

聚合物的强化辐射交联Ⅱ

聚二甲基硅氧烷的强化辐射交联*

陈欣方 唐小辉 关洪涛

(吉林大学理论化学研究所)

张自成 张利华 李淑华 张加炳 张以群

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 应用前文^[1]提出的理论,处理了聚二甲基硅氧烷与乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)体系的凝胶数据。定量的计算结果表明,EGDMA对聚二甲基硅氧烷的辐射交联起到了强化作用,而且这种强化作用在低剂量下尤为显著。理论处理实验数据后还指出,在侧基上含有少量乙烯基,可明显地提高聚二甲基硅氧烷的辐射交联产率。

关键词 聚二甲基硅氧烷;聚乙烯基二甲基硅氧烷;辐射交联;强化辐射交联。

引言

线型聚合物在主链引进辐射交联敏感基团或混有多官能度交联剂的条件辐照时,可产生两类交联反应,一类是聚合物主要结构单位间直接交联,另一类是通过辐射交联敏感基团或交联剂彼此联接,若后一交联反应的速度显著地高于前一种交联反应的速度,就意味着辐敏基团或交联剂对聚合物的辐射交联起到了强化作用。显然,在辐敏基团与多官能度交联剂没完全消失以前,两类交联反应同时存在,经典的无规交联模型已不再适用。为了探索非无规交联体系的辐射交联规律,前文^[1]从非无规交联模型出发,用统计方法推导了辐照样品溶胶分数与交联结构参数的关系。本文以聚二甲基硅氧烷为交联骨架,以乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂,测定了各种辐射交联样品的凝胶分数,用前文提出的非无规交联理论进行分析,计算了各种剂量辐照样品的交联产率,估算了交联剂的强化交联效率。同时还用非无规交联模型讨论了乙烯基双键引入主链对聚二甲基硅氧烷的强化辐射交联效应。我们选择以上体系的原因有二:(1)聚二甲基硅氧烷的结构简单,在辐照时几乎不发生非交联副反应,便于理论研究;(2)分子链相当柔软,在高能射线作用下,分子间交联占绝对优势,如果再混入交联剂或在侧基中引入适量乙烯基,强化其交联效应,则根据交联和主链断裂相互影响的概念^[2],断链效应可忽略不计。

实 验

1. 材料

为分离去杂质和低聚物,可将一定量的聚二甲基硅氧烷或聚乙烯基二甲基硅氧烷溶于甲苯,

* 本文为中国科学院自然科学基金资助项目“聚合物的辐射交联与裂解”的一部份

用甲醇作沉淀剂,洗净、真空干燥后备用。精制后的样品, $M_n = 1.84 \times 10^5$ 。交联剂为 EGDMA, 分子量为 198。

2. 辐照条件

将混有交联剂的聚二甲基硅氧烷或聚乙基二甲基硅氧烷置于玻璃管中,在真空、室温条件下用 ^{60}Co γ -射线辐照,剂量率为 0.675 Mrad/h。辐照后在 50℃ 下放置一昼夜备用。

3. 溶胶分数的测定

称取辐照样品 0.3~0.5 g 于 200 ml 锥形瓶中,加入 50 ml 甲苯,室温放置一周(中间换置一次新鲜溶剂),用恒重过的石英砂漏斗过滤、洗净,50℃ 下真空干燥至恒重。从两次重量之差计算溶胶重量分数。

结果和讨论

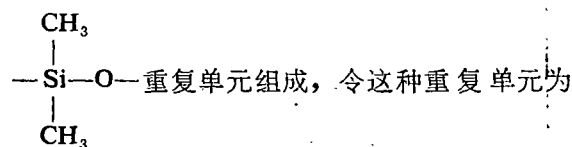
1. 聚二甲基硅氧烷的辐射交联规律

前文^[1]用概率统计方法得到了溶胶分数与交联结构参数之间的一般理论关系式:

$$S = \sum W_i (1 - q_A + q_A \varphi)^{iX_A} (1 - q_B + q_B \varphi)^{iX_B} \quad (1)$$

$$\varphi = \sum W_i (1 - q_A + q_A \varphi)^{(i-1)X_A} (1 - q_B + q_B \varphi)^{(i-1)X_B} \quad (2)$$

式中, S 表示溶胶分数, W_i 表示 i 聚物的重量分数, X_A 和 X_B 分别表示 A 和 B 两种结构单位各自占的数量分数, q_A 和 q_B 分别表示 A 和 B 两种单位中交联单位占的分数,而 φ 表示任一交联单位通过交联桥连到的链段是溶胶的一部分的概率。对于聚二甲基硅氧烷,若不加多官能度交联剂和不引进乙烯基双键,链结构完全由单一的



A 单位,则有 $X_A = 1, X_B = 0$ 。此聚合物经一定剂量辐照,只产生 A 与 A 间的交联,则 $q_A = q$ (交联单位在所有可交联单位中占的数量分数,即交联度)。借助 GPC 方法,测得实验用聚二甲基硅氧烷的分子量分布曲线接近 Flory 分布的理论曲线,这样,(1)和(2)式简化成以下形式:

$$S = \frac{\varphi - \alpha \sqrt{\varphi}}{1 - \alpha} \quad (3)$$

$$S = \varphi(1 - q + q\varphi) \quad (4)$$

这里, α 为聚合物的起始数均裂解度,按它的物理意义,等于数均聚合度的倒数,可从数均分子量数据换算得到,而溶胶分数 S 可从实验直接测定。我们根据各种剂量辐照样品的凝胶数据,用以上两式计算交联度,结果表明,在一定剂量范围内,交联度与剂量成正比(图 1)。这与

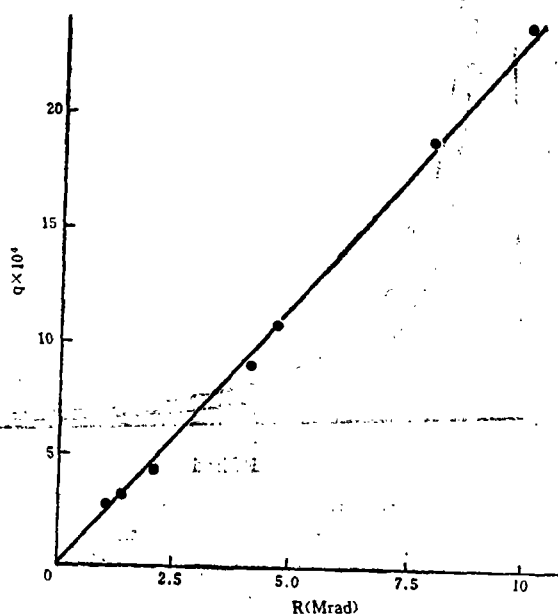


图 1 辐照聚二甲基硅氧烷交联度与剂量的关系

Fig. 1 Relationship between crosslink density and dose for irradiated polydimethylsiloxane

Delides 和 Shepherd^[3]的结果一致,他们在研究聚二甲基硅氧烷的辐照效应时指出,在 160 Mrad 以下辐射交联 G 值为一常数。交联度与剂量间的正比关系,不难从解交联反应动力学方程获得理论上的解释^[2~5]。设 N_c 表示聚合物经一定剂量 R 辐照后产生的交联单位数, N_0 表示样品在未辐照时包含的可交联单位总数, q_0 表示每个未交联单位吸收单位剂量发生交联反应的几率,从而有以下微分方程:

$$\frac{dN_c}{dR} = q_0(N_0 - N_c) \quad (5)$$

在一定剂量范围, q_0 为与剂量无关的常数,这样,解(5)式可得

$$q = 1 - e^{-q_0 R} \quad (6)$$

当交联度很小,即 $q_0 \ll 1$ 时,上式简化成:

$$q = q_0 R \quad (7)$$

以上论述和图 1 的实验规律都有力地证明,对于具有单一结构单位的交联型均聚物,在射线作用下,交联度与剂量成正比,这就为前文(10)式的成立提供了实验基础。根据定义,从图 1 算得聚二甲基硅氧烷的辐射交联 G 值为 1.6。

2. 乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)对聚二甲基硅氧烷的强化辐射交联效应

首先引用前文的(12)式:

$$S = \varphi [1 - C q_{0A} R (1 - \varphi)] \left[\frac{1 - q_{0A} R (1 - \varphi)}{1 - C q_{0A} R (1 - \varphi)} \right]^{X_A} \quad (8)$$

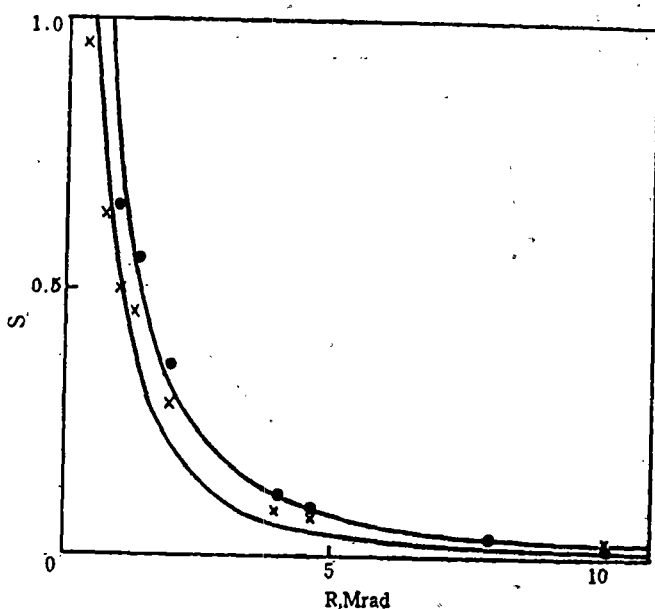


图 2 γ 辐照聚二甲基硅氧烷的溶胶分数与剂量的关系 (实线为不同 C 值的 $S-R$ 理论曲线; $C=1$ 为未加 EGDMA 辐照样品的实验值, $\times$ 为加 0.75% EGDMA 辐照样品的实验值), $C=50$

Fig. 2 Sol fractions of irradiated polydimethylsiloxanes related to various doses.

The solid lines are based on Eqs. (3) and (8) and the signs, $\cdot$ and $\times$ are the experimental values for the irradiated samples with 0 and 0.75% EGDMA.

式中, C 表示强化交联效率, q_{0A} 表示单位剂量辐照产生的 A 交联单位占的数量分数,其数值可从图 1 求得 ($q_{0A} = 2.4 \times 10^{-4}$), X_A 的物理意义如前所述,它可表示为:

$$X_A = \frac{N_A}{N_A + 2N_B} \quad (9)$$

这里, N_A 表示体系中 A 单位的数目, N_B 表示 EGDMA 的分子数,从起始配料比算得 $X_A = 0.9925$ 。这样,我们可从 X_A 、 q_{0A} 和 α ($\alpha = 0.0004$) 的数据,利用(3)和(8)式画出不同 C 值下的 $S-R$ 理论关系曲线,然后和实验值比较。结果表明,混入 0.75% (当量百分数) EGDMA 的辐照聚二甲基硅氧烷的溶胶重量分数的实验值,辐照初期近似地落在 $C=50$ 的理论曲线附近,这意味着第二类交联反应(即高分子主链通过 EGDMA 而形成交联桥的反应)的速度约等于第一类交联反应(聚二甲基硅氧烷直接产生分子间交联反应)速度的 50 倍(图 2)。由此可以断言,EGDMA 与聚二甲基硅氧烷

共混后辐照, 对该聚合物起到了强化交联的作用。

对于添加 EGDMA 的辐照聚二甲基硅氧烷, 其辐射交联产率等于第一类交联和第二类交联反应对交联 G 值的贡献之和:

$$G = X_A G_A + X_B G_B = G_A [X_A + C(1 - X_A)] \quad (10)$$

根据溶胶分数和体系的起始参数 (α , X_A , q_{0A}), 由(3), (8)和(10)式算得各种剂量辐照样品的交联 G 值列于表 1。

表 1 聚二甲基硅氧烷与 0.75% EGDMA 混合体系的辐射交联产率

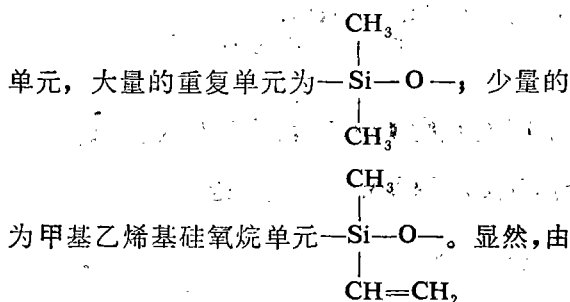
Table 1 Radiation crosslinking yields for polydimethylsiloxane mixed with 0.75% EGDMA

R (Mrad)	0.34	0.68	1.01	1.35	2.03	4.05	4.73	10.1
G	4.1	2.8	2.2	1.8	1.6	1.8	1.6	1.6

表 1 的数据说明, 总的交联 G 值随剂量增大而递减, 达到一定剂量后, G 值趋于定值。这一结果是合理的, 因为双官能度交联剂 EGDMA 的含量很小, 其强化交联作用对总的交联 G 值的贡献必然随未反应的 EGDMA 含量的减小而变小, 最后这种双官能度交联剂消耗殆尽, G 值就接近纯的聚二甲基硅氧烷的辐射交联产率。

3. 聚乙烯基二甲基硅氧烷的辐射交联

聚乙烯基二甲基硅氧烷含有两种重复结构



于后者含有乙烯基双键, 在高能射线作用下具有较高的交联反应速率。设辐照剂量为 R 时, 通过第一类单位反应产生的交联度为 q_A , 通过第二类单位反应产生的交联度为 q_B , X_A 和 X_B 分别表示两种重复单元的数量分数 (实验测得 $X_B = 1.73 \times 10^{-3}$)。用类似于前述方法, 根据(3)和(8)式作 $S-R$ 理论曲线, 和实验值比较, 结果表明, 实验点落在 $C = 800$ 的理论曲线附近(图 3), 这从理论上定量地证明, 少量乙烯基双键引入聚二甲基硅氧烷的分子链, 可以明

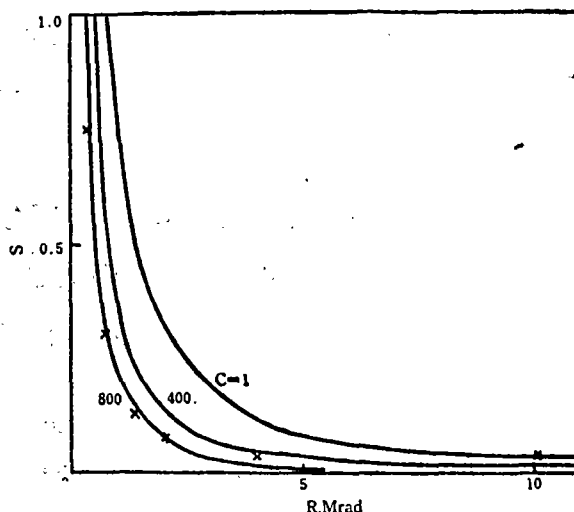


图 3 γ 辐照聚甲基乙烯基硅氧烷的溶胶分数与剂量的关系 (实线为不同 C 值的理论曲线; $\times$, 含乙烯基 0.17% 辐照样品的实验值)。

Fig. 3 Sol fractions of various radiation polymethylvinylsiloxanes as a function of the dose. The solid lines are the theoretical curves with different C -values the sign $\times$ denotes the experimental data.

表 2 辐照聚甲基乙烯基硅氧烷的交联产率(甲基乙烯基含 0.00173)

Table 2 Radiation crosslinking yields for polymethylvinylsiloxane (methylvinyl group content 0.00173)

R (Mrad)	0.34	0.68	1.35	2.03	4.05	10.1
G	4.9	4.5	3.8	3.4	2.5	1.6

显强化其辐射交联效应。利用(3)和(10)式,计算了各种剂量辐照聚甲基乙烯基硅氧烷的交联 G 值(表 2), 结果表明, G 值随辐照剂量递减, 最后趋于纯聚二甲基硅氧烷的辐射交联 G 值。

结 论

(1) 用前文提出的强化交联理论处理了辐照聚二甲基硅氧烷的溶胶数据, 定量地证明体系中混进少量双官能度单体 EGDMA 或在分子链中引进少量乙烯基, 都能明显地强化其辐射交联效应。

(2) 混有 EGDMA 的聚二甲基硅氧烷和含有少量乙烯基双键的聚二甲基硅氧烷, 其辐射交联产率随剂量增加而递减, 最后趋于纯聚二甲基硅氧烷的辐射交联产率。

参 考 文 献

- [1] 陈欣方, 唐敖庆, 张以群, 张自成, 聚合物的强化辐射交联理论, 辐射研究与辐射工艺学报 3. (3), 1(1985).
- [2] Chen Xin-fang, China Japan Bilateral Symposium on Radiation Chemistry, Shanghai Region, 57, (1983).
- [3] C. G. Delides and I. W. Shepherd, Radiat. Phys. Chem, 10, 379 (1977).
- [4] 陈欣方, 聚乙烯的辐射交联, 中国科学院高分子学术会议报告, 成都, 1962.
- [5] 王铭钧, 全国辐射研究与辐射工艺学会第一次学术报告会论文选编, 55(1982).

(1984 年 11 月 19 日收到)

ENHANCED RADIATION CROSSLINKING OF POLYMERS II. ENHANCED RADIATION CROSSLINKING OF POLYDIMEHTYLSILOXANES

Chen Xinfang Tang Xiaohui Guan Hongtao

(Institute of theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun)

Zhang Zicheng Zhang Lihua Li Shuhua Zhang Jiabing Zhang Yiqun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT We have discussed the two kinds of enhanced crosslinking of polymers and derived the general relationship between sol fraction and crosslink densities in the previous paper^[1]. This paper applies the authors' theory to the special cases, that is, (1) the bifunctional monomer, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), is used to enhance the radiation crosslinking reaction of polydimethylsiloxane; (2) some vinyl groups contained in the structural units of polydimethylsiloxane play an enhancing role in crosslink reactions during irradiation. Let us consider the first special case. By GPC method we have determined the molecular weight distribution of polydimethylsiloxane obeys Flory's. Thus, from Eqs. (12) and (15) in the previous paper we have

$$S = \varphi [1 - C_{q_{0A}} R (1 - \varphi)] \left[\frac{1 - q_{0A} R (1 - \varphi)}{1 - C_{q_{0A}} R (1 - \varphi)} \right]^{x_A} \quad (1)$$

$$S = \frac{\varphi - \alpha\sqrt{\varphi}}{1 - \alpha} \quad (2)$$

where C represents the enhancing effect, q_{0A} the number fraction of A crosslinked units at a unit of dose (its value can be calculated from Fig. 1), α the initial number-average degree of degradation being equal to the reciprocal of the number average degree of polymerization, and R the radiation dose. The physical meanings of X_A , S , and φ are the same as in the previous paper. Using Eqs. (1) and (2) the theoretical curves relating S to R are shown in Fig. (2) and compared with the experimental data. The results show that the theoretical prediction at $C = 50$ is in agreement with the experimental data in the region of low doses. It means that EGDMA has an enhancing effect on the radiation crosslinking of polydimethylsiloxane, and this is more remarkable in the range of low doses. The total yield of radiation crosslinking for the system is the sum of the yields of two kinds of different crosslinked bridges and can be calculated by the following relation.

$$G = X_A G_A + X_B G_B = G_A [X_A + C(1 - X_A)] \quad (3)$$

where $G_A = 0.48 \times 10^8 q_{0A}/m$ (the value of m is equal to 74 for polydimethylsiloxane). According to Eqs. (1), (2) and (3) G (crosslink)-values of various irradiated samples calculated from experimental data are listed in Table 1, and show that the total crosslinking yield, becomes smaller as the dose increases and approaches a limited value of 1.6. This is a reasonable rule and can be interpreted as follows. At the beginning of the reaction the bifunctional monomer has a more enhancing effect on the radiation crosslinking of polydimethylsiloxane; and this effect decreases progressively with the reaction and finally disappears as the small amount of EGDMA in the system is nearly used up.

Analogous to the treatment mentioned above the enhancing effect of some vinyl groups on the radiation crosslinking of polydimethylsiloxane with a small structural units of methylvinylsiloxane has been also investigated and illustrated in Fig. 3. By comparison of the experimental data of sol fraction for various radiation samples with the theoretical curves it can be concluded that the enhancing effects of a small amount of vinyl double bond on the radiation crosslinking of polymethylvinylsiloxane are very remarkable. The total yields of radiation crosslinking for polydimethylsiloxane with some vinylmethylsiloxane units are listed in Table 2, showing that G -value decreases with increasing the radiation dose.

KEY WORDS Polydimethylsiloxane; polymethylvinylsiloxane; Radiation crosslinking; Enhanced radiation crosslinking.