

硅橡胶辐射交联研究 I

溶胶分数与辐照剂量间的关系

王铭钧 殷 明

(上海交通大学, 上海)

摘要 硅橡胶的辐射交联, 其溶胶分数和剂量的关系不符合 Charlesby-Pinner 关系, 一般地认为, 主要是由于裂解度和剂量不是一次方关系。如果考虑裂解度 α 和 R^{β} 为线性关系, 则可得

$$R(S + \sqrt{S}) = A + BR^{\beta} \quad (1)$$

即 $R(S + \sqrt{S})$ 不是与 R , 而是与 R^{β} 成线性关系。剂量指数 β 值主要受聚合物分子间束缚力和大分子主链的柔顺性的影响, 凡能改变前述影响因素都会改变 β 值。本文研究了分子量、侧基和填料量等对 β 值的影响, 同时, 这些因素也影响了硅橡胶的凝胶剂量 R_g 等其它交联参数。

正是由于影响 β 的因素是复杂的, 我们从实验着手, 考虑式(1)中 A 值一般较小, 近似地

$$\ln R(S + \sqrt{S}) = \ln B + \beta \ln R \quad (2)$$

以 $\ln R(S + \sqrt{S})$ 对 $\ln R$ 作图, 从截距和斜率分别可得 β 值, 再以 $R(S + \sqrt{S})$ 对 R^{β} 作图, 可看出有相当的线性关系。

另外, 以 $\ln S$ 对 $\ln R$ 作图, 外延至 $\ln S = 0$, 即 $S = 1$, 则可得凝胶剂量 R_g , 结合公式

$$G(\text{交}) = 0.48 \times 10^6 q_0 / w = \frac{4.83 \times 10^5}{R_g \bar{M}_w} \quad (3)$$

则可计算得到各交联参数。

关键词 溶胶分数和剂量的关系; 影响因子; 聚合物的结构效应; 玻璃化转变温度; 聚合物分子量; 侧基; 填料和填料量。

硅橡胶的辐射交联, 其溶胶分数和剂量的关系并不符合 Charlesby-Pinner 关系式。一般地认为, 这种情况主要是由于裂解度与剂量不是简单的一次方关系, 而是和剂量的 β 次方成正比。在深入的研究中, 有些工作者提出^[1], 影响 β 的主要因素是高分子链本身的内旋转位阻因子 δ 和玻璃化转变温度 T_g 。然而, 实际上影响剂量指数 β 的因素是复杂的。本文讨论了聚合物分子量, 高分子链的侧基, 填料和辐照气氛等因素对硅橡胶材料的电子束辐照交联的影响, 实验结果表明, 分子量, 侧基和填料等因素都影响了 β 值, 同时也影响了其他的交联参数。

Charlesby^[2]等在假设

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_0 R, \quad q = q_0 R$$

基础上可得到

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

式中 $\alpha_1 = \frac{1}{p_n^0}$ 。此即为 Charlesby-Pinner 关系式^[3]。严格讲, 此式只能适用在 $1 < S < \infty$ 范围内^[4]。

此式也是一种理想情况, 因为剂量指数为 1 适用的聚合物种类很少。

对于硅橡胶的辐照交联, 实验证明, $R(S + \sqrt{S})$ 与 R 之间并没有良好的线性关系, 如图 1 所

示。这说明硅橡胶的辐照交联并不符合(1)式,而主要原因是在辐照过程中, α 与 R 不是简单的线性关系。如果假设 $\alpha = \alpha_0 + \alpha'_0 R^\beta$, β 一般在 $1/2 \leq \beta \leq 1$ 之间变化,得

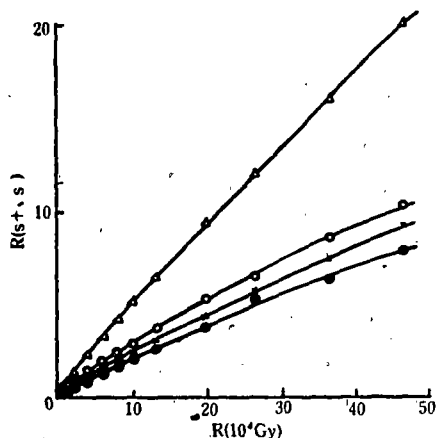


图 1 不同侧基硅橡胶的 $R(S + \sqrt{S}) \sim R$ 的关系

● 甲基硅橡胶; × 二甲硅橡胶; ○ 低苯基硅橡胶; △ 中苯基硅橡胶。

Fig. 1 The plot of $R(S + \sqrt{S})$ against dose (R) for radiation crosslinking of silicone rubber (SR) with different side group

● methyl-vinyl silicone rubber (MVSr);
×; dimethyl silicone rubber (DMSr);
○; low content phenyl silicone rubber (l-PSR);
△; middle content phenyl silicone rubber (m-PSR).

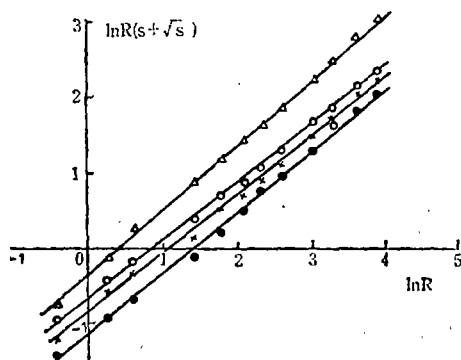


图 2 不同侧基硅橡胶的 $\ln R(S + \sqrt{S}) \sim \ln R$ 的关系图

Fig. 2 The plot of $\ln R(S + \sqrt{S})$ against $\ln R$ for Radiation crosslinking of SR with different side group.

●: MVSr (相关系数 0.9982);
×: DMSr (相关系数 0.9986);
○: l-PSR (相关系数 0.9976);
△: m-PSR (相关系数 0.9999)

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{p_n^0 q_0} + \frac{\alpha'_0}{q_0} R^\beta \quad (2)$$

即 $R(S + \sqrt{S})$ 与 R^β 成线性关系。

将(2)式变化为

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{\alpha'_0}{q_0} R^\beta \left(1 + \frac{1}{p_n^0 \alpha'_0 R^\beta}\right)$$

$\frac{1}{p_n^0 \alpha'_0 R^\beta}$ 项中 p_n^0 , α'_0 不随剂量变化, 而 R^β 值随着剂量增加而增大。一般地, $\frac{1}{p_n^0 \alpha'_0 R^\beta}$ 小于 1, 且随着剂量的增大而愈小, 故可近似般略去, 则

$$\ln R(S + \sqrt{S}) = \ln \frac{\alpha'_0}{q_0} + \beta \ln R \quad (4)$$

如以 $\ln R(S + \sqrt{S}) \sim \ln R$ 作图, 上面讨论是正确的, 则应为直线, 斜率即为 β 值。

对于不同侧基硅橡胶, 以 $\ln R(S + \sqrt{S})$ 对 $\ln R$ 作图(图 2), 实验点确实具有良好的线性关系。从斜率可得 β 值, 再以 $R(S + \sqrt{S})$ 对 R^β 作图, 可得到很好的线性关系, 如图 3 所示。

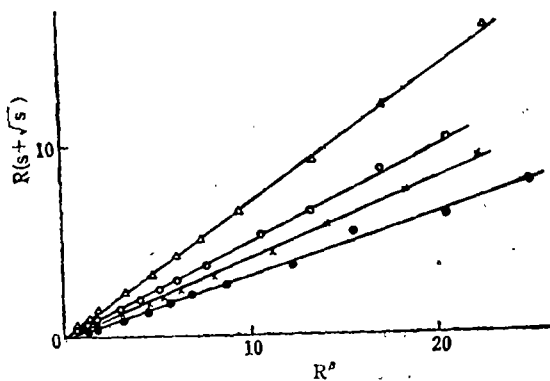


图 3 不同侧基硅橡胶的 $R(S + \sqrt{S}) \sim R^\beta$ 的关系

Fig. 3 The plot of $R(S + \sqrt{S})$ against R^β for radiation crosslinking of SR with different side group.

●: MVSr; ×: DMSr; ○: l-PSR;
△: m-PSR.

另外, 以 $\ln S$ 对 $\ln R$ 作图(如图 4), 曲线外延到 $\ln S = 0$, 即 $S = 1$ 时, 对应的 R 即为凝胶化剂量 R_g , 然后以下式

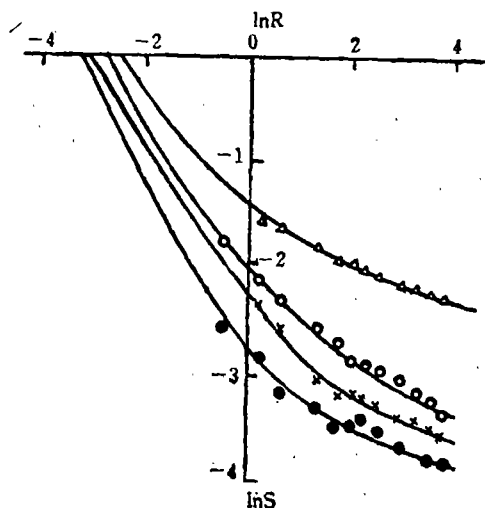


图 4 不同侧基硅橡胶的 $\ln S \sim \ln R$ 的关系
Fig. 4 The plot of $\ln S$ against $\ln R$ for radiation crosslinking of SR with different side group.

●: MVSR, ×: DMSR, ○: l-PSR,
△: m-PSR,

$$G(x) = \frac{4.83 \times 10^5}{R_g M_w} = 0.48 \times 10^8 q_0 / w \quad (5)$$

计算 $G_x q_0$, 所得各交联参数如表 1 所示。

各种硅橡胶交联时 β 值不完全相同, 但从 α'_0/q_0 值可看出乙烯基的存在对交联有利, 苯基的引入裂解相对增加, 苯基愈多愈甚。乙烯基的引入, 大大降低了凝胶剂量 R_g , 提高了交联 G 值和 q_0 , 而苯基引入使 R_g 增加, $G(x)$, q_0 减小。这主要是由于苯环的共轭效应导致了能量的转移, 使其对辐射起了缓阻作用。因此, 苯基的引入对硅橡胶的辐照交联是不利的。

再考虑分子量对交联的影响, 用分级的方法将宽分布的甲乙基硅橡胶分成分子量不同的组分, 用同样的处理方法可得图 5~7。

从图上求得 β 和 α'_0/q_0 , R_g 等值, 然后计算得各交联参数见表 2。

可以看出, 聚合物的分子量的不同, 也影响着其辐射交联。同一种聚合物, 不同的分子量有不同

表 1* 不同侧基硅橡胶的各交联参数

Table 1 Values of various crosslinking parameters of SR with different side group

样 品** Sample	二甲基胶 DMSR	甲乙基胶 MVSR	低苯基胶 l-PSR	中苯基胶 m-PSR
$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	3.58	6.90	5.65	5.21
β	0.80	0.85	0.80	0.87
α'_0/q_0	0.424	0.308	0.482	0.705
$R_g (1 \times 10^4 \text{ Gy})$	0.050	0.041	0.067	0.091
$G(x)$	27.0	17.1	12.8	10.2
$q_0 \times 10^3$	4.17	2.64	1.98	1.57

* 样品中均加入 2* 白炭黑(SiO_2)作填料, 重量比: 胶/ SiO_2 = 100/30。

2* White Carbon black was added in samples. MVSR/ SiO_2 ratio = 100/30

** 二甲基胶为二甲基硅橡胶, 以下相同。

DMSR is Dimethyl Silicone Rubber.

甲乙基胶: 乙烯基含量(甲基乙烯基硅氧烷占总链段单分数): 0.17%, 苯基含量($\phi/\text{CH}_3 + \phi$): 0
MVSR (Methyl-Vinyl Silicone Rubber): Vinyl content (number of Methyl-Vinyl Silicone chain unit in total chain units), 0.17%; phenyl content($\phi/\text{CH}_3 + \phi$): 0

低苯基胶: 乙烯基含量: 0.17%; 苯基含量: 2.5%

l-PSR (Methyl-phenyl-vinyl Silicone Rubber): Vinyl content, 0.17%; phenyl content, 2.5%.

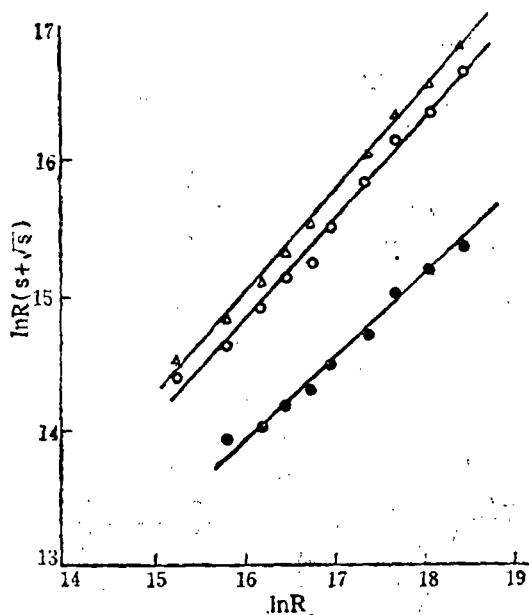
中苯基胶: 乙烯基含量: 0.17%; 苯基含量: 18%

m-PSR (Methyl-Phenyl-Vinyl Silicone Rubber): Vinyl content, 0.17%, phenyl content, 18%

表 2 不同分子量的甲乙基硅橡胶的各交联参数

Table 2 Values of Various Crosslinking Parameters of MVSR with different M_w

样 品 Sample	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	α'_0/q_0	β	$R_g(1 \times 10^4 \text{Gy})$	G_x G(cross)	$q_0 \times 10^4$
H	9.84	0.695	0.63	0.192	2.56	3.95
M	6.92	0.850	0.74	0.202	3.46	5.34
L	3.31	0.948	0.75	0.223	6.54	10.1

图 5 不同分子量的甲乙基硅橡胶的 $\ln R(S + \sqrt{S}) \sim \ln R$ 的关系

$\triangle \bar{M}_w = 3.31 \times 10^5$; $\circ \bar{M}_w = 6.92 \times 10^5$; $\bullet \bar{M}_w = 9.84 \times 10^5$;

Fig. 5 The plot of $\ln R(S + \sqrt{S})$ against $\ln R$ for radiation crosslinking of MVSR with different molecular weight (M_w).

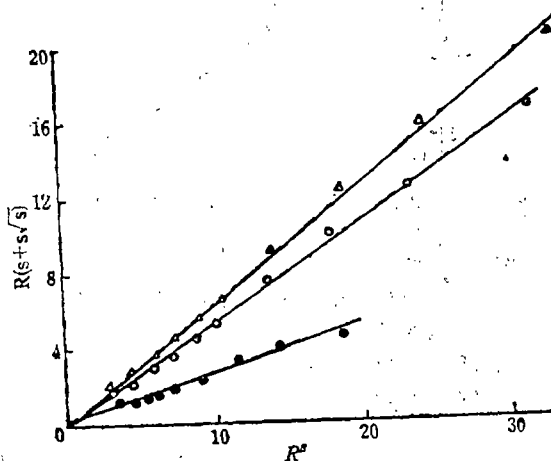
$\triangle$: $\bar{M}_w = 3.31 \times 10^5$, (相关系数为 0.9453)

$\circ$: $\bar{M}_w = 6.92 \times 10^5$, (相关系数为 0.9879)

$\bullet$: $\bar{M}_w = 9.84 \times 10^5$ (相关系数为 0.9453)

黑(SiO_2)。填料的存在, 必定会对硅橡胶的辐照交联带来影响, 如图 8~10 所示。从图中求得 β , α'_0/q_0 , R_g 值并计算得表 3。

从表 3 中可看出, 加进 SiO_2 填料后, 各交联参数均有较大的变化, 随着填料量的增加, R_g 明显下降, 而 G_x 则显著增加, 这说明 SiO_2 不仅是一个填料, 而且对硅橡胶的辐照交联存在着敏化作用, 大大加快交联的速度。随着 SiO_2 量的增加, α'_0/q_0 不断减小, 辐射裂解趋势不断减小。同时也可以看出, 加入 SiO_2 后, 不同的填料量, 有不同的 β 值, 且随着填料量的增加, β 值愈大。

图 6 不同分子量的甲乙基硅橡胶的 $R(S + \sqrt{S}) \sim R^\beta$ 的关系Fig. 6. The plot of $R(S + \sqrt{S})$ against R^β for radiation crosslinking of MVSR with different M_w

$\triangle$: $\bar{M}_w = 3.31 \times 10^5$; $\circ$: $\bar{M}_w = 6.92 \times 10^5$;

$\bullet$: $\bar{M}_w = 9.84 \times 10^5$.

的 β 值, 分子量愈大, 其 R_g 愈小, 愈容易形成凝胶。 G_x , q_0 较小是无规交联反应的特征, 分子量愈大, 每一个大分子中链段数愈多, 则单位剂量时每一个链段产生交联的可能性小, G_x 也就低。

一般地, 硅橡胶材料中往往加入填料气相白碳

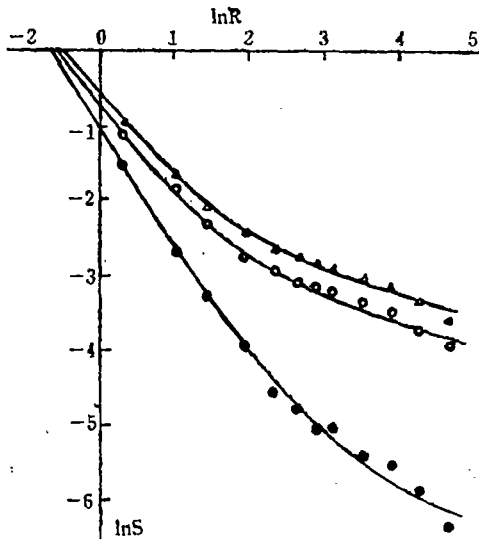


图7 不同分子量甲乙硅橡胶的 $\ln S \sim \ln R$ 关系

Fig. 7 The plot of $\ln S$ against $\ln R$ for radiation crosslinking of MVSR with different M_w .

Δ : $\overline{M}_w = 3.31 \times 10^5$, $\circ$: $\overline{M}_w = 6.92 \times 10^5$,
 $\bullet$: $\overline{M}_w = 9.84 \times 10^5$.

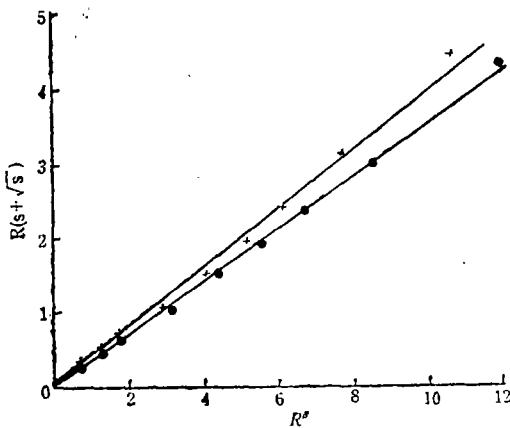


图9 加入不同 SiO_2 量的甲乙硅橡胶 $R(S + \sqrt{S}) \sim R^{0.5}$ 图

胶/ SiO_2 $\times 100/20$ $\bullet$ $100/30$

Fig. 9 The plot of $R(S + \sqrt{S})$ against $R^{0.5}$ for radiation crosslinking of MVSR mixed with SiO_2 of different quantity. MVSR/ SiO_2 ratio: $\times$, $100/20$; $\bullet$, $100/30$.

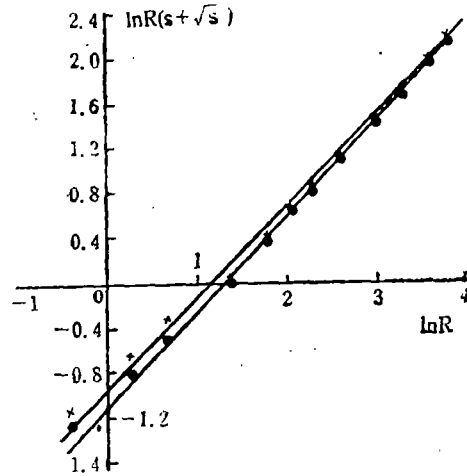


图8 加入不同 SiO_2 量的甲乙硅橡胶 $\ln R(S + \sqrt{S}) \sim \ln R$ 图。

胶/ SiO_2 $\times 100/20$; $\bullet$ $100/30$, 相关系数:
 $\times 0.9976$; $\bullet 0.9990$

Fig. 8. The plot of $\ln R(S + \sqrt{S})$ against $\ln R$ for radiation crosslinking of MVSR mixed with SiO_2 of different quantity. MVSR/ SiO_2 ratio, $\times$: $100/20$; $\bullet$: $100/30$.

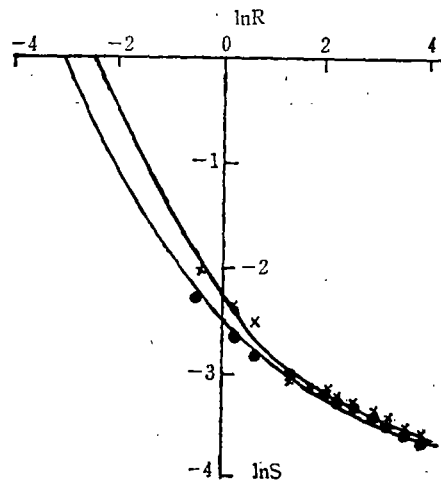


图10 加入不同 SiO_2 量的甲乙硅橡胶的 $\ln S \sim \ln R$ 图

胶/ SiO_2 : $\times 100/20$; $\bullet 100/30$.

Fig. 10 The plot of $\ln S$ against $\ln R$ for radiation crosslinking of MVSR mixed with SiO_2 of different quantity. MVSR/ SiO_2 ratio: $\times$, $100/20$; $\bullet$, $100/30$.

最后,看看辐照气氛对硅橡胶的辐照交联的影响。用同一种硅橡胶分别在空气、氮气、氧气和二氧化碳气氛中进行辐照,可以得到溶胶分数和辐照剂量的关系(图11~13)。从图上分别求

表 3 含有不同 SiO₂ 含量的甲基硅橡胶的各交联参数

Table 3 Values of Various Crosslinking Parameters of MVSR with different SiO₂ filler quantity

	胶/SiO ₂ MVSR/SiO ₂	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	α'_0/q_0	β	$R_g(1 \times 10^4 \text{Gy})$	$G(\text{cross})$ G_x	$q_0 \times 10^3$
1	100/20	5.1	0.445	0.79	0.0863	9.77	1.51
2	100/30		0.375	0.83	0.0474	15.0	2.32

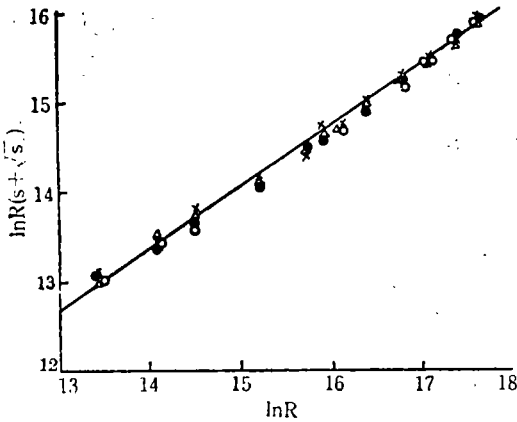


图 11 不同辐照介质下甲基硅橡胶的 nR ($S + \sqrt{S}$) ~ $\ln R$ 的关系
● N_2 , ○ CO_2 , △ 空气, × O_2 , 相关系数 0.9970

Fig. 11 The plot of $\ln R(S + \sqrt{S})$ against $\ln R$ for radiation crosslinking of MVSR under different condition
●: N_2 , ○: CO_2 , △: air, ×: O_2

联,表 2 的数据说明了这个趋势。由于玻璃化转变温度 T_g 与分子量有一定的关系,如 $T_g = T_g(\infty) - K_g / \bar{M}_n$ 或 $T_g(\infty) - T_g$ 与 $\bar{M}_n$ 呈某一函数关系,此 $T_g(\infty)$ 为高分子量到达极限时的 T_g 值。 T_g 随

得 β α'_0/q_0 , R_g 值,并计算各交联参数值得表 4。
从表 4 可以看出,辐照气氛对 β 影响很小,也不影响凝胶剂量 R_g , G_x , q_0 。然而不同的辐照气氛对 α'_0/q_0 稍有影响,氧气的存在(或以空气的形式存在),可增加辐照裂解的趋势,不利于交联。然而这种影响毕竟还是比较小的。一般情况下,我们完全可以在空气中辐照处理样品。

综上所述,硅橡胶的辐射交联过程是复杂的,不符合 Charlesby-Pinner 关系式。影响因素是众多的,但主要是聚合物分子间的束缚力和主链的柔顺性。分子链刚性点, β 值大点,反之则 β 值小点。硅橡胶主链—Si—O—Si—是一个极性硅醚链,但又较柔顺。凡能改变聚合物分子间束缚力和主链的柔顺性的因素都将影响 β 值。根据本文实验结果讨论如下:

分子量愈大,链愈柔顺, β 值应随分子量增大而减小。以不同分子量纯甲基乙烯基硅橡胶辐射交

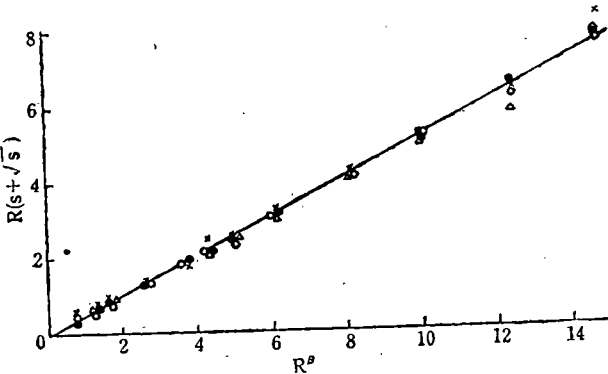


图 12 不同辐照介质下甲基硅橡胶的 $R(S + \sqrt{S}) \sim R^\beta$ 图
Fig. 12 The plot of $R(S + \sqrt{S})$ against R^β for radiation crosslinking of MVSR under different condition of irradiation atmosphere.
●: N_2 , ○: CO_2 , △: air, ×: O_2

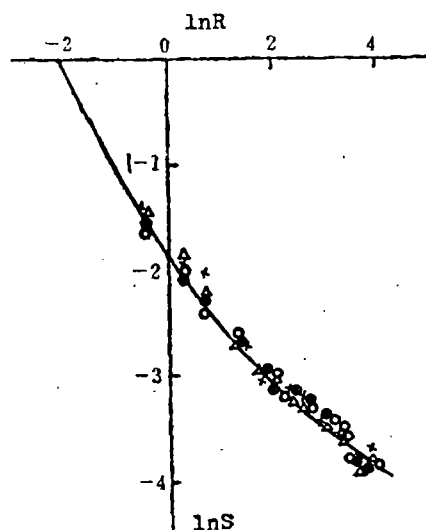


图 13 不同辐照介质下的甲乙基硅橡胶的 $\ln S \sim \ln R$ 的关系

Fig. 13. The plot of $\ln S$ against $\ln R$ for radiation crosslinking of MVSR under different condition of irradiation atmosphere

●: N_2 ; ○: CO_2 ; △: air; ×: O_2

分子量增加而增大, 因此 β 值与 T_g 有一定联系, 反映在分子量这个影响因素上, 确切的关系还有待进一步的研究。

硅橡胶的填料一般为气相白炭黑(SiO_2), 其补强作用很大, 也说明 SiO_2 填料与硅橡胶的相容性较好, 加之填料的加入可降低 R_g , 有敏化作用。所以填料的加入会使分子间束缚力增大, 减小链的柔性, 所以有填料时 β 值会增大, 比较表 1~4 的数值可知此点。既然填料可改变大分子间束缚力和柔顺性, 则填料量的多少会在改变程度上有反映。 β 值应该随填料的增加而增大, 如表 3 所示。另外, 侧基增大, 会阻碍分子链的内旋转, 使大分子的刚性增加, β 值应有变大的趋势, 如表 1 所示, 特别是苯基量增大更明显。

不同辐照气氛对 β 值影响甚微, 因它既不能影响聚合物分子间引力, 又不能改变聚合物分子的柔顺性, 仅仅是一个外界辐照条件。硅

表 4 在不同辐照气氛下甲乙基硅橡胶的各交联参数

Table 4 Values of Various Crosslinking Parameters of MVSR under different condition of irradiation atmosphere

辐照介质 Irradiation atmosphere	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	α'_0/q_0	β	$R_g(10^4 Gy)$	$G_{\times}$ G(cross)	$q_0 \times 10^3$
空气 Air	5.1	0.618	0.65	0.123	7.70	1.19
氧气 O_2		0.635	0.66			
氮气 N_2		0.552	0.69			
二氧化碳 CO_2		0.572	0.68			

橡胶的透氧性能较好, 氧的存在和向聚合物扩散, 在辐照时可引起辐照氧化断链, 所以 α'_0/q_0 值随氧的浓度增加而增大, 但其它交联参数应不受辐照气氛的影响, 从表 4 中的数据可清楚地知道此点。

参 考 文 献

- [1] 张万喜, 孙家珍, 钱保功, 辐射研究与辐射工艺学报, 4, 1 (1984).
- [2] A. Charlesby and S. H. Pinner, proc. Roy. Soc., A 249, 367 (1959).
- [3] A. Charlesby, Atomic Radiation and polymer, chap. 9, pregamon press, 1960.
- [4] 王铭钧, 杜聪, 董良昶, 马瑞德, 辐射研究与辐射工艺学报, 4, 1, 15(1986).

(稿件收到日期: 1986 年 10 月 3 日)

STUDY OF THE RADIATION CROSSLINKING OF SILICONE RUBBER (I) ----THE RELATIONSHIP BETWEEN SOL FRACTION AND IRRADIATION DOSE

Wang Mingjun Yin Ming
(Shanghai Jiao Tong University)

ABSTRACT In the process of radiation crosslinking of silicone rubber (SR), the relationship between sol fraction (S) and irradiation dose (R) does not conform to Charlesby-Pinner's formula, because $\alpha = \alpha_i + \alpha_0 R$ assumed by Charlesby can not be established for SR. Generally, the exact equation may be described as follows

$$\alpha = \alpha_i + \alpha'_0 R^\beta \quad (1)$$

Therefore, the relation between S and R for radiation crosslinking of SR can be obtained

$$R(S + \sqrt{S}) = A + BR^\beta \quad (2)$$

The influential factor is complicated for the dose exponent β , and molecular attraction between macromolecules and flexibility of main chain of polymer are important. If above factors were influenced, β value can be changed. In this paper, the effect of molecular weight of polymer, side-group, filler and filler quantity on β value and other crosslinking parameters were investigated.

Considering A is smaller in formula (2), we have

$$\ln R(S + \sqrt{S}) = \ln B + \beta \ln R \quad (3)$$

By plotting with $\ln R(S + \sqrt{S})$ against $\ln R$, the value of B and β can be obtained from the intercept and the slope. Then, by plotting with $R(S + \sqrt{S})$ against R, the linear relationship between them can be obtained.

Also, by plotting with $\ln S$ against $\ln R$, and when $\ln S \rightarrow 0$, gelation dose (R_g) can be obtained.

Combining with

$$G(\text{crosslinking}) = 0.48 \times 10^6 \times q_0 / w = \frac{4.83 \times 10^5}{R_g \times \overline{M}_w} \quad (4)$$

We can calculate the values of various crosslinking parameters

KEY WORDS Relationship between sol fraction (S) and irradiation dose (R); Influential factor; Molecular attraction; Flexibility of main chain; Molecular weight of polymer; Side group; Filler and filler quantity.