

研究论文与 科研成果报告

高分子的结构因素对辐射交联反应 中裂解度的影响—辐射剂 量与溶胶分数的关系式

张万喜 孙家珍 钱保功*

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 本文详细讨论了高分子的结构因素对辐射交联反应中裂解度和剂量的关系的影响。参照 Charlesby-Pinner 关系式和陈-刘-唐关系式不符合某些聚合物的辐射交联反应的溶胶分数依赖于剂量的关系。我们建议了一个和高分子结构性能参数(内旋转位阻因子 σ , 玻璃化温度 T_g)有关的指数 β , 并假定裂解度与剂量 R 的 β 方成比例, 从而得到, 溶胶分数依赖于辐照剂量的关系式(9)。当 $\beta=1$ 和 $\beta=0.5$ 时, 即分别还原成上述两式。用这一通式来处理聚合物的辐射交联的实验数据, 得到了比较满意的结果, β 值处于 0.5~1.0 之间。

关键词 辐射交联; 高分子结构; 玻璃化转变温度; 内旋转位阻因子; 刚性链高分子; 柔性链高分子。

理 论 分 析

五十年代末期 Charlesby-Pinner^[1]根据以下基本假定: ① 辐射交联是无规交联, 分子量分布属无规分布; ② 高分子分子内交联可忽略不计; ③ 辐射裂解亦是无规裂解; ④ 辐射交联和裂解反应是独立进行的; ⑤ 裂解度和交联度都比较小; ⑥ 裂解度和交联度都与剂量成正比。应用类似于 Flory^[2]的概率方法处理了辐射高分子无规交联问题, 得到了交联反应中溶胶分数 S 依赖于

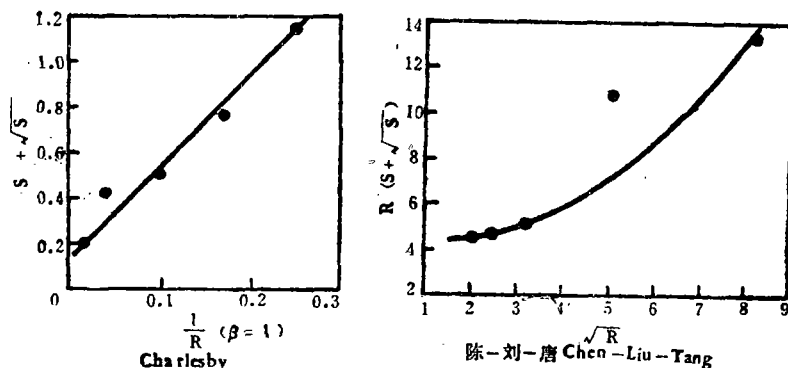


图 1-a 聚氯乙烯的辐射交联^[12]

Fig. 1-a Radiation crosslinking of polyvinylchloride^[12]

* 现在中国科学院武汉分院

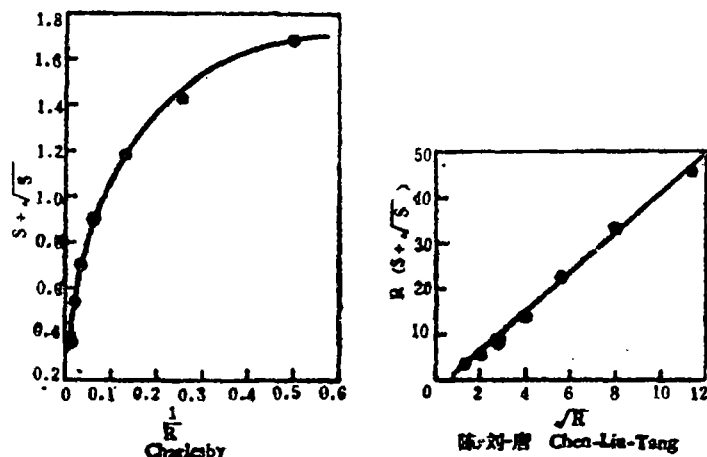
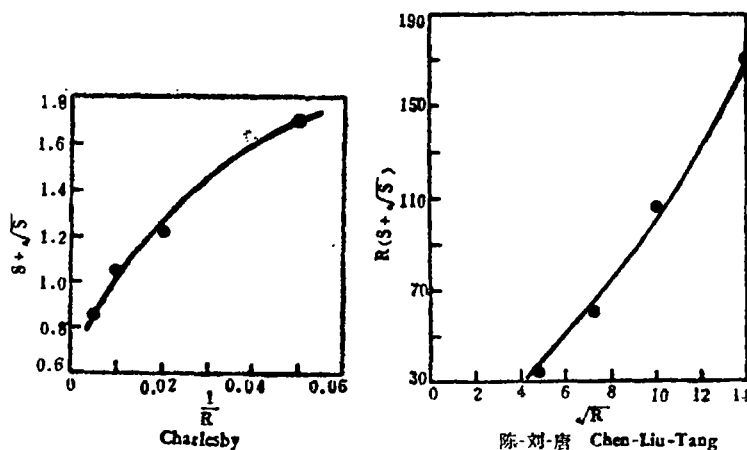
图 1-b 聚乙烯的辐射交联^[14]Fig. 1-b Radiation crosslinking of polyethylene^[14]

图 1-c 聚丙烯的辐射交联

Fig. 1-c Radiation crosslinking of polypropylene

辐照剂量 R (Mrad) 的关系式, 这就是 Charlesby-Pinner 关系式 (简称 Charlesby 式)

$$(S + \sqrt{S}) = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 u_1 R} \quad (1)$$

式中: p_0 为单位剂量产生的裂解度; q_0 为单位剂量产生的交联度; u_1 为原始高分子的数均聚合度。这样用 $(S + \sqrt{S})$ 对 $1/R$ 做图应该具有线性关系。但是, 许多研究者的实验结果表明, 该关系式与某些聚合物的辐射交联的溶胶数据不符。许多研究者^[3~4]将这种不符合的原因归因于分子量的起始分布不符合 Flory 分布, Inokuti^[3]等人应用 Saito^[4]的方法, 处理了聚乙烯辐射交联起始分布为 Schulz-Zimm 分布的情况, 但理论与实验的符合情况没有得到明显的改进^[5]。

根据 Kotliar^[6]的分析, 不管起始分布如何, 经辐射裂解一段时间后辐解产物将趋近 Flory 分布。因此, 分子量起始分布不符合 Flory 分布未必是造成关系式及实验结果不符的真正原因。

七十年代末期, 陈欣方-刘克静-唐敖庆^[7]研究了聚乙烯的辐射交联, 他们根据实验结果对 Charlesby 的裂解度与剂量成正比的假定进行了修正。假定裂解度与剂量的平方根成正比, 推导

出一个新的关系式(简称陈-刘-唐式)。

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{q_0 u_1} + \frac{p'_0}{q_0} \sqrt{R} \quad (2)$$

式中: p'_0 为常数, 其它符号同(1)式。该关系式同聚乙烯的辐射交联反应相符合。按照该关系式, 单位剂量产生的主链裂解数并非常数, 而是随剂量的增加而减少。

我们用这两个关系式分别处理了前人和我们实验室所得到的一些高分子的辐射交联反应的实验结果, 发现有些高分子的辐射交联反应的实验结果符合 Charlesby 式, 但不符合陈-刘-唐式, 例如聚氯乙烯(图 1-a)。有些高分子的辐射交联反应的实验结果符合陈-刘-唐式, 但不符合 Charlesby 式, 如聚乙烯(图 1-b)。

有些高分子的辐射交联反应的实验结果, 既不符合 Charlesby 式, 也不符合陈-刘-唐式, 例如聚丙烯(图 1-c)。同时又发现, 凡辐射交联反应的溶胶数据符合 Charlesby 式的高分子的结构特点是: ① 刚性链高分子; ② 构成辐射裂解型高分子的单体所形成的均聚物或共聚物。凡辐射交联反应的溶胶数据符合陈-刘-唐式的高分子的结构特点是: ① 分子链比较柔软的结晶型及非结晶型高分子; ② 支化高分子。显然, 结构因素对高分子辐射交联的规律有着重要的影响。一般情况下, 交联和裂解反应是同时发生的, 差别只在于两种反应机率的大小, 高分子结构是决定这两种反应机率的重要因素。因此我们认为 Charlesby 式和陈-刘-唐式与某些聚合物的溶胶数据不符的主要原因, 可能就在于所引进的假定之一——裂解度与辐照剂量成正比(Charlesby 的假定)或剂量的平方根成正比(陈-刘-唐的假定)——值得商榷, 也可能是两种特殊情况。

我们认为: 裂解度和剂量的关系取决于高分子的链结构, 即与链的刚性或柔性有关^[8]。但高分子的结构怎样影响着裂解度与剂量的关系? 如何找出这种定量关系? 研究这些问题无疑是比较困难的, 我们拟对此作初步尝试。

若线型高分子经高能射线辐照产生无规交联和无规裂解作用, 当交联度和裂解度分别用 q 和 p (仅指由于辐照所引起的裂解度)表示时, 并假定裂断交联键后线型高分子的分布属 Flory 分布, 则辐射产物的溶胶分数应符合下式^[1]

$$(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{r} = \frac{1}{qu'_1} \quad (3)$$

式中: u'_1 为数均聚合度; q 为交联度; r 为交联指数。

$$\frac{1}{u'_1} = \frac{1}{u_1} + p \quad (4)$$

u_1 为高分子的原始数均聚合度。根据 de Genne 理论, 假设裂解度 p 与剂量的 β 次方成比例,

$$p = p'_0 R^\beta \quad (5)$$

其中 β 是与高分子结构有关的指数, 后面将详细讨论; p'_0 为常数。将式(5)代入(4)可得:

$$\frac{1}{u'_1} = \frac{1}{u_1} + p'_0 R^\beta \quad (6)$$

将式(6)代入式(3)得:

$$(S + \sqrt{S}) = \frac{\frac{1}{u_1} + p'_0 R^\beta}{q} \quad (7)$$

根据实验数据可认为交联度 q 与剂量 R 成正比

$$q = q_0 R \quad (8)$$

则得:

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{u_1 q_0} + \frac{p'_0}{q_0} R^\beta \quad (9)$$

当 $\beta = 1$ 时, $p = p'_0 R$, 这时 $p'_0 = p_0$ (单位剂量产生的裂解度), 式(9)成为 Charlesby 式(1)。当 $\beta = 0.5$ 时, 则式(9)成为陈-刘-唐式(2), 因此 Charlesby 式和陈-刘-唐式是本关系式的二种极端情况。另外, 式(9)不宜向无限大或无穷小的剂量区域外推。因为(3)是溶胶、凝胶分配公式的一级近似形式, 其适用性以交联度很小为基本前提。如果在 $R \rightarrow \infty$ 下满足交联度与剂量成正比, 裂解度与 R^β 成正比, 则交联度、裂解度很小的假定就不再满足。因此式(9)同式(1)或式(2)一样只能在一定剂量范围内使用。

关于指数 β 式(9)中的指数 β 是一种与高聚物结构——高分子内和高分子间有关的参数, 如高分子链本身的内旋转位阻因子 δ 和横截面积 A , 以及链间的内聚能密度 E_c 。因而可假设 $\beta = f(\delta, A, E_c)$ 。根据何天白的实验结果, E_c 和 A 的乘积与玻璃化温度 T_g 呈线性关系。因此, 可以将 β 表示成 δ 和 T_g 的函数, $\beta = f(\delta, T_g)$ 。目前, 我们还不能完全从理论上推出 β 与 δ 和 T_g 的定量关系。但是, 借助于溶胶数据, 可以得到 β 与 δ 和 T_g 的经验关系式。现令

$$\beta = a\delta + bT_g \quad (10)$$

表 1 一些高聚物的 β 值
Table 1 β value of some polymers

Name of polymer 聚合物名称	σ^*	T_g^* (K)	β	Fig. No. 图 号	Data Source 文 献	Correlation Coefficient 相关系数
Polystyrene 聚 苯 乙 烯	2.22	373	1	2-a	10	0.988
Polyacrylonitrile 聚 丙 烯 腈	2.20	370	1			
Poly(vinylchloride) 聚氯乙烯(PVC)	2.32	355	1	1-a	12	0.986
Poly(vinylalcohol) 聚 乙 烯 醇	2.04	358	0.95	2-b	13	0.978
Perfluoro-poly(ethylene-propylene) 氟-46	1.81**	363	0.91	2-c	本实验室工作 our lab.	0.980
Poly(vinylacetate) 聚醋酸乙烯酯(PVAc)	2.14	318	0.90	2-d	11	0.999
Poly(ethylene terephthalate) 聚酯(PET)	1.68	342	0.86	3-a	20	1
Polypropylene 聚 丙 烯	1.85	265	0.76	3-b 3-c	our lab. 本实验室 工作 21	0.989 1
Polyhexene 聚 己 烯	2.14	228	0.75	3-d	19	1
Polypentene 聚 戊 烯	2.08	183	0.66	3-e	19	0.997
Natural rubber 天然橡胶	1.67	210	0.64	4-a	17	0.997
polyethylene oxide 聚 氧 化 乙 烯	1.63	206	0.62	4-b	18	0.939
polypropylene oxide 聚 氧 化 丙 烯	1.62	198	0.61	4-c	16	0.990
polyethylene 聚 乙 烯	1.63	148	0.52	4-d	14	0.998
polydimethylsiloxane 聚甲基硅氧烷	1.37	150	0.48	4-e	15	0.992

* δ 值和 T_g 值是从“Polymer Handbook 2nd, Ed. (Wiley-Interscience, 1975)查出来的。

** δ 值是根据文献[9]的计算方法计算出来的。

并将聚苯乙烯 $\beta = 1$ 和聚乙烯 $\beta = 0.524$ 的实验结果及它们的 δ 和 T_g 值(见表1)代入式(10), 可得 $a = 0.17$, $b = 0.00167$ 。

$$\beta = 0.17\delta + 0.00167 T_g \quad (11)$$

再根据高聚物的 δ 和 T_g 值, 按式(11)分别计算出一些高聚物的 β 值以及溶胶分数和剂量的关系。如表1所示, 下面将分类讨论。

实验方法

1. 试片的制备和辐照

将 F-46 粉料干燥后, 在油压机上于 $320 \sim 325^\circ\text{C}$, 压力 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 压制成约 1mm 厚的薄片, 在真空 (2×10^{-2} 托) 下于 240°C 进行 ^{60}Co γ 射线辐照。

聚丙烯辐射交联是在真空 (2×10^{-2} 托) 下分别于 100°C 和 20°C 下进行。

2. 凝胶含量的测定

准确称量 0.2g 左右切碎的辐照后的 F-46 样品, 在氮气保护下用氟氯油回流抽提 24 小时, 再用丙酮洗涤烘干, 恒重称量。

聚丙烯的凝胶测定, 除用二甲苯回流抽提以外, 其它步骤同上。

实验结果及数据处理

按照本关系式(9), 根据 β 值的大小, 可分为三类: 即刚性高分子、柔性高分子和介于两者之间的高分子。

(1) 刚性高分子 ($\beta = 0.9 \sim 1.0$) 聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚氯乙烯、氟-46 其分子链都较硬, 同时具有一定的结晶度。聚乙烯醇则属于有氢键的刚性高分子。在结晶区高分子链的活动能力受到阻碍, 不利于交联, 高分子间能形成氢键的亦属于此类。因此这些高分子的 β 值都较高。图2给出了用本关系式处理这些聚合物的辐射交联反应的实验数据^[10~13]的结果。由图可知实验数据与本式相符合。也比较符合 Charlesby 式。这些聚合物的 β 值等于1或接近1。所以, 可以预期到用两关系式处理的结果几乎一样。

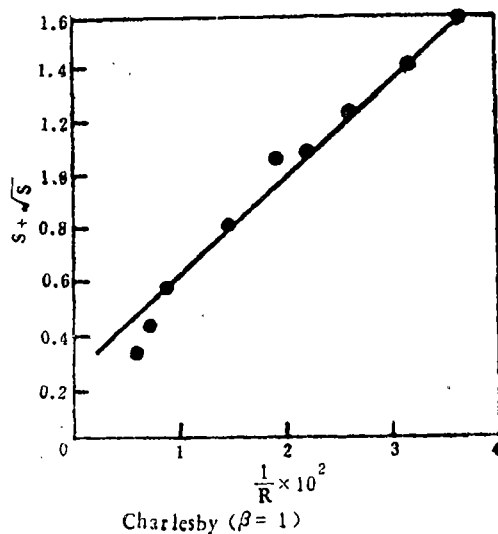


图 2-a 聚苯乙烯的辐射交联^[10]
Fig. 2-a Radiation crosslinking of polystyrene^[10]

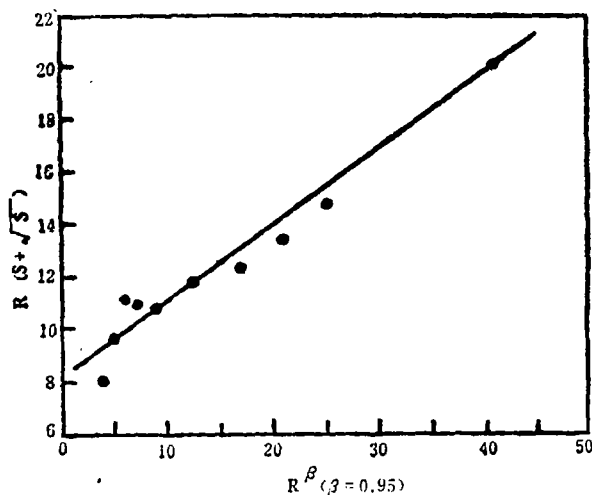


图 2-b 聚乙烯醇的辐射交联^[13]
Fig. 2-b Radiation crosslinking of poly(vinyl alcohol)^[13]

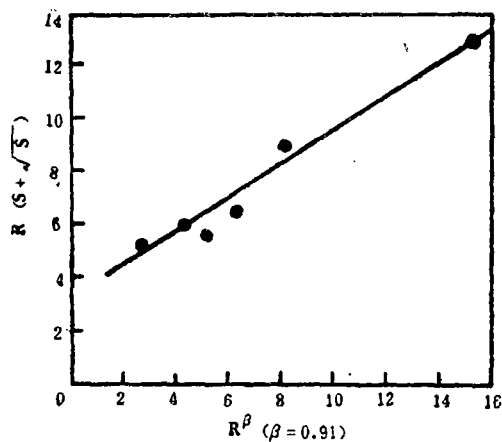


图 2-c 氟-46 的辐照交联(本实验室工作)
Fig. 2-c Radiation crosslinking of F-46
(our laboratory)

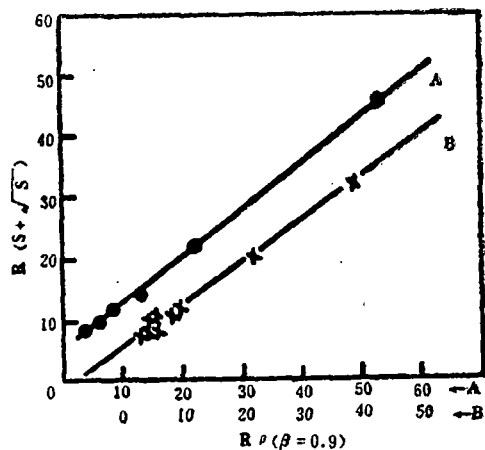


图 2-d PVAc 的辐射交联^[11]
Fig. 2-d Radiation crosslinking
of PVAc^[11]

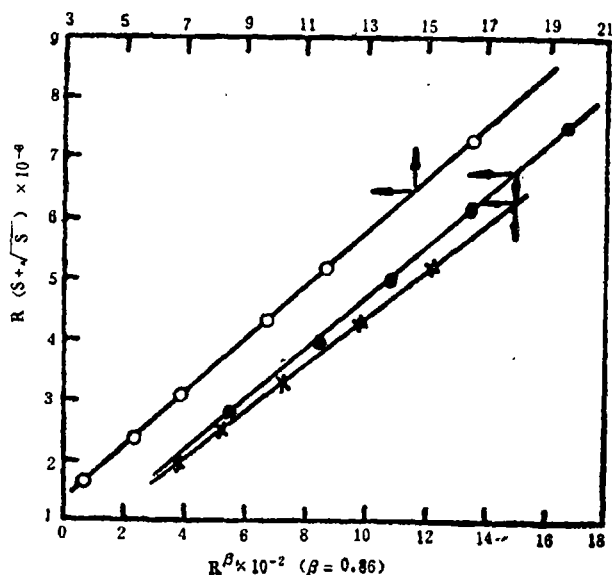


图 3-a PET 的辐射交联^[20]
Fig. 3-a Radiation crosslinking
of PET^[20]

●——N₂ ×——真空 ○——空气

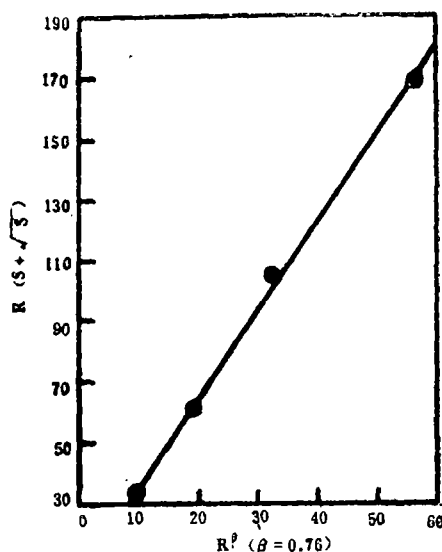


图 3-b 聚丙烯的辐射交联^[21](本实验室工作)
Fig. 3-b Radiation crosslinking of poly-
propylene(our laboratory)

(2) 柔性高分子($\beta = 0.5 \sim 0.65$) 聚乙烯、聚甲基硅橡胶、聚氧化丙烯、聚氧化乙烯、天然橡胶其分子链都比较柔软。 T_g 和 δ 值都较低,这类高聚物的分子链活动能力大,在射线作用下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,所以其 β 值较小,一般在 $0.5 \sim 0.65$ 左右。图 4 给出了用本关系式处理这些聚合物的辐射交联反应的实验数据^[14~18]的结果。结果表明:实验数据和本关系式及陈-刘-唐式相符合。

(3) 介于前二者之间的高分子($\beta = 0.65 \sim 0.9$) 聚己烯、聚戊烯、聚酯(PET)、聚丙烯的 β 值介于 0.9 到 0.65 之间。如图 3 所示。这些聚合物的辐射交联反应的实验数据^[19~21]与本关系式也

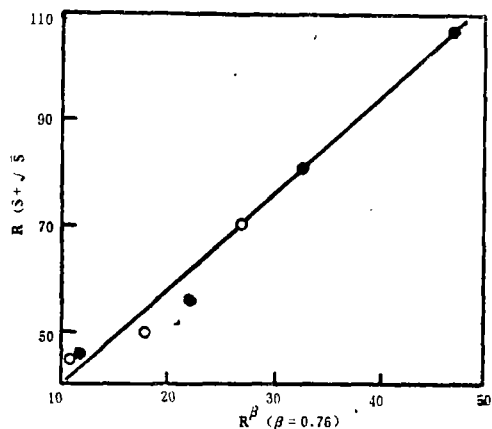


图 3-c 聚丙烯的辐射交联^[21]
Fig. 3-c Radiation crosslinking of polypropylene^[21]

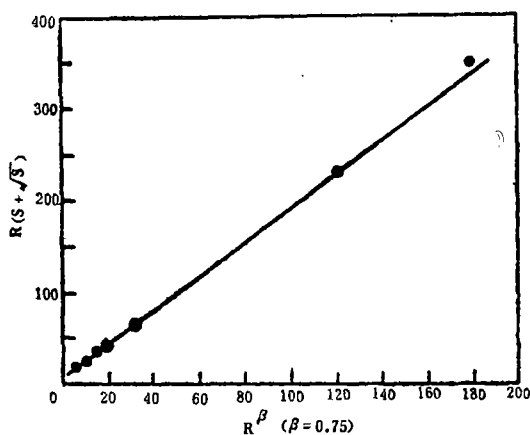


图 3-d 聚己烯的辐射交联^[19]
Fig. 3-d Radiation crosslinking of polyhexene^[19]

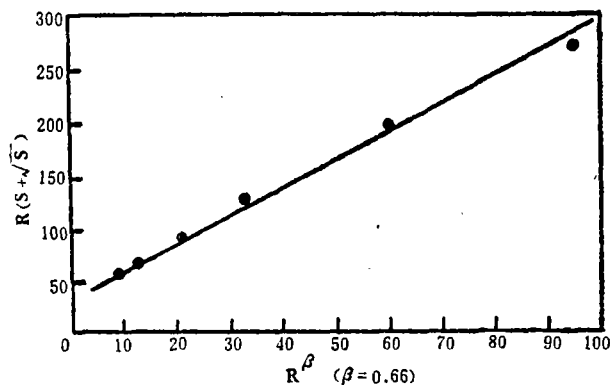


图 3-e 聚戊烯的辐射交联^[19]
Fig. 3-e Radiation crosslinking of polypentene^[19]

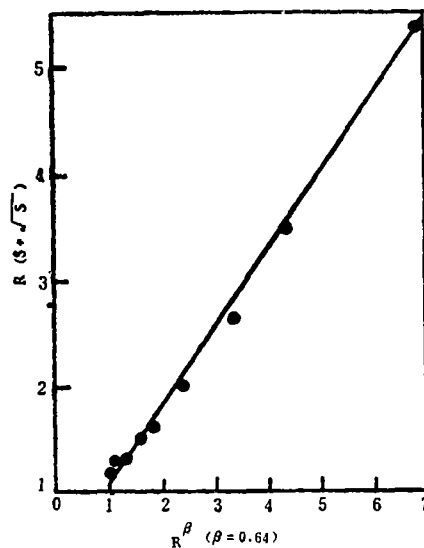


图 4-a 天然橡胶的辐射交联^[17]
Fig. 4-a Radiation crosslinking of natural rubber^[17]

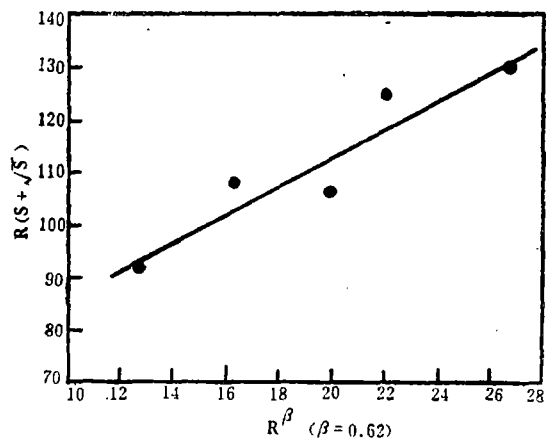


图 4-b 聚氧化乙烯的辐射交联^[18]
Fig. 4-b Radiation crosslinking of polyethylene oxide^[18]

非常符合,但不符合其他两式。

支化度对 β 值也有影响。例如,聚醋酸乙烯酯的 β 值随支化度的增加而下降^[22]。分子内旋转比较容易,有利于增加自由基复合的机率。Mittelhauser 的实验结果^[11]亦能说明这个问题,聚醋酸乙烯酯的支化度变化情况见表 2。样品 A、B 是低支化度的聚醋酸乙烯酯,如前图 2—d 所示。符合无支化度的聚醋酸乙烯酯的交联规律,即 β 值为 0.9。样品 C、D、

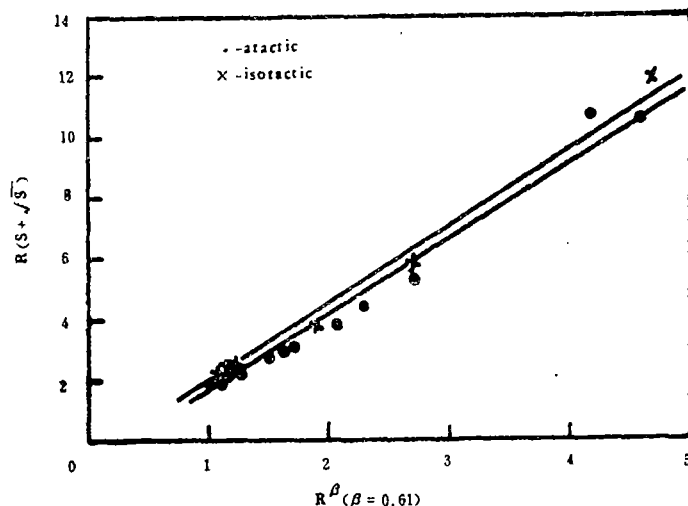


图 4-c 聚氧化丙烯的辐射交联^[16]
Fig. 4-c Radiation crosslinking of polypropylene oxide^[16]

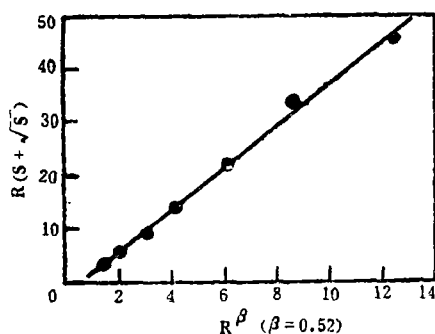


图 4-d 聚乙烯的辐射交联^[14]
Fig. 4-d Radiation crosslinking of polyethylene^[14]

E 其支化度较高, 明显的不符合 Charlesby 式, 而符合陈-刘-唐式, 即 β 值等于 0.5 左右, 如图 5-a、5-b 所示。这说明支化有利于交联而不利于

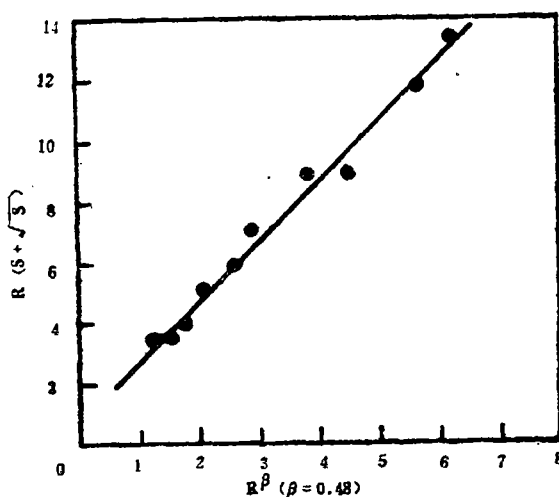


图 4-e 聚甲基硅橡胶的辐射交联^[15]
Fig. 4-e Radiation crosslinking of polydimethylsiloxane^[15]

裂解。

综上所述: 无论 Charlesby 式还是 陈-刘-唐式都很难适合所有的高聚物。有些高聚物的辐射交联反应的实验结果不符合上述两式中的任何一个。造成这种偏差的主要原因是他们在假定裂解度与剂量的关系时, 未考虑到高分子结构的影响, 而我们所建议的和高分子结构性能参数有关的新的溶胶分数依赖于剂量的通用关系式, 能较好地符合聚合物的辐射交联反应的实验结果。

表 2 PVAc 的性能^[11]

Table 2 The property of PVAc^[11]

Sample No.	Conversion	Degree of branching	R gel(Mr)
样品号	转化率(%)	支化度	
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

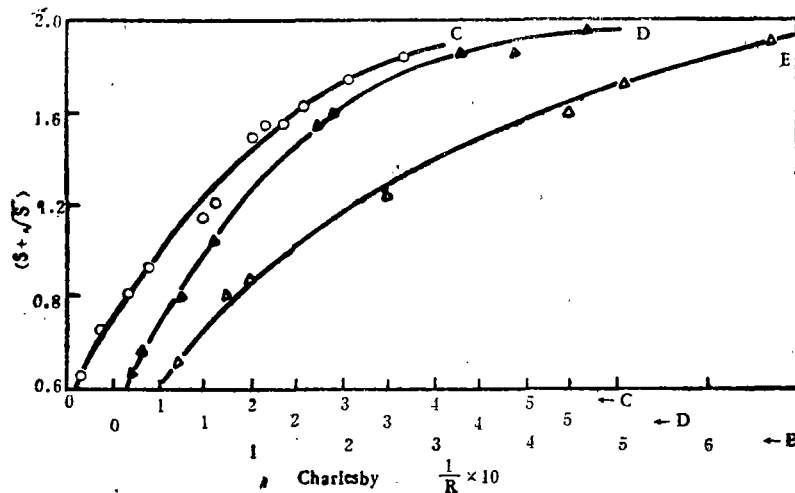


图 5-a PVAc 的辐射交联
Fig. 5-a Radiation crosslinking of PVAc

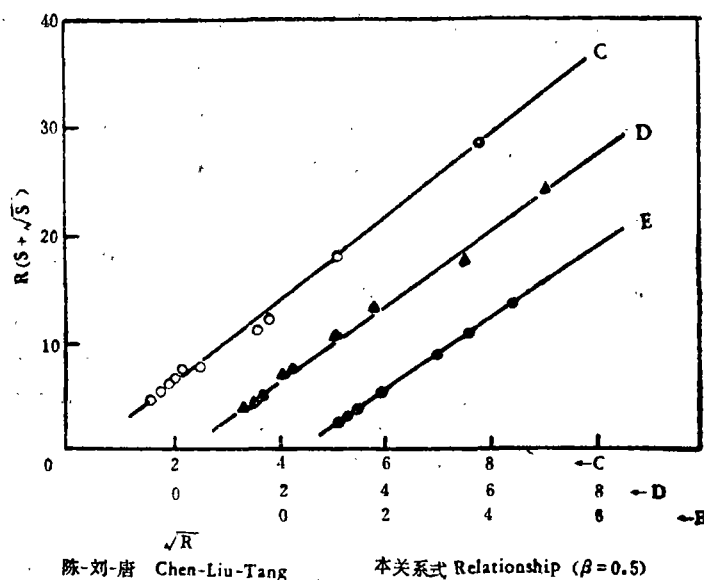


图 5-b PVAc 的辐射交联^[11]
Fig. 5-b Radiation Crosslinking of PVAc

参 考 文 献

- [1] A. Charlesby and S. H. Pinner, *Proc. Roy. Soc., A* 249, 367, (1959).
- [2] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947).
- [3] M. Inokuti, *J. Chem. Phys.*, 38, 2999 (1963).
- [4] O. Saito, *J. Phys. Soc. Japan.*, 13, 1451 (1958).
- [5] M. Inoknti, and M. Dolc, *J. Chem. Phys.*, 38, 3006 (1963).
- [6] A. M. Kotliar, *J. Polymer Sci., A* 2, 1057 (1964).
- [7] 陈欣方, 刘克静, 唐敖庆, *吉林大学学报*, 4, 39 (1977).
- [8] 孙家珍, *辐射研究与辐射工艺学报*, 1, 8 (1983).
- [9] R. F. Boyer and R. L. Miller, *Macromolecules.*, 10, 1167 (1977).

- [10] A. Charlesby, *J. Polymer Sci.*, 11, 513 (1953).
- [11] H. M. Mittelhauser *et al*, *Polymer.*, 10, 439 (1969).
- [12] C. Wipper, *J. Polymer Sci.*, 29, 585 (1958).
- [13] Y. Ikada, T. Mita, *Radiation Phys. Chem.*, 9 (4~6), 633 (1977).
- [14] P. Alexander, D. Toms, *J. Polymer Sci.*, 22, 343 (1956).
- [15] A. Charlesby, *J. Polymer Sci.*, 17, 379 (1955).
- [16] S. Roberts, *J. Polymer Sci.*, A-2, 9, 1729 (1971).
- [17] D. T. Turner, *J. Polymer Sci.*, Part B, 1, 93 (1963).
- [18] R. Salovey and F. R. Dammont, *J. Polymer Sci.*, Part A, 1, 2155 (1963).
- [19] G. D. Cooper, *J. Polymer Sci.*, 38, 275 (1959).
- [20] K. H. Hellwege, H. Johnsen, W. Senfort, *Kolloid Z, J. polymer. sci.*, 188, 11 (1963).
- [21] F. B. Waddington, *J. Polymer Sci.*, 31, 221 (1958).
- [22] 程纪渝, 理学硕士学位论文, (1981).

(1984年5月10收到)

THE STRUCTURE EFFECTS ON THE FRACTURE DENSITY IN RADIATION INDUCED CROSSLINKING OF POLYMERS

The relationship between sol fraction and radiation dose

Zhang Wanxi Sun Jiazhen Qian Baogong

(Chaungchn Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT The structure effects of polymers on the relationship between sol fraction and radiation dose are discussed in detail. In consideration of the deviation of experimental results from Charlesby-Pinner's and Chen-Liu-Tang's expressions relating sol fraction to radiation dose, we introduced an exponent β concerned with the structure and property parameters of a polymer (glass transition temperature T_g and molecular internal rotating steric factor σ) and assumed that the fracture density is proportional to R^β (R is radiation dose). Thus, a general expression, formula (9), relating sol fraction to radiation dose is derived.

When $\beta = 1$ and $\beta = 0.5$, this expression is reduced to the above said two expressions. Using this general expression, the experimental data of a number of polymers are treated. It is shown that the expression is in good agreement with the experimental results. β value is in the range of 0.5 to 1.0.

KEY WORDS Radiation crosslinking; Structure of polymers; Glass transition temperature; Molecular internal rotating steric factor; Stiff chain polymers; Flexible chain polymers.