

不饱和聚合物的辐射效应 II*

EGDMA 对无规 1,2-聚丁二烯辐射效应的影响

张利华 封录田** 李淑华 张自成

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要 本文研究了双甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)对无规 1,2-聚丁二烯(1,2-PB)辐射效应的影响。通过辐照 1,2-PB 和不同 EGDMA/1,2-PB 比率体系的溶胶分数测定, 红外光谱分析及 $^1\text{H-NMR}$ 测试结果, 讨论了 EGDMA 对 1,2-PB 辐射化学反应(分子间交联及分子内环化)的作用及机理。结果证明, 1,2-PB 辐射引起的链式交联反应不因 EGDMA 的存在而改变(无规链反应), 但 EGDMA 的存在将增加 1,2-PB 的交联引发 $G(I)$ 值和交联 $G(c, l)$ 同时导致 $G(-v)$ 和 $G(cy)$ 值的减小, 抑制或减少, 内环化过程。

关键词 无规 1,2-PB, 辐射交联, EGDMA, 强化辐射交联

前文^[1], 关于无规 1,2-聚丁二烯的辐射效应及其表征作了较为详细地讨论。在辐照中 1,2-PB 主要通过乙烯基双键发生分子间交联与分子内环化, 它们是通过无规链式反应发生的。

本文研究和讨论外加双链对无规 1,2-PB 辐射交联和内环化反应的影响和规律, 对其作用机理也进行了讨论。

实 验 方 法

1. 材料

(1) 无规 1,2-聚丁二烯(1,2-PB), $\overline{M}_n = 1.35 \times 10^5$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.57$, 双键: Vinyl % = 89.1, Trans-% = 10.09, Cis-% ≈ 0 。(2) 双甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)

2. 试样制备与辐照

不同 EGDMA/1,2-PB (E/P) 比的体系, 在开炼机中塑化混炼 10 min, 拉出试片, 其 $\overline{M}_n = 1.09 \times 10^5$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.67$ 。制好的试样, 于室温真空中(0.05 Pa)经 γ 射线辐照, 剂量率为 10 kGy/h, 辐照后经 50℃处理 3 h (ESR 分析表明消除了残留的自由基)。本工作所用系列样品(见表 1)。

3. 溶胶分数测定

用甲苯浸提法测定^[1]。

4. 红外光谱测定与分析^[1]

5. $^1\text{H-NMR}$ 测定

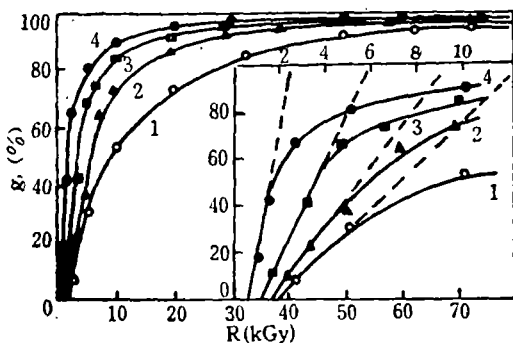
在 JEOL-FX-100 型核磁共振谱仪中测定。

* 国家自然科学基金资助课题。

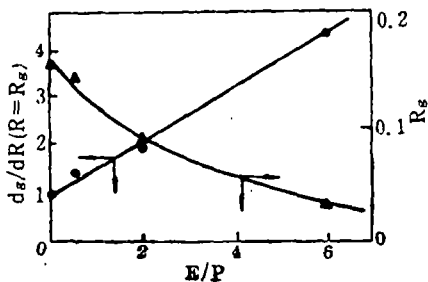
** 现在沈阳化工学院

Tab 1. EGDMA/1,2-PB(E/P) systems

Samples No.	1	2	3	4
E/P	0/100	0.5/100	2/100	6/100

Fig 1. Plots of gel fraction against dose R for irradiated E/P systems.

E/P: 1. 0/100; 2. 0.5/100; 3. 2/100;
4. 6/100

Fig 2. Variation of $(dg/dR)_{R=R_g}$ and R_g with the ratio of E/P for irradiated system.

照射剂量(或单体浓度)的函数,直到高剂量时反应又将按无规点式机理进行。I 报^[1]指出,像 1,2-PB 这样高的不饱和聚合物,初期链反应是无规发生的,它们的溶胶分数 S 与交联指数 γ /剂量 R 关系如下式:

$$\log S = A - B\gamma^{1/2} \quad (1)$$

$$\log S = a - bR^{1/2} \quad (2)$$

Tab 2. The R_g and $(dg/dR)_{R=R_g}$ for different E/P system

Samples No.	1	2	3	4
$R_g(10 \text{ kGy})$	0.19	0.175	0.11	0.04
$(dg/dR)_{R=R_g}$	0.97	1.45	2.06	4.55
$R(g=0.5)$	0.88	0.57	0.36	0.17

结果与讨论

1. EGDMA 对辐照 1,2-PB 网状结构生成的影响

研究表明^[1,2]高能辐照 1,2-PB 主要发生分子间交联与分子内环化反应,且内环化占优势,即环化 $G(\text{cy})$ 大于交联 $G(\text{c.l})$ 值。

不同 E/P 体系的凝胶分数与辐照剂量关系见图 1。显然,体系的凝胶化剂量 R_g 随 E/P 比率的增加而变小;在相同剂量 R 时,凝胶含量 g 随 E/P 增大而增大。由曲线的初始部分,估算 R_g 相应的凝胶生成速率:

$$(dg/dR)_{R=R_g} = (dg/dt)_{R=R_g}$$

式中 $\rho = 10 \text{ kGy/h}$, t 为时间(见表 2, 图 2)。结果清楚表明,尽管 1,2-PB 的 1,2 乙烯基含量很高,其交联反应仍可为 EGDMA 的存在而加速,这个过程与某些聚合物的强化辐射交联反应^[3,4]颇为相似,但加速和增加交联必将影响 1,2-PB 内环化过程,这一点将在下面讨论。

2. EGDMA 存在下 1,2-PB 辐射交联规律及其定量描述

(1) 众所周知,饱和聚合物的强化辐射交联不再是无规的^[3,4],其交联 $G(\text{c.l})$ 值是辐

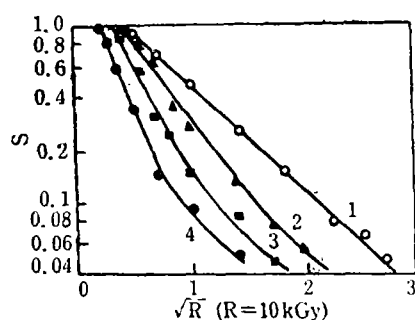


Fig 3. Relationship between $\log S$ and $R^{1/2}$ for irradiated E/P systems.

E/P: 1. 0/100; 2. 0.5/100; 3. 2/100; 4. 6/100

假定 EGDMA 对 1,2-PB 辐射交联有明显的促进, 但并不改变链式交联反应的无规性质。E/P 体系的辐射交联仍可由(1)或(2)式描述(见图 3 和表 3), 相对 1—4 体系 $S > 0.1$ 范围都有较好的线性。我们认为, 在辐照中 EGDMA 和 1,2-PB 有同样的机会被激发和引发链反应, EGDMA 存在只是增加了交联链反应引发和反应机率, 与内环化过程相竞争, 不改变交联机理的假定是正确的。当 $S < 0.1$ 后, 由于大多双键在交联与环化中消耗, 反应不再是按无规链式反应发生, 曲线发生偏离。

(2) E/P 体系的 $G(c.l.)$ 值, 按无规链反

应^[5]:

$$\gamma = q_0 v_1 R = 1.04 \times 10^{-8} G(I) \bar{M}_n R / i \quad (3)$$

式中 q_0 为单位剂量产生的交联度; v_1 为平均每个数均分子含的 1,2-双键数; $G(I)$ 为交联链引发 G 值, $1/i$ 平均动力学链长 $G(I)/i = G(c.l.)$ 。由(1)—(3)式:

$$G(c.l.) = G(I)/i = \frac{b^2}{B^2} \cdot \frac{1}{1.04 \times 10^{-8}} \cdot \frac{1}{\bar{M}_n} \quad (4)$$

已知 $B = 0.82^{[1]}$, $\bar{M}_n = 1.094 \times 10^5$, 忽略体系中 EGDMA 对 E/P 的平均分子量的影响, 只要求得 b , 就可由(4)式计算相应的 $G(c.l.)$ 值, 亦可由 R_g (凝胶化剂量) 估算, 结果见表 3。

Tab 3. The parameters of $\log S = a - bR^{1/2}$ curve and $G(c.l.)$ values for irradiated E/P systems.

No.	1	2	3	4
Linear range of $\log S - R^{1/2}$	$S > 0.05$	$S > 0.08$	$S > 0.10$	$S > 0.15$
Linear coefficient	-0.9996	-0.9948	-0.9915	-0.9958
a	0.2551	0.3798	0.4434	0.3165
b	-0.5950	-0.9074	-1.3065	-1.5036
$G_b(c.l.)$	4.64	10.7	22.36	29.61
$R_g(10 \text{ kGy})$	0.184	0.175	0.115	0.044
$G_{Rg}(c.l.)$	8.96	9.40	14.29	37.16

两种方法计算的 $G(c.l.)$ 值略异, 这是多种因素造成的(如 R_g 值, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 的测定偏差等)。但 $G(c.l.)$ 随 E/P 比增大是一致的。

(3) 辐照 E/P 体系的交联链引发 $G(I)$ 值和阻滞因子 i 。已知无规链式交联过程, $\gamma \propto R$, 用 I 报^[1]方法, 由 $\log S$ 与 $\gamma^{1/2}$ 曲线可知 $\gamma = 1$ 时, $S = 0.28$, 则可求得相应 R_g 的 γ 值 γ_g :

$$\gamma_g = R_g / R_{S=0.28} \quad (5)$$

式中: $R_{S=0.28}$ 为 $\gamma = 1$ ($S = 0.28$) 时体系对应的辐照剂量。对于分子量分布为任一分布, 其 R_g 相应的交联系数 δ_g :

$$\delta_g = (\bar{M}_w/\bar{M}_n) \cdot \gamma_g = 2.673 \cdot \gamma_g \quad (6)$$

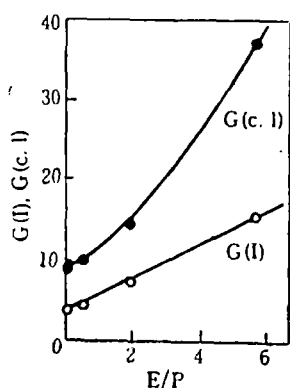


Fig 4. Variation of $G(I)$ and $G(c, l)$ values with E/P ratio for irradiated system.

相应不饱和度极高的 1,2-PB, $V_1 \gg 1$, 由统计理论^[5]得到近似结果:

$$\delta_g = \frac{i}{2(1-i)} \quad (7)$$

由式(5)、(6)和(7)便可求得相应不同 E/P 体系的 i 值或 $1/i$ 值。由 $G(I) = G(c, l) \cdot i$ 估算 $G(I)$ 值。结果见表 4。结果表明, 随 E/P 比增大, 动力学链长 ($1/i$) 没有明显变化, 但 $G(I)$ 随之增大。图 4 所示结果 $G_{Rg}(c, l)$ 和 $G_{Rg}(I)$ 与 E/P 关系近似线性, 这与图 2 结果是一致的。

3. E/P 体系辐射交联增强作用的机理

(1) 辐照 E/P 体系的红外光谱测定表明, 随着辐照剂量 R 增加, 表征双键的吸收峰 (911, 995, 1420, 1640 和 1820 cm^{-1}) 变小; 而表征 $-\text{CH}_2-$ 基团的 1445 cm^{-1} 增大并移向 1455 cm^{-1} , 这是分子间交联与大分子内环化共同的结果^[1] (消耗 1,2-双键, 产

生 $-\text{CH}_2-$ 单元)。

不同 E/P 比体系双键相对含量 (V_R/V_0) 与 R 关系见图 5。由曲线的初始部分斜率, 根据 G 值定义, 计算不同 E/P 体系的乙烯基辐射转化 $G(-V)$:

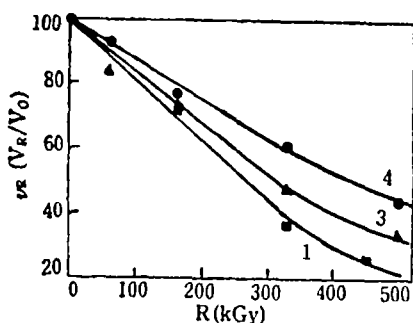


Fig 5. Relationship between relative content of double bonds (V_R/V_0) and R for different systems of E/P .

E/P : 1. 0/100; 2. 3. 2/100; 4. 6/100.

$$G(-V) = \frac{(1 - v_R) \times V_0 \times A/W}{R \times 0.625 \times 10^{20}/100} \\ = 15900(1 - v_R)/R \quad (8)$$

式中, V_0 为样品初始 1,2-双键含量 (0.891); v_R 为辐照 R 剂量时残留的乙烯基百分数 ($v_R = V_R/V_0\%$); A 为阿佛加德罗常数; W 为链节分子量 (54), R 为辐照剂量 (10 kGy)。如考虑, 1,2-乙烯基的转化主要耗于环化和交联, 则环化 $G(\text{cy})$ 可近似看为 $[G(-V) - G(c, l)]$ 。表 5 结果表明, 虽然 $G(c, l)$ 和 $G(I)$ 随 E/P 比增大而增大, 但 $G(-V)$ 和 $G(\text{cy})$ 且随 E/P 增大而减小。显然, 这是由于 EGDMA 的存在增加

Tab 4 The i and $G(I)$ value of irradiated E/P system

No	R_g	$R_{s-0.28}$	γ_g	δ_g	i	$G_b(I)$	$G_{Rg}(I)$
1	0.184	1.844	0.0997	0.354	0.415	1.93	3.71
2	0.175	1.056	0.166	0.444	0.470	5.07	4.42
3	0.115	0.581	0.198	0.529	0.514	11.95	7.35
4	0.044	0.334	0.133	0.356	0.416	12.31	15.46

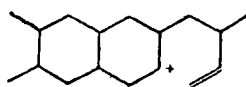
引发交联反应的中心, 同时又与内环化过程竞争大分子自由基, 从而减少或中断环化反应, 而且由于结构的关系分子内环化的动力学链长要比分子间交联长得多, 导致 $G(-V)$ 和 $G(\text{cy})$ 随 E/P 比增加而减小是两种链反应竞争的必然结果。

Tab 5. The G values related to irradiated E/P systems

No.	$G_{Rg}(c.l)$	$G(-V)$	$G(cy)$	$G(cy)/G(c.l)$
1	8.96	276	267	29.67
2	9.64	—	—	—
3	14.29	254	239.7	25.23
4	37.16	184	146.8	3.95

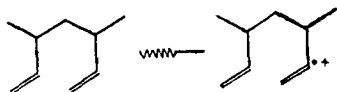
这里说明一点, E/P 体系在辐射场中, EGDMA 不仅参与 1,2-PB 的引发交联和反应, 也发生自聚(同其它强化交联体系一样)。辐照体系的红外光谱的变化(V_R/V_0)也包含了 EGDMA 的贡献。因此, 表 5 所列的 $G(-V)$ 和 $G(cy)$ 值高于 1,2-PB 参于反应的实际 $G(-V)$ 和 $G(cy)$ 值, 只是一定条件下的近似估算。

(2) 1,2-PB(1)和 E/P(0.5/100)(2)体系, 辐照剂量为 2 kGy 前后的 ^1H -NMR 测试结果表明, 1 经辐照后, 在 1 ppm 附近出现一个新峰, Binden^[6]指出, 这是与 1,2-PB 内环化生成的:



梯形结构相关; 同样条件下辐照的 2 样品无此峰出现。证明 EGDMA 在某种程度上抑制了 1,2-PB 内环化过程, 增强了交联与内环化的竞争作用。

1,2-PB 中 π 电子比 σ 电子电离能低^[2], 辐射产生自由基主要位于乙烯基:



由于分子内乙烯基相距很近, 自由基极易引起分子内反应, 而大分子链很长, 链节之间相互制约, 分子间的反应几率远小于分子内环化的几率。但 EGDMA 引进, 它不为空间所束缚, 易扩散与内环化过程竞争大分子自由基或转移内环化反应, 增加分子间交联几率。

4. E/P 体系高剂量范围的交联反应

高剂量范围 $S < 0.05 \sim 0.15$, 1—4 号样品的 $\log S$ 与 $R^{1/2}$ 发生偏离线性关系(见图 3)。由于交联与环化的链反应消耗大量乙烯基双键, 形成立体网状结构, 限制了越来越少残余双键的扩散与反应, 交联反应难以链式反应模式发生。假定此时只能按无规点式发生交联, 则溶胶分数 S 与 R 关系应满足 Charlesby-Pinner 方程^[7]:

$$S + S^{1/2} = P_0/q_0 + \frac{1}{q_0 u_1} \cdot \frac{1}{R} \quad (9)$$

结果如图 6 所示。说明高剂量段可用无规点式反应来描述。由曲线斜率 k 和 $G(c.l)$ 的定义:

$$G'(c.l) = 0.48 \times 10^8 q_0/w = 0.48 \times 10^8 / K \bar{M}_n \quad (10)$$

计算各体系高辐照剂量段交联 $G'(c.l)$ 值。式中 $K = \frac{1}{q_0 u_1} = \frac{1}{q_0} \cdot \frac{W}{\bar{M}_n}$, W 为链节分子量, $\bar{M}_n$ 为数均分子量。如此计算的 $G'(c.l)$ 值与相应体系反应前期的链引发 $G(I)$ 是十分接近的(见表 6)。即高剂量区一个引发中心只生成一个交联点, 不再以链式反应发生。

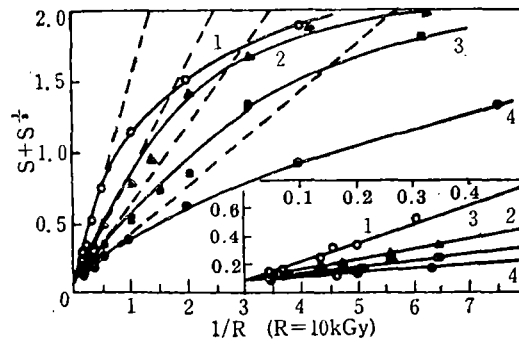


Fig 6. Plots of $(S + S^{1/2})$ against $1/R$ for irradiated E/P systems.
E/P: 1. 0/100; 2. 0.5/100; 3. 2/100; 4. 6/100.

Tab 6. The G' (c.l) of irradiated E/P systems

No.	1	2	3	4
K	1.389	0.796	0.556	0.271
$G'(\text{c.l})$	3.16	5.51	7.89	16.20
$G(I)$	3.71	4.42	7.35	15.46

吉林大学陈欣方教授对本工作进行了共同讨论, 并提出宝贵意见, 深表感谢。

参 考 文 献

- [1] 张利华, 封录田, 李淑华, 张自成, 辐射研究与辐射工艺学报 8(1), 47 (1980).
- [2] A. Von, Raven and H. Heisinger, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edition. 12, 2255 (1974).
- [3] 陈欣方, 张自成等, 辐射研究与辐射工艺学报 3(3), 8 (1985).
- [4] Zhang Lihua, Qi Yuchen, Li shuhua, Chen Donglin and Zhang Zicheng, Polymer Communications, 4, 332 (1985).
- [5] A. Charlesby, V. Wycherley and T. T. Green Wood, Proc. Roy. Soc., A 241, 495 (1957).
- [6] J. L. Binder, J. Polym. Sci. Part B 4 (1), 19 (1966).
- [7] A. Charlesby and S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A 249, 367 (1959).

(稿件收到日期: 1989 年 1 月 23 日)

GAMMA-RADIATION EFFECT ON UNSATURATED POLYMER II. EFFECT OF EGDMA ON RADIATION REACTIONS IN RANDOM 1,2-POLYBUTADIENE

Zhang Linhua, Feng Lutian, Li Shuhua and Zhang Zicheng
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT In this paper, effect of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) on radiation reactions of random 1,2-polybutadiene (1,2-PB) was researched. In order to get information on radiolytic changes in 1,2-PB, the Sol fraction, the conversion of double bonds, the structure change of the irradiated sample were measured by using IR and ^1H -NMR techniques. The results show that random chain process of crosslinking in irradiation is not changed by the presence of EGDMA in 1,2-PB; its $G(\text{c. l})$ and $G(\text{I})$ Value increases with increasing of the ratio of EGDMA to 1,2-PB in the system, while its $G(-\text{V})$ and $G(\text{cy})$ decreases with that. In presence paper, the mechanism of effect of EGDMA on radiation reactions of 1,2-PB was also discussed.

KEYWORDS Random 1,2-PB, Radiation effect, Radiation crosslinking, Effect of EGDMA on irradiated 1,2-PB