

简报

辐射交联聚砜的裂解色谱研究

钟晓光 朱育芬 李兴林 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 利用裂解色谱研究了聚砜辐射交联前后结构的变化。从裂解谱图中, 各裂解产物的相对含量随辐照剂量的变化规律, 推测了辐射交联发生的位置及可能的交联机理。利用谱图中甲苯与苯的相对含量比与辐照剂量的关系, 求得了不同温度下聚砜的凝胶化剂量, 所得值与溶解度法求得值比较一致。

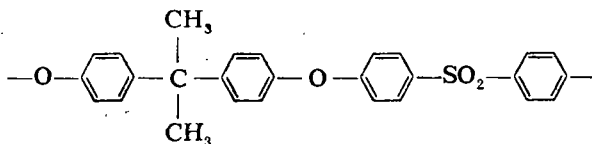
关键词 辐射交联; 裂解色谱; 聚砜; 凝胶化剂量。

引言

聚砜——作为一种新型工程塑料, 具有一系列优良的物理及化学性能^(1~4)。其中, 耐辐射性能尤为突出, 常温下, 可经受数百甚至上千个 Mrad 的高能射线辐照, 而不致引起其机械性能的严重降低, 是目前有机高聚物材料中, 最耐辐射的品种之一。但在一定条件下(比如高温下), 象许多高聚物一样, 聚砜也可发生辐射交联反应。交联了的聚砜与未交联的相比, 除分子结构上的变化外, 其热性能也发生了变化。本工作就是利用裂解色谱方法, 探索交联程度及辐照剂量与裂解产物相对含量之间的关系, 并利用裂解色谱所提供的一些实验事实, 推测可能的辐射交联位置。

实验部分

聚砜系上海曙光化工厂出品, 外观为白色絮状粉末。其结构单元如下:



粉状聚砜, 在 150℃ 下真空干燥 100 小时, 然后在 100 个大气压、240℃ 条件下, 压制成为自 0.3 mm 左右的薄片。

辐射源为 $3.7 \times 6 \times 10^{13}$ Bq (6000 Ci) ^{60}Co 源, 试样封于真空度为 $133.332 \times 4 \times 10^{-2}$ Pa 的玻璃管内, 玻璃管置制加热炉内, 辐照温度为 $174 \pm 5^\circ\text{C}$, $217^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 。

色谱仪系上海分析仪器厂生产的 102 G 型气相层析仪, 仪器附有居里点裂解器, 裂解温度为 770℃, 柱温 106℃, 检测器系氢火焰检测器。

交联试样剪成碎块, 用二氯乙烷回流抽提 24 小时, 然后烘干至恒重, 不溶物重量即为凝胶含量。

结果与讨论

1. 实验结果

(1) 裂解产物 聚砜的裂解色谱图如图 1 所示:

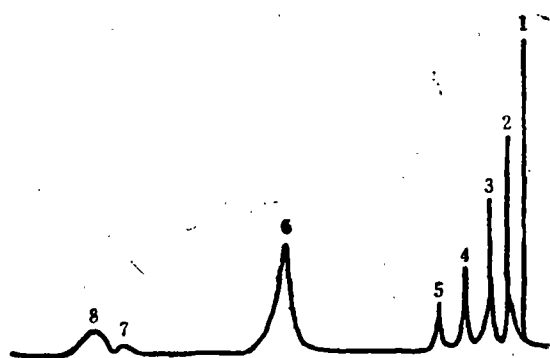


图1 聚砜的裂解色谱图

Fig. 1 The pyrolytic spectrum of polysulfone

1. 小分子产物; 2. 苯; 3. 甲苯; 4. 5. 未知;
6. 苯酚; 7. 甲酚; 8. 二苯醚

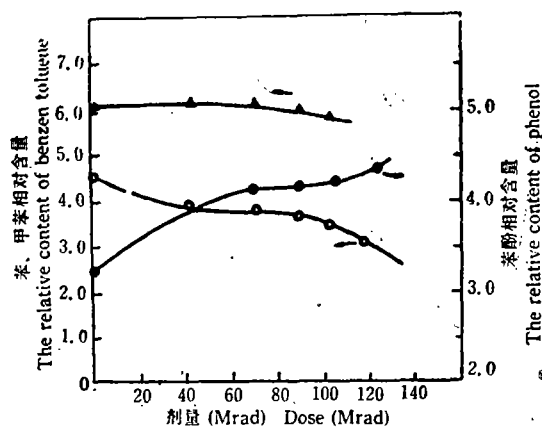


图2 苯、甲苯、苯酚相对含量与辐照剂量的关系
▲ 苯, ○ 甲苯, ● 苯酚;

Fig. 2 The relationship of the relative content of benzene, toluene and phenol to dose

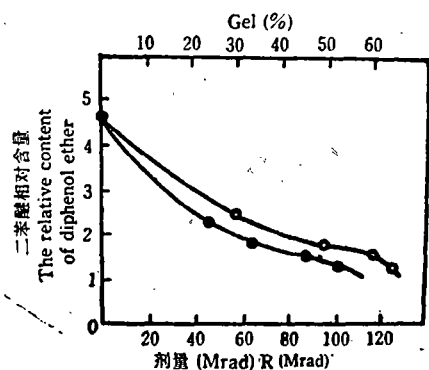


图3 二苯醚相对含量与剂量和凝胶含量的关系

Fig. 3 The relationship of the relative content of diphenolether to dose and gel content.

根据质谱和标样定性结果可知,聚砜在770℃下主要裂解产物有苯、甲苯、苯酚、二苯醚和甲酚等。还有少量小分子产物,据Hale^[3]等的报道,这些小分子产物应是SO₂、CH₄、H₂S、CO等,但在我们的色谱条件下,不能对它们予以分离和鉴别,图(1) 1号峰就是它们的峰。

(2) 辐射交联对裂解产物相对含量的影响
苯酚 从图(1)中,可清楚地看到,聚砜在770℃条件下裂解时,苯酚是主要裂解产物,这显然与聚砜分子中大量的苯环存在有关。当聚砜经受了不同剂量的高能射线照射后,裂解产物中苯酚的相对含量也有所变化,其规律如图(2)中●线所示,显然随辐照剂量的增加,裂解产物中苯酚的相对含量同时增加。

二苯醚

由于聚砜分子中,大量二苯醚结构单元的存在,因此,裂解产物中的二苯醚显然是分子主链断裂所产生的。图(3)给出了交联程度及辐照剂量对裂解产物中二苯醚相对含量的影响。由图可知,辐射交联可导致二苯醚含量的降低,而且,交联程度越高,二苯醚含量也越低。

苯和甲苯

图(2)中▲线所示是裂解产物中苯的相对含量随辐照剂量的变化规律。○线是甲苯相对含量与剂量的关系。显然,随着辐照剂量的增加,前者除高剂量区有所下降外,基本保持恒定,而后者则随辐照剂量的增加逐渐降低。

甲苯与苯相对含量比

图(4)所示为聚砜裂解谱图中,甲苯与苯的相对含量比随辐照剂量的变化规律。由图可见,随辐照剂量增加,开始时,甲苯与苯相对含量比基本不变。但是,一旦剂量超过某一值时,这一比值迅速下降。而且,不同温度下辐射交联的聚砜,该比值开始下降的剂量也不相同,辐照温度愈高,这一剂量愈低见表1。

(3) 聚砜的凝胶化剂量 根据Charlesby-Pinner方程^[6],将测得的聚砜的(S+S^{1/2})对剂

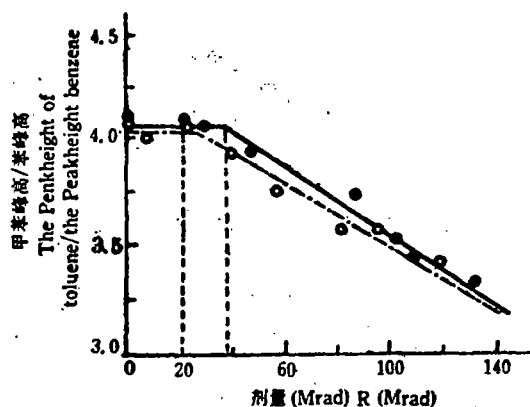


图4 甲苯与苯相对含量比与剂量关系

● 174°C辐照; ○ 217°C辐照

Fig. 4 The relationship of the ratio of relative content of toluene and benzene to dose

● Irradiated at 174°C ○ Irradiated at 217°C

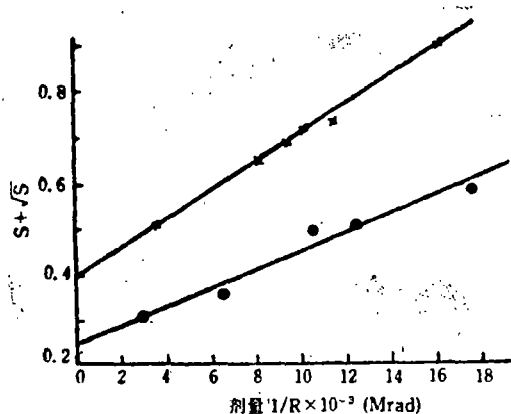


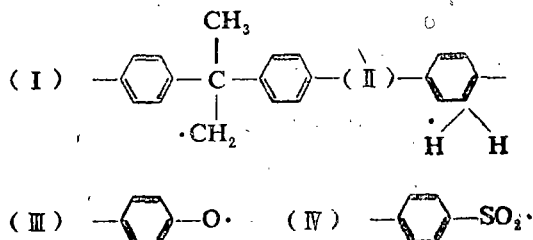
图5 聚砜的 $(S + S^{1/2})$ 与 $1/R$ 关系

Fig. 5 The relationship of $(S + S^{1/2})$ of polysulfone to dose

量的倒数 $1/R$ 做图,结果如图(5)所示。由图可知,聚砜体系的辐射交联规律,可以很好地用上述方程描述。由图中直线,分别外推至 $(S + S^{1/2})$ 为2时,即可求得聚砜的凝胶化剂量。

2. 讨论

(1) 交联机理 根据Lyons^[6]的工作,我们知道,聚砜在 γ 射线照射下,主要形成下面几种自由基:



但上面几种自由基是否都参与交联反应,仅凭ESR的结果,难以断定。由Brown^[4]的工作,我们知道,聚砜在较高温度下进行辐射交联时,辐射裂解反应所占比例极少。因此,辐射交联后,聚砜的裂解产物中,二苯醚相对含量的减少,必定与交联反应相联系。也就是说,聚砜分子中的二苯醚单元是交联反应的场所之一。

表1 PGC法与C-P方法所得 R_{gel} 比较

辐照温度	R_{gel} (PGC法)	R_{gel} (C-P法)
217°C	21.0 Mrad	21.4 Mrad
174°C	38.7 Mrad	38.9 Mrad

此外,从辐射交联,使聚砜裂解产物中甲苯相对含量降低这一实验现象看,聚砜分子中的异丙基结构单元,也应是发生辐射交联反应的一个重要场所。因为从聚砜的分子结构及键能数据^[3]看,裂解产物中甲苯的生成,是异丙基热裂解为甲基的结果。Hale^[3]所提出的聚砜热裂解机理也是如此。辐射交联键的形成,使异丙基中的甲基变为亚甲基,所以,导致了裂解产物中,甲苯相对含量的降低。

(2) 聚砜凝胶化剂量的裂解色谱表征 我们把图(4)中所反映出的裂解产物中,甲苯与苯的相对含量比发生转折时的辐射剂量,与图(5)中 $(S + S^{1/2})$ 外推至2时所求得的凝胶化剂量相比,可以看出,二者十分接近

因此,可以认为,裂解色谱图中甲苯与苯的相对含量比发生转折时的剂量,就是聚砜的凝胶化剂量。

结 论

在高能射线作用下,聚砜的分子结构发生了变化,宏观上表现为三维网状结构即凝胶的形成。从交联聚砜的裂解色谱研究结果看,聚砜分子中二苯醚结构及异丙基单元是发生交联反应的场所。

利用交联聚砜裂解谱图中,甲苯与苯的相对含量比与辐照剂量的关系,可以估计聚砜的凝胶化剂量。这种方法,很可能是确定聚砜凝胶化剂量有希望的新方法。深入的工作尚待继续。

参 考 文 献

- [1] R. Bringer and G. A. Morneau, Appl. polym. symp., 11, 189 (1969).
- [2] H. A. Vogel, J. Polym. Sci., Part A 8, 2035 (1970).
- [3] W. F. Hale and A. G. Farnham, J. Polym. Sci., 5, 2399 (1967).
- [4] J. R. Brown and J. H. O' Donnell, J. Appl. Polym. Sci., 23, 2736 (1979).
- [5] A. Charlesby and S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A 249, 367 (1959).
- [6] A. R. Lyons and M. C. R. Symons, Makromol. chem., 157, 103 (1972).

(1986年2月7日收到)

STUDIES OF RADIATION INDUCED CROSSLINKED POLYSULFONE BY PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY

Zhong Xiaoguang, Zhu Yufen Li Xinmin Sun Jiazhen
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT Radiation induced crosslinked polysulfone was studied by means of Pyrolysis Gas Chromatography (PGC). We suggested the possible crosslinking sites of polysulfone according to the change of the relative content of pyrolytic products with the radiation dose. The gelation doses of the polysulfone crosslinked at different temperature were obtained from the relationship of peak height ratio of benzene: toluene in pyrolytic spectra to radiation dose which were quite consistent with the value obtained from other method.

KEY WORDS Radiation induced crosslinking; Pyrolysis Gas Chromatography; Polysulfone; Dose of gelation.