

硅橡胶的辐射交联研究Ⅲ.

溶胶分数与剂量的关系及乙烯基的内强化效应

王铭钧 章士杰

(上海交通大学, 上海)

摘要 本文合成了几种分子量相近, 但乙烯基含量不同的甲基乙烯基硅橡胶。研究了辐照过程中溶胶分数与剂量之间关系。从实验上证实, 在 0—100 kGy 剂量范围内, 交联度 q 与剂量关系为 $q = q_0 R$, 但裂解度 α 与剂量成 $\alpha = \alpha_1 + \alpha' R^\beta$ 关系。二甲基硅橡胶 $\beta = 0.53$, 对各种乙烯基含量的硅橡胶 $\beta = 0.44—0.54$, $R(S + \sqrt{S}) \sim R^\beta$ 有很好线性关系。辐射交联时, 从乙烯基含量与 G 值关系, 乙烯基含量% (G 值): 0 % (2.93), 0.1 % (5.14), 0.20 % (5.20) 及 0.435 % (5.94), 可知乙烯基的内强化效应明显。但从化学法交联效率来看, 乙烯基含量% (交联效率 f 值): 0 % (0.068), 0.1 % (1.218), 0.2 % (1.983) 及 0.435 % (3.372), 可知在化学法交联过程中乙烯基内强化效应更明显。

关键词 硅橡胶, 辐射交联, 化学交联, 交联的内强化效应

研究溶胶分数与剂量的关系, 必须要知道交联过程中交联度 q 和裂解度 α 与剂量的函数关系。然后代入 $S + \sqrt{S} = \frac{\alpha}{q}$ 式中进一步可得到 $S + \sqrt{S} \sim R$ 关系式。如实验数据满足此关系, 可认为 q 和 α 与剂量的函数关系正确, 则聚合物辐射交联的溶胶分数与剂量的关系就确定了。

对硅橡胶的辐射交联来说, 前文^[1]中作者从凝胶生成动力学证实交联度在剂量 0—100 kGy 范围内 $q = q_0 R$ 近似成立, 进而知道 $S + \sqrt{S}$ 和剂量 $1/R$ 不成线性关系, 其原因是裂解度 α 与剂量 R 不成线性关系。由此可知, q 及 α 与剂量的关系成为辐射交联理论应用的关键。对不同聚合物或同一聚合物在不同剂量范围交联, 函数关系不尽相同。如何确定 q 及 α 与剂量的关系则成为辐射交联理论研究的重要基础。本文就如何确定 α 与剂量的关系, 进而了解硅橡胶辐射交联过程中溶胶分数与剂量的规律, 并以不同乙烯基含量的甲基乙烯基硅橡胶为例进行了研究。其次是研究甲基乙烯基硅橡胶中乙烯基的内强化效应。

实 验

使用的甲基乙烯基硅橡胶样品共两组, 一组用于辐射法交联(如前文)^[1], 另组用于化学法交联, 其乙烯基含量变化如下

Sample No.	A	B	C	D
Content of vinyl group (%)	0	0.10	0.20	0.435
Molecular weight ($\overline{M}_v \times 10^{-5}$)	2.45	1.88	1.96	2.41

辐照条件和溶胶分数测定均同前文。

化学法交联采用 DCP 为交联剂, 但必须将市购的经无水乙醇溶解, 过滤除去杂质, 滤液于

-20℃低温下复结晶,如此重复2—3次直至母液呈无色。分出片状菱形 DCP 晶体,在真空干燥箱中恒重,密闭存于暗处备用。

由于乙烯基的强化效应,交联剂的加入量很少。为此,在100份橡胶中 DCP 的加入量从0.05—0.6份共分成10个样品,而二甲甲基硅橡胶中 DCP 加入量从0.05—2.5份中共分成15个样品。然后将所有样品同时放入150℃恒温箱中,并在 N₂ 气氛中进行热交联反应 45 min。

结果与讨论

1. 溶胶分数与剂量之间关系

根据所得溶胶分数实验数据,前文^[1]中已证实了,在0—100 kGy 辐照剂量范围内,交联度 q 与剂量确是成线性关系,而 $S + \sqrt{S} \sim \frac{1}{R}$ 不成线性关系的原因,可归结为裂解度与剂量不成线性关系。因此,可假定符合

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha'_0 R^\beta$$

从而可得

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

实验结果表明,在0—100 kGy 范围内, $\frac{1}{P_n^\circ q_0}$ 值约为0.01,而 $R(S + \sqrt{S})$ 值在1.5—4.5之间,故相比可略去 $\frac{1}{P_n^\circ q_0}$ 项,近似得

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

因此

$$\ln R(S + \sqrt{S}) = \ln \frac{\alpha'_0}{q_0} + \beta \ln R \quad (2)$$

如上述假定是正确的,则 $\ln R(S + \sqrt{S}) \sim \ln R$ 应为线性关系。实验数据证实确实如此(见图1)。由图可知,从斜率及截距求得 β 及 $\frac{\alpha'_0}{q_0}$ 值(见表1)。各乙烯基含量的硅橡胶的 $\frac{\alpha'_0}{q_0}$ 值由于 β 值不同,虽然不可相互间作比较,但由数值大小,可知在交联过程中裂解与交联的趋势。

Tab 1. α'_0/q_0 and β Value

Sample No	二甲	三	四	五	六	七
α'_0/q_0	1.63	1.40	1.37	1.36	1.76	1.84
β	0.53	0.54	0.56	0.59	0.48	0.44

在已知 β 值的基础上,溶胶分数与剂量之间的确切关系就定了。 $R(S + \sqrt{S}) \sim R^\beta$ 应为线性关系,实验数据证实了这一点(见图2)。所以,研究辐射交联过程中溶胶分数与剂量的关系,必须准确地从实验中求出交联度 q 及裂解度 α 分别与剂量的函数关系,因 $S + \sqrt{S} \sim \frac{\alpha}{q}$ 是正确的。

如何将此式应用处理辐射交联实验数据,确切知道 $q \sim R$ 及 $\alpha \sim R$ 关系是必要的。Charlesby 等假定两者均与剂量成正比关系,因而得到文献中称之为 Charlesby-Pinner 公式^[2],并广泛应用于辐射交联研究中。大量实验数据说明 $S + \sqrt{S} \sim \frac{1}{R}$ 不成线性关系,特别是在宽剂量范围时更加突

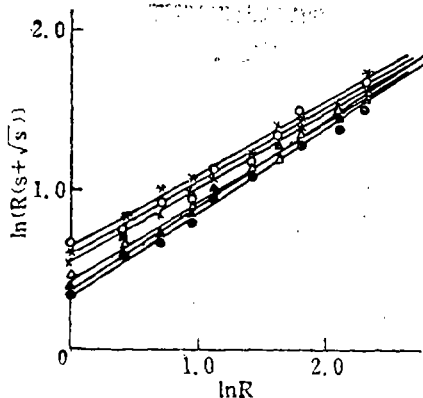


Fig 1. $\ln R(s+\sqrt{s})$ vs $\ln R$ in the process of radiation crosslinking of SR

Vinyl content(%): ($\times$) 0 ($\triangle$) 0.275
($\bullet$) 0.702 ($\blacktriangle$) 1.01 ($\circ$) 2.02 ($*$) 2.73

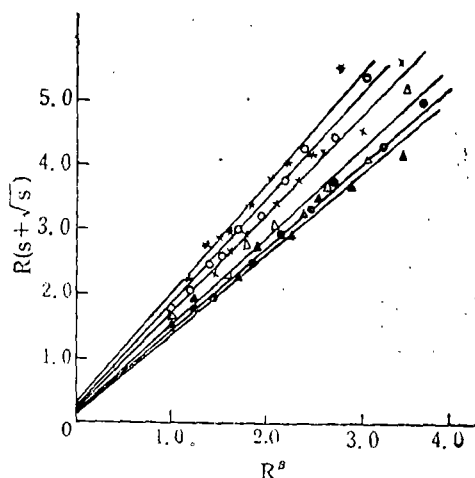


Fig 2. $R(s+\sqrt{s})$ vs R^β in the process of radiation crosslinking of SR

Vinyl content(%): ($\times$) 0 ($\triangle$) 0.275
($\bullet$) 0.702 ($\blacktriangle$) 1.01 ($\circ$) 2.02 ($*$) 2.73

出, 关键是如何确切地测定 q 及 α 分别与剂量的函数关系。Charlesby 的假定是理想情况, 能满足的是很少的, 由于辐射交联体系较复杂, 影响的因素较多, 要探明其规律实验工作显得十分重要。

2. 乙烯基的内强化效应

聚合物主链上含有两种不同活性的基团, 活性大的, 一般含量较少。不同的活性基团在辐照过程中交联机率不同, 但含量少的活性基团则可大大加快交联过程, 起着加速强化的作用。甲基乙烯基硅橡胶中少量的乙烯基对硅橡胶交联起着内强化作用。为了定量地表达强化作用的大小, 往往以 G 值来描述。为此, 首先要求出凝胶化剂量 R_g , 由于 $R(S+\sqrt{S}) \sim R^\beta$ 成线性关系, 无法用外推法像 $S+\sqrt{S} \sim \frac{1}{R}$ 关系那样求得 R_g 值, 但可以 $\ln S \sim \ln R$ 关系外推求得, 对硅橡胶交联来说, 如图 3 所示。 $\ln S \sim \ln R$ 直线外推, 从横坐标可求 R_g , 然后再以下式计算 G 值

$$G = \frac{0.48 \times 10^6}{\bar{M}_w \cdot R_g} \quad (3)$$

所得数值如下表所示

Tab 2. Gelation dose R_g and G -Value of crosslinking

Sample No.	A	B	C	D
Gelation dose R_g (kGy)	13.4	5	4.8	3.9
G -Value	2.93	5.14	5.20	5.94

从表中数据可知, 硅橡胶中含乙烯基与不含乙烯基相比, R_g 值减小较多, 说明乙烯基的强化效应较大, 但乙烯基含量变化则强化效应变化较小。从 G 值中也反映了这点。 R_g 与 G 值不仅受聚合物结构的影响, 还与起始分子量有关, 分子量小 R_g 值大, 不过不可能制备起始分子量完全相同的几批样品, 本文制备的两批各几种硅橡胶分子量相差最大只有 5×10^4 左右, 虽然对 R_g 及 G 值

有一些影响, 应是很小的。因为一般研究分子量对辐射交联的影响, 分子量均是相差较大的, 相差 1×10^5 以上参数变化才较明显^[3]。所以表 2 数值是能反映乙烯基的内强化效应的。由于表 2 中 G 值数据是根据凝胶化剂量计算得到的, 其比较基准是聚合物经辐照交联产生凝胶的临界条件。从凝胶化理论可知, 一个聚合物分子中平均只要有 1/2 链段发生交联, 体系就开始产生凝胶。因此, 产生凝胶的难易, 反映在聚合物结构上较敏感。所以二甲基硅橡胶与甲基乙烯基硅橡胶相比, 乙烯基的强化效应较明显。但乙烯基含量变化的影响就较小。另外在辐照时由于电子束能量大, 虽然 C—H 键能 ($4.6 \times 10^5 \text{ J/mol}$) 及 C=C 中 π 键能 ($2.9 \times 10^5 \text{ J/mol}$) 有差异, 但电子束断裂 C—H 键及打开 C=C 的选择性不大。少量的乙烯基混在大量的甲基中其强化效应就不如化学法交联明显。乙烯基含量变化的影响也是化学法大于辐射法。因为化学法交联是以过氧化物热分解产生的自由基, 然后这些自由基对甲基转移反应产生新的大分子自由基交联, 或过氧化物分解的自由基打开大分子链上的乙烯基双键而交联。因自由基能量较小, 加之一 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 的 π 键能比 C—H 的键能要小得多, 所以化学法交联中过氧化物热分解的自由基选择性较大, 为了说明这点, 本文进行了化学法交联作为与辐射法交联的对比。

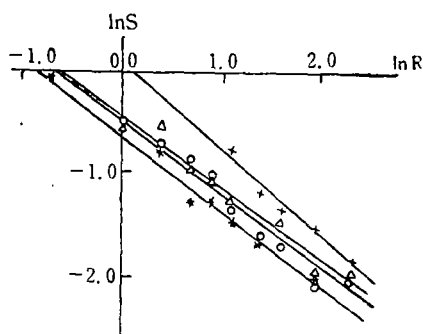


Fig 3. Sol fraction as a function of dose under radiation crosslinking of SR
Vinyl content(%): (x) 0 (Δ) 0.10
(○) 0.20 (*) 0.435

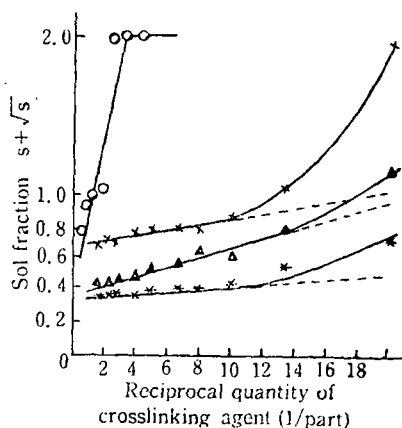


Fig 4. $s + \sqrt{s}$ vs $\frac{1}{I}$ in the process of chemical crosslinking of SR
Vinyl content(%): (○) 0 (x) 0.10
(Δ) 0.20 (*) 0.435

在化学法交联中, 交联效率往往以每分解 100 个过氧键产生多少交联来衡量, 可以下式表示^[4]

$$f = \frac{100}{I_g \bar{M}_n^0 \left(2 - \frac{\alpha'_0}{q_0}\right)} \cdot \frac{m}{2n} \quad (4)$$

式中 I_g 为凝胶化交联剂量, 以每 100 份试样中加入的交联剂份数为单位。 $\bar{M}_n^0$ 为聚合物起始数均分子量。 n 为一个交联剂分子中含有过氧键数目。 M 为交联剂分子量。不过在化学法交联中, 自由基引起的裂解不是重要的, 一般 α'_0 很小, 故式中可略去 α'_0/q_0 项。式 (4) 可简化为

$$f = \frac{100}{2 I_g \bar{M}_n^0} \cdot \frac{m}{2n} \quad (5)$$

为了计算 f 值必须知道 I_g 。在化学法交联中甲基与乙烯基的交联机率相差较大, 总体来讲, 不能

以无规交联理论来处理甲基乙烯基硅橡胶的化学法交联, $S + \sqrt{S} \sim \frac{1}{I}$ 曲线关系与辐射法相反。但从曲线来分析, 在交联的起始阶段, 乙烯基的强化交联效应很明显, 这时交联过程完全不能以无规交联机理来解释, 交联以乙烯基为主, 随着交联逐渐进行, 甲基与乙烯基均起作用, 乙烯基含量也减少, 慢慢过渡到以甲基交联为主, 然后则可看成甲基硅橡胶的交联。由于每个甲基交联机率可看成均等, 所以交联后期, 甲基乙烯基硅橡胶的交联又服从无规交联了(见图4)。但对二甲基硅橡胶可近似符合 $S + \sqrt{S} \sim \frac{1}{I}$ 关系(见图4), 从图可外推求二甲基硅橡胶的 I_g , 但不够准确。如以交联过程中凝胶点前后溶胶中 $\bar{M}_{v(s)} \sim I$ 关系图可较准确地测定 I_g 值(见图5)。从图5中可得 $I_g = 0.69$ 份, 由式(5)可得 $f_A = 0.068$ 。对甲基乙烯基硅橡胶交联同样地也可利用 $\bar{M}_{v(s)} \sim I$ 关系图求 I_g , 然后由式(5)算 f 值。但测定各种乙烯基含量硅橡胶凝胶点前溶胶中分子量不太容易, 而工作量也太大, 因此, 作者利用下式方便地计算了各甲基乙烯基硅橡胶的 f 值

$$f = f_A [X_A + (1 - X_A) \cdot C] \quad (6)$$

式中 X_A 为样品中结构单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{—Si—O—} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 的摩尔分数。 $C = q_{01}/$

q_{0A} , q_{01} 为二乙烯基硅橡胶单位交联剂量交联度。 q_{0A} 为二甲基硅橡胶单位交联剂量交联度。从式(6)可知, 当 $X_A = 1$, $f = f_A$, 就是二甲基硅橡胶化学法交联的交联效率。 $X_A = 0$, $f = f_A C$, 就是全为二乙烯基硅橡胶的交联效率。一般甲基乙烯基硅橡胶交联效率 f 在 $f_A < f < f_A \cdot C$ 之间。 C 值可利用外推法求得, 做法如下: 以不同乙烯基含量的硅橡胶进行交联, 求出单位交联剂量的交联度 q_0 值, 然后以 q_0/q_{0A} 对 X_A 作图外推至 $X_A \rightarrow 0$ 时的 q_0/q_{0A} 值即为 q_{00}/q_{0A} 。如此算出的 $X_A + (1 - X_A) \cdot C$ 值(见表3)。

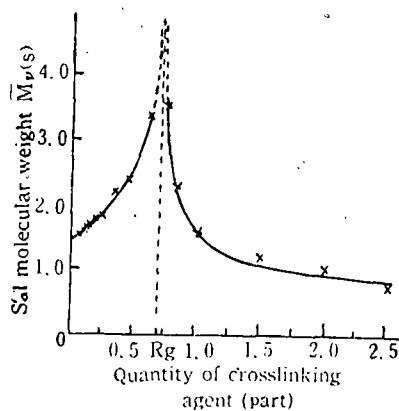


Fig 5. Sol molecular weight $M_{v(s)}$ vs quantity of crosslinking agent in the process of chemical crosslinking of DMSR

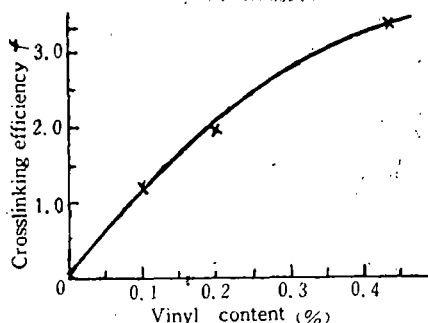


Fig 6. The effect of content of vinyl group on crosslinking efficiency in the process of chemical crosslinking of MVSR

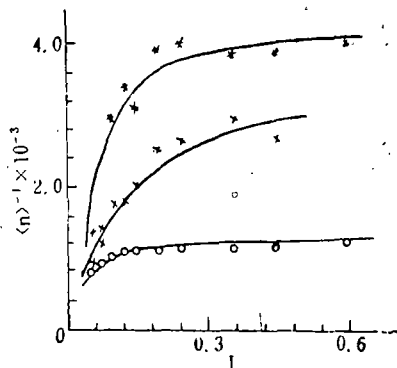


Fig 7. Crosslinking density $(n)^{-1}$ vs crosslinking agent in the process of chemical crosslinking

Vinyl content(%): (○)0.1 (×)0.20 (*)0.435

Tab 3. Chemical crosslinking efficiency f for different content of vinyl group of MVSR

Sample No.	A	B	C	D
$X_A + (1 - X_A) \cdot C$	1	18.4	29.37	49.95
f	0.0675	1.218	1.983	3.372

表3数据表明,在化学法交联中乙烯基的内强化效应十分显著,千分之几的乙烯基含量可使交联效率增加数十倍。乙烯基含量对 f 值的影响见图6。这种强化交联效应的规律也可以从交联密度随交联剂量变化的规律上反映出来(见图7)。

参 考 文 献

- [1] 王铭钧,章士杰,辐射研究与辐射工艺学报,8(4),203(1990)。
- [2] A. Charlesby and S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A-249, 367(1959)。
- [3] 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)。
- [4] 王铭钧,刘钰铭,毛线青,上海科学技术大学学报,4,34(1986)。

(稿件收到日期:1989年5月10日)

STUDY ON THE RADIATION CROSSLINKING OF SILICONE RUBBER III. THE RELATIONSHIP BETWEEN SOL FRACTION AND DOSE AND THE ENHANCEMENT EFFECT OF VINYL GROUP

Wang Mingjun and Zhang Shijie

(Shanghai Jiaotong University, Shanghai)

ABSTRACT In this present work, methyl vinyl silicone rubber (MVSR) with analogous molecular weight and various contents of vinyl group has been synthesized, and in the process of radiation crosslinking the relationship between sol fraction and dose has been studied. At 0—100 kGy dose range, it was found from experiment that the variation of degree of crosslinking (q) and degree of degradation (α) with dose may be described by the following equations respectively namely $q = q_0 R$ and $\alpha = \alpha_1 + \alpha'_1 R$, $\beta = 0.53$ for DMSR, and $\beta = 0.44—0.54$ for MVSR with various vinyl contents. $R(S + \sqrt{S})$ vs R^β was provided with good linear relationship. From G -values dependence of content of vinyl group (%) (G -value): 0% (2.93), 0.1% (5.14), 0.20% (5.20) and 0.435% (5.94), inter-enhancement effect of vinyl group can be known obviously. From chemical crosslinking efficiency, content of vinyl group % (crosslinking efficiency f): 0% (0.068), 0.1% (1.218), 0.2% (1.983) and 0.435% (3.372), inter-enhancement effect is more obvious in the process of chemical crosslinking.

KEYWORDS Silicone rubber, Radiation crosslinking, Chemical crosslinking, Inter-enhancement effect of crosslinking