我们在 T<sub>g</sub> 以上 150°C 时辐照氟塑料-46, 得到交联的氟塑料-46。图 7 中列着 F-46 的 XPS 谱图。

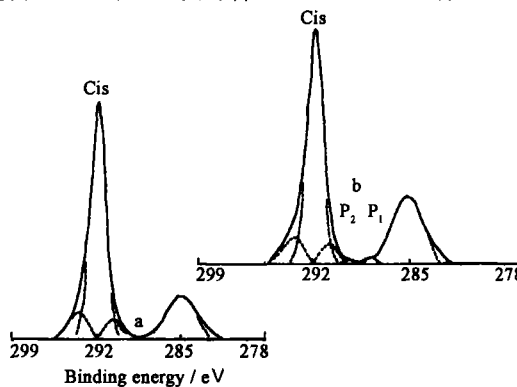
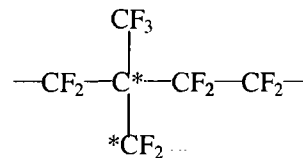
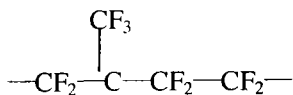


Fig.7 C1s spectra for FEP (a) unirradiated (b) irradiated at 150°C to 1100kGy.

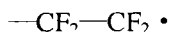
比较 F-46 能谱图中 F-46 图谱 A, B 两个曲线可以看到, 辐照后产生了两个新的峰, 其结合能分别为 P2=289.0 eV, P1=287.6 eV。根据 Clark 的计算结果, P2 应归属于端基氟碳双键 -CF=CF<sub>2</sub>, 这和红外光谱图谱结果是一致的。而 P1 峰则应归属于不直接连接于 F 原子的 C 分子结构。



这是由链侧自由基 (A)



和链端自由基 (B)



复合的结果, 这种反应机理就属于 T 型交联机理。

Fuchs 等<sup>[15]</sup>在研究 PTFE 高温辐射交联产物的固体核磁共振图谱时, 所得结果亦显示出即使在 PTFE 熔点以上, T 型交联 (支化交联) 仍占主要位置, 结果见图 8。

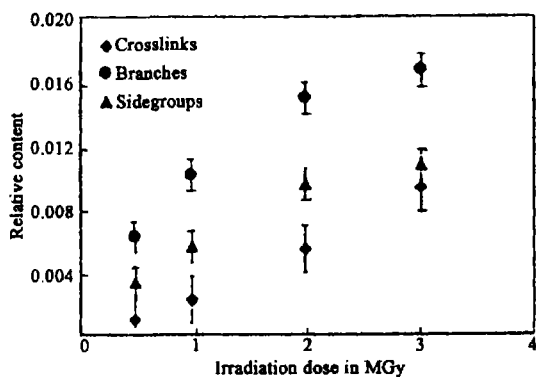
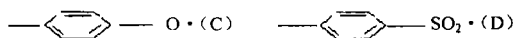


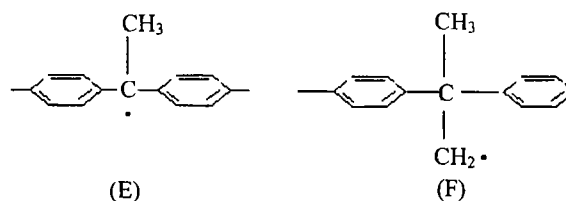
Fig.8 Density of sidegroups, branches and crosslinks in the high-temperature-irradiated PTFE as a function of radiation dose.

图 8 中结果表明, 在 365°C 真空下, PTFE 的辐射交联机理是以 T 型交联为主, H 交联占少数, 按曲线计算 T 型交联和 H 型交联的比值约为 5:1。PTFE 亦是典型僵硬链高分子。

文献[16]在研究另一个僵硬链高分子聚砜 ( $T_g=110^\circ\text{C}$ ) 的辐射交联时, 亦发现在 200°C 附近聚砜的 ESR 图谱可以看到



这两种自由基迅速参加反应, 自由基浓度下降速度很快, 和自由基 (E) (F) 相复合即形成 T 型支化交联



这 3 种僵硬链高分子的辐射交联反应机理都是以 T 型交联为主。显然和柔顺链高分子的 H 型交联有明显的差别。

(3) 分子链活动能力对辐射交联反应机理的影响  
文献[17]研究了结晶度较高的高密度聚乙烯的辐射交联反应过程中分子链的活动能力对辐射交联反应机理的影响, 结果列于表 2。

Tab.2 Radiation yield  $G_H$  and  $G_Y$  in radiation crosslinking of HDPE

Radiat. Temp/ $^\circ\text{K}$	SCF					FZ Film				
	$G_H$	$G_Y$	Cryst. Density/%	Inter Phase/%	Rubb. Phase/%	$G_H$	$G_Y$	Cryst. Density/%	Inter. Phase/%	Rubb. Phase/%
298	0.37	0.72				0.45	1.00			
373	0.48	0.23	86	14	0	1.10	0.77	75.6	13.5	10.9
423	0.74	0.27				—	—			

从表 2 中所列结果可以看出

(a) 结晶度相同的高分子, 随着辐照交联温度升高分子链的活动能力增加, 高温时以 H 型交联为主, 特别是超过 HDPE 熔点后  $G_H$  就大大高于  $G_Y$  交联以 H 型为主, 室温时分子链受结晶的影响, 活动能力差, 因此室温时以 T 型交联为主,  $G_Y$  就大于  $G_H$

(b) 加入橡胶相降低了结晶度, 有利于增加高分子链的活动能力, 有利于辐射交联反应, 在同样温度下  $G_Y$ 、 $G_H$  值都高于纯的 HDPE。

### 3 结论

高分子分子链的柔顺性直接影响辐射交联反应机理。柔顺链高分子易于交联, 辐射交联反应以 H 型交联为主; 僵硬链高分子交联困难, 有时必需在高温下进行辐射交联。交联反应以 T 型交联为主。

### 参考文献

1 Charlesby A. Atomic Radiation Polymers London: Pergamon Press, 1960, 170-181

- 2 Charlesby A, Pinner S H. Proc Roy Soc, 1959, **A249**:367  
17(1):51-55
- 3 Dole M. Polym Plast Technol Eng, 1979, **13**(1):41-64  
12 Bennett R L, Keller A, Stejny J. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1976, **14**:3027-3033
- 4 陈欣方, 刘克静, 唐放庆. 吉林大学学报, 1977, **4**(1):39-61  
CHEN X F, LIU K J, TANG A Q. J Jilin Univ, 1977, **4**(1):39-61  
13 Tabata M, Sohma J, Yang W *et al.* Proc. Of 3<sup>rd</sup> China-Japan Bilateral symposium on Radiation Chemistry, Changchun, 1987, P162-168
- 5 张万喜, 孙家珍, 钱保功. 辐射研究与辐射工艺学报, 1984, **2**(4): 1-10  
ZHANG W X, SUN J Z, QIAN B G. J Radiat Res Radiat Process, 1984, **2**(4):1-10  
14 Zhong X G, Sun J Z, Wang F S *et al.* J Appl Polym Sci. 1992, **44**(4):639-642
- 6 Wippler C. J Polym Sci, 1958, **29**(120):585-594  
15 Fuchs B, Scheler U. Macromolecules, 2000, **33**(1):120-124
- 7 Alexander P, Toms D. J Polym Sci, 1956, **22**(101):343-346  
16 Zhong X G, Sun J Z. Proc. of 8<sup>th</sup> Japan-China Bilateral symposium on Radiation Chemistry, Kyoto, 1999, 183-188
- 8 Waddington F B. J Polym Sci, 1958, **31**(122):221-224  
17 朱清仁, 堀井文敬. 辐射研究与辐射工艺学报, 1990, **8**(2):80-85  
ZHU Q R, HORRI F. J Radiat Res Radiat Process, 1990, **8**(2):80-85
- 9 Osthoff R C, Bueche A M, Grubb W T. J Am Chem Soc, 1954, **76**(18):4659-4663
- 10 Warrick E L. Ind Eng Chem, 1955, **47**(11):2388-2393
- 11 O'Donnell J H, Whittaker A K. Brit Polym J, 1985,

## THE EFFECT OF CHAIN FLEXIBILITY AND CHAIN MOBILITY ON RADIATION CROSSLINKING REACTIONS OF POLYMERS

SUN Jiazhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(Changchun Heat-Shrinkable Materials Co., LTD, Changchun 130022)

**ABSTRACT** Flexibility of polymer chains is an important factor to effects of radiation crosslinking of the polymer. Polymers with flexible chains are easier to be crosslinked, with lower dose of gelation, than polymers with more rigid chains. And it is known that most polymers with abnormal rigidity can be radiation-crosslinked only at high temperatures when the molecular chains get enough mobility. The flexibility of polymer chains also influences the relationship between degree of degradation and radiation dose. A chain flexibility factor  $\beta$  has been introduced to modify the Charlesby-Pinner equation of sol-fraction and radiation dose. The new relationship equation applies to a wider range of polymers in radiation crosslinking. Studies also show that for flexible polymers with lower  $T_g$  and molecular internal rotating factor, mechanism of radiation crosslinking is mainly in H type, whereas for rigid polymers with higher  $T_g$  and molecular internal rotating factor, mechanism of radiation crosslinking is mainly in T type.

**KEYWORDS** Radiation crosslinking, Flexible polymer, Rigid polymer

**CLC** O644.23, O631.3<sup>+</sup>4