

分子量对聚合物辐射交联的影响

王铭钧

杜 聪 董良昶 马瑞德

(上海交通大学)

(上海科学技术大学)

摘要 本文研究了不同分子量的甲基乙烯基硅橡胶的辐射交联,发现 $G_{\text{交}}$ 值与重均分子量的倒数成线性关系,其它各交联参数值均与重均分子量成线性关系。分子量大,交联反应快。而不同分子量的聚醚丙烯酸甲苯二异氰酸酯等齐聚物的辐射交联,分子量大,交联反应慢。本文还比较了不同二异氰酸酯的齐聚物的交联活性,含下列结构的齐聚物活性次序为 $\text{HDI} > \text{TDI} > \text{MDI}$ 。

关键词 不同分子量,交联参数,线性关系,定量规则,交联 G 值,不同异氰酸酯齐聚物,端丙烯酸基的活性。

引 言

聚合物通过物理或化学方法进行交联,一般是起始分子量大,交联反应快。但对于聚酯丙烯酸异氰酸酯型或聚醚丙烯酸异氰酸酯型^[1~2]双酯结构的齐聚物,情况却相反。在生产上选定一定范围分子量的聚合物作为原料,使橡胶或塑料交联改性等工艺更为合理和简便是很重要的。如能定量地说明分子量对交联的影响,并找出其规律性,这是有意义的。为此,本文以不同分子量的甲基乙烯基硅橡胶和聚醚丙烯酸异氰酸酯型齐聚物为代表,从交联理论的角度,研究了各种交联参数与起始聚合物分子量之间的关系及其规律性。

实 验 部 份

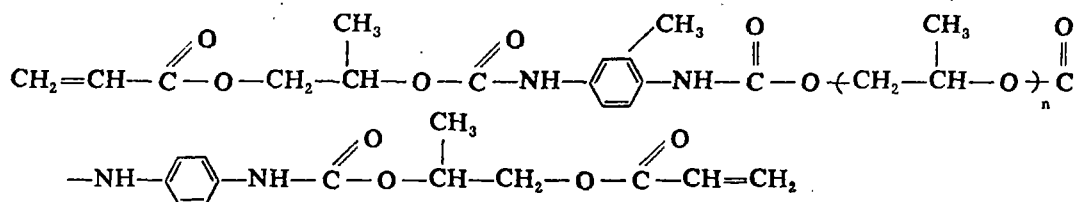
① 将甲基乙烯基硅氧烷含量为 0.117%, $\overline{M}_n = 4.3 \times 10^5$ 的甲基乙烯基硅橡胶,以醋酸乙酯为溶剂,乙醇为沉淀剂进行分级。获三个样品,其分子量分别为 $\overline{M}_n = 2.4 \times 10^5$ 、 5.13×10^5 和 7.30×10^5 ($\overline{M}_w = 3.31 \times 10^5$ 、 6.92×10^5 和 9.84×10^5)。在 2 mm 厚的模具中,以 1.3 MeV 静电加速器为辐射源,在常温常压空气介质中进行以不同剂量的辐射交联。剂量率为 $5.75 \times 10^4 \text{ rad/s}$ 。

称取一定量的辐射交联的样品,放入已经恒重的不锈钢网篮内,以甲苯为溶剂在索氏抽取器中迴流抽取 24 小时。预试验表明抽取时间已足够。真空干燥至恒重后称量,计算凝胶百分含量

$$g = \frac{W}{W_0} \times 100\%$$

g 为凝胶百分含量。 W 为抽取后样品重(凝胶重)。 W_0 为起始未抽取样品重。

② 0.5 mol 甲苯二异氰酸酯(TDI)的甲苯溶液,于 50~60℃ 搅拌下滴加 0.25 mol 经脱水的聚醚后,升温至 90℃ 反应 1 小时,再滴加溶有 0.2 g 2,6-叔丁基-4-甲基苯酚的丙烯酸 β -羟丙酯 0.51 mol。在 90℃ 反应至游离异氰酸根含量为零为止。真空脱去甲苯,即获得结构为



的聚醚丙烯酸甲苯异氰酸酯齐聚物。其分子量以 400, 1000 及 2000 三种不同分子量的聚醚来控制。

以 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)及六次甲基二异氰酸酯(HDI)代替 TDI 进行反应,可得另两种结构的聚醚丙烯酸异氰酸酯齐聚物。

将不同分子量的齐聚物置于扁型称量瓶内,在流量为 2 l/min 的氮气氛中,用静电加速器进行不同总剂量的辐照。剂量率为 $1.5 \times 10^4 \text{ rad/s}$ 。凝胶百分含量的测定同上,但抽取时间为 36 小时。

结果与讨论

1. 分子量对硅橡胶交联的影响

不同分子量的硅橡胶经辐射交联,在凝胶点后,其溶胶分数与剂量之间的关系均能很好地符合 Charlesby-Pinner 公式^[3]

$$S + \sqrt{S} = \frac{\alpha_0}{q_0} + \frac{1}{P_n^0 q_0} \frac{1}{R} \quad (1)$$

或

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{P_n^0 q_0} + \frac{\alpha_0}{q_0} R \quad (2)$$

此两式仅说明凝胶点后, S 随 R 变化而变化的关系式,实质上是溶胶与凝胶随剂量变化的分配公式,应仅适用于 $0 < S < 1$ (包括恰好是凝胶点时,即 $S = 1$ 的情况)。所以用外推法,从式①截距求 $\frac{\alpha_0}{q_0}$, 或从式②截距求 $\frac{1}{P_n^0 q_0}$, 不管由数学或物理意义上考虑都是不合理和难以理解的。应该

同时用两式处理实验数据,由两条直线的斜率计算 $\frac{\alpha_0}{q_0}$ 、及 α_0 和 q_0 等参数,如图 1 所示。并可以用辐射交联各理论公式^[3~7]处理实验数据,计算各交联参数。所得不同分子量样品交联后的各种交联参数值随分子量增大呈线性关系,如图 2 所示。

Charlesby 在 1979 年研究聚苯乙烯分子量对交联的影响时认为 G_x 值与数均分子量倒数成线性关系^[10],而作者在研究硅橡胶分子量对交联的影响时,得到的 G_x 值与重均分子量的倒数关系,如图 3 所示。

区别倒数关系,不论对数均或重均表示的分子量虽然均能成立。即:

$$G_x = G_i + \frac{A}{M_w} \quad (3)$$

和

$$G_x = G_i' + \frac{B}{M_n} \quad (4)$$

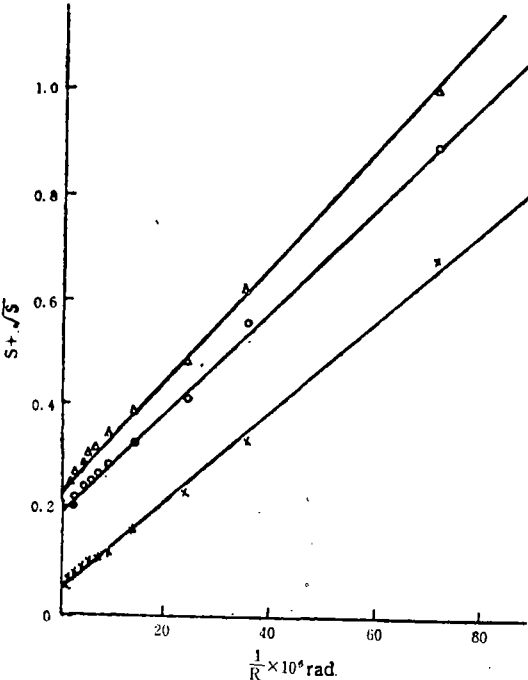


图 1-a 甲基乙烯基硅橡胶交联中, 不同分子量对溶胶分数与剂量之间关系的影响
 Δ : $\overline{M}_w = 3.31 \times 10^5$; $\bigcirc$: $\overline{M}_w = 6.92 \times 10^5$;
 $\times$: $\overline{M}_w = 9.84 \times 10^5$

Fig. 1-a The effect of different $\overline{M}_w$ on $S + \sqrt{S}$ vs $\frac{1}{R}$ for radiation Cross-linking of methyl-vinyl silicone rubber(MVSr) Δ : $\overline{M}_w = 3.31 \times 10^5$; $\bigcirc$: $\overline{M}_w = 6.92 \times 10^5$; $\times$: $\overline{M}_w = 9.84 \times 10^5$

表 1 在电子束辐照中 $\overline{M}_w$ 对凝胶点的影响
Table 1. The effect of different $\overline{M}_w$ on gel point using electron beam radiation

分子量($\overline{M}_w$) $\times 10^{-5}$	3.31	6.92	9.84
$R_g \times 10^{-5} \text{rad}$	5.99	5.45	4.42
$q_g \times 10^4$	1.74	0.79	0.52
$q_g^* \times 10^4$	1.46	0.70	0.49
$q_0 \times 10^{10}$	2.91	1.51	1.18

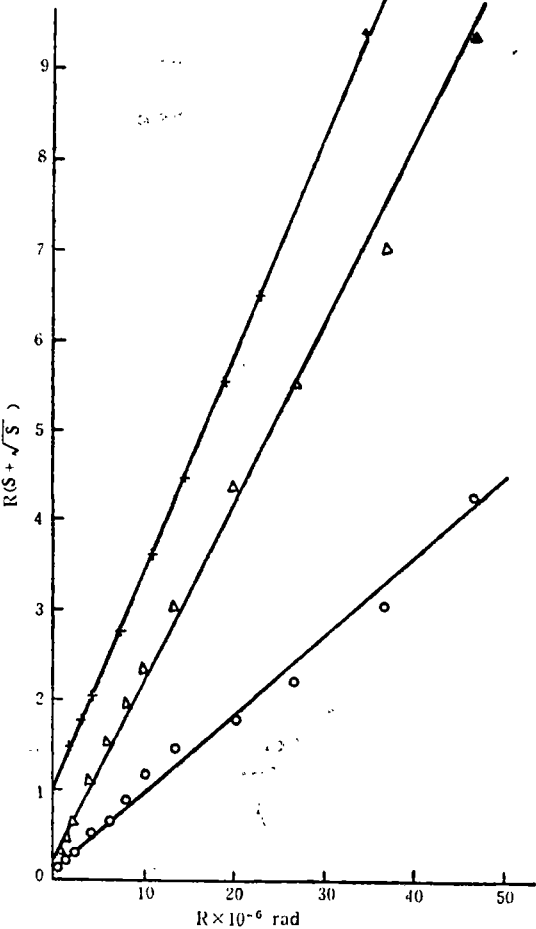


图 1-b 甲基乙烯基硅橡胶交联中, 不同分子量对溶胶分数与剂量之间关系的影响
 Δ : $\overline{M}_w = 3.31 \times 10^5$; $\bigcirc$: $\overline{M}_w = 6.92 \times 10^5$; $\times$: $\overline{M}_w = 9.84 \times 10^5$

Fig. 1-b. The effect of different $\overline{M}_w$ on $R(S + \sqrt{S})$ vs R for radiation cross-linking of methyl-vinyl silicone rubber(MVSr) Δ : $\overline{M}_w = 3.31 \times 10^5$; $\bigcirc$: $\overline{M}_w = 6.92 \times 10^5$; $\times$: $\overline{M}_w = 9.84 \times 10^5$

式中 G_i 为 $\overline{M}_w \rightarrow \infty$, G'_i 为 $\overline{M}_n \rightarrow \infty$ 时的数值, 但相比之下, $G_x \sim \frac{1}{\overline{M}_w}$ 较 $G_i \sim \frac{1}{\overline{M}_n}$ 线性关系好一些。用凝胶理论来分析, 凝胶的产生是以 $\overline{M}_w \rightarrow \infty$ 为条件的。所以讨论交联参数与分子量的关系时以重均分子量来衡量较为合理。

聚合物辐射交联反应的快慢, 往往是以凝胶开始出现所需的剂量大小(R_g), 或凝胶点(q_g)的高低来衡量, 如表 1 所示。

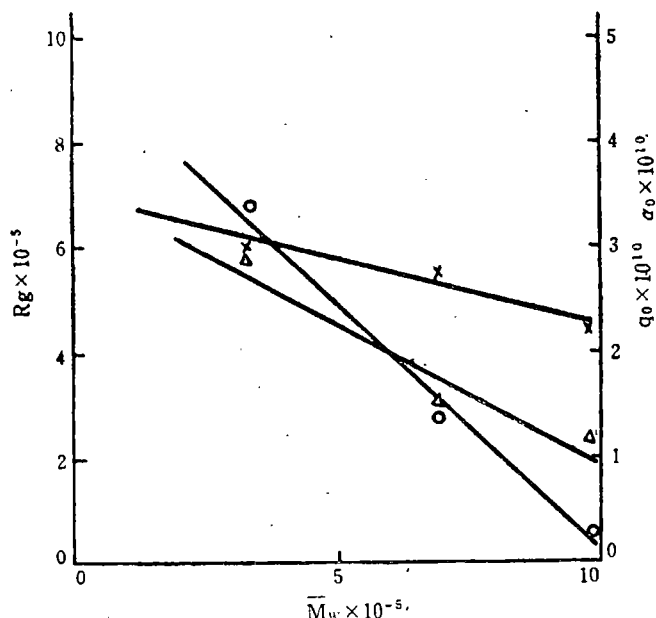


图2 分子量对凝胶剂量(R_g)、单位剂量交联度 q_0 和裂解度 α_0 的影响

$\times$: $R_g \sim \bar{M}_w$; Δ : $q_0 \sim \bar{M}_w$; $\circ$: $\alpha_0 \sim \bar{M}_w$

Fig. 2 The effect of different $\bar{M}_w$ on gelation dose (R_g), total degree of cross-linking per unit dose (q_0) and total degree of degradation per unit dose (α_0)

$\times$: $R_g \sim \bar{M}_w$; Δ : $q_0 \sim \bar{M}_w$; $\circ$: $\alpha_0 \sim \bar{M}_w$

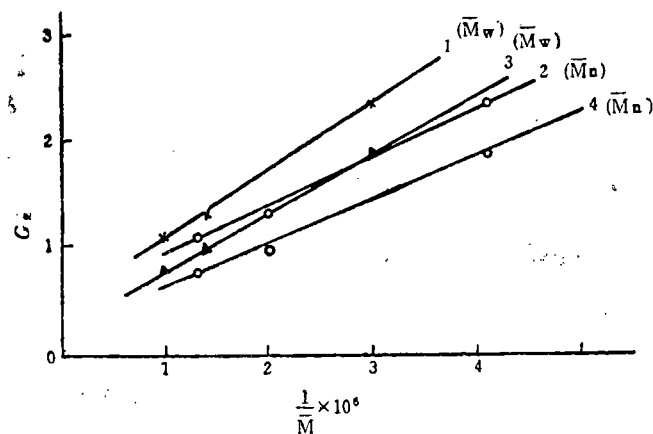


图3 G_{cross} 值与分子量倒数之间的关系

1, 3 是 $G_{\text{cross}} \sim \frac{1}{\bar{M}_w}$; 2, 4 是 $G_{\text{cross}} \sim \frac{1}{\bar{M}_n}$

Fig. 3 The relationship between G_{cross} and reciprocal of $\bar{M}_w$ line 1. and 2. calculated from Eq. 3. line 3. and 4. calculated from Eq. 5.

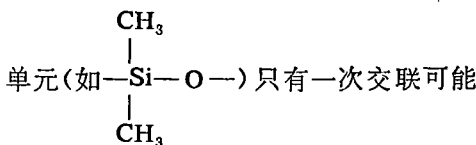
表1中 q_g 是以

$$q_g = q_0 \times R_g \quad (5)$$

计算的,而 q_g^* 则是以 $\bar{P}_w^0 \rightarrow \infty$ 法推导的。

$$q_g^* = \frac{1}{\sum_i \frac{n_i N_{n_i}}{\sum_i n_i N_{n_i}} (n_i - 1)} \quad (6)$$

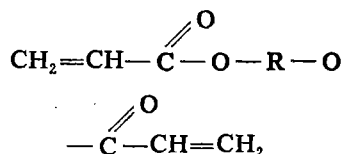
公式^[8-9]计算的。式⑥是以一个可交联



性导出的。分子量愈大,式⑤与式⑥算出的值应愈接近。以统计观点看是能很好地理解的,因可交联的链段单元愈多,一个单元发生两次交联的机率愈小。

2. 聚醚丙烯酸异氰酸酯型齐聚物的固化

这类齐聚物结构为双酯型单体



R基团的分子量可由聚醚分子量加以调节控制,结构可由异氰酸酯来变化。本文只讨论TDI、MDI及HDI三种类型。在文献上也有以聚酯代替聚醚,以各种异氰酸酯制得聚酯丙烯酸异氰酸酯型齐聚物。它们固化过程均相似,凝胶生成的过程如图4所描述的那样。在起始阶段,交联反应速度很快,迅速生成凝胶,齐聚物分子量低生成更快,而且生成率也更高。当辐射剂量达到1Mrad后,凝胶生成速度又趋于缓慢。这种实验现象普遍存在于这类齐聚物的辐射交联反应中,是由它们交联反应机理所决定的。这类齐聚物分子两端的丙烯酸基对紫外线、X射线以及电子束等都是敏感的,因此

固化反应仅是丙烯酸基的聚合交联^[11]。不管齐聚物中R基团分子量多大,结构如何,它们均是

含有两个双键的单体,因而是四官能团单体,以 A_4 表示,所以官能团的分布是均一的。其聚合交联的实验结果只能以前文所得的公式^[11]

$$P_A = \frac{1 - S_A^{\frac{1}{a}}}{1 - S_A^{1 - \frac{1}{a}}} \quad (7)$$

$$P_{A(s)} = \frac{S_A^{1 - \frac{2}{a}} - S_A^{1 - \frac{1}{a}}}{1 - S_A^{1 - \frac{1}{a}}} \quad (8)$$

$$P_{A(g)} = \frac{(1 - S_A^{\frac{1}{a}})(1 - S_A^{2 - \frac{2}{a}})}{(1 - S_A)(1 - S_A^{1 - \frac{1}{a}})} \quad (9)$$

进行处理(当 $a=4$ 时),式中 P_A 、 $P_{A(s)}$ 和 $P_{A(g)}$ 分别表示官能团A的总反应程度,溶胶中A官能团的反应程度和凝胶中A官能团反应程度。 S_A 为体系中的溶胶分数。测定了 S_A 后,可以此三式计算三种反应程度,了解齐聚物固化的情况。从前文已知,式(7)算出的 P_A 值与通过红外测定双键消失率相吻合。由此可知此类固化反应是丙烯酸基中双键聚合交联的结果。如测定出双键的消失率,可通过式(7)算出体系中溶胶分数,进而可知固化的深度。在此类齐聚物的固化过程中, P_A 、 $P_{A(s)}$ 及 $P_{A(g)}$ 与剂量的关系不是正比关系。同一种结构的齐聚物,如不同分子量的聚醚丙烯酸甲苯异氰酸酯,以 $\ln P_A \sim \ln R$ 、 $\ln P_{A(s)} \sim \ln R$ 及 $\ln P_{A(g)} \sim \ln R$ 作图,从图5~7可清楚地知道,同一结构但分子量不一样,其端基发生聚合交联的活性不等,分子量低聚合交联快。但分子量对聚合交联反应的三种单位剂量的交联度的影响也呈线性关系,如图8所示。

本文以相同分子量的聚醚($\bar{M}_n=1000$)和不同结构的异氰酸酯制得的齐聚物,其结构如下:

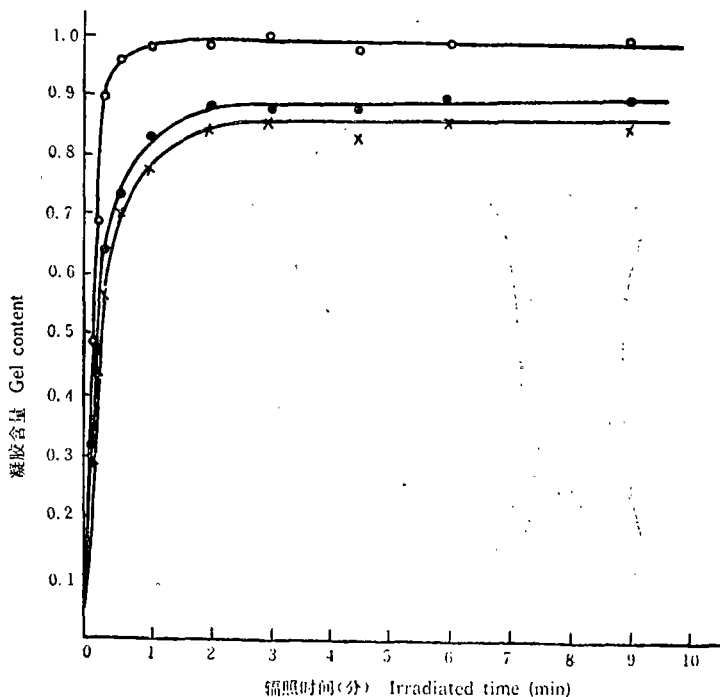
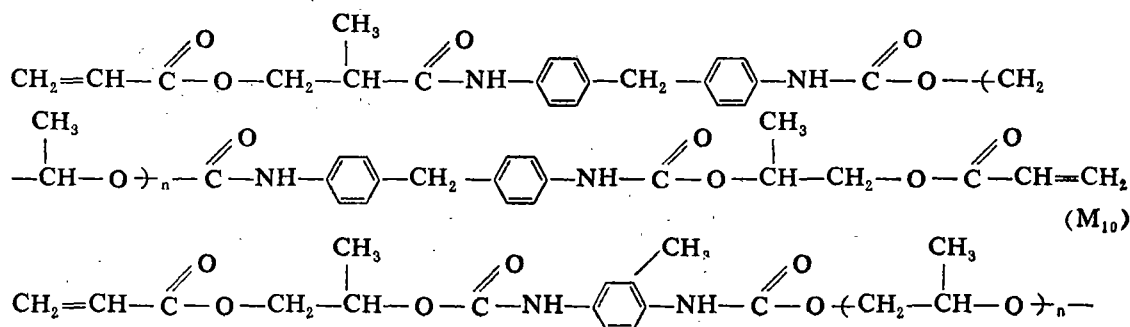


图4 聚醚丙烯酸甲苯异氰酸酯的电子束固化中分子量对凝胶分数和剂量之间的关系影响

x: $\bar{M}_n = 2580$ ● $\bar{M}_n = 1580$ ○ $\bar{M}_n = 880$

Fig. 4 The effect of different $\bar{M}_w$ on gel fraction for the electron beam curing of polyether acrylic-3-methyl-p-phenylene diisocyanate.

x: $\bar{M}_n = 2580$ ● $\bar{M}_n = 1580$ ○ $\bar{M}_n = 880$

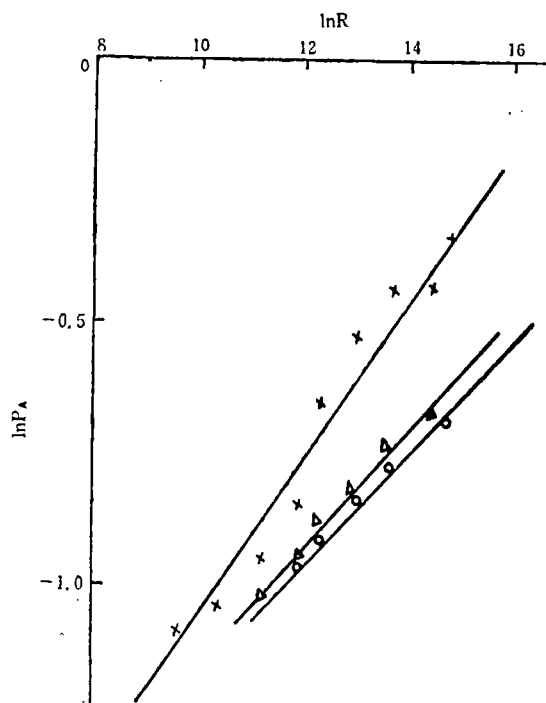


图5 聚醚丙烯酸甲苯异氰酸酯聚合交联中, 分子量对 $\ln P_A \sim \ln R$ 关系的影响

$\times$: $\bar{M}_n = 880$; Δ : $\bar{M}_n = 1580$; $\circ$: $\bar{M}_n = 2580$

Fig. 5 The effect of different $\bar{M}_w$ on $\ln P_A$ vs $\ln R$ for the electron beam curing of polyether acrylic-3-methyl-p-phenylene diisocyanate (P_A : total reacted extent of group A)

$\times$: $\bar{M}_n = 880$; Δ : $\bar{M}_n = 1580$; $\circ$: $\bar{M}_n = 2580$

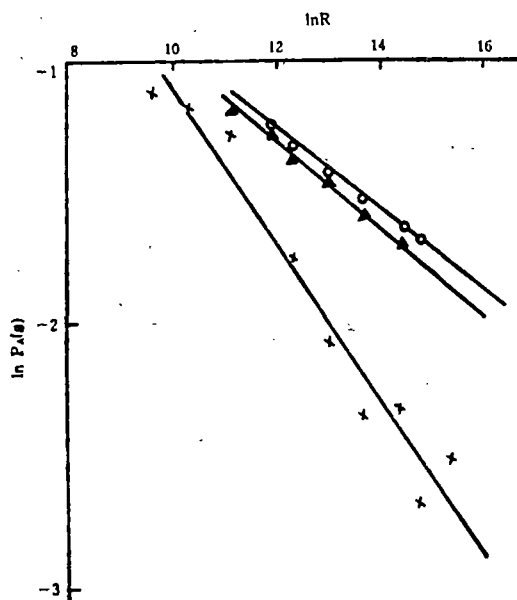
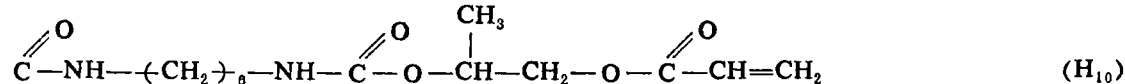
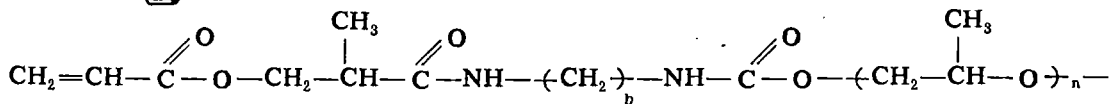
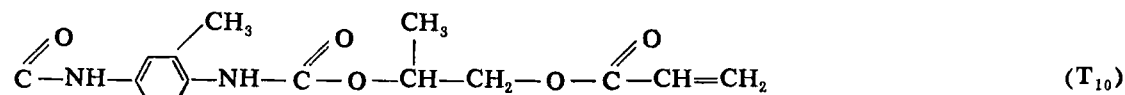


图6 聚醚丙烯酸甲苯异氰酸酯聚合交联中, 分子量对 $\ln P_{A(s)} \sim \ln R$ 关系的影响

$\times$: $\bar{M}_n = 880$; Δ : $\bar{M}_n = 1580$; $\circ$: $\bar{M}_n = 2580$

Fig. 6 The effect of different $\bar{M}_w$ on $\ln P_{A(s)}$ vs $\ln R$ for electron beam curing of polyether acrylic-3-methyl-p-phenylene diisocyanate ($P_{A(s)}$: reacted extent of group A in sol)

$\times$: $\bar{M}_n = 880$; Δ : $\bar{M}_n = 1580$; $\circ$: $\bar{M}_n = 2580$



当聚合交联时, 以式(7)~(9)对实验数据进行处理, 如图9~11所示。不同的异氰酸酯对分子两端的丙烯酸基的聚合交联活性的影响很大。从 M_{10} 、 T_{10} 和 H_{10} 的分子结构可知, M_{10} 分子中

环含量最多, 其次是 T_{10} 分子, H_{10} 分子中无苯环。辐照时由于苯环的共轭效应, 会产生能量转移作用。含量愈多, 则能量转移作用愈大。当以相同的辐照条件辐照 M_{10} 、 T_{10} 和 H_{10} 齐聚物时, 则聚合交联活性次序应为 $H_{10} > T_{10} > M_{10}$, 图9~11也清楚地表明了这点。用同法可对这类齐聚物中引进的各种基团对齐聚物活性的影响作出比较。

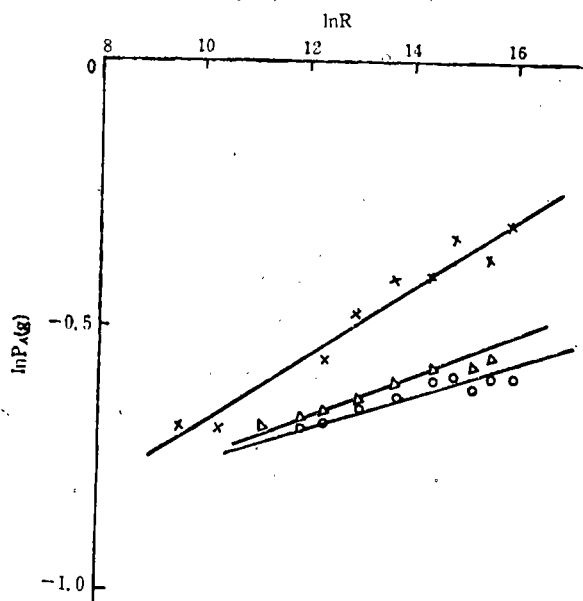


图7 聚醚丙烯酸甲苯异氰酸酯聚合交联中, 分子量对 $\ln P_{A(g)} \sim \ln R$ 关系的影响

×: $\bar{M}_n = 880$; Δ : $\bar{M}_n = 1580$; $\circ$: $\bar{M}_n = 2580$

Fig. 7 The effect of different $\bar{M}_w$ on $\ln P_{A(g)} \sim \ln R$ for electron beam curing of polyether acrylic-3-methyl-p-phenylene diisocyanate ($P_{A(g)}$: reacted extent of group A in gel)

×: $\bar{M}_n = 880$; Δ : $\bar{M}_n = 1580$; $\circ$: $\bar{M}_n = 2580$.

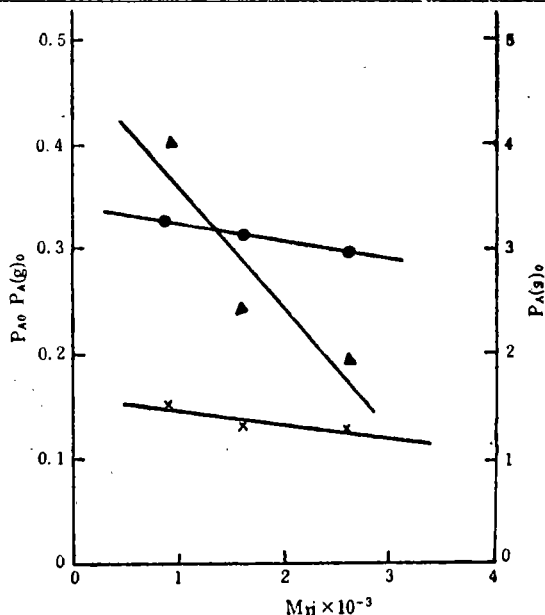
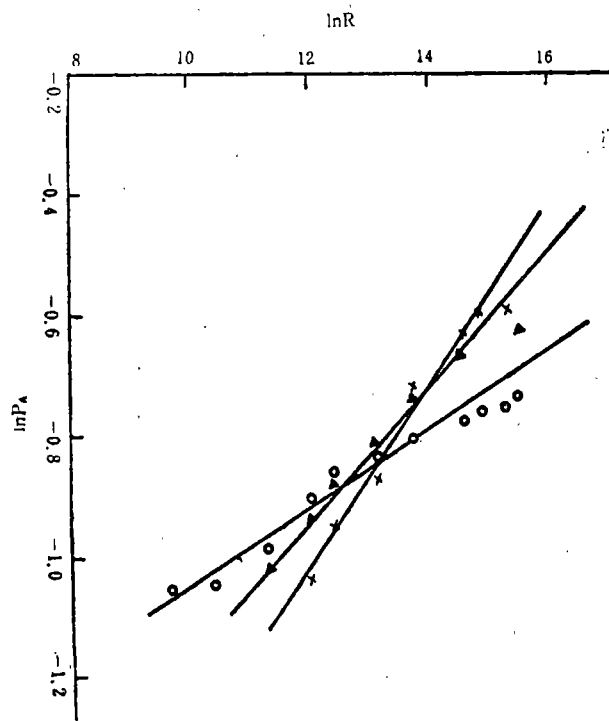


图8 聚醚丙烯酸甲苯异氰酸酯的聚合交联中, 分子量对 P_{A0} , $P_{A(s)0}$ 和 $P_{A(g)0}$ 的影响

×: $P_{A0} \sim \bar{M}_n$; Δ : $P_{A(s)0} \sim \bar{M}_n$; $\circ$: $P_{A(g)0} \sim \bar{M}_n$

Fig. 8 The effect of different $\bar{M}_w$ on total reacted extent of group A per unit dose (P_{A0}), reacted extent of group A in sol per unit dose ($P_{A(s)0}$) and reacted extent of group A in gel per unit dose ($P_{A(g)0}$)

×: $P_{A0} \sim \bar{M}_n$; Δ : $P_{A(s)0} \sim \bar{M}_n$; $\circ$: $P_{A(g)0} \sim \bar{M}_n$

图9 不同结构的聚醚丙烯酸异氰酸酯的聚合交联对 $\ln P_A \sim \ln R$ 关系的影响

×: M_{10} ; Δ : T_{10} ; $\circ$: H_{10}

Fig. 9 The effect of oligomer with different isocyanate structure using electron beam curing on $\ln P_A \sim \ln R$.

$\circ$: polyether acrylic hexa-methylene isocyanate (H_{10})

Δ : polyether acrylic toluene isocyanate (T_{10}).

×: polyether acrylic 4,4'-diphenyl methylene isocyanate (M_{10})

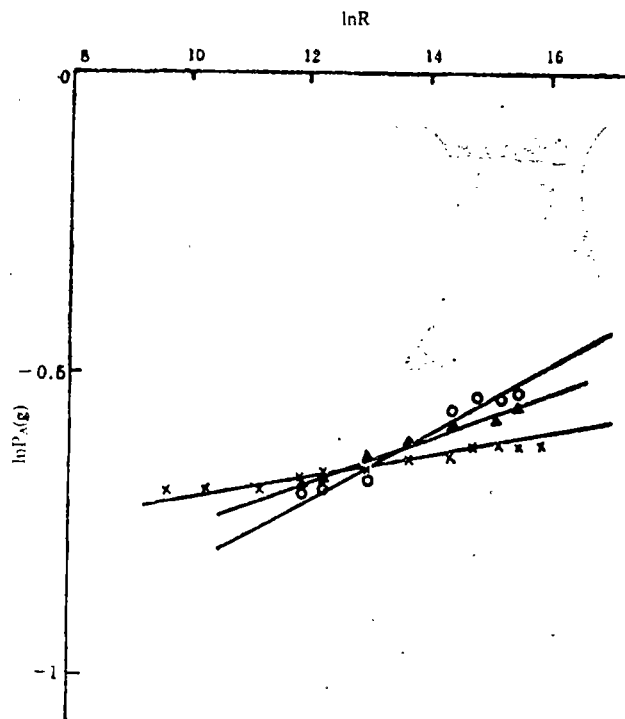


图 10 不同结构的聚醚丙烯酸异氰酸酯的聚合交联对 $\ln P_{A(g)} \sim \ln R$ 关系的影响

○: M_{10} ; △: T_{10} ; ×: H_{10}

Fig. 10 The effect of oligomer with different isocyanate structure using electron beam curing on $\ln P_{A(g)} \sim \ln R$.

- : polyether acrylic 4,4'-diphenyl methylene isocyanate (M_{10})
 △: polyether acrylic toluene isocyanate (T_{10}).
 ×: polyether acrylic hexa-methylene isocyanate (H_{10}).

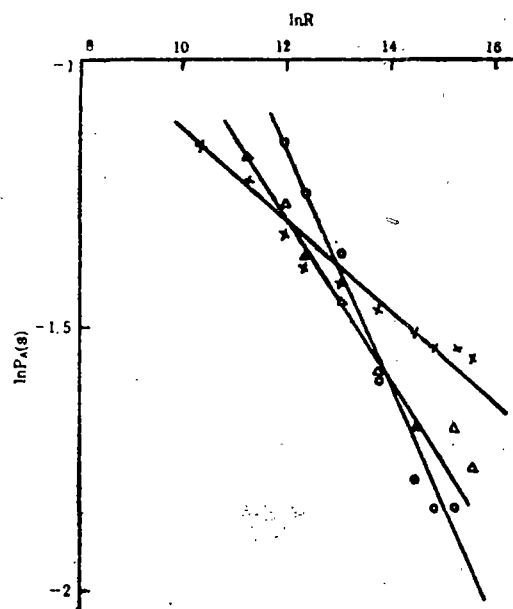


图 11 不同结构的聚醚丙烯酸异氰酸酯的聚合交联对 $\ln P_{A(g)} \sim \ln R$ 关系的影响

○: M_{10} ; △: T_{10} ; ×: H_{10}

Fig. 11 The effect of oligomer with different isocyanate structure using electron beam curing on $\ln P_{A(g)} \sim \ln R$.

- : polyether acrylic 4,4'-diphenyl methylene isocyanate (M_{10})
 △: polyether acrylic toluene isocyanate (T_{10})
 ×: polyether acrylic hexa-methylene isocyanate (H_{10})

相同结构的齐聚物, 分子量大, 聚合交联反应慢, 与硅橡胶及一般线性聚合物交联恰相反。这种实验现象与其分子结构有关。对任一分子量的齐聚物来说, 一克分子均含有两克分子的丙烯酸基, 如分子量由小到大, 则单位重量含有的双键数就由高到低。这类齐聚物的固化是两端丙烯酸基聚合交联的结果。当相同的辐照条件辐照不同分子量样品时, 分子量低的, 其单位重量产生的自由基也多, 交联速度也大, 凝胶生成也快。另外, 齐聚物分子量大, 体系的粘度也高, 自由基运动和相互作用也较困难, 并且也易被包藏在凝胶之中, 致使聚合交联较为困难, 所以分子量高凝胶生成速度也低, 如图4所示。

这类齐聚物的聚合交联反应明显地不符合自由基稳定态假定, 但 Oraby 以稳定态假定得到的聚合速率公式^[1]

$$R_p = (k_p/k_t^{1/2}) R_i^{1/2} (M)$$

对他的实验结果作定性解释是不够恰当的。作者在本文提出的研究分子量对交联影响的方法, 是以凝胶理论为依据的, 所得结果能较好地说明实验现象。

参 考 文 献

- [1] W. Oraby and W. K. Walsh, *J. Appl. polym. Sci.*; 23, 3227 (1979); 32 43, (1979).
 [2] S. S. Labana, *J. polym. Sci.*, A-1, 8, 179 (1970); A-1, 6, 3283 (1968).
 [3] A. Charlesby and S. H. pinner, *Proc. Roy. Sci.*, A. 249, 367 (1959).
 [4] 王铭钧, 马列军, 李芳宇, 核技术, 1, 32 (1984).
 [5] 王铭钧, 全国辐射研究与辐射工艺学会第一次学术报告会论文选编, p. 55, 上海科技出版社 (1983)
 [6] A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymer*, Pergaman Press, 1960, Chapt 9.10.
 [7] 王铭钧, 陈永禄, 核技术, 1, 17(1983)
 [8] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell univ. Press, Ithaca, N. Y, 1953, pp. 391.
 [9] 唐敖庆, 江元生, 王铭钧, 高分子通讯, 5, 35 (1963).
 [10] A. Charlesby, *Radiat. Phys. Chem.*, 10, 177 (1977).
 [11] 王铭钧, 董良昶, 杜聪, 马瑞德, 辐射研究及辐射工艺学报, 2, 20 (1984).

(1984年9月17日收到)

THE EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT ON THE RADIATION CROSS-LINKING OF POLYMER

Wang Mingjun

(Shanghai Jiaotong University)

Du Cong Dong Liangchang Ma Zueteh

(Shanghai University of Science and Technology)

ABSTRACT In present work, in order to obtain the quantitative regularity the effects of molecular weight of methyl-vinyl silicone rubber (MVSR) on the values of various crosslinking parameters have been investigated with the theory of radiation crosslinking. From obtained experimental results, it can be found that the straight linear relationship exists between the weight average molecular weight and the parameters, such as gelation dose (R_g), total degree of cross-linking per unit dose (q_0), total degree of degradation per unit dose (α_0), degree of cross-linking in sol per unit dose ($q_{0(s)}$), degree of degradation in sol per unit dose ($\alpha_{0(s)}$), degree of cross-linking in gel per unit dose ($q_{0(g)}$), degree of degradation in gel per unit dose ($\alpha_{0(g)}$), total cross-linking index (γ), cross-linking index in sol ($\gamma_{(s)}$), cross-linking index in gel ($\gamma_{(g)}$), α_0/q_0 , $\alpha_{0(s)}/q_{0(s)}$, $\alpha_{0(g)}/q_{0(g)}$ and G_{cross} Value, but the G_{cross} Value is proportional to reciprocal of the weight average molecular weight, we get

$$G_{\text{cross}} = G_i + \frac{A}{M_w}$$

It is seen that the higher the initial molecular weight of MVSR, the faster the rate of cross-linking is. There is converse effect for polyether acrylic isocyanate and the like, but the straight linear relationship between molecular weight of oligomer and the value of various cross-linking parameters still exists.

In this paper, the effect of different isocyanate structure on the activity of the terminal acrylic group of oligomer was also investigated and the activity order is as follows.

polyether acrylic hexa-methylene isocyanate > polyether acrylic toluene isocyanate > polyether acrylic 4,4'-diphenyl methylene isocyanate.

WEY WORDS Different molecular weight; Cross-linking parameter; Straight linear relationship; Quantitative regularity; G_{cross} value; Oligomer of different isocyanate Activity of terminal acrylic group.