

弹性体高聚物/多官能团单体体系的辐射交联密度

许云书 郭高品 傅依备

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621900)

摘要 多官能团不饱和单体(Polyfunctional monomer, PFM)是辐射交联应用的重要添加剂。辐照配有PFM的弹性体高聚物时,所产生的自由基首先形成于高分子主链上,然后引发PFM分子中双键的链式聚合反应,从而产生特殊的、对高分子链具有交联作用的接枝链。基于这一简化的敏化辐射交联模型,并结合其它必要的假设条件,推导出交联密度(q)随吸收剂量(D)与单体用量(C_0)间变化的关系式。对文献数据的分析结果表明,乙烯-丙烯共聚物(EPR)、顺式-1,4-聚异戊二烯(IR)、聚氯丁二烯(CR)以及丁二烯-苯乙烯共聚物(SBR)等弹性体的 q 与 D 、 q 与 C_0 之间以及IR的 q 与 $1/\sqrt{I}$ 之间皆具有良好的线性关系。

关键词 弹性体, 辐射交联, 多官能团单体, 交联密度

中图分类号 O631.34, O644.29, TQ333

辐射交联是制备新型高分子材料的重要途径。例如,尼龙经辐射交联后不但具有优良的耐腐蚀性能,且力学强度显著提高,可用以取代金属材料,制造深井油泵中的传动齿轮。然而,辐照时高聚物的辐射交联反应与降解反应同时发生,为避免大剂量条件下因辐射降解所致材料性能的劣化,必须通过适当的途径如使用辐射交联敏化剂等,以在低剂量下获得预期交联密度。多官能团单体(Polyfunctional monomer, PFM)是敏化高聚物辐射交联的良好添加剂^[1]。但此类添加剂敏化辐射交联的反应机理较为复杂,已有报道多集中于实验考察。

在以前的工作中,我们对配有各种PFM的乙烯-丙烯共聚物(EPR)^[2]、丁二烯-苯乙烯共聚物(SBR)^[3]、顺式-1,4-聚异戊二烯(IR)^[4]、氯化丁基橡胶(CIIR)^[5]以及聚氯丁二烯(CR)^[6]等弹性体高聚物的敏化辐射交联进行了较为系统的实验考察,并发现交联密度线性正比于吸收剂量和PFM用量的实验规律^[2,6]。本工作则通过引进一些合理的假设简化反应过程,对由PFM敏化的辐射交联进行理论处理,并结合文献[2]—[7]的实验数据以及文献[8]报道的实验数据,对理论结果加以分析与论证。

1 理论部分

1.1 基本构思

形成聚合物的双键类单体可分为两类:(1)单

官能团单体(Monofunctional monomer, MFM)(官能度为2),每个分子含有一个C=C键的单体;此类单体的链式反应将使分子链加长或枝化。(2)多官能团单体(PFM),每个分子含有两个或两个以上C=C键的单体;此类单体的链式反应将产生以PFM分子结构为中心的交联结构。为便于理论处理,本文定义单体中的C=C键为“敏化元”,并作为一个可自由运动的分离单元进行处理。

在以下理论处理中,我们将敏化辐射交联反应简化分解为两个过程:(1)高聚物主链上初级自由基的产生;(2)初级自由基引发敏化元的接枝反应。接枝链通过PFM分子中的化学键相互连接,由此形成交联键。

1.2 敏化辐射交联反应模型

基本假设:(1)自由基活性体首先在高分子链上形成,然后引发敏化元的链式反应。(2)在所加入的PFM的协同作用下,自由基能够不受制约地传递;自由基终止反应为双基终止。(3)交联密度线性正比于已反应的敏化元数量。(4)对于配有效果良好的PFM的体系,其辐照交联剂量通常较小,为简化理论分析,故忽略其辐射降解效应等因素。

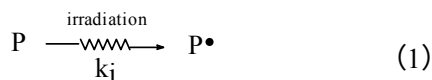
1.2.1 自由基的形成 多官能团单体作为辐射交联敏化剂,在高聚物中的质量分数一般不超过10 w%,

中国工程物理研究院科学技术基金重大项目(2004Z0502)资助

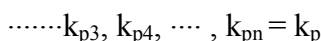
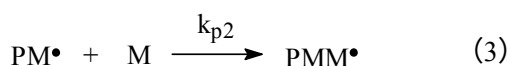
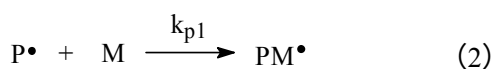
第一作者:许云书,男,1964年10月出生,1998年在中国工程物理研究院获工学博士学位,核辐射与材料专业,从事核技术应用与功能材料研究,研究员

收稿日期:初稿 2004-04-30,修回 2004-08-23

其质量分数通常为 3 w%—5 w%。高分子链上有成千上万的结构单元, 具有众多的“自由基产生中心”, 所以 PFM 分子被辐射激活的概率很小。假设初始自由基首先形成于高聚物分子链上是基本合理的。以 P 代表高分子链上的自由基产生中心, 辐射所致自由基的生成反应则可表示为:

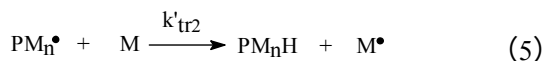
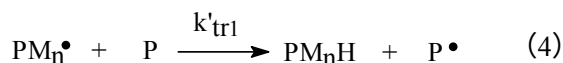


1.2.2 链引发与链传递 对于弹性体高聚物, 分子链柔软, 不存在能够形成陷获自由基 (Trapped radicals) 的晶区结构。这些自由基产生后, 立即引发 PFM 分子 (以 M 表示) 的链式聚合反应, 形成敏化元的接枝产物:



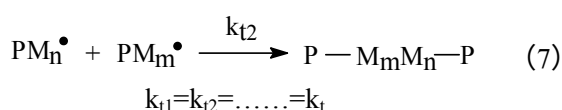
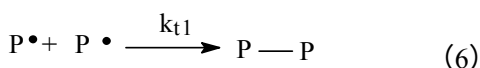
这些反应引发双官能度的敏化元在高聚物主链上的链式接枝反应。

1.2.3 链转移



在理想情形下, 链转移反应并不消耗自由基。转移至高分子链上的自由基将引发新的敏化元接枝反应。链转移反应速率的高低是决定 PFM 敏化效率的主要因素之一。由于分布于高聚物分子链间的 PFM 量较小, PFM 上的自由基与高分子链的碰撞几率较高, 链转移系数将很大; 然而, 若 PFM 分布不均匀, 则链传递反应主要在单体中进行, 使自由基很难转移至高聚物分子链上, 不能形成均匀的连接结构。

1.2.4 链终止



这些链终止反应也将生成交联键, 其数量为:

$$N_t = \int_0^t k_t [R^\bullet]^2$$

根据光化学与辐射化学的基本原理, 自由基生成速率 (R_i) 正比于剂量率 (I), 即:

$$R_i = k_0 \times \Phi \times I = k_i \times I \quad (8)$$

式中, Φ 为辐射量子产额, $k_i = k_0 \times \Phi$ 。

在动态平衡条件下, 自由基生成速率与终止速率相等, 这即是自由基反应理论中常用的稳态假设。假设这一稳态假设也适用于配有 PFM 的高聚物体系, 则有:

$$k_i \times I = k_t \times [R^\bullet]^2 \quad (9)$$

$[R^\bullet]$ 代表自由基浓度。由此求得稳态自由基浓度为:

$$[R^\bullet] = \sqrt{\frac{k_i \times I}{k_t}} = \sqrt{\frac{k_i}{k_t}} \times \sqrt{I} \quad (10)$$

据式 (2), 敏化元的接枝反应速率可以表示为:

$$\begin{aligned} d[M]/dt &= k_p [R^\bullet][M] = \\ &= \left(\frac{k_i}{k_t} \right) k_p [M] \sqrt{I} \end{aligned} \quad (11)$$

据此, 可推导得出:

$$[M] = [M_0] e^{-(k_i/k_t) \times k_p \times t \times \sqrt{I}} \quad (12)$$

式中, $[M_0]$ 为敏化元的初始含量, $[M]$ 为辐照后的敏化元含量。

设 $(k_i/k_t)k_p = k$, 以 ΔM 表示敏化元反应量, 则:

$$\begin{aligned} \Delta M &= [M] - [M]_0 \\ &= [M]_0 \left(1 - e^{-k \times t \times \sqrt{I}} \right) \\ &= [M]_0 \left(1 - e^{-k \times D / \sqrt{I}} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

式中, D 为辐照 t 时间以后的吸收剂量, $D = It$ 。

在 $k \times D / \sqrt{I}$ 小于 0.01 的条件下^[7], 式 (13) 可简化为:

$$\Delta M = \frac{k}{\sqrt{I}} M_0 D \quad (14)$$

可以合理地假设生成的交联键数目 (N_g) 正比

于已反应的敏化元数量, 即 $\Delta[M]$ 。因此

$$N_g = k' \Delta M = \frac{k' k}{\sqrt{I}} M_0 D \quad (15)$$

式中, k' 为比例常数。

由链终止反应生成的交联键数目为:

$$\begin{aligned} N_t &= \int_0^t k_t [R^\bullet]^2 = \int_0^t \left[k_t (k_i/k_t)^{1/2} \sqrt{I} \right]^2 \\ &= k_i k_t I t = k_i k_t D \end{aligned} \quad (16)$$

总的交联键数量 (N_c) 由两部分组成, 即双自由基结合的链终止生成的部分 (N_t) 与链式反应产生的交联键 (N_g), 即 $N_c = N_t + N_g$ 。

根据式 (15) 和式 (16), 以设定剂量率 (I) 辐照设定时间 (t) 后所产生的总交联键数目为:

$$\begin{aligned} N_c &= N_t + N_g = k_i k_t D + \frac{k' k}{\sqrt{I}} [M_0] D \\ &= \left(k_i k_t + \frac{k' k}{\sqrt{I}} [M_0] \right) D \end{aligned} \quad (17)$$

单位体积中的交联点数目即为交联密度 (q)。根据以上讨论, 可得出交联密度随吸收剂量和 PFM 用量间的变化关系式:

$$q = \frac{N_c}{V} = \left(k_i k_t + \frac{k' k}{\sqrt{I}} [M_0] \right) D / V \quad (18)$$

令 $k_i k_t / V = a$, $k' k / V = b$, $[M_0] / V = C_0$ 等于 PFM 在弹性体中的初始含量或 PFM 的用量, 则式 (18) 可简化为:

$$q = \left(a + \frac{b}{\sqrt{I}} C_0 \right) D \quad (19)$$

式 (19) 表明, 交联密度线性正比于吸收剂量和 PFM 用量, 反比于剂量率的平方根。

2 分析与论证

2.1 单体用量与吸收剂量对交联密度的影响

在辐射交联实际应用中, 辐照装置的剂量率 (或电子束流强) 通常为恒定值, 亦即式 (19) 中的 $b/\sqrt{I}$ 值为常数。令 $b/\sqrt{I} = f$, 则式 (19) 可简化为:

$$q = (a + f C_0) D \quad (20)$$

交联密度的测定通常采用溶胀法^[2,8]测得交联试样的溶胀比, 再依照 Flory 理论^[9]计算得到交联点间的平均分子量 (M_c), 以 $1/M_c$ 表征交联密度。图 1 为三丙烯酸三羟甲基丙烷酯 (EPR/TMPTMA) 体系的敏化辐射交联所得实验结果^[2]; 左图表示交联密度与吸收剂量间的关系, 右图为 $1/M_c$ vs D 所得直线的斜率即 $a + f C_0$ 与单体用量间的关系, 均具良好线性关系。由图 1 可知, EPR/TMPTMA 这一敏化辐射交联体系的交联密度符合式 (20)。此外, 聚甘醇 200 二甲基丙烯酸酯 (CR/4G) 体系的敏化辐射交联也有类似规律, 可参见文献 [6] 实验结果。

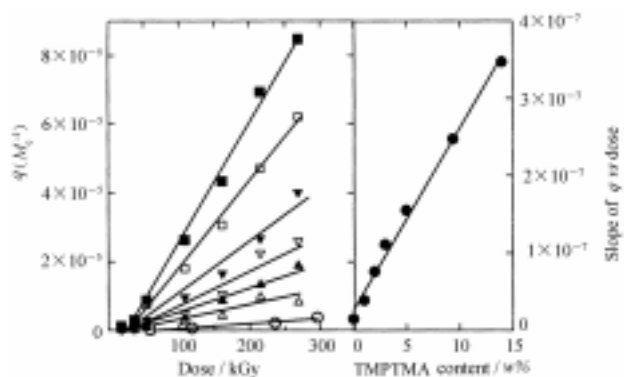


Fig.1 Effect of dose and TMPTMA content on crosslinking density of EPR
○EPR, △1.0w%, ▲2.0w%, ▽3.0w%, ▼5.0w%, □9.4w%, ■14w%

关于敏化辐射交联体系的交联密度与 PFM 用量间关系的报道较少, 较为系统的数据见文献[8]。该文以每立方厘米所含交联点的数目 (c.l./cm^3) 表征交联密度, 将该文中的原始数据依照式 (20) 作图, 可得良好的线性关系 (见图 2)。这表明配有二甘醇二甲基丙烯酸酯 (2G) 的 SBR 的敏化辐射交联密度与吸收剂量和单体用量间的关系符合式 (20)。但当 2G 用量升高, 尤其是在 2G 的质量分数为 17w% 的情形下, 图 2 所示结果出现较为明显的偏离线性关系的现象。这是由于式 (19) 和式 (20) 是基于 PFM 用量很小的前提下得出的, PFM 用量增高以后单体分子之间的自聚合将渐趋严重, 不利于形成以 PFM 分子结构为中心的交联结构。

SBR 是含有大量 C=C 敏化元的不饱和弹性体高聚物, 本身即是一个敏化辐射交联体系; 加入 2G 等 PFM 后, 其交联密度随 2G 用量增加而线性提高, 并且符合式 (20) 所示结果, 在一定程度上证明了高聚物分子结构内部的双键不影响所用 PFM 分子中敏化元对交联密度的贡献。

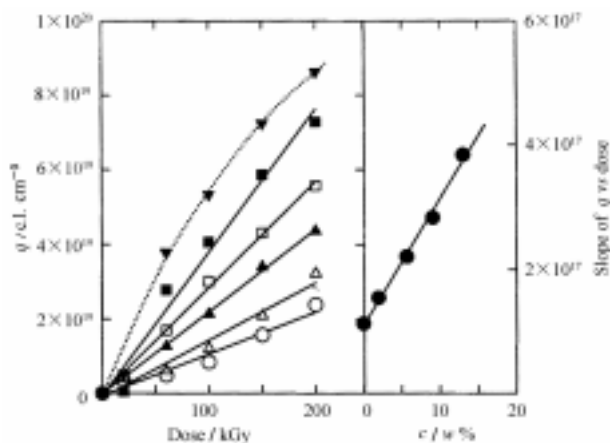


Fig.2 Effect of dose and 2G content on crosslinking density of SBR

○ EPR, △ 2.0w%, ▲ 5.7w%, □ 9.1w%, ■ 13w%, ▼ 17w%

2.2 剂量率对敏化辐射交联密度的影响

高聚物的辐射交联与剂量率无关, 这几乎已成定论。例如, 经 γ 射线交联的聚乙烯 (PE) 其凝胶含量 (gel%) 并不随剂量率而改变^[10], 而且与电子束 (EB) 辐照交联的 PE 在相同剂量条件下具有相同的凝胶含量; 文献[11]利用 ^{60}Co 和 EB 作辐射源, 在较宽的剂量率范围 (0.1—3000kGy/min) 内测定了顺式-聚丁二烯的交联密度; 结果表明, 剂量率的高低并不影响交联密度的大小。

然而, 添加 PFM 以后, 交联反应机理有了变化。不含 PFM 的高聚物, 主要依靠辐射所致自由基的两两结合而形成交联键^[1]; 而敏化效应显著的弹性体 /PFM 体系的交联反应, 则主要由链式反应形成交联键。在固定 PFM 用量的实验条件下, 令 $bC_0 = g$, 式 (19) 则简化为:

$$q = \left(a + \frac{g}{\sqrt{I}} \right) D \quad (21)$$

即剂量率增大时交联密度将降低, 并与其平方根的倒数成线性关系。

关于剂量率对敏化辐射交联体系的影响, 仅有文献[12]通过实验测定了分别配有 TMPTMA 和四丙烯酸四羟甲基甲烷酯 (A-TMMT) 的 IR 试样经不同束流强度的电子束辐照后的溶胀比。依照 Flory^[9]的溶胀理论, 基于文献[11]中的溶胀比数据计算得到交联密度, 然后将交联密度、吸收剂量以及电子束流强度 (对于同一批试样, 剂量率正比于束流强度) 等数据依照式 (21) 作图 (见图 3 和图 4)。结果表明, 加有 TMPTMA 或 A-TMPT 的 IR,

经辐射交联后其交联密度随剂量率增大而降低, 并符合式 (21) 所示变化关系。

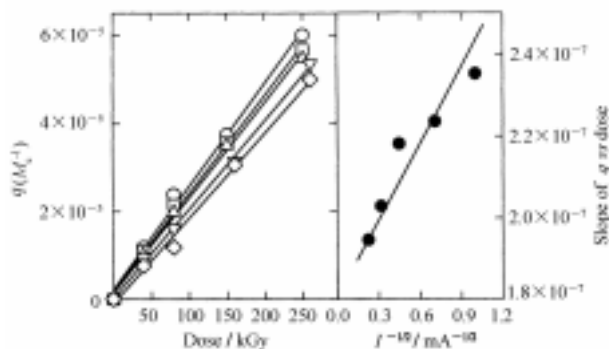


Fig.3 Crosslinking density of IR containing 5wt% TMPTMA crosslinked by EB at different doses and beam currents
○ 1.0mA, □ 2.0mA, △ 5.0mA, ▽ 10mA, ◇ 20mA

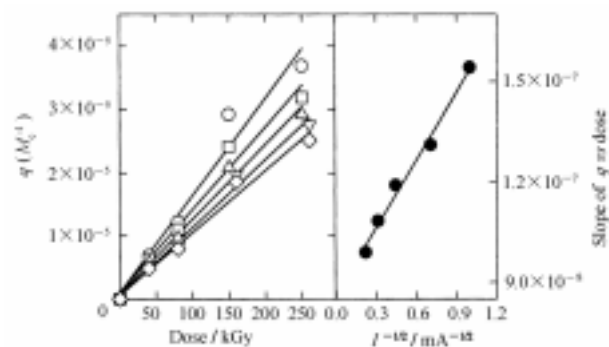


Fig.4 Crosslinking density of IR containing 5wt% A-TMMT crosslinked by EB at different doses and beam currents
○ 1.0mA, □ 2.0mA, △ 5.0mA, ▽ 10mA, ◇ 20mA

根据以上讨论, 采用低剂量率辐照, 在相同吸收剂量下可以获得较高的交联密度。但是, 常规的辐射加工一般在空气中进行^[1], 氧气对辐射交联反应的影响不容忽视。若用电子加速器产生的电子束辐照, 因剂量率很高, 交联反应速率远大于氧在高聚物中的渗透速率, 故氧的影响一般可以忽略。此时, 根据式 (21) 所示结果可知, 如提高剂量率则在相同吸收剂量下, 交联密度反而会变小。然而, 当剂量率很小 (例如使用 ^{60}Co 辐射源) 时, 一方面降低剂量率可提高交联密度, 但同时氧的存在通常将强化大多数高聚物的降解反应, 并阻碍交联反应的进行; 此种条件下剂量率对交联密度的影响很复杂。

2.3 PFM 的敏化效率问题

在剂量率恒定的辐照条件下, 依照式 (20) 以 $1/Mc$ 对吸收剂量作图, 从所得曲线的斜率 ($a + fC_0$)

和单体用量可求得 f 的值, 其大小代表交联密度随 PFM 用量增大而升高的速度, 可作为表征 PFM 敏化效率高低的一个可选因子。

在以前的工作^[2-7]中, 曾综合考察了包括 2G、4G、TMPTMA、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯 (A-TMMT)、三烯丙基氰尿酸酯 (TAC)、六亚甲基二异氰酸酯类 (UA101H)、尿烷预聚物 (UA306H)、甲代苯撑二异氰酸酯类 (UA306T)、二缩季戊四醇六丙烯酸酯 (DPE6A) 等各种 PFM 对弹性体高聚物辐射交联的敏化效应, 并发现 PFM 分子中所含双键的数量与其敏化效率间的关系比较复杂。为此, 本文尝试引入比不饱和度的概念, 将 100gPFM 所含 C=C 双键的摩尔数定义为单体的比不饱和度 (Specific unsaturation, SU)。

图 5 所示为配有 5.0w% 各种 PFM 的 CR^[6]经电子束 (1.0MeV, 1.0mA) 辐照后依照前述方法求得 f 值, 以 f 值对 SU 值作图所得结果 (括号中的数值为每一 PFM 分子中所含双键的数量)。从图 5 可知, f 值随 SU 值的增大而提高, 并具有近似的指数关系 (TAC 则偏离较远, 其可能原因在于该 PFM 与所选高聚物之间的相容性差^[6]); 这说明在选择 PFM 时不能只看每个单体分子所含双键的多少, 单体的 SU 值是选择辐射硫化或交联敏化剂的一个重要参数, 这也在一定程度上间接表明敏化辐射交联体系的敏化元 (双键) 含量 (浓度) 是决定体系交联效率的重要因素。

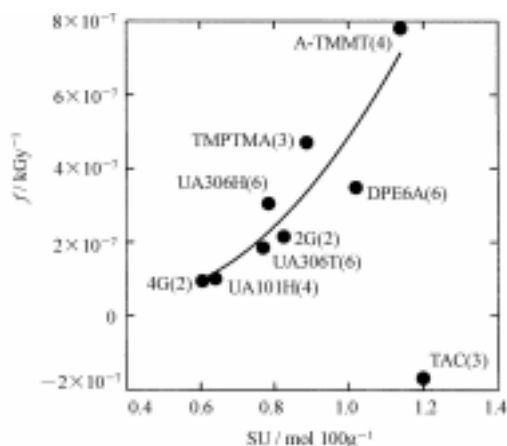


Fig.5 Radiation crosslinking efficiency of CR containing 5.0w% of various PFMs (bracketed figures represent the number of double bonds per molecule)

由于我们目前积累的由多官能团单体敏化的辐射交联反应的实验数据有限, 还不能完全确定 f 值与 SU 值之间的定量关系。另外, 影响单体敏化效应的因素很多, 以上实验结果还需要进一步考察与论证。

3 结论

以上分析与讨论表明, 由 PFM 敏化的辐射交联体系, 其交联密度与吸收剂量、单体用量以及剂量率的关系具有如式 (19) 所示的变化规律。

在以上讨论中, 忽略了外围分子结构环境对 PFM 中的敏化元以及接枝于高聚物分子链上的短链中的部分敏化元的约束效应, 将 C=C 键作为自由单元进行处理, 因此式 (19) 所示结果有一定局限性。另一方面, 推导以及引用的实验数据皆基于弹性体高聚物, 因此所得结果不一定适用于其它体系。此外, 尚有其它很多影响敏化辐射交联反应的因素, 本文所涉及的工作尤其是剂量率对辐射交联密度的影响等方面尚有待于进一步研究与论证。

参考文献

- 幕内惠三. ポリマーの放射線加工. 東京: ラバーダイジスト社, 2000. 9-81
MAKUUCHI K. Radiation Processing of Polymers, Tokyo: Rubber Digest Company, 2000. 9-81
- 许云书, 毛欣根, 郭高品, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1994, 12(3): 155-159
XU Yunshu, MAO Xingen, GUO Gaopin, *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 12(3): 155-159
- XU Y, YOSHII F, MAKUUCHI K, *et al.* 第 7 回エラストマー討論会講演要旨集, 東京: 日本ゴム協会, 1993. 58-61
XU Y, YOSHII F, MAKUUCHI K, *et al.* The 7th Seminar of Elastomer, Tokyo: Japan Rubber Society, 1993. 58-61
- 吉井文男, 许云书, 幕内 三, 等. 第 36 回放射線化学討論会講演要旨集, 東京: 日本放射線化学会, 1993, 121-122
YOSHII F, XU Y, MAKUUCHI K, *et al.* The 36th Symposium of Radiation Chemistry, Tokyo: Japan Radiation Chemistry Society, 1993. 121-122
- XU Y, YOSHII F, MAKUUCHI K. Journal of Macromolecular Science — Pure and Applied Chemistry, 1995, A32(10): 1801-1808
- XU Y, YOSHII F, MAKUUCHI Z K. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66(1): 113-116
- 许云书. 二元乙丙共聚物的辐射交联-TMPTMA 及 TMPTA 增强效应的研究, 中国工程物理研究院硕士学位论文, 1990, 49-53
XU Yunshu. Radiation Crosslinking of Ethylene Propylene Copolymer—Enhancement Effect of TMPTMA and TMPTA, Master Degree Thesis in China Academy of

- Engineering Physics, 1990, 49-53
- 8 Youssef H A, Yoshii F, Makuuchi K, *et al.* Macromolecular Reports, 1993, **A30** (Suppls 3 and 4): 315-322
- 9 Flory P J. J Chem Phys, 1950, **18**(1): 108-114
- 10 Singer K, Joshi M, Silverman K, *et al.* J Poly Sci: Polymer Letters Edition, 1974, **12**(7): 387-390
- 11 Zapp R L. Rubber Chem Technol, 1976, **48**(5): 860-877
- 12 Siswono H, Yoshii F, Makuuchi K, *et al.* Radiation Crosslinking of cis-1, 4-Polyisoprene (STA Final Report), Takasaki: TRCRE, JAERI, 1992, 23-89

Radiation crosslinking density of elastomers sensitized by polyfunctional monomers

XU Yunshu GUO Gaopin FU Yibei

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP. Mianyang 621900)

ABSTRACT Polyfunctional monomers (PFM) were important sensitizers for radiation crosslinking applications. It is supposed that free radicals formed initially on the main chains of the irradiated polymer initiate grafting polymerization of the double bonds in the PFM molecules and form the grafted special chains which crosslinked together the polymer's main chains. Based on this simplified sensitized crosslinking model and other necessary assumptions, an expression correlates crosslinking density (q), absorbed dose (D) and PFM content (C_0) was derived. Analyzing results of published data demonstrated that q values of polyethylene-co-propylene (EPR), polyisoprene (IR), polychloroprene (CR) and polystyrene-co-butadiene (SBR) increase linearly with D and C_0 , and the q of IR increases linearly with $1/\sqrt{I}$.

KEYWORDS Elastomer, Radiation crosslinking, Polyfunctional monomer, Crosslinking density

CLC O631.34, O644.29, TQ333