

聚合物辐射交联机理与其结构和运动多重性

张利华¹ 杜娜²

¹ (中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

² (中科英华高技术股份有限公司 长春 130012)

摘要 研究和探讨了聚合物结构和运动的多重性以及对其辐射交联机制和规律性的影响,并对

Charlesby-Pinner 方程及其不同修正式的适用性进行讨论。通过广角 X 射线衍射 (WAXD)、差示扫描热法 (DSC)、电子顺磁共振 (ESR) 等技术及凝胶和溶胶分析方法,对聚酰胺 (PA)、聚氧化乙烯 (PEO)、聚乙烯 (PE) 等不同聚合物的辐照效应与其结构关系进行了研究,对相关文献提供的结果做了详细讨论。在辐照初始低剂量区,由于端基效应(端联)和主链交联导致交联按非无规交联机制进行(交联度 $q_0(D)=q_{0A}X_A+q_{0B}X_B$ 是剂量的函数),是导致聚合物辐射交联溶胶分数 (s) 与剂量 (D) 实验数据偏离 Charlesby-Pinner 经典无规交联关系的主要原因,当端基随剂量增大消耗至端基效应可以忽略时,聚合物非晶区主链单元的交联符合 Charlesby-Pinner 方程辐射无规交联机制假定,实验与理论一致(结晶相不参与反应);当剂量继续增大,因结晶表面(中间相)介入交联过程,反应又按非无规方式进行。

关键词 聚合物,辐射交联机理,结构和运动多重性,辐射效应

中图分类号 O631.3, O631.3⁺4

聚合物的辐射交联是高分子辐射化学重要研究领域,是聚合物改性和加工领域有价值的方法之一。20 世纪 50 年代,Charlesby 等^[1,2]揭开了聚乙烯和其他聚合物辐射效应之谜,在“电子辐射与聚合物”一书中,提出了这些辐射效应可能导致的工业应用。他不倦地推进电离辐射在聚合物加工中的应用,辐射交联聚乙烯“形状记忆效应”的发现就是一个最好的例证。Charlesby 等^[1,2]是聚合物辐射交联理论的缔造者,他依据聚合物统计理论和辐射交联、辐射裂解无规发生的假定,与合作者 Pinner 建立了著名 Charlesby-Pinner 方程,奠定了聚合物辐射交联定量研究和表征的理论基础。这个方程将溶胶分数(s)的实验数据作为辐照剂量(D)的函数,估算交联和裂解辐射化学产额,至今被广泛采用。在大多数情况下,实验数据与理论符合,但有时两者有明显的偏离^[3,4]。一些研究者围绕实验数据和理论关系的不符,对方程和基本假定提出修正成为辐射化学重要研究课题之一^[3-6]。

Charlesby-Pinner 方程的基本假定如下:

(1) 交联系无规发生(即每一个链节单元具有同样的交联几率),忽略端基效应;(2) 交联度、裂

解度都比较小(交联单元数与可交联单元数相比很小);(3) 交联密度与辐照剂量成正比。辐射裂解亦是无规发生的;(4) 初始分子量分布为 Flory 分布;(5) 溶胶只存在分子间交联,分子内交联忽略不计。

Charlesby-Pinner 方程式如下:

$$s+s^{1/2}=p_0/q_0+1/q_0u_1D \quad (1)$$

式中, s 是溶胶分数, p_0 和 q_0 分别为单位剂量产生的裂解度和交联度(或裂解几率和交联几率), u_1 聚合物初始数均聚合热, D 为辐照剂量。若聚合物体系的 $(s+s^{1/2})$ 与 $1/D$ 实验曲线符合(1)式,由其斜率和截距获 p_0 和 q_0 ,便可据此计算相应的辐射化学产额,即交联产额 $G(X)$ 和裂解产额 $G(S)$ ^[1,2]。

当然,并非所有辐射交联型聚合物与上述假定完全符合,有些聚合物的实验数据偏离 Charlesby-Pinner 方程。因此,一些研究者探索实验与理论不符的根源,修正假定,提出 Charlesby-Pinner 方程的修正式^[3, 4, 7]。但该问题尚未得到满意的解决。本工作试图阐明,聚合物结构及其运动的多重性导致交联机理或规律的多重性,实验与理论的偏离是由不同的反应机制造成的,并对 Charlesby-Pinner 方程及其各修正式的适用性进行

国家自然科学基金(82020089, 86020305)资助

第一作者:张利华,男,1939年10月出生,1964年毕业于(北京)中国科学技术大学辐射化学专业,研究员、博士生导师
收稿日期:初稿 2003-06-16,修回 2003-08-11

讨论。

1 聚合物结构和运动的多重性

众所周知, 聚合物具有端基、主链、非晶相、结晶相等结构上的多重性, 不同结构区的分子的活动性和结构转变也具有多重性^[8,9]。虽然电离辐射与各个结构区相互作用是随机的, 但由于结构和运动性的差异将导致在聚合物不同结构区的辐射化学行为、交联机制和规律不同。本文将讨论聚乙烯 (PE)、聚氧化乙烯 (PEO)^[10]、和聚酰胺 (PA)^[11-13] 等聚合物链结构和聚集态 (凝聚态) 结构对辐射交联规律的影响。着重讨论聚合物分子结构相关的端基结构和浓度、链支化度、分子量分布以及聚集态结构 (结晶相、非晶相、界面) 等因素与辐射交联规律的关系, 并汇总文献中报导的其它聚合物实验数据及反应机制等相关问题, 作详细分析讨论。提出对实验与 Charlesby-pinner 关系偏离的看法, 讨论交

联理论不同修正式的适用性。

图 1—图 4 给出一些聚合物体系的 $(s+s^{1/2})$ 和 $1/D$ 实验曲线。对不同聚合物, 在一定剂量范围内, 应用 Charlesby-Pinner 方程处理聚合物体系的辐射交联过程, 实验数据与理论的一致性较好 (图中的 II 区)。但在宽剂量范围 (低剂量和高剂量) (图中的 I、III 区), 实验数据与理论明显偏离。

如图所示, 聚合物的 $(s+s^{1/2})$ 和 $1/D$ 实验曲线关系, 按线性与非线性区划分四个部分。显然, 只有 II 区剂量范围内, 实验曲线与 Charlesby-Pinner 方程符合。可认为在这个区域的交联反应是按无规机制进行的。但在较低剂量 (I 区) 或较高剂量 (III 区), 实验与理论存在相当偏离。随着辐照剂量 D 的增加, 分子结构的变化也影响分子运动性的变化, 进而导致交联机理变化。结构与分子运动, 对辐射化学反应是相互制约。

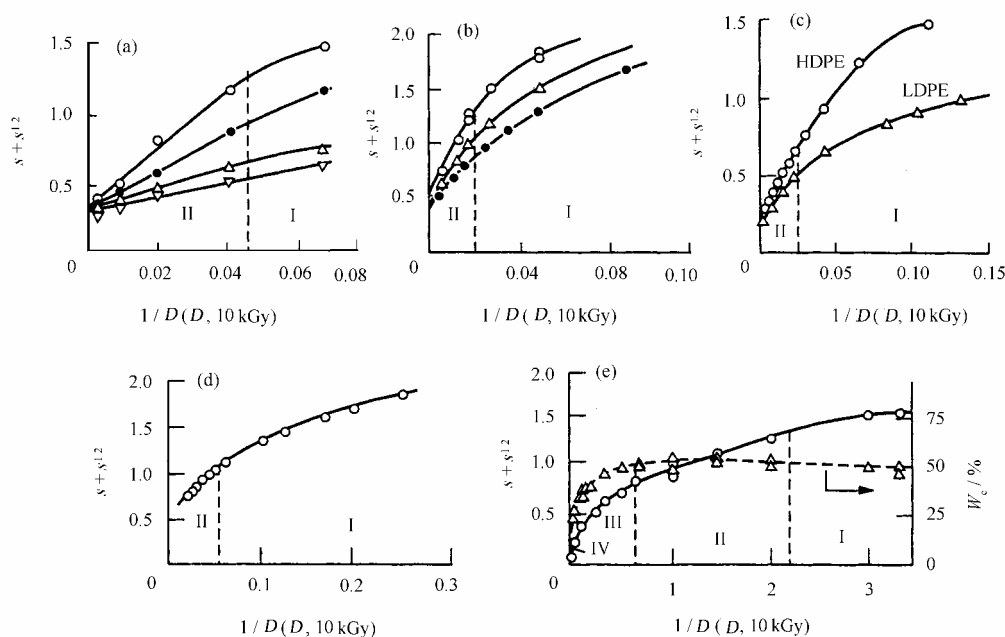


Fig.1 Relationships between $(s+s^{1/2})$, $W_{c,x}$ and $1/D$ of irradiated PE (a) Charlesby, (b) Hiroshi, (c) Chen, (d) Babic, (e) Author

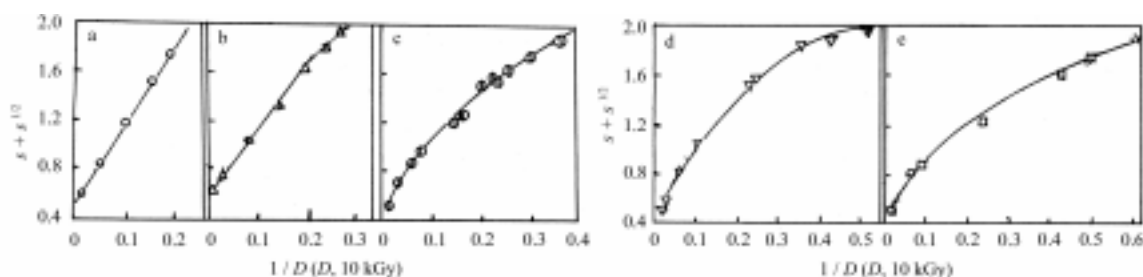


Fig.2 Plots of $(s+s^{1/2})$ vs $1/D$ for irradiated PVAc

2 分子结构对辐射交联机制的影响

2.1 端基的效应

如图1所示,低剂量区(I区)辐照聚乙烯的实验结果与由 Charlesby-Pinner 理论存在明显的偏离。对此研究者观点各不相同。

Keller^[14]认为,在有结晶存在的情况下,无规交联的概念需要改变。

Saito^[6]、Inokuti^[15]和罗云霞等^[7]认为,实验数据偏离 Charlesby-Pinner 方程,是由于初始分子量分布是非无规分布(或非 Flory 分布)导致的。

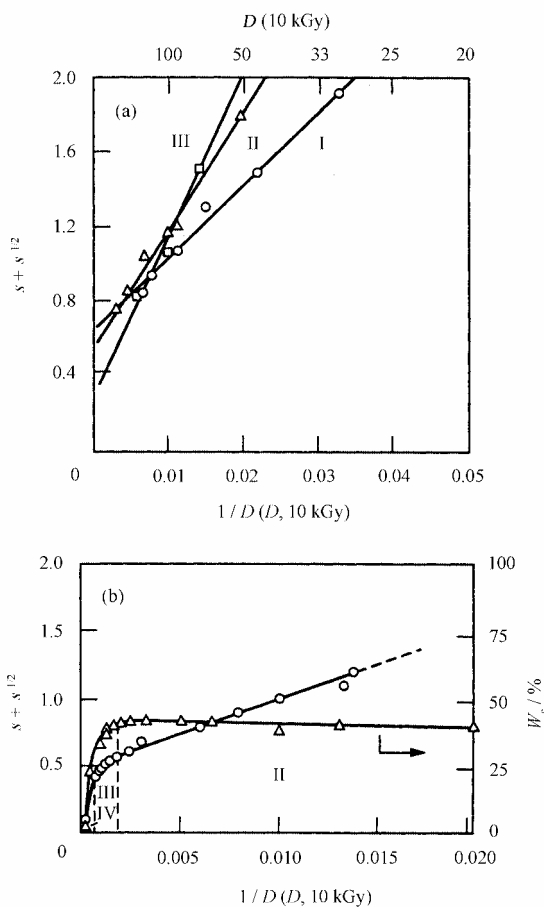


Fig.3 Radiation crosslinking of polyamide 1010
(a) Zhang, (b) Author

陈欣方等^[3]根据他们获得的聚乙烯辐射交联的实验数据,认为 Charlesby-Pinner 方程的一些假定是引起实验与理论偏离的原因,提出辐照聚合物的裂解度(P)与剂量(D)不是成正比的关系,而是与剂量的平方根($D^{1/2}$)成正比(即裂解过程是非无规的)。根据这个修正的假定和 Charlesby-Pinner 关系主要假定(交联是无规发生的),他们得到一个修

正式:即陈—刘—唐关系(C—L—T式):

$$D(s+s^{1/2})=D^{1/2}(p_0/q_0)+1/q_0u_1 \quad (2)$$

张万喜等^[4]在 C—L—T 式(2)假定基础上,为了获得对不同聚合物体系更为普适的运用方程,进一步假定辐射聚合物的裂解度与剂量的 β 次方(D^β)成正比,得到了张—孙—钱关系式(Z—S—Q式):

$$D(s+s^{1/2})=D^\beta(p_0/q_0)+1/q_0u_1 \quad (3)$$

他们还认为: β 是聚合物玻璃化转变温度 T_g 的函数,玻璃化转变温度 T_g 与聚合物旋转位阻因子 δ 有关,即所谓聚合物主体因素。多数聚合物可用(3)式描述。关于这一点,Olejniczak^[16]曾作过讨论,提出不同看法。

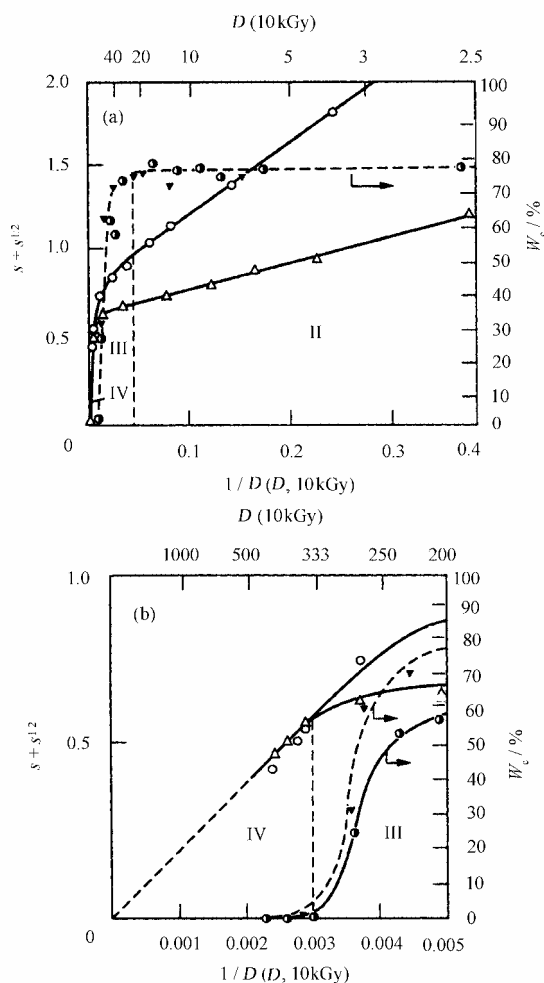


Fig.4 Radiation crosslinking of polyethylene oxide
(a) Zhang (1991), (b) Zhang (1991)

Hiroshi^[17]专题研究了端基双键对聚乙烯交联规律影响,得出的结论为端基对辐射交联具有前期影响。平均分子量越小,单位重量聚合物端基含量越高,实验曲线与 Charlesby-Pinner 理论偏离越严重。另外,端基含量越高,导致线性范围(II区)

起始剂量越高 (见图 1b)。可见, 端基结构和含量是导致辐照初期 (I) 实验与理论偏离的主要原因。

Lawton^[18]也观察到在辐照初始阶段, 双键迅速消失, 是由于发生交联的结果。

Babic^[19]研究了低剂量范围聚乙烯的交联和裂解 (见图 1d), 发现双键的存在引起 $(s+s^{1/2})$ 和 $1/D$ 的非线性关系。同时发现在低剂量范围, 辐射交联产额 $G(X)$ 是剂量的函数, 即 $G_1(X) = f(D)$ 。随着辐照剂量的增加和双键的消耗, $G(X)$ 减小并趋于一个稳定的 G 值 (II 区的交联 $G(X)$ 值)。聚乙烯的不饱和端基, 化学上比主链单元更为活泼, 而且它们多位于无定形区 (非晶相), 活性比主链单元更大。所以尽管端基和主链单元有相同的受辐照的几率, 由于端基比主链单元有更高的活动性和高的化学活性, 具有更高的参与反应的几率。

上述实验结果, 都说明端基结构和浓度是导致辐照初期实验结果与理论偏离的主要原因, 具有不同交联几率端基和主链组合成的非无规交联过程。

Randall^[20]应用高分辨 ^{13}C NMR, 研究辐照聚乙烯, 发现低剂量辐照聚乙烯的 T 型交联占优势, 出现长的支链结构, 同时伴有末端双键的消失。Horii^[21]和朱清仁^[22,23]在研究辐照高密度聚乙烯时, 也观察到, 低剂量辐照下 T 型交联比 H 型交联更容易生成。他们的研究进一步证明了端基比主链单元有更高的交联生成几率。

当考虑端基和主链单元同时参与辐射交联时, 令 A 表示主链单元, B 表示端基单元, X_A 和 X_B 分别表示在一定剂量下 A 和 B 的摩尔分数, 那么交联几率可以表示为:

$$q_0(D) = q_{0A}X_A + q_{0B}X_B \quad (4)$$

式中, q_{0A} 和 q_{0B} 分别为单位辐照剂量 A 和 B 的交联几率 (交联度)。由于 $q_{0B} > q_{0A}$, $X_A \gg X_B$, 随着辐照剂量的增加, 交联结构生成, X_B 减少, 直到它成为可忽略不计 (II 区右端), $q_0(D) = q_{0A}$, 进一步交联将按无规机制发生 (II 区)。这就说 (I 区) 交联密度与剂量不成正比, $G(X)$ 值或 $q_0(D)$ 是剂量的函数, $q_0 = f(D)$, 即交联是非无规发生的。所以, 在 I 区范围内, 实验数据与经典描述辐射无规交联的 Charlesby-Pinner 方程产生不一致。这与 C—L—T 修正式的假定 (交联是无规发生的) 事实上是不符合的, 辐射初期交联并非是无规发生的。

图 1c 所示为 HDPE 和 LDPE 辐射交联实验结果^[3]。可见, 具有高支化度的 LDPE 比低支化度的 HDPE 与 Charlesby-Pinner 方程偏离更明显。这不仅仅仅是由于 LDPE 结晶度比 HDPE 低, 而且也由于支化度高, 有更多的端基可参与非无规交联过程。从

PVAc 的辐射交联亦观察到类似的结果^[2] (见图 2), a、b 为低支化度试样, c、d、e 依次支化度增高。显然, 随着 PVAc 的支化度增大, 实验值与理论值偏离越大。这是因为支化高, 分子端基含量也高, 而端基活动能力远高于主链单元, 分子内旋转比较容易, 这有利于端基反应, 其交联几率比主链单元高, 初始交联由 (4) 式所示的两项构成了非无规过程。因而, 实验偏离理论曲线。

罗云霞^[7]研究了“聚乙烯分子量分布对辐射交联的影响”, 讨论了分子量分布与多分散指数 γ 的关系。表明 γ 值越大, 实验偏离 Charlesby-Pinner 方程线性关系越大, 提出了一个经验式:

$$s+s^{1/2} = p_0/q_0 + 1/q_0 u_1 (1/D)^\gamma \quad (5)$$

式中, γ 是估算实验偏离理论参数。

Kotliar^[24]认为, 不管起始分子量分布如何, 经辐射裂解一段时间后, 分子量将趋近 Flory 分布。因此, 不符合 Flory 分布未必是造成实验结果与 Charlesby-Pinner 方程不符的原因。但分子量及其分布影响端基含量, 端基含量也是分子量与分子量分布函数。事实上, 端基效应是直接影响交联机制变化的主要因素, 辐照初期的端效应是不可忽视的。

另一方面, 非支化聚酰胺 (PA1010)^[13]、聚氧化烯 (PEO) (图 4)^[10]、PVAc^[2], 以及 PS^[2]、PVC^[25,26] 辐射交联的实验结果不同于聚乙烯。由于端基结构特性和氢键作用, PA1010 的端基具有与主链单元几乎一样的活动性和反应性, 而没有明显的端基效应, 非晶区交联服从无规交联规律, 因而, 实验值符合 Charlesby-Pinner 关系式。同样 PEO 具有非常高的分子量和相对低的不十分活泼的端基含量, 也没有明显的端基效应。线性非支化的 PVAc, PS 和 PVC 是非晶聚合物, 实验与理论符合, 忽略端基效应, 满足 Charlesby-Pinner 关系假定条件。

综上所述, 在低剂量区 (I 区), 实验与 Charlesby-Pinner 理论的偏离是与聚合物的端基结构和含量密切相关。在这一阶段辐射交联过程中, 由于端基与主链单元同时参与反应, 交联 $G(X)$ 值是辐照剂量的函数, 即 $G(X)$ 或 $q_0 = f(D)$, 端基是影响聚合物辐射交联机制的重要结构单元。当剂量增大至端基趋近耗尽时, 端基效应可以忽略。此时, 非晶聚合物或半结晶聚合物的非晶区的主链将遵循无规交联机制, 实验与 Charlesby-Pinner 方程理论符合。

2.2 主链单元的无规交联

随着辐照剂量增加, 端基逐渐消耗, 直至端基效应可以忽略, 则方程 (4) 可以写作:

$$q_o(D) = q_{0A} = q_0 \quad (6)$$

即交联反应将按无规机制进行, 每一个链节单元具有相同的交联几率 (q_0); 另一方面, 由于初始裂解分子量分布趋向于无规分布 (或 Flory 分布)^[24]。交联反应主要发生在主链节单元之间, 此时 H 交联占优势^[20,22,23]。这个阶段端基效应可忽略, 满足 Charlesby-Pinner 关系所有基本假定, 实验数据与 Charlesby-Pinner 方程符合非常好, 如图 1 (II 区) 所示。

3 聚集态结构对交联机制的影响

半结晶聚合物聚集态结构由无定形区 (非晶相)、结晶区 (晶相) 和界面 (中间相) 三相构成^[8,9,27]。聚合物聚集态的三相结构中分子活动性不同, 导致不同结构区的辐射效应的差异。主要表现为辐射效应与聚合物的结晶度和尺寸密切相关^[13]。

3.1 非晶区的辐射交联

张利华等^[13]研究了具有不同结晶度的聚酰胺 1010 (PA1010) 的辐射交联。它们的溶胶分数 s 与剂量 D 关系符合 Charlesby-Pinner's 方程 (见图 3a)。不同试样的凝胶化剂量 D_g , 随试样结晶度 W_c 增大而增大。辐照 PA1010 的交联 $G(X)$ 值与结晶度 W_c 的关系, 可表示为:

$$G(X) = G_a(1 - W_c) \quad (7)$$

式中, G_a 系为百分之百非晶试样 ($W_c=0$) 的交联 G 值。这个结果表明, 聚合物表观 $G(X)$ 值与聚合物体系非晶含量成正比 (如图 5 所示)。

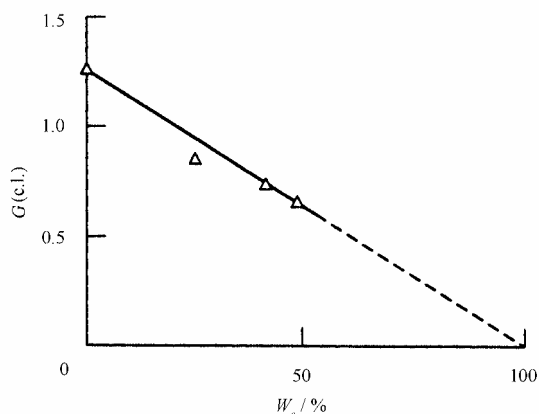


Fig.5 Variation of $G(X)$ value with W_c for irradiated PA-1010
(a) $G_a(X)$, after heat treatment, (b) $G(X)$, before heat treatment, (c) Increment of $G(X)$

对于非晶相而言, 交联 $G_a(X)$ 值, 永远等于 G_a 值, $G_a(X)=G_a$ 。这意味着, 在这一阶段, 辐射无规交联过程, 是非晶相主链单元的行为, H 交联占优

势, 而结晶相未参与反应。

为了进一步证明这一观点, 测定了 PA1010 试样的结晶度 W_c 与辐照剂量 $1/D$ 的关系曲线, 同 $(s+s^{1/2})$ 与 $1/D$ 曲线一起示于图 3b。由图 3b 可见, 在符合辐射无规交联 II 区的剂量范围内, 试样的结晶度 W_c 维持基本不变, 略有增加, 这是由于在结晶表面应力键断裂链节重排增加了有序性。图 4 给出 PEO 试样的辐射交联的结果, 在符合辐射无规交联规律的剂量范围 (II) 内, 结晶度 W_c 随 $1/D$ 增加也基本不变。这说明, 聚合物的非晶区主链单元遵循辐射无规交联机制, 晶区不参与这一过程。

图 1e 所示为辐照聚乙烯 (PE) 的 $(s+s^{1/2})$ 和结晶度 W_c 与 $1/D$ 曲线关系图。显然, 在有端效应的非无规交联 I 区和符合无规交联的 II 区剂量范围内, 不损伤原始结晶结构, 结晶相尚未参与交联过程。

上述结果证明, 聚合物非晶区主链单元交联遵循辐射无规交联机制。在辐照初期, 聚合物的非晶区的辐射效应, 由非晶区的非无规辐射交联 (由于端基效应) 和主链单元的无规交联两部分构成。

3.2 结晶相对交联机理的影响

如图 1e、图 3b 和图 4 所示, 在高剂量区 (III 区), $(s+s^{1/2})$ 与 $1/D$ 实验曲线再次偏离 Charlesby-Pinner 关系。同时, 试样的结晶度 W_c 也开始随剂量 D 增大而减小, 直到 $W_c=0$ 聚合物完全无定形化。这表明, 交联反应开始和晶区有关, 是非无规过程。

辐照 PA1010 试样 ESR 研究及 DSC 分析^[28-29]证明辐照产生的俘陷自由基的升温衰减只与非晶区主转变 T_{g1} 和 T_{g2} 有关, 而与结晶的主转变 T_m 无关, 俘陷自由基主要存在于 PA1010 中间相 (结晶表面), 不在晶相中。

辐照 PA1010 的 WAXD 和 SAXS 研究也发现结晶损伤和无定形化从结晶表面开始^[10-12], 而非始于结晶内部, 随着辐照剂量增加, 逐渐向结晶内扩展直到完全无定形化。

聚合物结构影响辐射化学反应及结构转化, 反之, 这些结构转化也作用于分子的运动而影响活动性, 进一步影响辐射化学反应和结构变化。结构变化与辐射效应随 D 增加, 是一个连续相互作用过程。

在辐照区域 III 内, 由于交联过程受多种因素制约, 是一个非无规交联过程, 其交联 $G(X)$ 值是辐照剂量的函数。随着剂量增加, 从 II 区的无规交联 $G(X)$ 值开始逐渐减小, 直到结晶完全消逝无定形化。由于受累积交联结构和结晶结构的约束, III 区

的平均交联 $G(X)$ 远比 II 区和 I 区的交联 G 值小。这里有两个主要原因。其一, 由于非晶区交联网络的生成和交联密度增大, 限制了非晶区可交联分子连节单元的活动性, 随剂量增加, 大分子自由基相互重合交联几率逐渐减小; 其二, 结晶表面主链单元自由基产生和积累, 开始参与交联反应, 这些链节单元。为结晶相所束缚, 以致不能有效地交联。但由于结晶表面链节的参与反应, 导致非晶化的开始并逐步向结晶内伸展。当结晶相完全消失, 体系成为百分之百非晶结构, $(s+s^{1/2})$ 与 $1/D$ 又呈线性关系 (见图 3b、图 4b)。换言之, 完全无定形化后的 (IV) 剂量区, 交联遵循无规交联机制发生, 交联 G 值比 (II) 区小得多。

4 辐射交联 G 值估算

如上所述, 聚合物交联机理或规律与其结构和运动多重性相关。处于 II 和 IV 区剂量范围, 符合 Charlesby-Pinner 方程的基本假定, 实验值与理论曲线吻合, 交联按无规机制发生, 该区域的交联 $G(X)$ 值可通过曲线斜率估算:

$$\begin{aligned} B &= 1/q_0 u_1 \\ q_0 &= 1/B u_1 \\ G_{II}(X) &= 0.48 \times 10^6 q_0 / w \end{aligned} \quad (8)$$

式中, B 为 II、IV 区实验曲线斜率; w 为主链节分子量。 $G_{II}(X)$ 为 II 区体系的表观交联 G 值, $G_{II}(X) = G_a(X) (1-W_c)$ 。

而在 I、III 区剂量范围, 交联 $G(X)$ 值是辐照剂量 D 的函数, 即 $G_D(X) = f(D)$ 。如方程 (4) 所描述, 由于端基效应导致 $q_0(D) = f(D)$, 在达到 II 区前的 I 区, 其交联 $G_D(X)$ 值随端基消耗而减小, 直到 $G_D(X) = G_{II}(X)$ 。通常用 D_g 法求解的交联 $G(X)$ 值, 只是 D_g 前体系的平均值, 不能反映非无规交联过程 $G(X)$ 值随剂量变化规律。在 I 区, $(s+s^{1/2})$ 与 $1/D$ 实验曲线非线性范围内, 可把辐照的每一瞬间, 看为是很小范围的无规交联过程, 则可用相应剂量对应曲线的切点斜率, 估算该剂量 D 的交联 G 值:

$$\begin{aligned} B_D &= [d(s+s^{1/2})/d(1/D)]_D = 1/(q_0)_D u_1 \\ (q_0)_D &= 1/[d(s+s^{1/2})/d(1/D)]_D u_1 \\ G_D(X) &= 0.48 \times 10^6 (q_0)_D / w \end{aligned} \quad (9)$$

如上估算 I 区不同剂量相应的交联 $G_D(X)$ 值, 可获得描述非交联过程不同剂量的定量结果。

在 III 区, 可用上述相同处理方法, 获得伴有结晶损伤和无定形化的非无规交联过程交联 $G(X)$ 值随剂量 D 的变化规律的定量描述。

5 不同方程修正式的适用性

对于一些聚合物辐射交联 $(s+s^{1/2})$ 和 $1/D$ 实验曲线与 Charlesby-Pinner 方程偏离情况, 陈欣方^[3] 等根据辐照聚乙烯的实验数据与 Charlesby-Pinner 理论曲线偏离, 并给出陈-刘-唐 (C-L-T) 关系式 (2), 使部分聚乙烯的实验数据与 (2) 式符合。

张万喜等^[4] 研究发现 (2) 式适应范围是有限的, 进一步假定辐照聚合物的裂解度 p 与剂量 D 的 β 次方, D^β 成正比, 认为 (1) 式和 (2) 式只是他们提出的张-孙-钱 (Z-S-Q) 方程 (3) 的一个特例。对不符合方程 (1) 的聚合物, 可用 C-L-T 关系 (2) 或 Z-S-Q 关系 (3) 获得线性关系。

Hiroshi^[17] 讨论了有端基效应的辐照聚乙烯, 实验曲线偏离方程 (1), 但用 (2) 式可获部分线性关系, 如图 6b 所示。高剂量区也呈非线性趋势。另外, 高支化度的 PVAc 的辐射交联实验结果, 拟合法求得 β 值, 用 (3) 式处理, 可获得线性关系, 如图 7 所示。然而, (2)、(3) 式中, D 的指数 $1/2$ 或 β 是由聚合物得到的经验值, 故系经验公式。

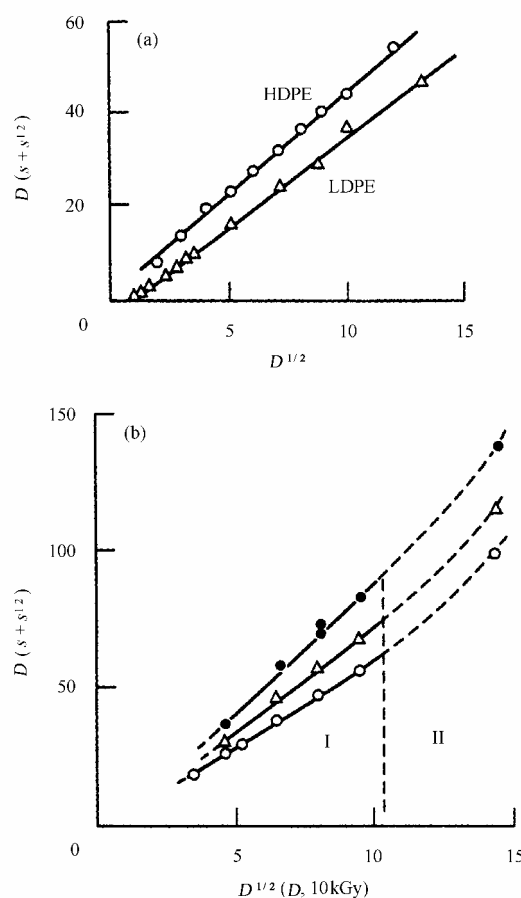


Fig.6 Plot of $D(s+s^{1/2})$ vs $D^{1/2}$ of irradiated PE
(a) Chen (1977) based on Fig.1 (c), (b) Based on Fig.1 (b)

两式强调裂解度非正比于辐照剂量, 但其无规

交联的基本假定似可商榷。实验证明,在辐照初期阶段,端基效应导致了非无规交联的发生,交联 G 值是剂量的函数。而且,曲线截距 $1/q_0 u_1$ 小于 0,

不尽合理。辐照初期交联的非无规发生,是导致实验与理论偏离的主要原因。

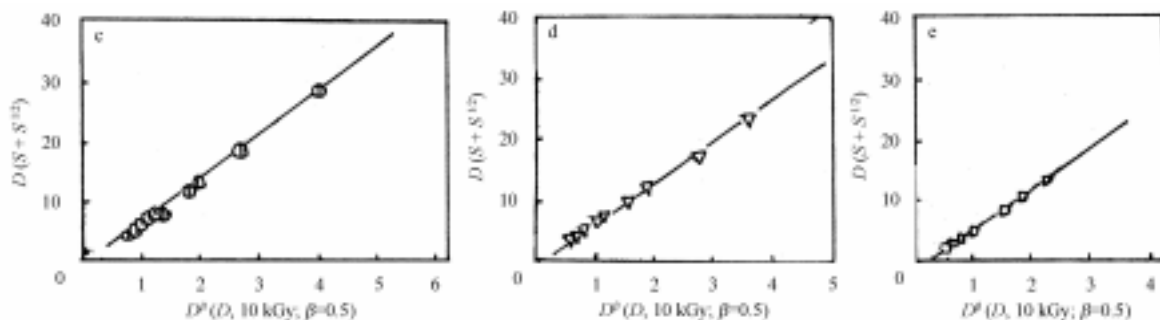


Fig.7 Plot of $D(s+s^{1/2})$ vs D^B of irradiated PVAC (According to Fig.2, from Zhang, 1984)

罗云霞^[7] 针对聚乙烯的大多数实验结果偏离 (1) 式理论曲线的事实,赞同 Saito^[6] 和 Inokuti^[15] 的观点,将偏离归因于聚合物起始分子量的非无规分布 (或 Flory 分布)。Saito 处理了 Suhuz-Zimm 分布和 Wesslan 分布实验数据,并对 Charlesby-Pinner 方程用作图法进行修正,但理论和实验符合情况没有得到明显改善。罗云霞^[7] 分别研究了。对不同分子量分布的 LDPE、LLDPE、HDPE 的辐射效应,

认为实验与理论的之所以偏离,是因为这些聚合物的分子量分布并非无规分布。由此给出的经验式为 (5) 式 (L-L-J 式)。式中 γ 为和分子量分布 (M_w/M_n) 有关的偏离参数。如图 8、图 9 所示,给出 $(s+s^{1/2})$ 与 $(1/D)$ 实验数据按 (5) 式处理,具有较好线性关系,并示于图 10。

研究获得了 M_w/M_n 与 γ 的关系:

$$\gamma = 1.25 - 0.18 (M_w/M_n)^{0.62} \quad (10)$$

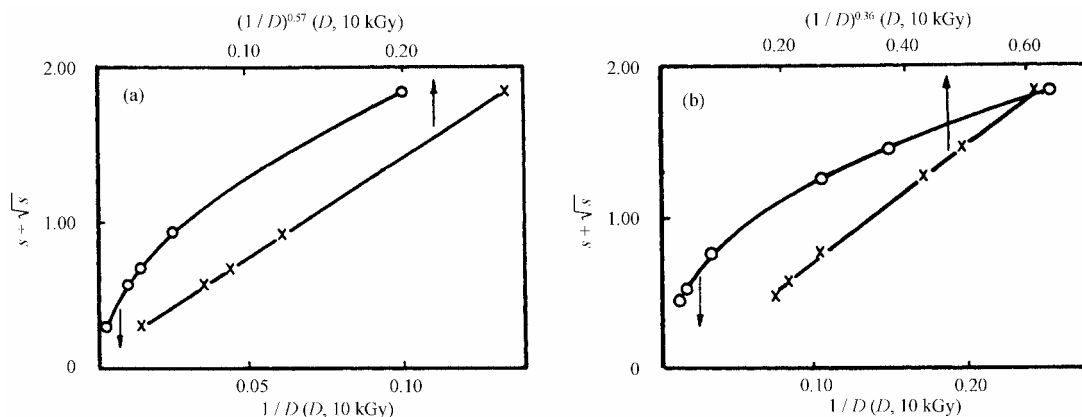


Fig.8 Variation of $s+\sqrt{s}$ with $1/r$ and $(1/r)^\gamma$ for polyethylenes with various M_w/M_n
(a) HDPE, $M_w/M_n=8.6$, (b) LDPE, $M_w/M_n=13.2$

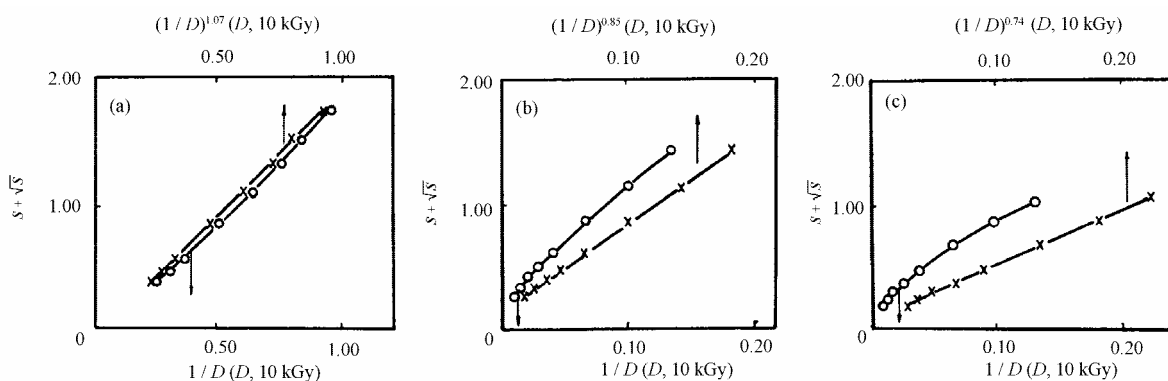


Fig.9 Variation of $s+\sqrt{s}$ with $1/r$ and $(1/r)^\gamma$ for polyethylenes with various M_w/M_n (data from the literature)
(a) HDPE, $M_w/M_n=1.02$ ⁽⁹⁾, (b) LLDPE, $M_w/M_n=3.87$ ⁽⁸⁾, (c) LLDPE, $M_w/M_n=5.19$ ⁽⁸⁾

L-L-J 关系虽然是描述分子量分布导致实验与无规交联经典方程 (1) 偏离, 也可以看为由于支化度、分子量分布不同, 其端基含量也不同, 亦反映了端基效应对反应机理的影响。

综上所述, 不论式 (2)、式 (3) 和式 (5) 的基本观点如何, 所修正的都是辐照初始低剂量区域, 聚合物辐射交联实验数据与 Charlesby-Pinner 理论模型偏离, 虽然获得一定的线性关系, 没有反映交联规律受结构因素的制约, 同时要获得与非无规交联相关的动态定量描述是有一定困难的。事实证明 Charlesby-Pinner 的无规交联理论和关系依然是研究聚合物辐射交联经典依据。

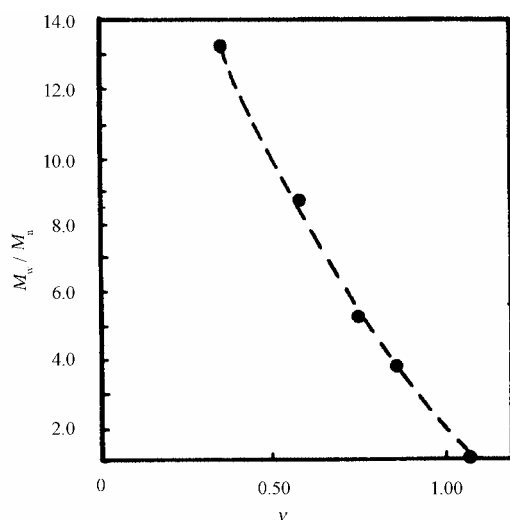


Fig.10 Variation of M_w/M_n with v for polyethylene
● Experimental data, ---- Calculated according to equation (4)

6 结论

由于聚合物结构和运动的多重性, 虽然在辐照中各部分受照射是随机的, 但它们的辐射效应及结果是不同的。

(1) 无定型区, 分子排列松散。辐照中产生的小分子自由基如 $H\cdot$ 易重合 H_2 逃逸, 大分子自由基, 有足够时间发生大分子间的扩散重合。特别是端基比主链单元有更高的活性和重合几率, 交联主要发生在非晶区。

(2) 晶区, 由于分子链排列紧凑, 辐照产生的小分子自由基 $H\cdot$ 逃离不出晶区的束缚, 而大分子自由基活动受阻, 小分子自由基很快与结晶中邻近的大分子自由基重合, 以自由生成的逆反应为主。因

此, 晶区内几乎不发生交联。

(3) 中间相, (也称界面和结晶表面) 它即如无定型区排列松散, 辐照产生的小分子自由基易扩散重合, 如 $2H\cdot \rightarrow H_2$ 逃逸, 而大分子自由基又为晶相所制约, 难以扩散重合交联, 自由基以俘陷形式存在。

上述为聚合物辐照效应, 是在 I 区和 II 区剂量范围的不同相区发生的主要结果。随着辐照剂量增加, 非晶区交联结构的生长, 分子链段的运动阻力增大, 交联几率变小, 而中间相自由基的累积浓度的提高, 重合几率增加, 交联结构开始在界面生成。随之非晶区交联密度增大, 界面反应发生, 交联几率也随之变小。界面非无规交联与结晶辐射无定型化的过程, 是 III 区剂量范围交联反应特征。结构影响辐射交联, 辐射交联也导致结构和分子运动的变化, 进一步改变、影响机制。因此, 聚合物的交联机理与聚合物结构和运动关系具有多重性, 聚合物辐射交联规律, 剂量由低到高可分成 4 个区域:

I 区: 辐照初始阶段, 由于端基与非晶区主链节单元参与交联反应, 按非无规交联机制发生, $G(X)$ 或 $q_0 = f(D)$ 。

II 区: 端基效应可以忽略时, 非晶聚合物和半结晶聚合物的非晶区主链单元的服从无规交联规律。经过 I 区后, 而且分子量分布已趋于 Florry 分布, 符合 Charlesby-Pinner 关系式的基本假定。 $q_0(D) = q_{0A}$ 其估算的 $G(X) = G_a(1 - W_c)$ 是体系表现值。

III 区: 随 D 增大, 由于结构变化和自由积累, 中间相链节单元开始参与交联过程, 并由表及里逐渐导致结晶相的非晶化。交联是按非无规机制发生的 $q_0 = f(D)$ 。

IV 区: 结晶相完全消失, 主链节单元的再交联应是无规发生的。

实验结果与 Charlesby-Pinner 方程基本假定证明, Charlesby-Pinner 方程适于可忽略端基效应的非晶可交联聚合物体系和半结晶聚合物的非晶区主链单元的无规交联过程, 依据 Charlesby-Pinner 方程, 从实验中可获得和交联有关的定量参数。比如 D_g , $G(X)$ 等。如果把非无规交联的每一瞬间看成是无规的, 可用切线法估算交联 G 值随剂量 D 的动态变化趋势。

致谢 作者感谢 Arthur Charlesby (1915—1996) 教授生前 (1992) 就本课题与作者进行了认真讨论, 提出有益的建议和给予了热情地支持和鼓励。同时, 深切怀念陈东霖老师 (1919—1997) 在世时的指导和合作。

参考文献

- 1 Charlesby A, Pinner S H. *Proc R Soc*, 1959, **A249**: 367
- 2 Charlesby A. *Atomic Radiation and Polymers*. Oxford: Pergamon Press, 1960. 136-181; *J Polym Sci*, 1953, **11**: 513-520
- 3 陈欣方, 刘克静, 唐敖庆. *吉林大学学报*, 1977, **4**: 39-55
CHEN Xinfang, LIU Kejing, TANG Aoqing. *Jilindaxue xuebao*, 1977, **4**: 39-55
- 4 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 Wanxi, SUN Jiazhen, QIAN Baogong. *J Radiat Res Radiat Process*, 1984, **2**(4): 1-10
- 5 Mittelhauser H M, Graessley W W. *Polymer*, 1969, **10**: 439-450
- 6 Saito O. *J Phys Soc Japan*, 1958, **13**: 1451
- 7 罗云霞, 李平, 姜炳政. *高分子学报*, 1988, **5**: 348-352
LUO Yunxia, LI Ping, JIANG Bingzheng. *Acta Polymerica Sinica*, 1988, **5**: 348-352
- 8 Boyer R F. *J Polym Sci*, 1966, **C14**: 267-272
- 9 钱保功, 许观藩, 余赋生著. *高聚物转变与松弛*. 北京: 科学出版社, 1986
QIAN Baogong, XU Guanfan, YU Fusheng. *Transitions and Relaxations of Polymers*. Beijing: Science Press, 1986
- 10 ZHANG L H, ZHANG W, ZHANG Z *et al*. The 5th China-Japan bilateral Symposium on Radiation Chemistry, Abstract, 1991, **89**: 16-66; Beijing; *Radiat Phys Chem*, 1992, **40**: 501-505
- 11 张利华, 于力, 张宏放等. *应用化学*, 1992, **9**(5):21-24; **11**(4): 40-44
ZHANG Lihua, YU Li, ZHANG Hongfang *et al*. *Chinese J Appl Chem (China)*, 1992, **9**(5): 21-24; 1994, **11**(4): 40-44
- 12 ZHANG L H, ZHANG H F, CHEN D L. *Radiat Phys Chem*, 1996, **47**(4): 523-526; *Polymer International*, 1994, **35**: 355-359
- 13 ZHANG L H, QI Y C, CHEN D L. *Radiat Phys Chem*, 1990, **36**: 743-746
- 14 Keller A. In: Basset D C ed *Developments in Crystalline Polymers-I*. London: Appl Sci PUBL, **4982**: 37-113
- 15 Inokuti M. *J Chem Phys*, 1963, **38**: 2999-3005
- 16 Olejniczak J, Rosiak J, Charlesby A. *Radiat Phys Chem*, 1991, **37**: 499-504
- 17 Hiroshi M, Hosoi F J. *Appl Polym Sci*, 1975, **19**: 361-369
- 18 Lawton E J. *J Polym Sci*, 1958, **32**: 257-261
- 19 Babic B. *Radiat Phys Chem*, 1990, **35**: 158-162
- 20 Randall J C, Zoepfl F J, Silverman J. *Radiat Phys Chem*, 1983, **22**: 183-192
- 21 Horii F, Zhu Q, Kitamuro R. *Macromolecules*, 1990, **23**: 977-981
- 22 朱清仁, 崛井文敬, 北丸龟三. *高分子材料科学与工程*, 1989, **1**: 31-36
ZHU Qingren, Horri F, Kitamara R. *Polym Mater Sci Engng*, 1989, **1**: 31-36
- 23 ZHU Q R, Horri F. *Radiat Phys Chem*, 1990, **8**: 80-85
- 24 Kotliar A M. *J Polym Sci*, 1964, **A2**: 1057-1067
- 25 Kuri Z, Ueda H, Shida S *et al*. *J Polym Sci*, 1960, **43**: 570-572
- 26 Ikada Y, Mita T. *Radiat Phys Chem*, 1977, **9**: 633-645
- 27 莫志深, 陈宜宜. *高分子通报*, 1990, **3**: 178-183
MO Zhisen, CHEN Yiyi. *Polym Bull*, 1990, **3**: 178-183
- 28 张利华, 刘雅言, 陈东霖. *分析测试学报*, 1994, **13**(4): 28-33
ZHANG Lihua, LIU Yayan, CHEN Donglin. *J Instrumental Analysis*, 1994, **13**(4): 28-33
- 29 周茂堂, 张利华, 刘雅言等. *高分子学报*, 1993, **11**: 46-53
ZHOU Maotang, ZHANG Lihua, LIU Yayan *et al*. *Chin J Polym Sci*, 1993, **11**: 46-53

Effects of structure and mobility multiplicity on mechanism of radiation crosslinking of polymers

ZHANG Lihua¹ DU Na²

¹(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

²(China Kinwa High Technology Co., Ltd. Changchun 130012)

ABSTRACT In an attempt to explore the effects of structure and mobility multiplicity of polymers on the mechanism of radiation crosslinking, the adaptability of Charlesby-Pinner's equation and its various modified versions are examined. In the present paper, the effects of chain structure and state of aggregation on radiation crosslinking of polyethylene, polyethylene oxide and polyamides were studied with emphasis on the roles played by end groups, chain branches, and morphological factors. The experimental data of other polymers reported in the literature are also gathered and carefully analyzed. It is indicated that both chemical and morphological multiplicity of polymer structure result in the multiplicity of crosslinking mechanism, and which it is main reason of deviation between experimental data and those predicted by the Charlesby-Pinner's equation. The deviation at lower doses is closely associated with the structure and content of end groups of the polymer. In this stage, radiation crosslinking reaction takes place non-randomly. With the increase in radiation dose and the gradual consumption of end groups, the effect of end groups tends to become ignorable. Then the crosslinking reaction proceeds randomly, and the experimental data on this stage conform to the Charlesby-Pinner equation perfectly. Random crosslinking of main chain units is the characteristic reaction of amorphous phase only. When the radiation dose further increases, crosslinking takes place nonrandomly, since the crosslinking reaction in interface of crystalline and amorphous phases.

KEYWORDS Radiation effects, Radiation crosslinking mechanism, Structure, Mobility of polymer

CLC O631.3, O631.3⁺4