

研究论文及  
科研成果报告

# 聚合物的强化辐射交联 I

## 理 论\*

陈欣方 唐敖庆

(吉林大学理化研究所)

张以群 张自成

(长春应用化学研究所)

**摘要** 根据两种强化交联模型、应用概率论方法推导了交联聚合物交联结构参数与溶胶分数的理论关系式,建立了从溶胶分数计算强化交联效率的定量方法,并讨论了起始分子量分布对强化效应的影响。

**关键词** 强化交联;辐射交联;交联理论;溶胶分数;交联度;交联  $G$  值;交联反应动力学。

## 引 言

线型聚合物辐射交联的主要目的,在于改进其物理和化学性能,扩大其应用范围,近十多年,辐射交联作为一种新技术,已成功地应用于聚合物绝缘电线电缆、热收缩管和膜、聚乙烯泡沫塑料、涂料固化和橡胶硫化等工业生产。但是,任何新技术的建立和发展,总是面临着和传统生产工艺的竞争,为了扩大辐射交联的应用范围,必须在以下两方面进行深入研究:

- (1) 提高交联  $G$  值以降低成本;
- (2) 抑制或减少在辐射交联的同时发生的氧化裂解反应和其它对使用性能不利的副反应,以提高制品质量。

为了达到上述目的,可采用两种方法:(1) 在作为交联骨架的线型聚合物链中引进适量的对辐射交联反应起促进作用的基团或结构单位;(2) 辐照前在线型聚合物中混入适量的多官能度化合物以加速交联反应的进行。这就是所谓强化辐射交联。其定义可从两个方面去理解:一、线型聚合物在引进辐射交联敏感基团或混入多官能度单体后,辐射交联  $G$  值有显著提高;二、线型聚合物与多官能度化合物只有在高能射线作用下才能迅速地发生化学交联反应。如果说 Charlesby<sup>[1]</sup> 和 Dole<sup>[2]</sup> 发现了辐射交联并为聚合物的辐射改性奠定了基础的话,那末强化辐射交联规律的发现和研究则为传统的高分子交联或硫化工艺的巨大变革提供了现实可能性。迄今为止,关于强化交联的研究仅局限于应用经典的无规交联理论<sup>[3,4]</sup>,严格的强化交联理论尚未见文献报导。本文从

\* 本文曾于 1982 年 8 月在成都召开的全国第二次辐射研究与辐射工艺学术会议上宣读,系中国科学院自然科学基金资助项目。

非无规交联模型出发,用统计方法导出了线型聚合物强化辐射交联结构参数与溶胶分数间的理论关系,下文选择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,测定各种辐照样品的凝胶分数,用本文提出的非无规交联理论进行分析,计算各种剂量辐照样品的交联产率,估算交联剂的强化交联效率<sup>[6]</sup>。

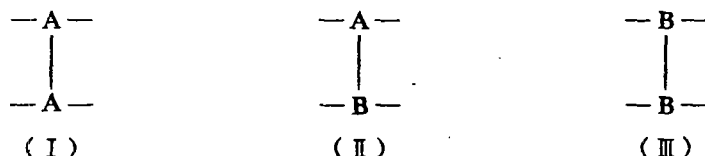
## 强化交联模型

### 1. 链结构中引进第二结构单元

设某种线型聚合物的链结构用以下示意图表示:

...AAAABAAAAA...AAABAAAAA...

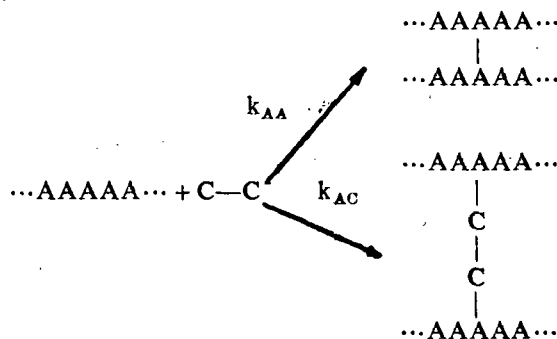
A和B分别表示两种不同的结构单元,在\*\*高能射线作用下,通过线型分子间的交联反应,可生成如下三种交联结构:



若生成(II)和(III)类结构的交联反应速度常数大于(I)类交联反应速度常数,就可以说B对以A为主要结构单元的高分子链,起到了强化交联的作用,含有甲基乙烯基硅氧烷结构单元的聚二甲基硅氧烷的辐射交联就属于这种模型。

### 2. 线型高分子与双官能度化合物共混

设以A为重复结构单元的线型高分子链与C—C双官能团化合物的共混体系,经高能射线作用,可发生如下交联反应:



若 $k_{AC} > k_{AA}$ ,则C—C对于以A为结构单元的聚合物的辐射交联起到了强化的作用。聚烯烃,聚二甲基硅氧烷等线型聚合物与三缩乙二醇二甲基丙烯酸酯等双官能度化合物共混体系的辐射交联,都可按此模型处理。

## 交联结构参数与溶胶分数的关系

先讨论第一类交联模型。设起始线型聚合物中A和B结构单位占的数量分数分别为 $X_A$ 和 $X_B$ ,辐照剂量为R时,A交联单位占的数量分数为 $q_A$ ,B交联单位占的数量分数为 $q_B$ ,交联单位总数在所有A和B单位总数中占的数量分数为 $q$ 。根据概率的古典定义, $q_A$ 即从A单位中任选

一个属于交联单位的概率,  $q_B$  即从 B 单位中任选一个属于交联单位的概率,  $q$  即从结构单位总数中任选一个属于交联单位的概率。应用概率论方法, 容易得到如下溶胶分数  $S$  与交联结构参数  $q_A$  和  $q_B$  间的关系式:

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

式中,  $W_i$  表示从体系中任选一个质量单位属于  $i$  聚物一部分的概率, 即  $i$  聚物的重量分数;  $\varphi$  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。下面解释(1)式的推导过程。

设起始线型聚合物由  $N_1$  个 1 聚物,  $N_2$  个 2 聚物,  $\dots$ , 和  $N_j$  个  $j$  聚物组成, 则总质量单位数为  $\sum iN_i$ , 这些质量单位分属于 1 聚物, 2 聚物,  $\dots$ , 和  $j$  聚物的质量组成部分, 通过辐射交联, 体系分成凝胶和溶胶两部分, 这些质量单位也分属于凝胶和溶胶的质量组成部分。现在我们引用全概率公式: 设事件 B 能而且只能与互不相容事件  $A_1, A_2, \dots, A_j$  之一同时发生, 则事件 B 发生的概率等于事件  $A_1, A_2, \dots, A_j$  发生的概率与各对应条件概率之积的加和,

$$P(B) = \sum P(A_i)P(B|A_i) \quad i=1, 2, \dots, j \quad (2)$$

令  $A_i (i=1, 2, \dots, j)$  代表从聚合物体系任选一质量单位属于  $i$  聚物的一部分, B 代表任选一质量单位属于溶胶的一部分, 则  $A_i$  事件发生的概率  $P(A_i)$  即  $W_i$ , B 发生的概率即溶胶重量分数  $S$ , 这样, (2)式转变成

$$S = \sum W_i P(B|A_i) \quad (3)$$

$B|A_i$  表示从体系中任选一质量单位属于  $i$  聚物的同时属于溶胶的一部分, 只有此  $i$  聚物中  $i$  个结构单位都属于溶胶的一部分, 这一事件才能发生, 因此, 条件概率

$$P(B|A_i) = S_A^{iX_A} S_B^{iX_B} \quad (4)$$

式中,  $S_A$  表示任一 A 单位属于溶胶的一部分的概率,  $S_B$  表示任一 B 单位属于溶胶的一部分的概率。按概率加法原理,

$$\begin{cases} S_A = 1 - q_A + q_A \varphi \\ S_B = 1 - q_B + q_B \varphi \end{cases} \quad (5)$$

将(5)式代入(4)式, 再将所得结果代入(3)式, 就得到(1)式。用类似于推导(1)式的方法, 容易得到

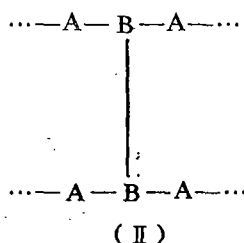
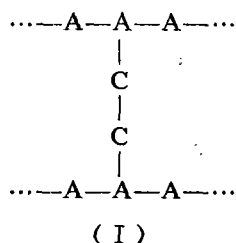
$$\varphi = \sum W_i (1 - q_A + q_B \varphi)^{(i-1)X_A} (1 - q_B + q_B \varphi)^{(i-1)X_B} \quad (6)$$

联立代数方程(1)和(6)式, 可消去概率因子  $\varphi$ , 这样, 当起始线型聚合物的结构确定后,  $W_i$ ,  $X_A$  和  $X_B$  为已知物理量, 从交联反应动力学可确定两种交联反应速度常数之比, 故  $q_A$  和  $q_B$  中只有一个独立变量, 因此, 利用(1)和(6)式, 可从溶胶分数的实验值计算交联结构参数  $q_A$  和  $q_B$ , 再根据下式计算总交联度

$$q = X_A q_B + X_B q_B \quad (7)$$

以上诸理论关系式虽然从第一类强化交联模型出发, 但同样可适用于第二类强化交联模型,

设第二类强化交联反应进行到一定程度时, 若将四官能度交联单位  $\begin{array}{c} | \\ A - C - C - A \\ | \end{array}$  看成  $\begin{array}{c} | \\ B - B \\ | \end{array}$ , 则以下两种交联结构的表示形式等价;



如果双官能度化合物  $C-C$  的官能团数与聚合物结构单位数  $N_A$  之比为  $X_B$ , 则可以假想起始线型聚合物链结构中无规地嵌入了  $N_A X_B$  个对辐射交联敏感的  $B$  单位, 这样, 第二类强化交联就可以按第一类强化交联模型处理。

## 几个特例

### 1. 均一分布

设起始线型聚合物为均一分布, 聚合度为  $n$  时, 有

$$W_i = \begin{cases} 1 & (i=n) \\ 0 & (i \neq n) \end{cases} \quad (8)$$

上式代入(1)和(6)式, 通过运算可得

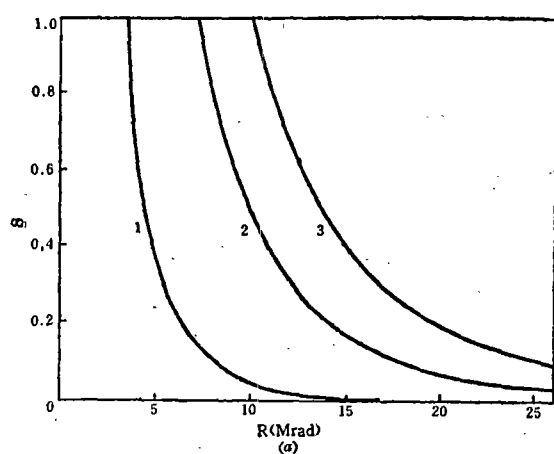
$$\varphi = S^{1 - \frac{1}{n}} \quad (9)$$

假定在一定剂量范围内,

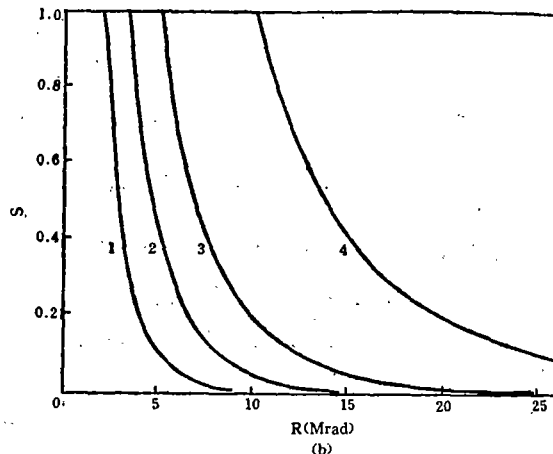
$$\begin{cases} q_A = q_{0A} R \\ q_B = q_{0B} R \end{cases} \quad (10)$$

$$q_{0B}/q_{0A} = c \quad (11)$$

这里,  $q_{0A}$  和  $q_{0B}$  分别表示体系吸收单位剂量对  $q_A$  和  $q_B$  的贡献,  $c$  表示两种交联反应速度常数之



a.  $n=1000$ ,  $q_{0A}=1 \times 10^{-4}$ ,  $X_A=0.99$ ;  
1:  $c=200$ ; 2:  $c=40$ ; 3:  $c=1$



b.  $n=1000$ ,  $c=100$ ,  $q_{0A}=1 \times 10^{-4}$ ;  
1:  $X_A=0.96$ ; 2:  $X_A=0.98$ ; 3:  $X_A=0.99$ ; 4:  $X_A=1$

图 1 溶胶分数与剂量的关系(起始聚合物为均一分布)

Fig. 1 Sol fractions related to various doses (Uniform distribution)

比,是反映强化效率的参数,利用(1),(6),(10)和(11)式,得到

$$S = \varphi [1 - cq_{0A}R(1 - \varphi)] \left[ \frac{1 - q_{0A}R(1 - \varphi)}{1 - cq_{0A}R(1 - \varphi)} \right] X_A \quad (12)$$

若  $c = 1$ , 上式还原为从无规交联模型获得的结果:

$$q = \frac{1 - S^{\frac{1}{n}}}{1 - S^{1 - \frac{1}{n}}} \quad (13)$$

借助(9)和(12)式,应用数字计算方法,可以作溶胶分数和剂量的理论关系曲线(图1)。图1-a表明聚合物链结构中辐射交联敏感基团含量确定的条件下,强化效率对S—R关系曲线的影响,强化效率越高( $c$ 值越大),凝胶化剂量越小,一定剂量辐射样品产生的凝胶重量分数也越大;图1-b表明,在 $c$ 值确定的条件下, $X_B$ 越大,即辐射交联敏感基团含量越多,凝胶化剂量越小,一定剂量辐照样品的凝胶分数就越大。

## 2. Flory 分布

若起始线型聚合物满足 Flory 分布

$$W_i = ip^{i-1}(1-p)^2 \quad (14)$$

对于缩聚物, $p$ 代表某种官能团的反应程度;对于加聚物, $p$ 代表链增长概率。将(14)式代入(1)和(6)式,得

$$S = \frac{\varphi - \sqrt{\varphi(1-p)}}{p} \quad (15)$$

(12)式与起始分布无关,这里仍然适用。

## 3. Schulz-zimm 分布

自由基聚合反应得到的聚合物,其分子量分布可用以下更一般的分布函数表示:

$$W_i = \left( \frac{\beta^{\sigma+1}}{\Gamma(\sigma+1)} \right) i^{\sigma} e^{-i\beta} \quad (16)$$

$$X_n = \frac{\sigma}{\beta}$$

$$X_w = \frac{\sigma+1}{\beta}$$

式中, $\sigma$ 表示分布宽度指数, $\beta$ 表示与分布宽度和数均聚合度有关的参数, $X_n$ 和 $X_w$ 分别表示聚合物的起始数均和重均聚合度。将(16)式代入(1)式,并用积分代替求和,得到

$$S = \frac{1}{\left[ 1 - \frac{1}{\beta} \ln(1 - q_A + q_A \varphi)^{X_A} (1 - q_B + q_B \varphi)^{1-X_A} \right]^{\sigma+1}} \quad (17)$$

利用(1)和(6)式,得到

$$(1 - q_A + q_A \varphi)^{X_A} (1 - q_B + q_B \varphi)^{1-X_A} = \frac{S}{\varphi} \quad (18)$$

将上式代入(17)式,整理后得到

$$S = \varphi e^{\beta(1-S)^{-\frac{1}{\sigma+1}}}, \text{ 或 } \varphi = S e^{\beta(S^{-\frac{1}{\sigma+1}} - 1)} \quad (19)$$

(12)式对于 zimm 分布仍能适用,联合应用(12)和(19)式,作溶胶分数与剂量关系曲线(图2)。

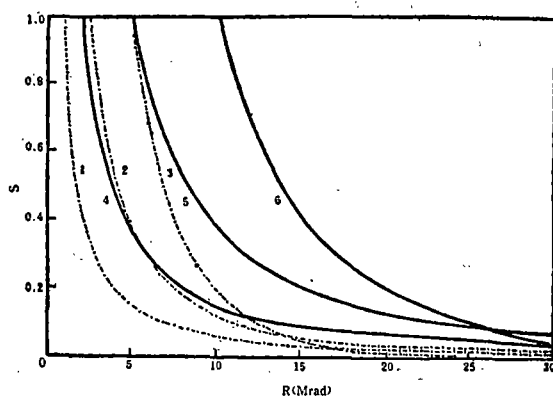


图2 起始分子量分布对S—R关系曲线的影响

Fig. 2 Sol fractions as a function of the dose (Schulz-Zimm distribution)

---  $c = 100$ ; —  $c = 1$ ;  $q_{0A} = 1 \times 10^{-4}$ ,  $X_n = 1000$ ,  $X_A = 0.99$ ; 1:  $\sigma = 0.25$ ; 2:  $\sigma = 1$ ; 3:  $\sigma = \infty$ ; 4:  $\sigma = 0.25$ ; 5:  $\sigma = 1$ ; 6:  $\sigma = \infty$

图2表明:一、不管起始线型聚合物的分子量分布的宽窄,含有强化交联基团或混有强化交联剂的辐照样品(强化交联效率  $c=100$ ,  $X_n=0.01$ ),凝胶化剂量都明显变小,而且在相应剂量辐照条件下,强化交联样品产生较多的凝胶重量分数,这种理论预测与文献报导以及我们的实验规律是相符合的<sup>[3~6]</sup>。二、在其它条件相同的情况下,起始聚合物分布愈窄(即  $\sigma$  愈大),凝胶化剂量降低的绝对值愈大。

### 参 考 文 献

- [1] A. Charlesby, *Proc. Roy. Soc. London*, A 215, 187 (1952).
- [2] M. Dole and D. Rose, Paper Presented at the 114 th Meeting of the American Chemical Society, Portland, Oregon, September 1948.
- [3] G. Odian and b. s. bernstein, paper presented at 142 nd Natl. Meeting, American Chemical Society, Atlantic City, N. J., September 1962.
- [4] G. Odian and B. S. Bernstein, *J. Polym. Sci.*, A 2, 2835(1964)
- [5] 陈欣方,唐晓辉,关洪涛,张自成,张利华,李淑华,张加炳,张以群,辐射研究与辐射工艺学报, 3 (3), (1985)
- [6] L. Spenadel, *Radiat. Phys. Chem.*, 14, 683(1979).

(1984年11月19日收到)

## ENHANCED RADIATION CROSSLINKING OF POLYMERS I. THEORY

Chen Xinfang      Tang Auchin

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun)

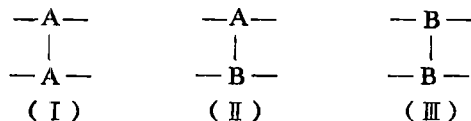
Zhang Yiqun      Zhang Zicheng

(Changchun Institute of Applied chemistry, Academia Sinica)

**ABSTRACT** In this paper we have theoretically discussed two kinds of the ways for enhancing radiation crosslinking of polymers, that is: (1) a second unit which crosslinks more easily is introduced into a linear polymeric chain, (2) a reactive polyfunctional monomer is mixed with a linear polymer before irradiation. According to the first model of enhanced crosslinking, the chain structure of the polymer can be described by

...AAAAABAAA...AAAABAA...AAABAAAAA...

where A and B are the units which react at different rates. During irradiation three crosslinking structures may be formed as follows:



If the rates forming the structures of Type ( II ) and ( III ) are greater than that of Type ( I ), we say that B has an enhancing effect on the radiation crosslinking of linear polymers with the main structural units of A. For instance, the radiation crosslinking of polydimethylsiloxane containing some methylvinylsiloxane units is of this model. On the basis of the elementary laws of probability, two general relations between sol fraction

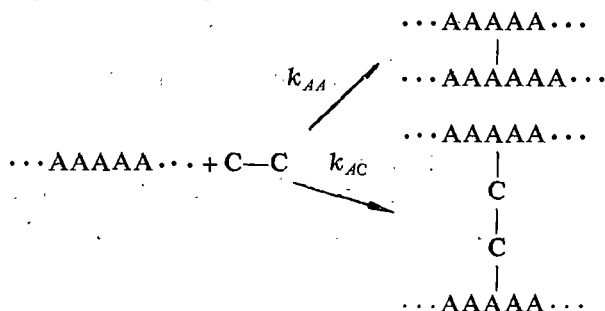
and crosslink densities are derived:

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

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

where  $W_i$  is the weight fraction of  $i$ -mers of the initial polymers,  $X_A$  and  $X_B$  are the number fractions of A and B,  $q_A$  and  $q_B$  are the number fractions of crosslinked units of Type A and B,  $S$  is the sol fraction, and  $\varphi$  is the probability that a crosslinked unit selected at random links up with the finite chains through a crosslink bridge.

Considering the second model of enhanced crosslinking, for the mixture systems of a linear polymer and a bifunctional monomer the radiation may induce the crosslinking reactions of following two main types:



where C—C is the bifunctional monomer,  $k_{AA}$  and  $k_{AC}$  are the rate constants of two different crosslinking reactions. If  $k_{AC} > k_{AA}$ , the bifunctional monomer has an enhancing effect on the radiation crosslinking of polymers composed of the structural units of A. Those polymers, such as polyethylene, polydimethylsiloxane and others, mixed with a reactive bifunctional monomer like ethylene glycol dimethacrylate can be irradiated to crosslink in such a way. Regarding  $X_B$  the ratio of the numbers of bifunctional groups to that of the structural units of polymers, then, Eqs. (1) and (2) may also be applicable to the second model.

From Eqs. (1) and (2) three special cases of the molecular weight distributions of initial polymers, namely uniform, Flory's and Schulz-Zimm's, are discussed.

**KEY WORDS** Enhanced crosslinking; Radiation crosslinking; Crosslinking theory; Sol fraction; Crosslink density; Yield of crosslinking; Kinetics of crosslinking reaction.