

高分子的结构对辐射交联反应中 裂解度的影响

——论 Charlesby-Pinner 和陈-刘-唐关系式的适用性

孙 家 珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 比较Charlesby-Pinner及陈欣方-刘克静-唐敖庆(简称陈-刘-唐)关系式在分子辐射交联反应中的适用情况,研究了分子链结构对辐射交联反应的影响。具有较高的 T_g (玻璃化转变温度)及 σ (内旋转位阻因子)值的刚性链高分子和结构单元中含有辐射裂解型单体的高分子,符合Charlesby-Pinner关系式。支化高分子和具有较低的 T_g 及 σ 值的柔性链高分子符合陈-刘-唐关系式。

关键词 Charlesby-Pinner关系式, 陈-刘-唐关系式; 刚性链高分子; 柔性链高分子; 支化高分子; 辐射交联; 分子结构; 玻璃化转变温度; 内旋转位阻因子。

引 言

高分子在射线作用下可以进行交联和裂解二类反应。以侧链断裂为主,主链断裂为副,这属于交联型高分子;以主链断裂为主,侧链断裂为副,这属于裂解型高分子。一般情况下交联和裂解反应是同时发生的,差别只在于二种反应机率的多少。高分子的结构是决定这二种反应机率多少的重要因素。过去文献对高分子结构影响辐射交联反应中的裂解度问题讨论得不多。本文拟根据不同作者及我们实验室所得的几种高分子辐射交联的实验结果,以及由二种不同假定推导得到的二个关系式,对这些高分子辐射交联反应的适用情况,进一步讨论高分子结构对辐射交联反应中裂解度的影响的规律。

五十年代末期,Charlesby-Pinner^[1]根据以下基本假定:

- ①交联反应是无规则的;
- ②高分子分子内交联可忽略不计;
- ③裂解度和交联度都比较小;
- ④交联密度与辐照剂量成正比;
- ⑤裂解密度与辐照剂量成正比。

利用概率方法处理得到了交联反应中溶胶分数和辐照剂量间的依赖关系,这就是 Charlesby-Pinner关系式(简称 Charlesby 关系式)

$$(s + \sqrt{s}) = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 \bar{u}_0} \cdot \frac{1}{R} \quad (1)$$

式(1)中 s 为溶胶分数, p_0 为裂解密度, q_0 为交联密度, $\bar{u}_0$ 为原始高分子的聚合度, R 为辐射剂量。在长期使用这一关系式的过程中, 曾发现有些高分子的辐射交联反应并不能很好符合, 实验结果线性关系不好。很多科学家对于产生这种现象的原因意见不一, 虽曾提出不少修正办法, 但都不够理想。

七十年代末陈欣方-刘克静-唐敖庆^[2]根据聚乙烯辐射交联的实验结果, 发现裂解度与辐射剂量的平方根成正比, 他们修正了 Charlesby 的第(5)条假定, 推导得另一个关系式, 陈欣方-刘克静-唐敖庆关系式(简称陈-刘-唐关系式)。

$$R(s + \sqrt{s}) = \frac{1}{q_0 \bar{u}_0} + \frac{\alpha'_0}{q_0} \sqrt{R} \quad (2)$$

式中 α'_0 为常数, 其他符号同(1)式。用陈-刘-唐关系式处理聚乙烯的辐射交联反应中所获得的数据可得到线性较好的直线。

这个新关系式的出现给我们提出了一个新的问题: 除聚乙烯外, 其他高分子适用这个关系式吗? 哪类高分子符合这个关系式? 在分子结构上有没有必然的规律?

为了弄清这些问题, 我们收集并处理了前人和我们实验室所得到的多种高分子的辐射交联反应的实验结果, 试图联系高分子的结构来讨论二种关系式的适用范围。

结构不同的高分子在射线作用下应该有不同行径。同样都是辐射交联型高分子在辐射交联过程中, 有的高分子由于结构的因素容易产生裂解反应, 裂解密度就大些, 更符合裂解度与剂量成正比的假定, 这就能较好符合 Charlesby 关系式。有些高分子则更容易产生交联反应, 裂解密度就小些, 更符合陈-刘-唐关系式。陈-刘-唐关系式的出现补充了 Charlesby 关系式的不足, 从而使辐射交联的理论处理更趋完善。

总结文献及我们的工作, 并用二种关系式处理了这些高分子辐射交联反应中溶胶分数和辐射剂量之间的依赖关系, 根据两种关系式的适用情况, 可将高分子分为二类。列于表1中。

表1 根据辐射交联行为对高分子分类

符合 Charlesby 关系式		符合 陈-刘-唐 关系式	
聚苯乙烯	Charlesby (1953)	聚乙烯	Alexander (1956)
聚氯乙烯	Kuri Wippler (1960)	聚甲基硅橡胶	Charlesby (1955)
聚醋酸乙烯酯	Charlesby (1969)	聚醋酸乙烯酯(支化)	Charlesby (1969)
聚乙烯醇	Ikada (1977)	聚戊烯	Cooper (1959)
聚丙烯	张月芳 孙家珍 (1979)	聚己烯	Cooper (1959)
聚氧化丙烯	Roberts (1971)	聚酯 PET	Hellwege (1963)
氟-46	孙家珍 (1977)	氟-406	齐翠珍 张月芳 (1979)
氟-30	罗云霞 (1982)	氟-2406	齐翠珍 张月芳 (1979)
氟-2 KF1100	Makuuchi (1976)	氟-2 Kynar	Makuuchi (1976)
氟-23 Kel-F3700	Yoshida (1965)	氟-26	VitonA Yoshida (1965)

讨 论

1. 符合 Charlesby 关系式的高分子的结构特点

(1) 刚性链高分子 ①无定形高分子主链上有较大的取代基 这类高分子由于取代基的空间位阻的影响, 使高分子链具有较大的刚性, 分子链的活动能力较低。从表2所列数据可

以看到表征高分子链刚性大小的参数 T_g (玻璃化温度)及 σ (内旋转位阻因子)都比较高。由于高分子链活动能力受到限制,主链断裂后所生成的自由基较难复合,这就加大了裂解反应的机率。Charlesby^[8~7], Kuri^[4], Wippler^[5]等研究过聚苯乙烯,聚氯乙烯及聚醋酸乙烯酯的辐射交联反应,所得溶胶分数和辐照剂量的关系,能较好地符合Charlesby关系式,但不符合陈-刘-唐关系式。聚苯乙烯、聚氯乙烯的辐射交联结果见图1~2。

表2 几种高分子的 T_g 及 δ

高 分 子	聚 苯 乙 烯	聚 氯 乙 烯	聚 醋 酸 乙 烯 酯
δ	2.22	1.83	2.14
$T_g(^\circ\text{C})$	100	82	40~45

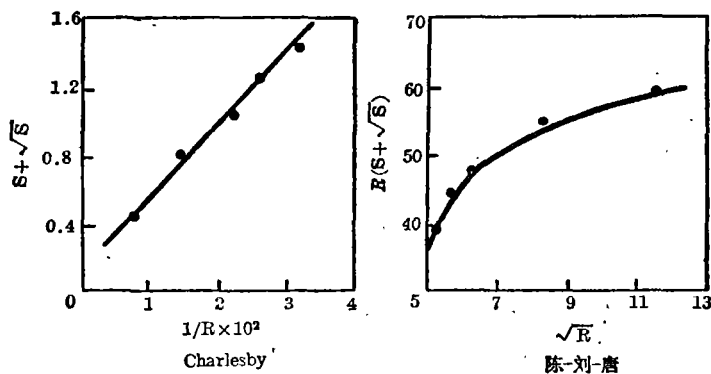


图1 聚苯乙烯的辐射交联(Charlesby)

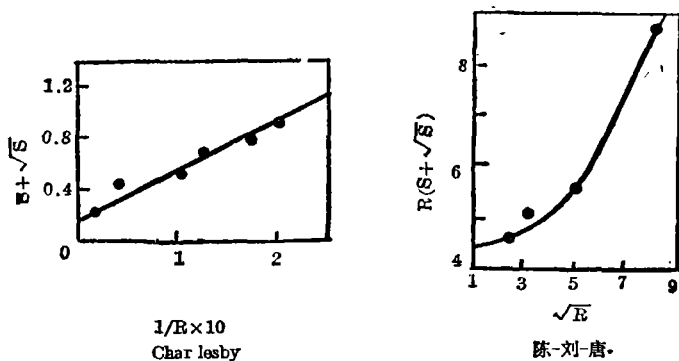


图2 聚氯乙烯的辐射交联

表3 几种高分子的 T_g 和 σ

高 分 子	结晶度(%)	σ	$T_g(^\circ\text{C})$
氟-46	50~60	—	80~90
氟-2 KF1100	51	—	—
氟-30	—	—	50
聚乙烯醇	20~30	2.04	85

②结晶度较高的刚性高分子晶区辐射交联比无定形区辐射困难些,因在晶区高分子链的活动受到阻碍,这也不利于交联。高分子之间能形成氢键的亦属于此类型,虽然取代基不大,但由于分子间力影响高分子链活动,因而同样具有高的 T_g 和 σ 值,见表3。

射线的作用和前一类高分子相似。孙家珍, Makuuchi^[6], 罗云霞^[8]

及 Ikada^[9]等研究过氟-46、氟-2 KF1100 氟-30及聚乙烯醇的辐射交联反应。亦发现它们符合Charlesby 关系式而不符合陈-刘-唐关系式。PVAC、F-30、聚乙烯醇的辐射交联结果见图3~5。

(2) 构成辐射裂解型高分子的单体所形成的均聚或共聚物 全氟单体如四氟乙烯及三氟

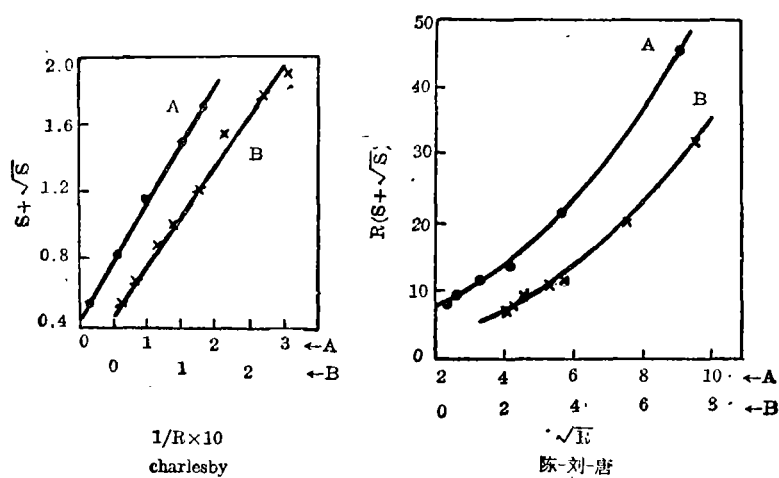


图3 PVAC的辐射交联(Charlesby)

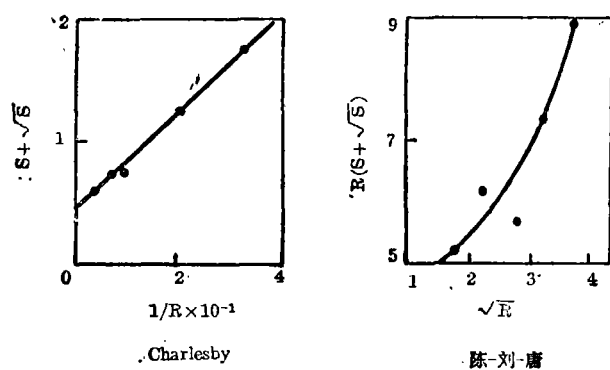


图4 F-46的辐射交联

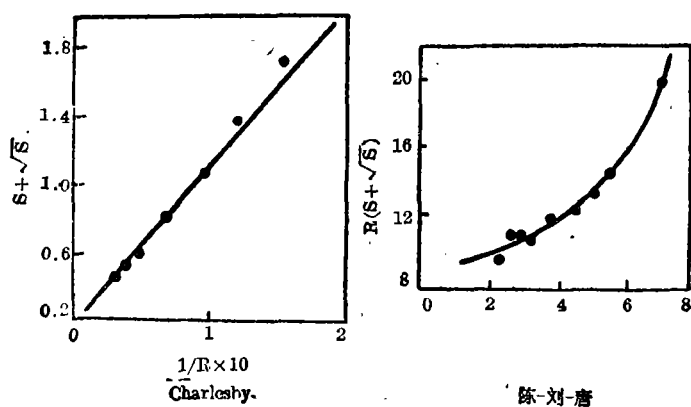


图5 聚乙烯醇的辐射交联(Ikada)

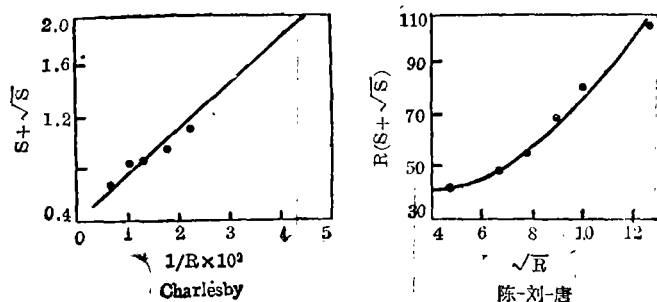


图6 聚丙烯的辐射交联(张月芳)

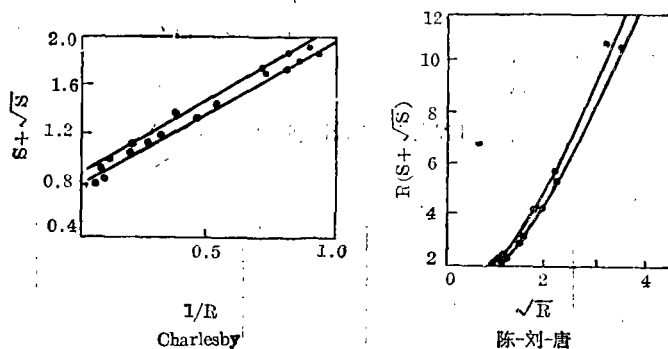


图7 聚氧化丙烯的辐射交联(Roberts)

表4 几种高分子的 T_g 及 σ 值

高分子	聚乙烯	聚甲基硅橡胶	聚戊烯	聚己烯	氟-406	氟-2406	聚酯PET
σ	1.63	1.37	2.08	2.11			1.58
$T_g(^{\circ}\text{C})$	-125	-123	-90, -40	-45	+19	-15	+69

氯乙烯等所形成的高分子是辐射裂解型的, 因此共聚物中有 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-$, $-(\text{CF}_2\text{CFCl})_n-$ 链节出现时就易发生辐射裂解反应。聚丙烯及聚氧化丙烯亦都较易辐射裂解。Yoshida^[10]、张月芳及Roberts^[11] 等研究过的氟-23 KclF-3700, 聚丙烯及聚氧化丙烯的辐射交联反应。发现这些高分子是符合Charlesby关系式, 而不符合陈-刘-唐关系式。聚丙烯、聚氧化丙烯的辐射交联结果见图6~7。

2. 符合陈-刘-唐关系式高分子的结构特点

(1) 分子链比较柔软的结晶型及无定形高分子。这类高分子链比较柔软, 多数是橡胶类高分子, 表示分子链柔软性的参数 T_g 及 σ 值都比较低, 结果见表4。

在常温下分子链的活动能力就比较大, 因此受射线作用而产生的主链断裂的自由基能很快复合, 降低了辐射裂解反应的机率。

Alexander^[12]、Charlesby^[13]、Cooper^[14]、齐翠珍、Hellwege^[15]、及Yoshida 等研究过聚乙烯、聚二甲基硅橡胶、(PDMS)、聚戊烯、聚己烯、F-406、F-2406、聚酯(PET)、及F-26 VitonA的辐射交联反应, 所得溶胶分数和辐照剂量的关系, 不符合 Charlesby 关系式, 而能

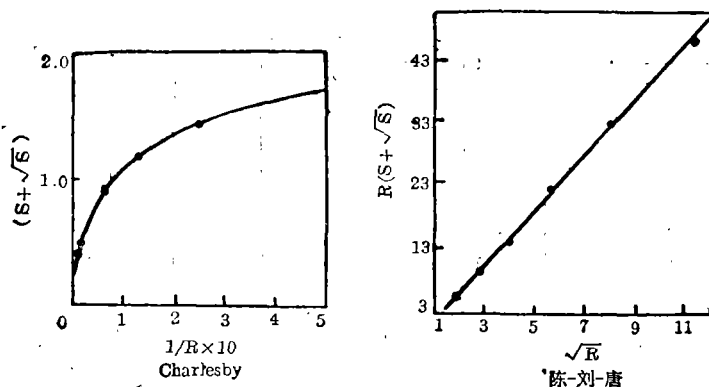


图8 聚乙烯的辐射交联(Alexander)

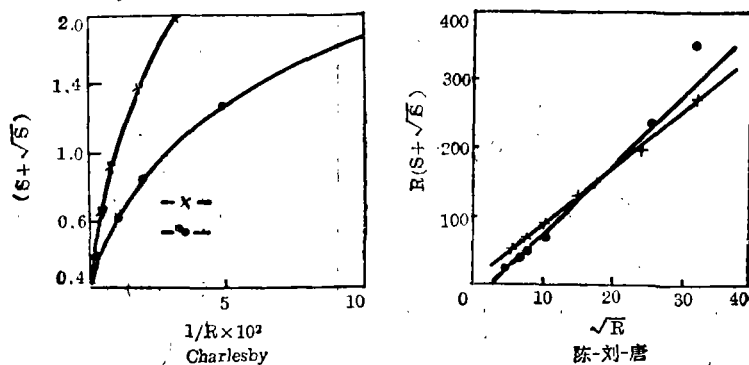


图9 聚戊烯、聚己烯的辐射交联(Cooper)

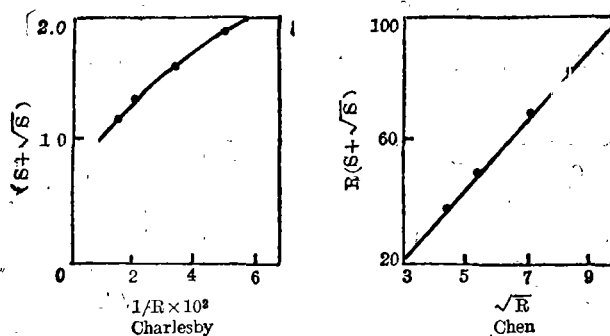


图10 F-406的辐射交联

表5. PVAC的T_g

支化度 × 10 ⁴	7.13	5.01	3.92	1.13	0.05
T _g °C	29	34	38	44	46

较好地符合陈-刘-唐关系式, 聚乙烯、聚戊烯、聚己烯、F-406、聚酯(PET)PVAC的辐射交联反应结果见图8~13。

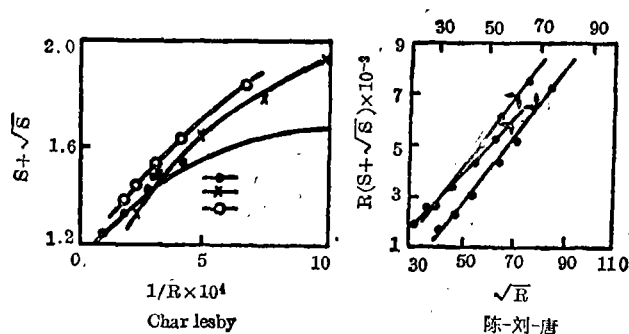


图 11 聚酯 PET 的辐射交联(Hellwege)

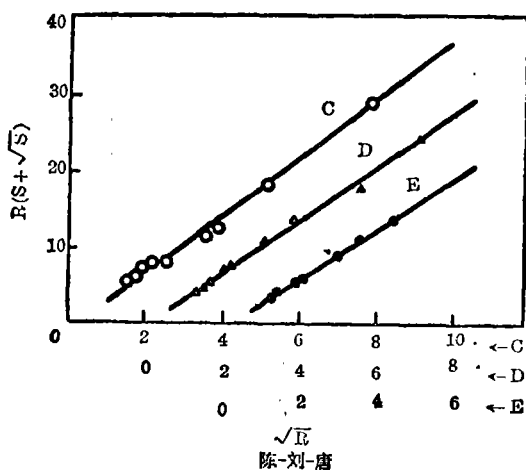


图 12 PVAC 的辐射交联(陈-刘-唐)

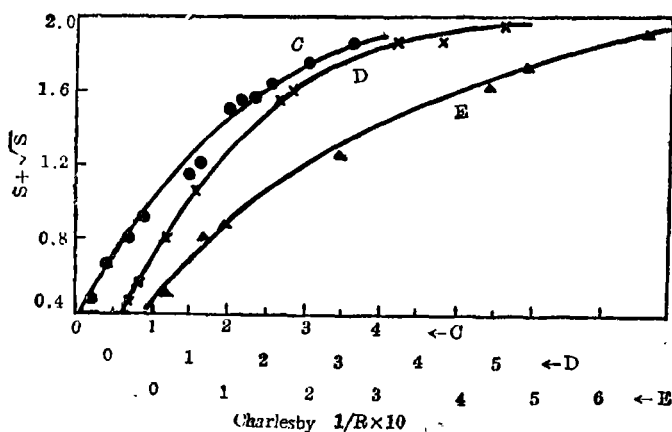


图 13 PVAC 的辐射交联(Charlesby)

(2) 支化高分子 支化高分子由于链端活动能力较大,分子内旋转比较容易,这将有利于增加自由基复合的机率,有利于高分子的交联反应。程纪渝^[16]研究过聚醋酸乙烯酯的辐射乳液聚合,发现随着支化度增加,玻璃化温度随之下降,见表 5。

Lovejoy^[17]的研究工作表明线型聚四氟乙烯是辐射裂解型高分子,但四氟乙烯和全氟丙烯共聚物(氟-46)及四氟乙烯和全氟庚烯共聚物(氟-414)在一定条件下都能进行辐射交联,证明短链支化有利于辐射交联, Makuuchi^[16]及 Charlesby^[3]研究过不同支化度的氟-2及聚醋酸乙烯酯的辐射交联反应。实验结果表明氟-2 KF1100 支化度小,具有较高的结晶度及结晶熔点,则易于裂解,符合 Charlesby 关系式,见表 3,而氟-2 Kynar 具有较大的支化度,较低的结晶度及结晶熔点,就符合陈-刘-唐关系式,见图 14 及表 6。

聚醋酸乙烯酯的辐射交联更能说明支化度的影响,支化度变化情况见表 7。

样品 A、B 是低支化度的 PVAC,从图 3 已看到它们符合 Charlesby 关系式。样品 C、D、E、支化度逐渐增加,明显的不符合 Charlesby 关系式,而变成符合于陈-刘-唐关系式。从表 7 凝胶化剂量数据亦可以看到 A、B 样品 R_{gel} 较高,而支化度增加后 R_{gel} 逐渐降低,这说明支化高分子有利于交联而不利裂解。

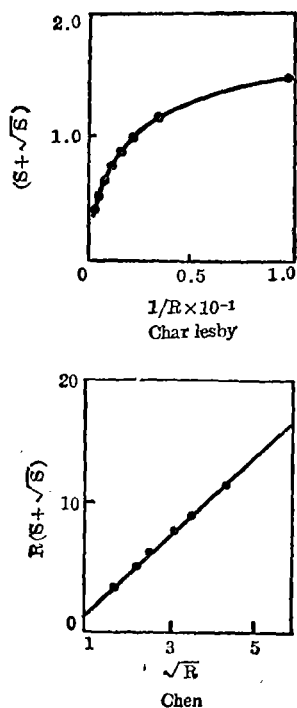


图14 氟-2 Kynar的辐射交联

表6 氟-2 的性能

高 分 子	结晶度(%)	Tm (℃)	Huggins 常数
KF1100	51	175	0.303
Kynar	45	161	0.71

表7 几种PVAC的性能

样 品 号	转化率(%)	支 化 度	Rgel, Mr
A	13.5	0.13	4.63
B	25	0.27	4.16
C	41	0.54	3.12
D	55	0.92	2.42
E	71	1.74	1.79

结 论

综上所述,我们可以得出结论:由于高分子结构不同,因此在射线作用下行径不同,所以只用一种假定推导得到的关系式是很难适合所有高分子的,Charlesby 和陈-刘-唐关系式起了相互补充作用。

参 考 文 献

- [1] A. Charlesby and S. H. Pinner, *Proc. Roy. Soc.*, **A249**, 367 (1959).
- [2] 陈欣方, 刘克静, 唐敖庆, 吉林大学学报, **4**, 39 (1977).
- [3] A. Charlesby, *J. Polymer Sci.*, **11**, 513 (1953).
- [4] Z. Kuri, H. Ueda, S. Shida and K. Sninohara, *J. Polymer Sci.*, **43**, 571 (1960).
- [5] C. Wippler, *J. Polymer Sci.*, **29**, 585 (1958).
- [6] 幕内惠三, 浅野雅春, 阿部俊彦, 日本化学会志, **4**, 686 (1976).
- [7] A. Charlesby, *Polymer.*, **10**, 439 (1969).
- [8] 罗云震, 庞福成, 孙家珍, 高分子通讯, **1**, 19 (1982).
Radiat. Phys. Chem., **18**, 445 (1981).
- [9] Y. Ikada, T. Mita, *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 633 (1977).
- [10] T. Yoshida, R. E. Florin and C. A. Wall, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 1685 (1965).
- [11] S. Roberts, *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **9**, 1729 (1971).
- [12] P. Alexander and D. Toms, *J. Polymer Sci.*, **22**, 343 (1956).
- [13] A. Charlesby, *Proc. Roy. Soc.*, **A230**, 120 (1955).
- [14] G. D. Cooper, *J. Polymer Sci.*, **38**, 275 (1959).
- [15] K. H. Hellwege, H. Johnsen and W. Senfort, *Kolloid. Z.* **188**, 11 (1963).
- [16] 程纪渝, 孙家珍, 张自成, 高分子通讯, (付印中).
- [17] E. R. Lovejoy, M. I. Bro and G. H. Bowers, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 401 (1965).

(1982年12月9日收到)

THE INFLUENCE OF MOLECULAR CONFIGURATION ON DEGRADATION DEGREE IN THE RADIATION CROSSLINKING REACTION

—A Review for the Applicability of Charlesby-Pinner and Chen-Liu-Tang Relationship

Sun Jiazhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

By comparison of the adaptability of the relationship of Charlesby-Pinner and Chen-Liu-Tang, the affection of polymer structure on its behaviour in radiation induced crosslinking was studied.

The rigid chain polymer with higher T_g (glass transition temperature) and σ (hindrance factor of internal rotation) value and the polymer, containing some structure unit of radiation degradation type, obey Charlesby-Pinner relationship. The branched polymer and the flexible chain polymer with lower T_g and σ value obey Chen-Liu-Tang relationship.

KEYWORDS

Charlesby-Pinner relationship; Chen-Liu-Tang relationship; Rigid chain polymer; Flexible chain polymer; Branched polymer; Radiation induced crosslinking; Polymer structure; Glass transition temperature; Hindrance factor of internal rotation.