

聚甲基丙烯酸甲酯体系研究Ⅲ.

聚甲基丙烯酸甲酯辐射裂解

叶良华 李 萍 梅周蕾 叶 寅

(中国科学院上海原子核研究所)

摘要 本文研究了聚甲基丙烯酸甲酯的辐射裂解效应。线型结构聚甲基丙烯酸甲酯在室温空气中辐照, $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ rad 范围内, 聚合物分子量随剂量增高而下降的关系呈线性, $G_{(s)} = 1.0$ 。交联网状结构聚甲基丙烯酸甲酯在室温空气中辐照后, 凝胶溶胶分配变化和 M_c 随剂量增高而上升的效应, 确认发生了裂解变化。

关键词 辐射裂解, 线型聚甲基丙烯酸甲酯, 交联聚甲基丙烯酸甲酯。

引 言

对于聚甲基丙烯酸甲酯在高能射线下的辐射效应, 各国学者进行过许多研究, 认为是典型的裂解反应。但是, 这仅是以线型结构的聚甲基丙烯酸甲酯为研究对象所获得的实验结果。交联网状结构聚甲基丙烯酸甲酯的效应如何, 尚无报道。本文应用粘度法分子量测定, 研究了市售商品线型结构聚甲基丙烯酸甲酯的辐射裂解行为; 由凝胶溶胶分配的变化, 研究了交联聚甲基丙烯酸甲酯的裂解效应。

实 验 部 分

1. 线型结构聚甲基丙烯酸甲酯

市售商品, 俗称有机玻璃。透明棒材或板材, 目视无机械杂质, 粘均分子量 3×10^6 。

2. 交联网状结构聚甲基丙烯酸甲酯^[1,2]

透明板材, 目视无机械杂质。不溶于丙酮, 交联点间链的平均分子量 $M_c = 2.5 \times 10^4$ 。

3. 辐射源

设计强度为 1.2×10^6 Ci ^{60}Co γ 射线源。

4. 分子量测定^[3]

用乌氏粘度计, 以丙酮为溶剂, 于 30°C 下测定, 按下式计算聚甲基丙烯酸甲酯的分子量

$$[\eta] = KM^\alpha$$

其中 $K = 8.8 \times 10^{-8}$, $\alpha = 0.69$ 。

5. 凝胶量和溶胶量测定

以丙酮为溶剂, 在索氏抽取器中回流抽取试样, 不溶部分为凝胶, 溶解部分为溶胶。

6. M_c 测定^[2]

对于交联聚甲基丙烯酸甲酯, 以甲苯为溶剂, 在恒定温度 25°C 下充分溶胀, 由重量法求出

交联网在溶剂中的溶胀度,进一步计算出聚合物交联点间链的平均分子量 M_c , M_c 值表征网状聚合物的交联程度。

实验结果和讨论

1. 辐照对线型结构聚甲基丙烯酸甲酯的分子量的影响

线型结构聚甲基丙烯酸甲酯在室温空气中经辐照后,未发现有凝胶产生,其分子量下降。图1结果表示有辐照裂解行为。

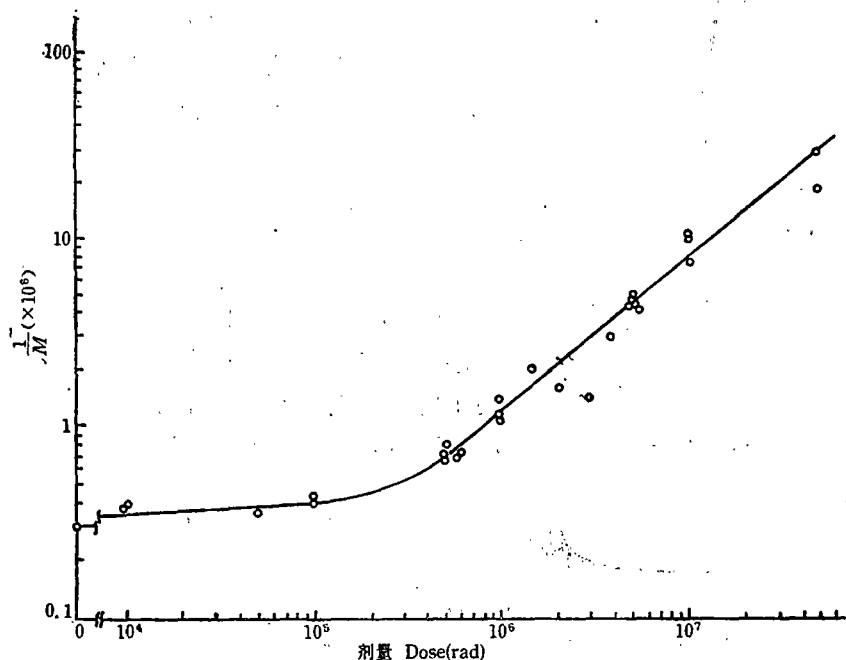


图1 辐照线型聚甲基丙烯酸甲酯粘度分子数与剂量的关系

Fig.1 Influence of the radiation dose on the reciprocal of the viscosity molecular weight of linear polymethyl methacrylate

通常,只着重研究讨论图1中的高剂量直线部分;有的更直接指明在 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8$ rad 剂量范围内,分子量 M_v 随剂量增高而下降的关系才呈线性^[4]。

图1结果指出,在辐照剂量低于 5×10^5 rad 时,线型聚甲基丙烯酸甲酯分子量变化甚微。纤维素辐照裂解^[5]和聚四氟乙烯辐照裂解^[6]的研究中,也曾有这种情况。似可认为,未经辐照的原始试样聚合物的分子量分布并不符合随机分布,但经一定的低剂量辐照以后,其分子量分布变为随机分布,高分子的主链断裂以无规方式进行,且与辐射剂量成正比。由图1的高剂量部分,即高于 5×10^5 rad 部分的直线^[7]及 $M_v = 1.9 M_n$ 关系^[8]求算出 $G_{(s)} = 1.0$ 。Charlesby^[9]曾归纳了早期文献得 $G_{(s)} = 1.6$ 。Chapiro^[10]总结为 $G_{(s)} = 0.64 \sim 3.6$,其中在室温空气中辐照的产额较低, $G_{(s)} = 0.64 \sim 2.0$,在室温真空中辐照的较高, $G_{(s)} = 1.85 \sim 3.6$ 。1981年专著文献^[7]认为 $G_{(s)} = 1.2 \sim 2.6$,但也有人认为 $G_{(s)} = 0.79$ ^[8]。看来, $G_{(s)}$ 值的不一致,除了与辐照条件的不同有关以外,也可能由试样差别而造成的。

2. 辐照对交联网状结构聚甲基丙烯酸甲酯的凝胶溶胶分配的影响

与上面叙述过的线型聚甲基丙烯酸甲酯辐射裂解一样, $M_c = 2.5 \times 10^4$ 的交联网状聚甲基丙烯酸甲酯在室温空气中辐照下,改变了凝胶溶胶分配,也表明为裂解效应。如图2所示,剂量

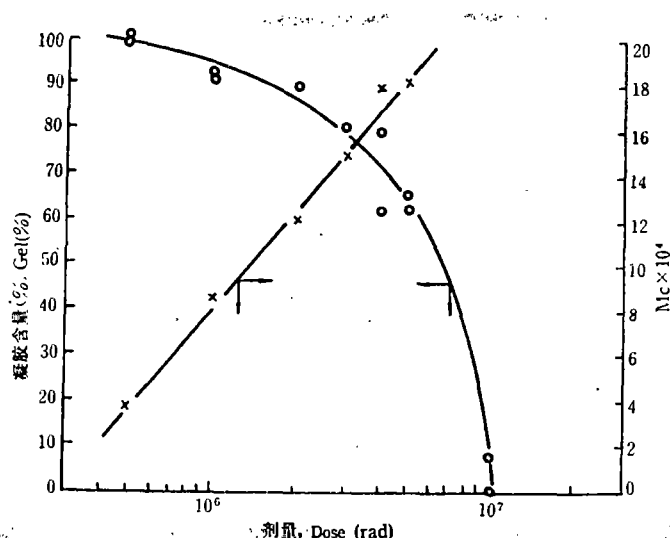


图2 交联聚甲基丙烯酸甲酯辐射裂解

Fig. 2 Radiation degradation of cross-linked polymethyl methacrylate.

在 $5 \times 10^5 \text{ rad}$ 之前, 凝胶含量几乎不变; 其后, 凝胶含量减少, 溶胶含量增多, M_n 值增大, 即网状交联程度减小; 到 $1 \times 10^7 \text{ rad}$ 时, 聚合物已裂解转化为线型结构的溶胶。经粘度法分子量测定, 交联聚合物吸收 1×10^7 或 $5 \times 10^7 \text{ rad}$ 剂量后, 分子量分别为 7.9×10^4 或 3.3×10^4 。这与线型聚合物吸收相同剂量后的分子量(见图1)相近。故对于聚甲基丙烯酸甲酯, 在本文实验条件下, 未观察到网状结构高分子比线型结构高分子更耐辐射的现象。

结 论

(1) 线型结构聚甲基丙烯酸甲酯在室温空气中受 γ 辐照, 发生裂解反应。在低剂量区域, 小于 $5 \times 10^5 \text{ rad}$ 时, 高聚物分子量变化很小; 高于 $5 \times 10^5 \text{ rad}$ 辐照, 高分子主链无规裂解, 分子量下降与剂量成比例。该区域内 $G_{(s)} = 1.0$ 。

(2) 交联网状结构聚甲基丙烯酸甲酯在室温空气中受 γ 辐照, 由凝胶溶胶分配的改变以及 M_n 随剂量的增加而增高的效应, 可认为发生了裂解反应。剂量高于 $1 \times 10^7 \text{ rad}$ 时, 交联结构完全变成了线型结构。

参 考 文 献

- [1] 梅周蕾, 叶良华, 叶寅, 李萍, 化学世界, 26 (12), 452 (1985).
- [2] 叶良华, 梅周蕾, 叶寅, 李萍, 核技术(待发表).
- [3] E. Cohn-Ginsberg, T. G. Fox, H. F. Mason, Polymer 3, 97 (1962).
- [4] 郑良华, 原子能科学技术, (7), 848 (1964).
- [5] 叶良华, 梅周蕾, 核技术, (4), 42 (1981).
- [6] M. Takenaga and K. Yamagata, J. Appl. Polym. Sci., 26 (4), 1373 (1981).
- [7] W. Schnabel, Polymer Degradation Principles and Practical Application, Chap. 5, P. 131, Hanser International, 1981.
- [8] K. Wüdrich, Proceedings of the third Tihang Symposium on Radiation Chemistry (Edited by J. Dobó and P. Hedvig) V. 1, p. 747, Akademiai Kiado, Budapest, 1972.
- [9] A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers, Chap. 19, p. 335, Pergamon Press Ltd, 1960.
- [10] A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Chap. 10, p. 495, Interscience Publishers, 1962.

(1985年 11 月 27 日收到)

A STUDY OF THE SYSTEM OF POLYMETHYL METHACRYLATE III. RADIATION DEGRADATION OF POLYMETHYL METHACRYLATE

Ye Lianghua Li Ping Mei Zhoulei Ye Yin
(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

ABSTRACT Linear polymethyl methacrylate undergoes main-chain scission when exposed to high energy radiation in air at room temperature. Changes in molecular weight were observed by measurements of intrinsic viscosity which give directly the viscosity average molecular weight M_v . As a rule $M_v = 1.9 M_n$ for this polymer in which case it is possible to obtain a direct relationship between M_v and number average molecular weight M_n , this procedure gives information on number of radiation-induced fracture. Because the plot of $1/M_v$ against dose is linear when the radiation dose is more than 5×10^5 rad, it may be concluded that radiation-induced fracture occurs at random and they are proportional to the dose. This may account in the yield of main-chain degradation, $G_{(s)} = 1.0$.

Cross-linked long-chain polymethyl methacrylate also undergoes degradation when exposed to radiation in air at room temperature. By using two methods, namely the gel-sol distribution measurement and the average molecular weight between cross-links M_c measurement, it was found that M_c of this polymer linearly increase and the gel fraction reduces with radiation in dose range $5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ rad. These results show that degree of cross-linking steadily decreases under radiation. When the radiation dose is more than 1×10^7 rad, the cross-linked polymer becomes linear polymer thoroughly.

KEY WORDS Radiation degradation; Linear Polymethyl methacrylate; Cross-linked polymethyl methacrylate.