

辐照端羟基聚丁二烯微观结构的研究

武一鸣 周德珍 张志平

井玉东 应圣康

(化工部黎明化工研究院, 洛阳)

(华东化工学院, 上海)

摘要 本文分别用红外分光光度仪、FT-80 ^{13}C 核磁共振仪, 凝胶色谱法, 研究了端羟基聚丁二烯 (HTPB) 溶胶分子的微观结构。大剂量时, 除分子链之间的交联外, 还观察到有环化反应, 分子量也随辐照剂量而变化, 从溶胶分子的结构变化和凝胶动力学讨论了 HTPB 的辐射效应, 并测得 HTPB 凝胶剂量为 0.605 MGy, G 值为 1.80。

关键词 端羟基聚丁二烯, 微观结构, 辐射交联, ^{13}C 核磁共振

前言

端羟基聚丁二烯 (HTPB) 是一种以聚丁二烯为主链结构两端带有羟基的聚合物, 由于它主链上存在双键, 所以 α 位上氢原子较活泼, 受 γ -射线辐照时易发生交联反应, 直接影响 HTPB 的性能, 因此研究 HTPB 辐照前后结构和性能的变化具有实际及理论意义。

本工作利用红外光谱、核磁共振、凝胶色谱等研究了 HTPB 溶胶分子的微观结构和分子量随辐照剂量变化的关系, 从溶胶分子的结构变化和凝胶动力学讨论了 HTPB 的辐射效应, 并测得 HTPB 的凝胶剂量为 0.605 MGy, 从而推测辐照 HTPB 是以交联反应为主。

实验部分

辐照: 将自由基聚合分子量为 2700 的 HTPB 样品置于玻璃试管内, 抽真空后充氮密封, 用 $2 \times 3.7 \times 10^{14} \text{Bq}$ (两万居里) 钴源辐照, 辐照剂量为 0.445 Gy/s。

溶胶凝胶测定: 准确称取辐照后切碎的端羟基聚丁二烯, 用氯仿萃取 6 天, 继用氯仿洗涤, 真空干燥至恒重。

核磁共振仪: Varian FT-80 A 核磁共振仪, 宽带探头, 噪音去偶, 观察频率 20 MHz, 脉宽 14 μs , 脉冲间隔 2 s, 取样时间 2.047 s, 谱宽 4000 Hz, 数据点 16 K, 累加次数 1000, 样品管 10 mm。

红外光谱仪: PE-580 红外光谱仪, 记录条件最高分辨率 2.3cm^{-1} , 相对噪声 0.3, 全程 ($4000-1800 \text{cm}^{-1}$), 扫描时间 10 min。

KNAUER 凝胶色谱仪

结果与讨论

辐照前后端羟基聚丁二烯的红外光谱如图 1, 观察经辐照后的 HTPB 光谱中顺 1.4, 反式 1.4 结构和 1.2 结构, α -次甲基团以及羟基基团的变化, 在 744、909、1000、1408 和 1639cm^{-1} 处吸收峰明显减弱, 表明辐照 HTPB 的分子中 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 单元和 $1.4-\text{CH}=\text{CH}-$ 单元减少, 当辐照剂量达 2.8 MGy 时, 上述吸收峰大幅度下降, 同时在 966cm^{-1} 处吸收峰也有所减弱, 估计除少

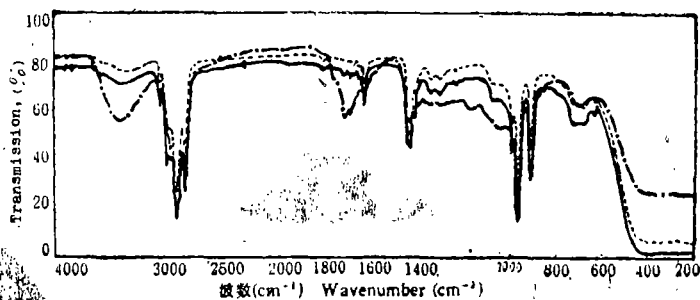


图 1 辐照前后 HTPB 的红外光谱

——未辐照; ----- $1 \times 10^5 \text{Gy}$; -·-·- $2.8 \times 10^6 \text{Gy}$

Fig. 1 Infrared spectra for the sample HTPB

—Unirradiated, ——— 1×10^5 Gy, — · — · — 2.8×10^6 Gy

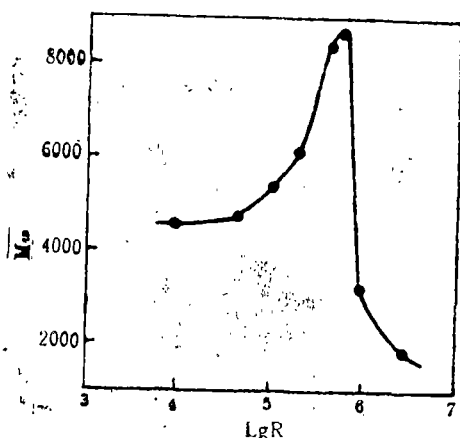


图 2 HTPB 溶胶平均分子量 $\bar{M}_w$

对剂量的关系(R 为 Gy)

Fig. 2 Average molecular weights

of HTPB vs. the irradiated
dose in Sol. phase

量 1,4- $\text{CH}=\text{CH}$ -和 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 单元减少以外,尚有分子链间的交联和环化反应发生^[1]。因为继续辐照到一定剂量时,溶胶转变成不溶不熔的凝胶物,此时的红外光谱吸收峰在 $744\sim 703\text{ cm}^{-1}$ 和 966 cm^{-1} 处急剧下降。

这就满意地解释了辐照初期 HTPB 的不饱和键打开,使分子链增长,因而分子量增大,见图 2。大剂量时,加快了分子链之间的交链和环化反应。另外辐照 HTPB 在 1750 cm^{-1} 和 1162 cm^{-1} 处出现两条新峰带,完全不溶不熔的

HTPB 该两新峰带更明显, 说明辐照过程中双键减少的同时, 还有 >C=O 基团的生成, 由 1162 cm^{-1} 处吸收峰变宽, 判断有醚键成桥或成环的可能。

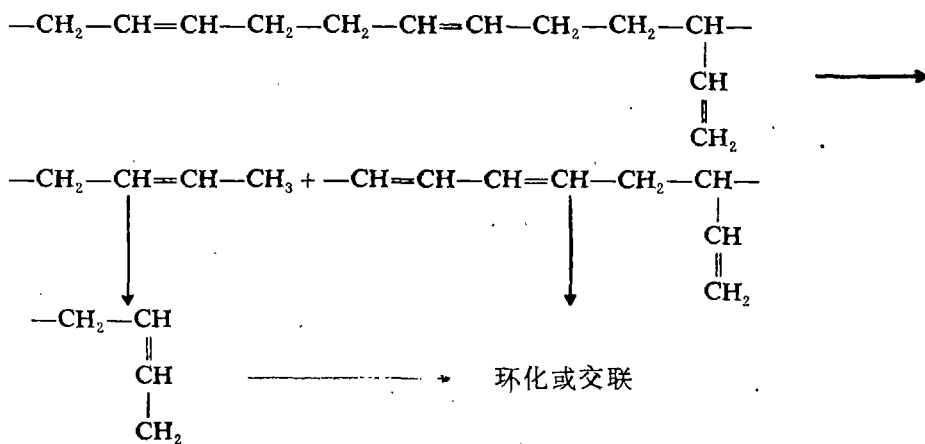
辐照 HTPB 的红外图还可看到, 1361 cm^{-1} 和 1319 cm^{-1} 处, 随辐照剂量的增加, 吸收峰稍有减弱, 推测 HTPB 分子近程有序中的间同, 全同, 杂规三元空间立构性在辐射时改变不大, 但辐射到一定剂量后, 凝胶部分中的立构性受辐射而局部破坏。

从 ^1H NMR 研究了 HTPB 辐照前后的变化见

图 3, $2.04\delta(-\text{CH}_2)$ 和 $5.02\delta(-\text{CH}=\overset{|}{\text{C}}-)$ 峰

相应减弱, 1.23 δ (—CH₂—C—)峰由宽变窄, 同时

在 0.95δ ($\text{CH}_3-\overset{|}{\text{C}}-$) 生成新峰, 该甲基在辐照过



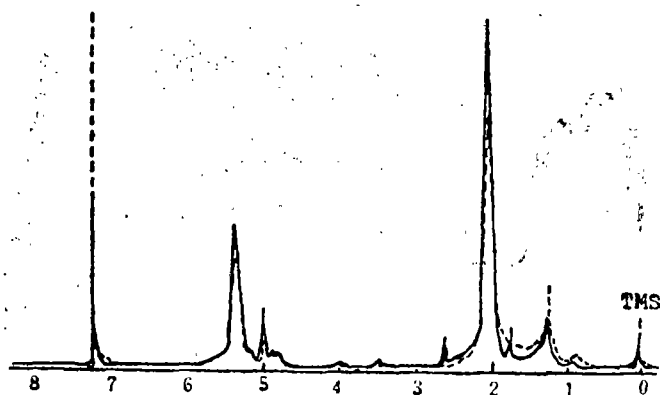


图3 辐照前后 HTPB 的 ^1H 核磁谱
 ——未辐照; ----- $2.8 \times 10^6 \text{Gy}$
 Fig. 3 ^1H NMR spectra of HTPB
 ——Unirradiated; ----- $2.8 \times 10^6 \text{Gy}$

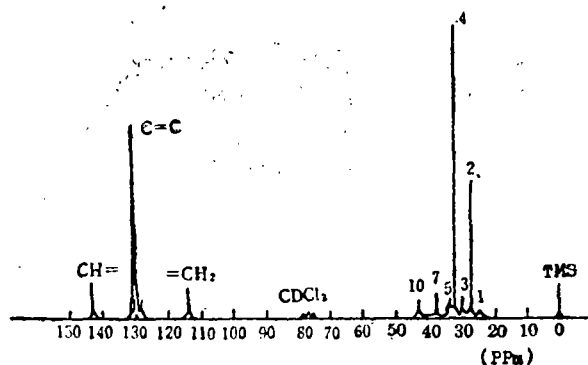


图4 HTPB 的 ^{13}C 核磁谱
 Fig. 4 ^{13}C NMR spectrum of HTPB

程中极易形成自由基, 促使 HTPB 交联和环化。

氢的转移, 形成了自由基, 而后复合成环化或交联, 支持了红外光谱的结果。

端羟基聚丁二烯分子链的序列结构与聚丁二烯很相似^[2], 见 ^{13}C NMR 图 4, 有顺, 反-1.4 和 1.2 结构三种, 在各序列中各碳原子所处的化学环境不同, 所以脂碳区可见 10 条谱峰, 图 4 中 27.34 ppm 处是高顺式的 HTPB 特征峰, 32.73 ppm 是高反式特征峰, 其他共振峰表明顺-1.4, 反-1.4 分别与 1.2

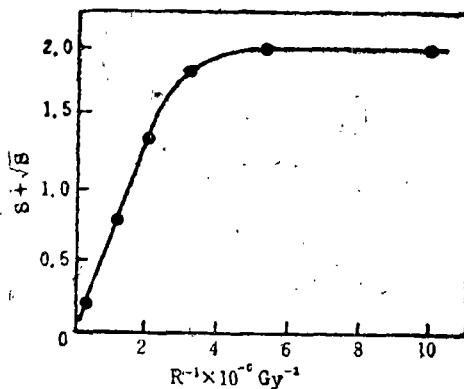


图5 溶胶分数与辐照剂量关系
 (用 Charlesby 式处理)
 Fig. 5 Sol fraction as function of dose for the sample HTPB by Charlesby

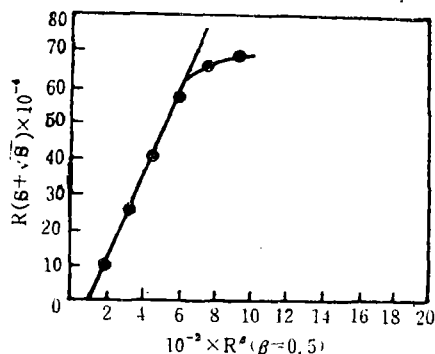


图6 溶胶分数与辐照剂量关系
 (用陈-刘-唐式处理)
 Fig. 6 Sol fraction as a function of dose by Zhen

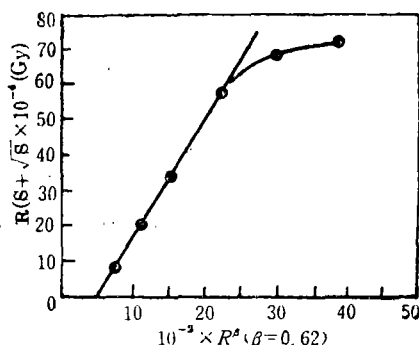


图7 溶胶分数与辐照剂量关系
 (用 β 参数式处理)
 Fig. 7 Sol fraction as a function of dose by β formula

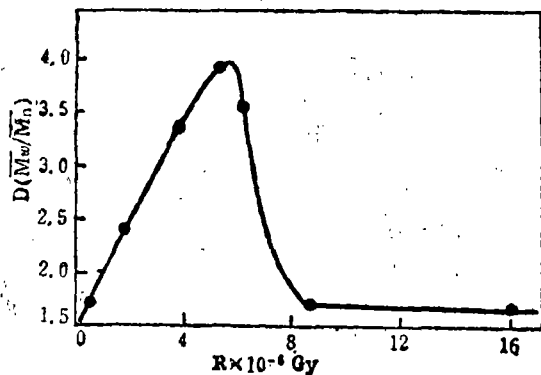


图 8 HTPB 分子量分布与剂量关系

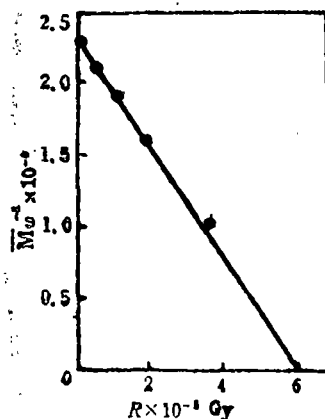
Fig. 8 Ratio of $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ for a random distribution of the sample HTPB

图 9 HTPB 重均分子量倒数与剂量关系

Fig. 9 Relationships between reciprocal $\overline{M}_w$ and irradiated dose for HTPB

单元的交叉键合,依次将各峰标号为 1.2.3.4.……10。

烯碳区的共振峰, 114.27 ppm 和 142.65 ppm 分别为悬挂在端羟基聚丁二烯链上的 1.2 单元的两个乙烯基端碳的特征峰, 129.41 ppm 和 130 ppm 分别为顺-1.4 双键和反-1.4 双键的烯碳特征峰。

端羟基聚丁二烯各碳核的 NOE 效应基本相同, 可以不予考虑, 由于化学位移和各峰强度的实验值均接近于理论值, 各共振峰都有归属, 可以对脂碳区各峰强度作归一化处理, 求得辐照前后顺-1.4, 反-1.4 和 1.2 单元的含量。

由表 1 可知辐照端羟基聚丁二烯, 其中 1.2 单元和反-1.4 单元随辐照剂量增大而有所下降。这与红外光谱的结果相一致, 只有当辐照剂量达 2.8 MGy 时, 顺-1.4 单元明显减少。

表 1 ^{13}C NMR 测得的端羟基聚丁二烯的微观结构Table 1 The Microstructure of irradiated HTPB by ^{13}C NMR

结构单元 Isomer	剂量(MGy) Dose	含量(%) Content	0	0.1	1.188	0.387
顺-1.4 Cis-1.4			20.09	20.37	21.23	20.32
反-1.4 Trans-1.4			56.37	56.60	56.24	55.24
1.2			23.54	23.03	22.57	21.41

近年来有关辐射交联反应中高分子结构对其溶胶分数与辐照剂量关系的影响又有报道^[3,4], 归纳起来集中于辐射剂量与溶胶分数的关系。通常, 人们都归结于 Charlesby-Pinner^[5] 关系式^[5]:

$$(S + \sqrt{S}) = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 \mu_1 R} \quad (1)$$

与陈-刘-唐关系式;

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{q_0 \mu_1} + \frac{p'_0}{q_0} \sqrt{R} \quad (2)$$

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。

式(1), (2) 中 S 为溶胶分数; p_0 为裂解度; q_0 为交解度; μ_1 为原始高分子的数均聚合度; R 为辐照剂量。

端羟基丁二烯辐照后的溶胶分数与辐照剂量的关系, 分别用式(1), (2) 处理, 见图 5、6, 也应用经 β 指数改进的通式(3), 见图 7

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{q_0 \mu_1} + \frac{p'_0}{q_0} R^\beta \quad (3)$$

β 指数是一种与聚合物结构——高分子内聚能密度和高分子间有关的参数, 经计算 HTPB 的 β 值为 0.62, 是属柔性高分子结构。

将 HTPB 的溶胶数据分别代入上述三个关系式时, 发现用 Charlesby-Pinner 关系式来处理作图, 其截距为正值, $S + \sqrt{S}$ 对 $1/R$ 的平衡值外推时得 $S + \sqrt{S}$ 为 2, 表明 HTPB 的原始分子量分布属无规分布, 特别是在接近凝胶剂量时更是如此, 见图 8, 这就可以判断辐照 HTPB 的溶胶分数与辐照剂量使用式(1) 处理比较合理, 而用式(2) 和引入 β 指数的通式处理数据, 其截距为负值。从文献中也发现凡符合(2)(3) 关系式的聚巴烯、聚乙烯、聚酯(PET), 聚醋酸乙烯酯(支化), 其辐照剂量外推时, $R(S + \sqrt{S})$ 是负值。使用上面三个公式处理时各自得出不同的结果, 主要原因是辐照交联用统计理论处理, 实际上忽略了溶胶结构随剂量而变化的环化, 端链支化等因素。而这些因素对高分子辐射交联的规律有着重要的影响。

本工作还用凝胶色谱测定了重均和数均分子量, 以剂量与 $\bar{M}_w$ 倒数作图见图 9 求得凝胶剂量为 0.605 MGy, 由凝胶剂量和重均分子量而可求出 G 值为 1.802。

当高分子原始分子量为 Poisson 型分布时式(1) 可写成溶解度关系式:

$$S = \frac{1}{(1 + r - rS)^2}$$

式中 r 为数均交联指数, 即 $r = q\mu_1$ 如果用重均表示交联指数则可用 $\delta = q\mu_2$ 表示。其中 q 与剂量成正比。

$$r = q\mu_1 = q_0\mu_1 R \quad \delta = q\mu_2 = q_0\mu_2 R \quad \text{则: } \frac{\delta}{r} = \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = D$$

当 $\delta = 2r$ 或 $\delta > 2r$ 时, 分子量是无规分布的, 辐照交联可以认为是无规交联。

从图 8 可见 HTPB 溶胶分子量分布参数在凝胶点前 $D = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ 随辐照剂量增加而增加, 凝胶点后随剂量增加而下降, 在整个辐照过程中, 分子量分布参数并非常数, $\delta \geq 2r$ 。因此端羟基聚丁二烯的辐照交联应属无规交联, 用 Charlesby Pinner 关系式处理作图, 其截距为正值, 基本上是合理的。但由于溶解度关系式是在 $q \rightarrow 0$ 时推得, 因而由此得到的(1) 式中 $S + \sqrt{S}$ 与 $1/R$ 只能在一定剂量范围内成线性关系。另外端羟基聚丁二烯分子量分布与 Poisson 型分布有偏离, 所以在低剂量范围内 $S + \sqrt{S}$ 与 $1/R$ 的关系与线性关系偏离较大。

参 考 文 献

- [1] M. A. Golub, Polymer Letters Edition, 11, 129 (1973).
[2] 武一鸣, [刘日祥], 孙东, 第三届全国波谱会议论文集, (1984).
[3] 陈欣方, 刘克静, 唐敦庆, 吉林大学学报, 4, 38 (1977).
[4] 孙家珍, 辐射研究与辐射工艺学报, 1, 8 (1983).
[5] A. Charlesby and S. H. Pinner, Proc. Ray Soc., A 249, 367 (1959).

(稿件收到日期: 1987年1月24日)

THE MICROSTRUCTURE OF IRRADIATED HYDROXY- TERMINATED POLYBUTADIENE

Wu Yiming, Chou Dezen, Zhang Zhiping

(Liming Research Institute of chemical Industry, Luoyang)

Jing Yudong and Ying Shengkang

(East China Institute of Chemical Technology, Shanghai)

ABSTRACT Hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB) is one kind of polybutadiene chief chain structure polymer terminated with hydroxyl groups, because there are double-bonds in the chief chain, the α -hydrogen atom is very active, and crosslink reaction is easy to take place under γ -ray irradiation.

The property of HTPB is affected by γ -ray directly. So It is significant practically and theoretically to study the change in structure and property under radiation.

The microstructure of HTPB solute molecules and the change of molecular weight with radiation dose were studied by infrared spectra, NMR and GPC in our work. The effects of radiation on HTPB were discussed from the viewpoint of the change of solute molecular structure and gel kinetics. The measured gel dose of HTPB is 0.605 MGy, $G = 1.802$, thus we can conclude the crosslink reaction is the chief process in the irradiation of HTPB.

KEY WORDS Hydroxy-terminated polybutadiene, Microstructure, Radiation crosslink, Carbon-13 nuclear magnetic resonance