

# 活性齐聚物电子束固化的理论研究

王铭钧

董良昶

杜 聪

马瑞德

(上海交通大学)

(上海科技大学)

**摘要** 本文研究了聚醚丙烯酸异氰酸酯齐聚物的电子束固化。将这类齐聚物归纳为  $A_n$  型分子,  $A$  官能团相互反应, 并推导了总反应程度  $P_A$ 、溶胶中反应程度  $P_{A(s)}$  及凝胶中反应程度  $P_{A(g)}$  在凝胶点后分别与溶胶分数  $S_A$  之间函数关系式。当  $S_A \rightarrow 1$  时, 取极限值可得凝胶化临界条件为

$$(P_A)_0 = \frac{1}{a-1}, \quad (P_{A(s)})_0 = \frac{1}{a-1} \quad \text{及} \quad (P_{A(g)})_0 = \frac{2}{a}$$

从而可知固化过程的规律为: 凝胶点前 ( $S_A = 1$ ):  $P_A = P_{A(s)}$  并逐渐增加,  $P_{A(g)} = 0$ 。凝胶点时 ( $S_A = 1$ ):

$$P_A = P_{A(s)} = \frac{1}{a-1}, \quad P_{A(g)} = \frac{2}{a}。 \text{凝胶点后, 凝胶与溶胶共存 } (0 < S_A < 1): P_{A(g)} > P_A > P_{A(s)},$$

但  $P_A$  与  $P_{A(g)}$  单调上升,  $P_{A(s)}$  单调下降。全为凝胶时 ( $S_A = 0$ ):  $P_A = P_{A(g)} = 1$ ,  $P_{A(s)} = 0$ 。通过红外光谱测定了不同剂量的双键特征峰  $1415 \text{ cm}^{-1}$  峰高的变化, 可求出双键的消失率 (即  $P_A$ ), 并同时测定各剂量的凝胶含量, 由  $P_A \sim S_A$  的关系式计算  $P_A$  值, 两者较吻合, 说明这类齐聚物的电子束固化是在双键之间进行的

**关键词** 齐聚物; 电子束固化; 理论处理; 凝胶点; 红外光谱; 临界条件。

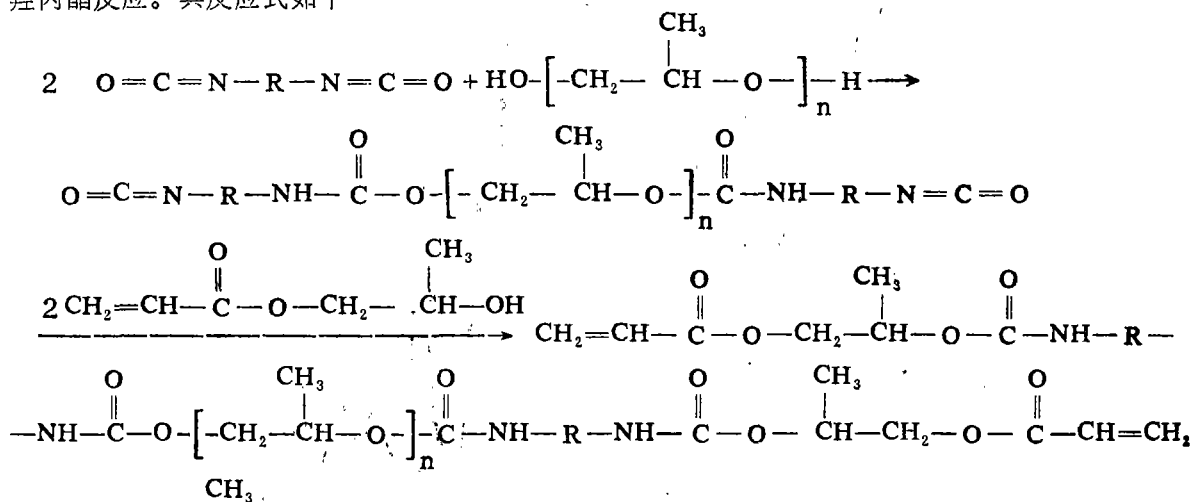
## 引 言

所谓活性齐聚物, 一般是指端基或侧基上含有丙烯酸基或甲基丙烯酸基等基团的齐聚合物。它可通过引发剂, 紫外光或电子束等手段进行引发聚合交联而固化<sup>[1~6]</sup>。这类聚合物特别适合电子束固化, 它具有不少优点, 如可在常温常压下快速固化, 无触媒, 无溶剂及能效高等特点。一般有下列几种类型: 不饱和聚酯、不饱和丙烯酸树脂、丙烯酸酯化聚酯、丙烯酸酯化聚醚、丙烯酸酯化环氧树脂以及异氰酸酯改性的齐聚物等。目前使用较广的是丙烯酸改性的聚氨基脂和环氧树脂。这类树脂的固化都有如下两个特点: (1) 固化是通过双键打开, 相互反应而交联。随着交联的进行, 双键逐步消失。(2) 在交联过程中, 溶胶与凝胶共存, 随着固化深入, 凝胶逐步增加而溶胶逐步减少, 并有一个分配的过程。怎样通过测定双键消失率了解固化深度, 进而达到控制固化过程, 是一个有意义的工作。如从理论上给予分析, 建立定量关系, 将能更加方便地掌握固化过程。本文以聚醚丙烯酸异氰酸酯型齐聚物为对象, 借助红外光谱分析, 测定双键消失率, 将此实验结果与理论结果相对照, 发现较为吻合, 从而为这类活性齐聚物的固化研究初步提供一个有效的方法。

## 齐聚物的制备

先以摩尔比为 2:1 的二异氰酸酯与聚醚反应, 制得聚醚二异氰酸酯, 再与等摩尔的丙烯酸  $\beta$ -

羟丙酯反应。其反应式如下



其中R可为——、—(—CH<sub>2</sub>—)<sub>6</sub>—及——CH<sub>2</sub>——。齐聚物的分子量是以聚醚分子量来调节的。本文使用 400、1000 及 2000 三种分子量的聚醚进行反应。

### 双键消失率及凝胶点测定

由于这类齐聚物的聚合交联是双键逐步消失的过程，因此可以红外光谱分析中的基线法<sup>[7]</sup>测量双键的特征峰的变化，对齐聚物的固化过程进行跟踪。在齐聚物中双键有两个明显的吸收峰，在 1415 cm<sup>-1</sup> 是乙烯基=CH<sub>2</sub>的平面摇摆振动峰。817 cm<sup>-1</sup> 处是乙烯基CH面外弯曲振动峰。随着聚合交联反应的进行，双键含量减少，在红外谱图上反映出乙烯基的特征峰在减小。如以分子量为 1580 的聚醚丙烯酸甲苯二异氰酸酯型齐聚物为样品，在电子束辐照前(图 1)与电子束辐照剂量为 5.3 Mrad 后(图 2)的谱图相比，可明显地看出两个吸收峰在减小。

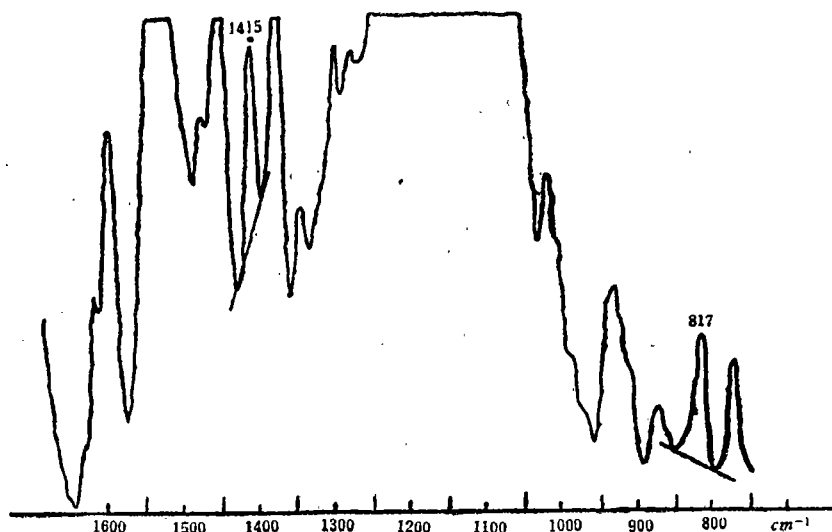


图 1 聚醚丙烯酸甲苯二异氰酸酯未辐照的 IR 谱图( $\bar{M}_n=1580$ )

Fig. 1 I. R. spectrum of unirradiated polyether acrylic 3-methyl-p-phenylene diisocyanate ( $\bar{M}_n=1580$ )

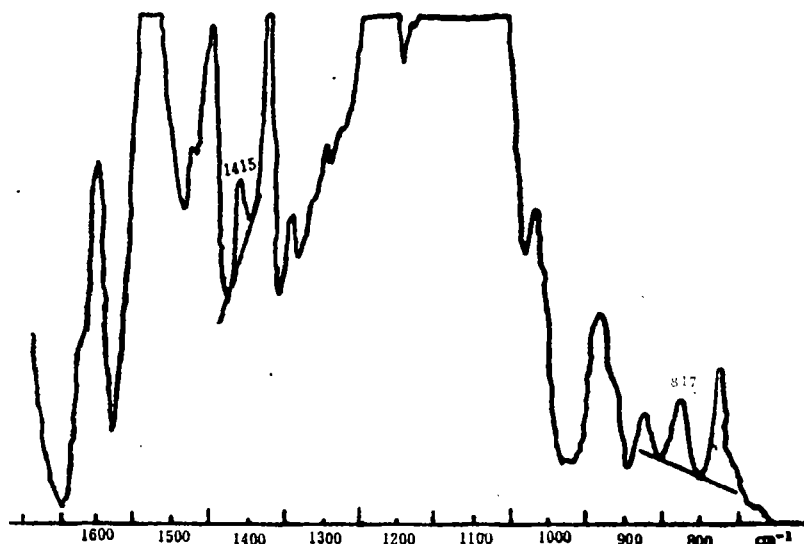


图2 聚醚丙烯酸甲苯二异氰酸酯辐照剂量为 5.30 Mrad 后的 IR 谱图 ( $\bar{M}_n = 1580$ )

Fig. 2 I. R. spectrum of irradiated polyether acrylic 3-methyl-p-phenylene diisocyanate ( $\bar{M}_n = 1580$ )

依据 Lambert-Beer 定律, 当物质的厚度  $l$  一定时光密度的变化, 仅和浓度成正比, 即  $E_{(v)} = k_{(v,l)} \cdot C_0$ 。因此初始浓度  $C_0$  和不同时间的浓度  $C_t$  的变化率而引起相应光密度的变化率应为

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0} = \frac{E_0 - E_t}{E_0}$$

如  $C_0$ ,  $C_t$  分别表示辐照前后的双键浓度, 则  $E_0$ ,  $E_t$  应为用基线法测量的相应吸收峰高。如使用  $1415 \text{ cm}^{-1}$  峰时, 则为此峰的高度。在测定不同剂量时  $1415 \text{ cm}^{-1}$  峰的峰高度变化的同时, 测定相应的凝胶百分含量。则双键的消失率与凝胶百分含量近似成线性关系, 如图 3 所示。

因此可得

$$\frac{E_0 - E_t}{E_0} = A + Bg$$

式中  $g$  表示凝胶百分含量。从图可知当  $g \rightarrow 0$  时的  $\frac{E_0 - E_t}{E_0}$  值, 其意义为凝胶开始生成时的双键消失率, 应为凝胶点。

由于本文使用的齐聚物两端是丙烯酸基, 它对电子束、紫外光等很敏感, 交联反应是在双键中进行的, 因此聚合交联反应的反应程度也就是双键的消失率。从凝胶化理论可知, 凝胶点应出现在双键消失率为  $1/3$  处。从图3中可知, 当  $g \rightarrow 0$  时,  $\left(\frac{E_0 - E_t}{E_0}\right)_{g \rightarrow 0}$  约为 0.34, 还是较为一致的。因凝胶化理论一般忽略分子内环化, 以及

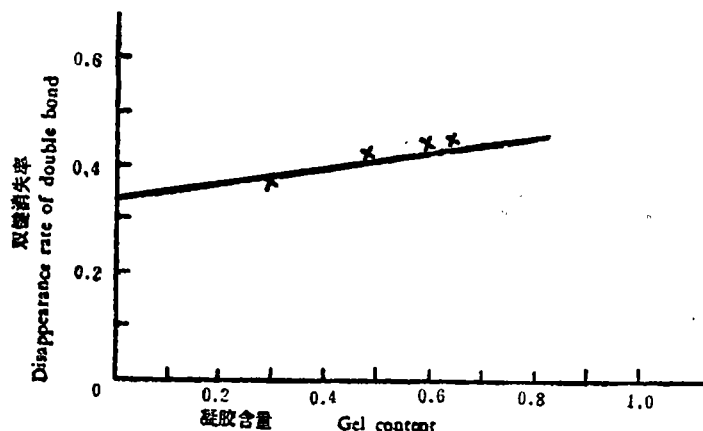


图3 聚醚丙烯酸甲苯二异氰酸酯固化时双键消失率与凝胶百分含量的关系 ( $\bar{M}_n = 1580$ )

Fig. 3 Relationship between disappearance percentage of double bond and gel fraction. The electron beam curing of polyether acrylic 3-methyl-p-phenylene diisocyanate ( $\bar{M}_n = 1580$ )

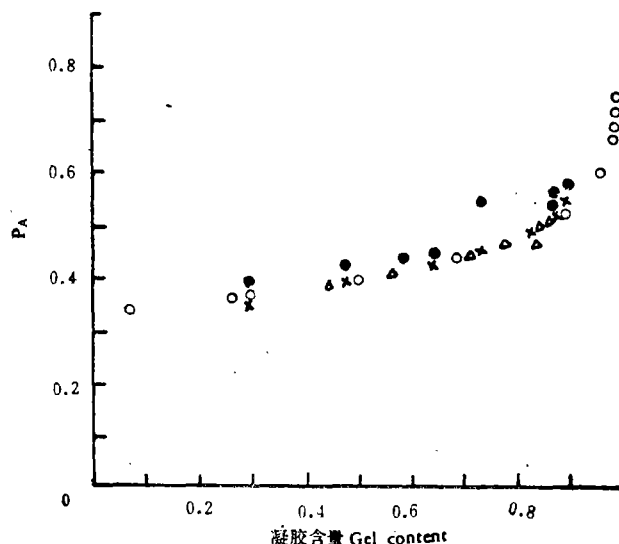


图4 聚醚丙烯酸甲苯二异氰酸酯电子束固化时, 双键消失率与凝胶之间的关系。

△、X及O分别为分子量各为2580、1580及880时的计算值, ⊗为分子量1580时由红外光谱分析的测定值。

Fig. 4 Relationship between the total reacted extent of group A,  $P_A$ , calculated from eq. 17 (disappearance percentage of double bond) and gel fraction.

Sample: polyether acrylic 3-methyl-p-phenylene diisocyanate.

△:  $\bar{M}_n = 2580$ , X:  $\bar{M}_n = 1580$ , O:  $\bar{M}_n = 880$

⊗: the experiment value of disappearance percentage of double bond from I. R. spectrum ( $\bar{M}_n = 1580$ )

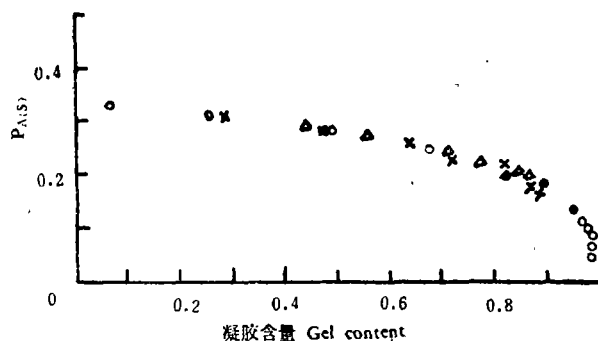


图5 聚醚丙烯酸甲苯二异氰酸酯电子束固化时, 溶胶中双键消失率与凝胶之间的关系。

△、X、O分别如图4。

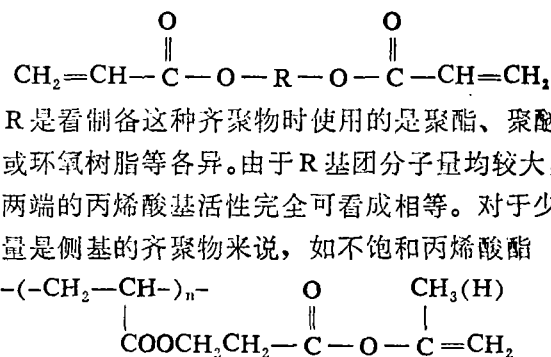
Fig. 5 Relationship between the reacted extent of group A in sol,  $P_{A(s)}$ , calculated from eq. 23 (disappearance percentage of double bond in sol) and gel fraction. Sample: polyether acrylic 3-methyl-p-phenylene diisocyanate.

△:  $\bar{M}_n = 2580$ , X:  $\bar{M}_n = 1580$ , O:  $\bar{M}_n = 880$ .

把凝胶和溶胶中官能团活性看成相等。所以利用本文的方法, 只要测定双键消失率与凝胶百分数, 然后作图, 外推至  $g \rightarrow 0$  时的双键消失率, 即为凝胶点。此法控制凝胶百分数在0.6以下, 所得数值较准, 否则会偏低。

## 理论分析与讨论

活性齐聚物种类很多, 但从结构上看, 活性丙烯酸基(或甲基丙烯酸基)大都是齐聚物的端基。如丙烯酸酯化的聚酯、丙烯酸酯化的聚醚、丙烯酸酯化的环氧树脂, 以及丙烯酸β羟丙酯或丙烯酸β羟乙酯与各种聚醚二异氰酸酯作用生成的聚醚丙烯酸二异氰酸酯型及聚酯丙烯酸二异氰酸酯型的齐聚物等, 均是一种双酯结构即



由于甲基丙烯酸基的分布是无规的, 含量也少, 也可看成等活性的。一个双键相当于两官能团, 两端各有一个双键则为四官能团, 所以这类活性齐聚物大多数是一个具有四官能团的长链分子, 而且活性均较大, 特别是对电子束及紫外光等很敏感。所以这类齐聚物的固化是这些官能团相互反应的结果, 因此可把这类齐聚物看成为  $A_4$  型反应体系, A官能团可相互反应。设  $P_A$  为A官能团的总反应程度(即双键消失率), 则  $1-P_A$  为A官能团总的不反应程度。齐聚物的固化是凝胶与溶胶共存的过程, 随着反应程度增大, 凝胶逐渐增多, 溶胶相应减小, 它们在体系有一个分配关系, 而且是反应程度的函数。

令  $N_A$  表示体系中  $A_n$  的总分子数。它不是分存于溶胶就是分存于凝胶, 如分存于溶胶中的  $A_n$  链节数为  $N_{A(s)}$ , 则分存于凝胶中的  $A_n$  链节数应为  $N_A - N_{A(s)}$ 。如以  $S_A$  表示  $A_n$  链节存于

溶胶的重量分数, 则

$$S_A = \frac{N_{A(s)} \cdot M_{An}}{N_A \cdot M_{An}} = \frac{N_{A(s)}}{N_A} \quad (1)$$

式中  $M_{An}$  为  $A_n$  的分子量。而  $A_n$  链节存于凝胶的重量分数应为

$$g_A = \frac{(N_A - N_{A(s)}) M_{An}}{N_A \cdot M_{An}} = 1 - S_A \quad (2)$$

在聚合交联的过程中, A 官能团可与溶胶相联结, 也可与凝胶相联结。由于这类活性齐聚物  $A_n$  中官能团数  $a$  不大, 一般为 4。凝胶点及凝胶点后的反应程度均较大, 不能以  $S_A$  近似表示 A 官能团与溶胶相联结的机率。而应以溶胶中未反应的 A 官能团数占体系中总的未反应 A 官能团数的分数来表示, 即

$$\frac{\text{溶胶中未反应的 A 官能团数}}{\text{体系中总的未反应的 A 官能团数}} = \frac{aN_{A(s)}(1 - P_{A(s)})}{aN_A(1 - P_A)} \quad (3)$$

式中  $P_{A(s)}$  为溶胶中的 A 官能团反应程度。由 (1) 与 (3) 两式可知, A 官能团与溶胶相联结的机率为

$$S_A \frac{1 - P_{A(s)}}{1 - P_A} \quad (4)$$

同理 A 官能团与凝胶相联结的机率为:

$$\frac{\text{凝胶中未反应的 A 官能团数}}{\text{体系中总的未反应的 A 官能团数}} = \frac{(aN_A - aN_{A(s)})(1 - P_{A(s)})}{aN_A(1 - P_A)} = (1 - S_A) \frac{1 - P_{A(s)}}{1 - P_A} \quad (5)$$

(4) 与 (5) 两式表明了一个 A 官能团与溶胶反凝胶作用时的机率分配关系。对 A 官能团起了反应, 并具有反应程度  $P_A$ , 与溶胶相联结的机率应为

$$P_A \cdot S_A \frac{1 - P_{A(s)}}{1 - P_A} \quad (6)$$

同理 A 官能团起了反应, 并具有反应程度  $P_A$ , 而与凝胶相联结的机率则为

$$P_A(1 - S_A) \frac{1 - P_{A(s)}}{1 - P_A} \quad (7)$$

因此

$$P_A = P_A S_A \frac{1 - P_{A(s)}}{1 - P_A} + P_A(1 - S_A) \frac{1 - P_{A(s)}}{1 - P_A}$$

简化可得

$$P_A = S_A P_{A(s)} + (1 - S_A) P_{A(s)} \quad (8)$$

(8) 式是说明在交联过程中, 三种反应程度 (或三种交联度) 之间相互关系重要方程。在线性聚合物交联中, 或多官能团交联反应中均普通适用。

不考虑分子内环化, 并且 A 官能团在凝胶与溶胶中的活性相等的条件下, 如从反应体系中任选一个  $A_n$  链节, 它有  $l$  个 A 官能团起了作用, 而  $a-l$  个未起作用的机率可以二项式分布表达, 即

$$\frac{a!}{l!(a-l)!} P_A^l (1 - P_A)^{a-l} \quad (9)$$

$$(l = 0, 1, 2, 3, \dots, a)$$

这个任选的  $A_n$  链节可存于溶胶, 也可存于凝胶。如存于溶胶, 其必要条件是它的  $l$  个起了反应的 A 官能团必需全联于溶胶, 因只要有一个 A 官能团与凝胶相联, 则整个  $A_n$  链节将属于凝胶。一个 A 官能团与溶胶相联的机率为 (4) 式所表达,  $l$  个 A 官能团与溶胶相联的机率应为

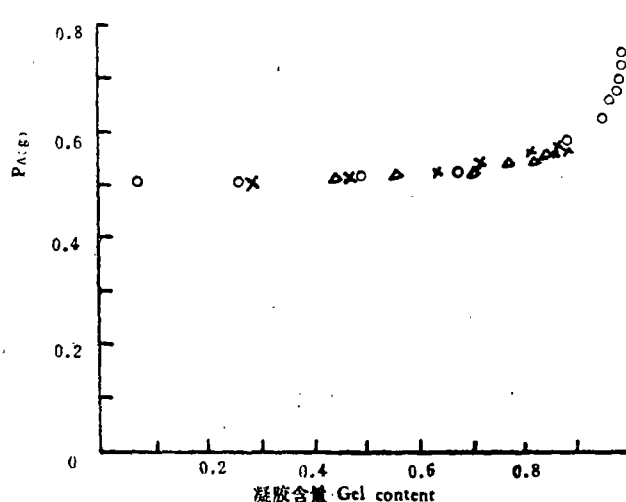


图6 聚醚丙烯酸甲苯二异氰酸酯电子束固化时, 凝胶中双键消失率与凝胶之间关系。

△、X、O 分别如图4。

Fig. 6 Relationship between the reacted extent of group A in gel,  $P_A(g)$ , calculated from eq. 24 (disappearance percentage of double bond in gel) and gel fraction.

Sample: polyether acrylic 3-methyl-p-phenylene diisocyanate.

△:  $\bar{M}_n = 2580$ , X:  $\bar{M}_n = 1580$ , O:  $\bar{M}_n = 880$ .

$$\left(S_A \frac{1 - P_{A(s)}}{1 - P_A}\right)^l \quad (10)$$

因此任选的  $A_n$  链节, 有  $l$  个 A 官能团起了反应, 而这  $l$  个反应了的 A 官能团又全联于溶胶, 其机率应为(9), (10)两式相乘

$$\frac{a!}{l!(a-l)!} P_A^l (1 - P_A)^{a-l} \left(S_A \frac{1 - P_{A(s)}}{1 - P_A}\right)^l \quad (11)$$

$$(l = 0, 1, 2, 3, \dots, a)$$

实际上这是条件概率的具体应用的例子。根据条件概率的定义

$$P_A(l, S_A) = P_A(l) P_A(S_A/l)$$

一个事件  $P_A(l, S_A)$  要成立, 必需在充分条件  $P_A(l)$  及必要条件  $P_A(S_A/l)$  具备的情况下才成立。 $P_A(l, S_A)$  就是(11)式,  $P_A(l)$  是(9)式, 而  $P_A(S_A/l)$  应是(10)式。这种统计很简便, 也易理解。

在溶胶中  $A_n$  链节的总数为  $N_A S_A$ , 它应等于

$$N_A \sum_{l=0}^a \frac{a!}{l!(a-l)!} (1 - P_A)^{a-l} P_A^l \left(S_A \frac{1 - P_{A(s)}}{1 - P_A}\right)^l = N_A \left(1 - P_A + P_A S_A \frac{1 - P_{A(s)}}{1 - P_A}\right)^a \quad (12)$$

所以

$$S_A = \left(1 - P_A + P_A S_A \frac{1 - P_{A(s)}}{1 - P_A}\right)^a \quad (13)$$

在溶胶中未反应的 A 官能团数应为

$$a N_A S_A (1 - P_{A(s)}) \quad (14)$$

它应等于

$$\begin{aligned} N_A \sum_{l=0}^a (a-l) \frac{a!}{l!(a-l)!} P_A^l (1 - P_A)^{a-l} \left(S_A \frac{1 - P_{A(s)}}{1 - P_A}\right)^l \\ = a N_A (1 - P_A) \left(1 - P_A + P_A S_A \frac{1 - P_{A(s)}}{1 - P_A}\right)^{a-1} \end{aligned} \quad (15)$$

由(14) = (15)则得

$$S_A \frac{1 - P_{A(s)}}{1 - P_A} = \left(1 - P_A + P_A S_A \frac{1 - P_{A(s)}}{1 - P_A}\right)^{a-1} \quad (16)$$

由(13)与(16)两式可得

$$P_A = \frac{1 - S_A^{\frac{1}{a-1}}}{1 - S_A^{1-\frac{1}{a}}} \quad (17)$$

在溶胶中已反应的A官能团数(溶胶中含有的交联的A官能团数)为

$$a N_A S_A \cdot P_{A(s)} \quad (18)$$

应等于

$$\begin{aligned} N_A \sum_{l=0}^a l \frac{a!}{l!(a-l)!} (1-P_A)^{a-l} P_A^l \left( S_A \frac{1-P_{A(s)}}{1-P_A} \right)^l \\ = a N_A \cdot P_A \cdot S_A \frac{1-P_{A(s)}}{1-P_A} \left( 1-P_A + P_A S_A \frac{1-P_{A(s)}}{1-P_A} \right)^{a-1} \end{aligned} \quad (19)$$

由(18)=(19)可得

$$P_{A(s)} = P_A \frac{1-P_{A(s)}}{1-P_A} \left( 1-P_A + P_A S_A \frac{1-P_{A(s)}}{1-P_A} \right)^{a-1} \quad (20)$$

由(13)与(16)式还可得

$$\frac{1-P_{A(s)}}{1-P_A} = S^{-\frac{1}{a}} \quad (21)$$

再由(21)与(20)式可得

$$P_{A(s)} = P_A \left( \frac{1-P_{A(s)}}{1-P_A} \right)^2 S_A = P_A S_A^{1-\frac{2}{a}} \quad (22)$$

结合(17)与(22)式得

$$P_{A(s)} = \frac{S_A^{1-\frac{2}{a}} - S_A^{1-\frac{1}{a}}}{1 - S_A^{1-\frac{1}{a}}} \quad (23)$$

由(8)、(17)及(23)式可得

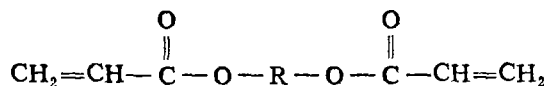
$$P_{A(s)} = \frac{(1 - S_A^{\frac{1}{a}}) (1 - S_A^{2-\frac{2}{a}})}{(1 - S_A) (1 - S_A^{1-\frac{1}{a}})} \quad (24)$$

(17)、(23)及(24)三式表明在凝胶点以后, 体系中溶胶—凝胶的分配与三种反应程度之间的关系。只要测定交联到一定程度时体系中溶胶分数, 由(17)式可算得体系中双键消失率(反应程度), 也可分别由(23)及(24)式算出溶胶中双键消失率及凝胶中双键消失率。反之如测定出双键消失率, 由(17)式即可知交联的深度。

当体系中  $a > 2$ , 由(17)式取极限可得出凝胶化条件。利用 I' Hospital 法则, (17)式的极限值为

$$(P_A)_0 = \lim_{S_A \rightarrow 1} \frac{1 - S_A^{\frac{1}{a}}}{1 - S_A^{1-\frac{1}{a}}} = \lim_{S_A \rightarrow 1} \frac{f'(S_A)}{F'(S_A)} = \frac{1}{a-1} \quad (25)$$

此与重均分子量趋于无穷大原则所得一致<sup>[9]</sup>。对于



结构的齐聚物来说,  $a = 4$ , 只要双键消失率达到  $1/3$  时, 体系开始有凝胶产生, 成为固化的起点。

对溶胶来说, 由(23)式按同法取极限值, 得

$$(P_{A(s)})_C = \lim_{S_A \rightarrow 1} \frac{S_A^{1-\frac{2}{a}} - S_A^{1-\frac{1}{a}}}{1 - S_A^{1-\frac{1}{a}}} = \lim_{S_A \rightarrow 1} \frac{f'(S_A)}{F'(S_A)} = \frac{1}{a-1} \quad (26)$$

(25)与(26)两式相等,这表明体系开始有凝胶出现时,是由单一的溶胶相转变为溶胶与凝胶共存,转复点就是凝胶点。所以溶胶的反应程度不能超过 $\frac{1}{a-1}$ ,这是溶胶反应程度 $P_{A(s)}$ 的最大值。

相反地,体系开始有凝胶出现。总反应程度 $P_A$ 的最小值应为(25)式所示,

对凝胶来说,由(24)式按同法取极限值,得

$$(P_{A(g)})_C = \lim_{S_A \rightarrow 1} \frac{(1 - S_A^{\frac{1}{a}})(1 - S_A^{\frac{2-2}{a}})}{(1 - S_A)(1 - S_A^{1-\frac{1}{a}})} = \lim_{S_A \rightarrow 1} \frac{f''(S_A)}{F''(S_A)} = \frac{2}{a} \quad (27)$$

此式表明在凝胶中每一个线性分子,至少要有两个官能团发生交联反应,才能生成网状大分子。所以要构成网状大分子,凝胶中的反应程度最小值应为 $\frac{2}{a}$ 。对于一个双酯结构的分子来说,凝胶中反应程度应为0.5。

当体系在凝胶点之后,随着交联向深度发展, $S_A$ 值逐渐减小, $P_A$ 和 $P_{A(g)}$ 值均单调上升,而 $P_{A(s)}$ 则单调下降,至 $P_A = 1$ 及 $P_{A(g)} = 1$ 时,则 $P_{A(s)} = 0$ ,这时体系全部变成凝胶( $S_A = 0$ )。实际上要在凝胶逐步增多,最后变成一个整体时,所有的双键全部消失完是很难达到的。从图4-6中可清楚了解上述的各种情况。齐聚物的电子束固化,通过以上讨论,三种反应程度随着固化向深度发展可归纳成如下规律。

凝胶点前( $S_A = 1$ ):  $P_A = P_{A(s)}$ 并逐渐增加, $P_{A(g)} = 0$ 。凝胶点时( $S_A = 1$ ):  $P_A = P_{A(s)} = \frac{1}{a-1}$ ,  $P_{A(g)} = \frac{2}{a}$ 。凝胶与溶胶共存区( $0 < S_A < 1$ ):  $P_{A(g)} > P_A > P_{A(s)}$ ,但 $P_A$ 与 $P_{A(g)}$ 单调上升, $P_{A(s)}$ 单调下降。全为凝胶时( $S_A = 0$ ):  $P_A = P_{A(g)} = 1$ ,  $P_{A(s)} = 0$ 。

从图4中可看出,由(17)式,当实验测定了 $S_A$ 值后,可直接算出相应的 $P_A$ 值,与红外光谱分析测出的双键消失率相比是相当接近的。说明这类齐聚物的电子束固化是由两端双键聚合交联产生的,因此可利用红外光谱分析,测定双键消失率,来研究此类齐聚物的固化。方法本身也较简便,对辐敏及光敏树脂均能适用。一般实验值均稍高于计算值,因没有考虑分子内环化的影响。实际上内环化是存在的,但一般较小,从图4中可看出此点。

## 参 考 文 献

- [1] A. Chapiro, *Radiation chemistry of polymeric systems* Interscience, New york, 1962.
- [2] T. F. Huemmer, *J. Radiat Curnig.*, 1(3), 9 (1974).
- [3] C. R. Morgan, F. Magmotta and A. D. Ketley, *J. polymer sci., polymer chem. Ed.* 15, 627 (1977).
- [4] W. Oraby and W. K. Walsh, *J. Appl. polym. sci.*, 23 (3227), 3243 (1979).
- [5] S. S. Labana, *J. polym. sci.*, 8, 176 (1970).
- [6] C. C. Allen, W. Oraby, T. M. Hassain, E. P. Stahel, D. R. Squire and V. T. Stannett, *J. Appl. polym. sci.*, 18, 709 (1974).
- [7] 王宗明,何欣翔,孙殿卿编,实用红外光谱学,1978年
- [8] 唐敖庆,江元生,高分子通讯,1, 13 (1964).
- [9] 唐敖庆,江元生,王铭钧,高分子通讯,5, 35 (1963).

(1983年12月20日收到)

# THEORETICAL STUDY ON ELECTRON BEAM CURING OF ACTIVE OLIGOMER

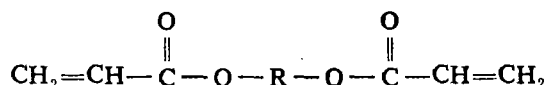
Wang Mingjun

(Shanghai Jiaotong University)

Dong Liaongchang Du Cong Ma Ruide

(Shanghai University of Science and Technology)

**ABSTRACT** This paper is concerned with the theory on electron beam curing of polyether acrylic isocyanate oligomers, which belong to the terminal acrylic type with the structure expressed as follows:



As each double bond is a bifunctional group, these oligomers can be considered as the  $A_2$  type molecule in the theoretical treatment. In the present work, the respective relationships among  $P_A$ ,  $P_{A(s)}$ ,  $P_{A(g)}$  and  $S_A$  were derived, these parameters are the total reacted extent of group A, the reacted extent of group A in sol, the reacted extent of group A in gel and sol fraction respectively. when  $S_A \rightarrow 1$ , the critical values of  $P_A$ ,  $P_{A(s)}$  and  $P_{A(g)}$  are given with following formulae.

$$(P_A)_C = \frac{1}{a-1}, \quad (P_{A(s)})_C = \frac{1}{a-1}, \quad (P_{A(g)})_C = \frac{2}{a}$$

Hence, the regularity about the curing process can be described as follows.

Before gel point ( $S_A = 1$ ), value of  $P_A$  or  $P_{A(s)}$  increases successively since  $P_A = P_{A(s)}$  and  $P_{A(g)} = 0$ ;

At gel point ( $S_A = 1$ ):

$$P_A = P_{A(s)} = \frac{1}{a-1} \text{ and } P_{A(g)} = \frac{2}{a}$$

After gel point ( $0 < S_A < 1$ ): sol and gel coexist,

$P_{A(g)} > P_A > P_{A(s)}$ , and  $P_A$  and  $P_{A(g)}$  increase monotonously but  $P_{A(s)}$  decreases.

Without sol in system  $S_A = 0$ :

$$P_A = P_{A(g)} = 1 \text{ and } P_{A(s)} = 0$$

The height of the absorption peak in oligomer was measured from I. R. spectra at different total dose. The disappearance rate of double bond can be characterized with the rate of the height reduction, which is approximately equal to the  $P_A$  value calculated from the equation of  $P_A$  vs.  $S_A$ .

**KEY WORDS** Oligomer; Electron beam curing; Theoretical treatment; Gel point; I. R. spectrum; Critical condition.