

不饱和聚合物的辐射效应*I.

无规1,2-聚丁二烯的辐射交联与环化

张利华 封录田** 李淑华 王松波 张自成

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要 本文通过辐照样品的溶胶分数测定, 双键转化分析等, 研究不饱和聚合物1,2-聚丁二烯的辐射交联和环化。并对辐照样品的交联网状结构生成进行了理论分析和讨论, 提出了无规链式反应交联溶胶分数 S 与辐照剂量 R (或交联指数 γ)关系式

$$\log S = -AR^{1/2} + B = -A'\gamma^{1/2} + B'$$

由此获得辐照无规1,2-聚丁二烯相关的交联参数等信息。关于交联 G 值与样品分子量的关系也在文中进行了讨论。

关键词 无规1,2-聚丁二烯, 辐射效应, 溶胶分数与辐照剂量关系, 辐射交联, 环化

前言

聚合物的辐射交联反应规律是与分子结构、体系组成等密切相关的, 关于这些前人已作了理论与实验上的描述^[1-6]。众所周知, 不饱和聚合物的辐射交联与某些饱和聚合物的无规点式交联是不同的, 它将通过双键以链式反应发生。Charlesby^[7-8]在处理不饱和聚酯辐射交联时, 提出了辐照不饱和聚酯网状结构生成的统计理论结果, 同时也在其它不饱和聚合物辐射交联研究中得到应用^[9]。但在应用中有一定的局限性。

无规1,2-聚丁二烯是一个不饱和度(1,2-双键)很高的聚合物, 本文研究了它的辐射效应, 讨论了不饱和聚合物辐射交联结构生成的理论结果, 给出半径验关系, 并在研究中加以应用。

实验方法

1. 样品制备与辐照

无规1,2-聚丁二烯(1,2-PB)系用 $\text{MoCl}_5(\text{OR})_3\text{-iBu}_2\text{Al(OR)}$ 催化聚合制备, 其结构参数示于表1。

样品在真空中(0.133 Pa)室温下经 ^{60}Co γ 射线辐照, 剂量率为10 kGy/h, 辐照后经50℃处理3 h, 以消除俘陷自由基。

2. 辐照1,2-PB溶胶分数测定

用甲苯为溶剂, 于50℃浸提4天, 分离溶胶与凝胶。凝胶取出后用乙醇浸泡洗涤、干燥至恒重, 计算其溶胶分数 S 。

3. 辐照1,2-PB的1,2-双键转化分析

将1,2-PB溶于 CS_2 中, 涂膜于盐板上。在真空中(<0.133 Pa)累积辐照不同剂量, 用红外

* 国家自然科学基金委资助课题

** 现在沈阳化工学院

Tab 1. Characteristic parameters of 1, 2-PB

Code	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	Content of double bond, % (%)		
			Vinyl	Trans.	Cis
1	47.70	80.09	87.9	11.3	0.8
2	16.26	30.73	69.9	30.1	0
3	8.91	21.92	91.5	7.0	1.4
4	10.44	29.21	84.6	14.5	0.9

*V, 1,2-双键; T, 反式双键; C, 顺式双键

光谱法跟踪样品的双键随辐照剂量增加的变化。

辐照 1,2-PB 网状结构 生成的理论分析

1,2-PB 是不饱和度很高的聚合物, 几乎每个链节单元有一个双键。在高能射线作用下, 电离、激发或自由基的产生, 对任一链节单元, 这个过程是随机的。并假定单一的活性中心, 将引发系列的双键参加反应(分子间交联或分子内环化)。现只考虑分子间反应, 其链反应过程可简单描述为:

引发 $M \sim \rightarrow M \cdot$

增长 $M \cdot + M \rightarrow MM \cdot$

$MM \cdot + M \rightarrow M_2M \cdot$

$M_m \cdot + M \rightarrow M_mM \cdot$

每个初始事件引起的链反应将通过不同途径(与初级自由基重合, 环化……等)而终止。

依据这个假定, 对初始分子量分布为无规分布时, 由统计理论^[8]给出:

$$S = \frac{\sum \sum n(v \cdot b) v S^{2b}}{\sum \sum v n(v \cdot b)} = (1 - q - qS^2) \frac{S - i}{(1 - i)S} \quad (1)$$

式中 S 为溶胶分数; $n(v \cdot b)$ 为带有 v 个双键, 有 b 个双键参加反应的分子数; S 为分子 $(2b-1)$ 个双键不参加链反应的概率; q 为交联度; i 为阻滞因子, 即在任何阶段阻止链反应的几率。

$$\text{令(1)式中: } \frac{S - i}{(1 - i)S} = \frac{1}{C^2} \quad (2)$$

则(1)式可简化为:

$$S = \frac{1}{C^2} \left\{ 1 - \frac{C - 1}{v_1 - 1} \right\} \quad (3)$$

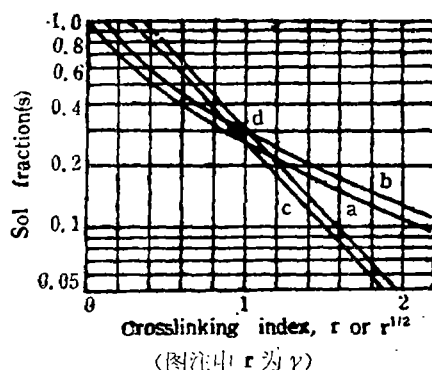


Fig 1. Plots of sol fraction against crosslinking index
a, b: $\log S \sim \gamma$, a $i = 0.1$, b $i = 0.3$
c, d: $\log S \sim \gamma^{1/2}$, c $i = 0.1$, d $i = 0.3$

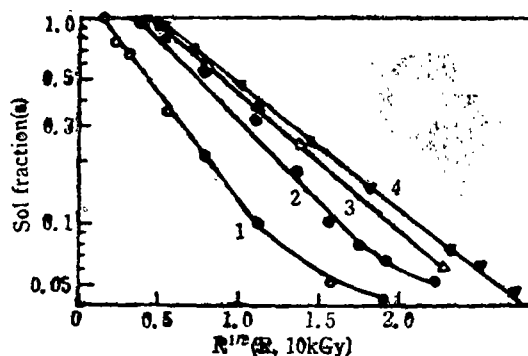


Fig 2. Plots of sol fraction against radiation dose for irradiated random 1, 2-PB

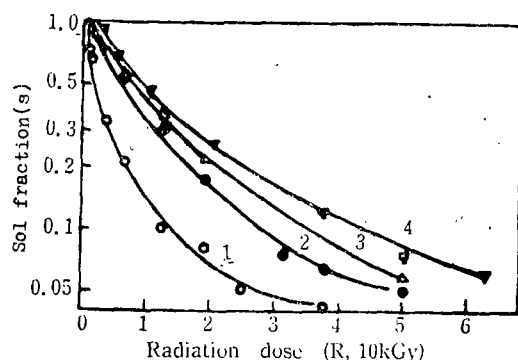


Fig 3. Plots of sol fraction against radiation dose for irradiated random 1,2-PB

$$q = \frac{1}{v_1 - 1} \cdot \frac{C - 1}{1 - S^2} \quad (4)$$

交联指数:

$$\gamma = qv_1 = \frac{v_1}{v_1 - 1} \cdot \frac{C - 1}{1 - S^2} \quad (5)$$

当初始分子量为无限大时, (3)与(5)式可近似为:

$$S_\infty = 1/C_2 \quad (6)$$

$$\gamma_\infty = \frac{C - 1}{1 - S^2} \quad (7)$$

对于任何有限分子量而言:

$$S = S_\infty \left(1 - \frac{C - 1}{v_1 - 1} \right) \quad (8)$$

$$\gamma = \gamma_\infty \frac{v_1}{v_1 - 1} \quad (9)$$

对于实验中所用的 1,2-PB, 平均每个分子所含的双键数 $v_1 \gg 1$ 。因此, 它的溶胶分数 S 和交联指数 γ 可由(6)和(7)式近似描述。

Charlesby^[8]提出辐照样品的溶胶分数 S 与交联指数 r 有下面近似关系:

$$\log S = -a\gamma + b \quad (10)$$

假定反应引发是无规的:

$$\gamma = q_0 v_1 R \quad (11)$$

式中: q_0 为单位辐照剂量产生的交联度, v_1 为平均每个数均分子含有的双键数, R 为辐照剂量。则(10)式可写为

$$\log S = -a'R + b' \quad (12)$$

事实上 $\log S$ 与 γ (或 R) 并非是有良好的线性关系, 只是在一定范围(通常在 $S = 0.8 \sim 0.2$) 的近似结果, 且不能线性外推求得凝胶化剂量 R_g 。由(6)和(7)式, 并设定 i 值, 从理论上计算 S 与相应 γ 值, 作 $\log S$ 与 γ 和 $\gamma^{1/2}$ 曲线示于图 1。显然, $\log S$ 与 $\gamma^{1/2}$ 有更好的线性关系, 由此 S 与 γ 关系可描述为:

$$\log S = -A\gamma^{1/2} + B \quad (13)$$

同时假定链反应是无规发生的, 则(13)式可写为:

$$\begin{aligned} \log S &= -A'R^{1/2} + B' \\ &= -A'\sqrt{q_0 v_1} \cdot R^{1/2} + B' \\ A' &= A\sqrt{q_0 v_1} \end{aligned} \quad (14)$$

由上面结果可知, 用(13)/(14)式处理不饱和聚合物的辐射交联比用(10)/(12)式更为合适。

结果与讨论

1. 辐照 1,2-PB 的溶胶分数 S 与辐照剂量 R 的关系

基于上面讨论, 将由实验测得辐照 1,2-PB 的 S 与相应的 R , 按(12)和(14)式作图, 分别示于图 2 和 3。

结果表明 $\log S$ 与 $R^{1/2}$ 比 $\log S$ 与 R 有更好的线性关系。因此用(13)和(14)式描述交联过程更为合

适。 $S = 1 - 0.1$ 范围内, 不同样品的 $\log S$ 与 $R^{1/2}$ 皆有良好的线性(线性相关系数 ~ -0.99)(见图 3), 由曲线外推至 $S = 1$, 可估算体系的凝胶化剂量 R_g , 结果见表 2。

Tab 2. R_g value of irradiated 1, 2-PB

Code	1	2	3	4
$R_g(10 \text{ kGy})$	0.0156	0.169	0.182	0.184

* 见表 1

由图 3 曲线可知(12)式只能在一定范围内($S = 0.8 \sim 0.2$)描述 $\log S$ 与 R 关系的近似结果, 不能线性外推求得相应 R_g 值, 这与某些作者^[7,9]用于处理其它不饱和聚合物的结果是一致的, 外推求得 R_g 值往往为负的, 这是不合理的。但这些文献的数据用(13)或(14)式处理, 结果是颇为满意的, 可估算合理的 R_g 值。说明(14)式可较好地描述不饱和聚合物的无规链式交联反应。这里说明一点, 随着辐射剂量的增加, 由于交联网状结构的生成和累积, 以及双键的消耗, 辐射交联反应逐渐由无规链式反应机制过渡到高剂量下的点式反应, 这也是当 $S < 0.1$ 后(即高剂量区) $\log S$ 与 $R^{1/2}$ 曲线(见图 2)发生非线性化的根本原因。关于这方面的工作将在 II 报中详细讨论。

2. 辐照 1,2-PB 的无规链式反应的交联 $G(c.1)$ 值

不饱和聚合物的辐射交联是以链反应形式发生, 一个活性中心将导致数个双键参加反应。假定反应引发是无规的, 则由(11)式和辐射交联 $G(c.1)$ 的定义:

$$\gamma = q_0 v_i R = 1.04 \times 10^{-6} G(I) \overline{M}_n / i \quad (15)$$

式中, $G(I)$ 为链引发 G 值; i 为阻滞因子($1/i$, 为平均动力学链长), $G(I)/i$ 为 $G(c.1)$ 值; R 为辐照剂量(10 kGy); $\overline{M}_n$ 为样品初始数均分子量。

将(15)式代入(13)式:

$$\begin{aligned} \log S &= -A\gamma^{1/2} + B \\ &= -A\sqrt{1.04 \times 10^{-6} G(I) \overline{M}_n / i} \cdot R^{1/2} + B \end{aligned} \quad (16)$$

比较(14)和(16)式:

$$A' = A\sqrt{1.04 \times 10^{-6} \overline{M}_n G(I) / i} \quad (17)$$

由 $\log S$ 与 $\gamma^{1/2}$ 关系(见图 1), 可计算 $A \approx 0.82$, 代入(17)式, 经整理:

$$G(c.1) = G(I)/i = \left(\frac{A'}{A}\right)^2 / 1.04 \times 10^{-6} \overline{M}_n = 1.43 \times 10^6 (A')^2 / \overline{M}_n \quad (18)$$

由实验获得 A' 值, 便可用(18)式计算相应 $G(c.1)$ 值, 结果如表 3 所示。

Tab 3. $G(c.1)$ value of irradiated 1, 2-PB

Code	1	2	3	4
A'	-0.9682	-0.7993	-0.6562	-0.5950
$G(c.1)$	3.29	5.62	6.91	4.63

由表 1 和表 3 结果, 作 $G(c.1)$ 与 $\overline{M}_n$ 或 $\overline{M}_w$ 关系图(见图 4), 表明 $G(c.1)$ 随样品分子量的增大而变小。这个结果与 Charlesby^[10]研究聚苯乙烯分子量对交联的影响, 王铭钧^[11]等研究硅橡胶辐射交联所得到的结论是一致的。

3. 辐照 1,2-PB 的链引发 $G(I)$ 值与阻滞因子, i

基于无规链反应的 $\gamma \propto R$ 的假定, 由图 1 $\gamma = 1$ 时, 相应 $S \approx 0.25 - 0.28$ 。现今 $\gamma = 1$ 时, $S =$

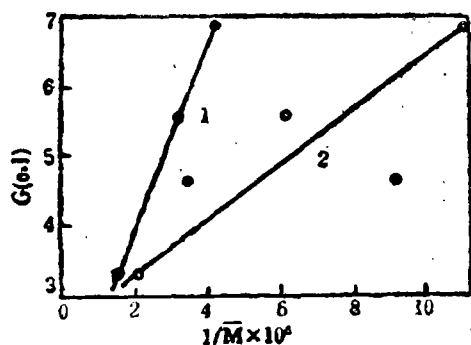


Fig 4. Relation between $G(c. l.)$ and $1/\bar{M}$ for irradiated 1,2-PB
1. $1/\bar{M}_w$; 2. $1/\bar{M}_n$.

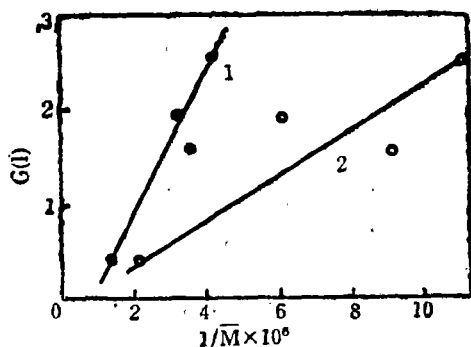


Fig 5. Relation between $G(I)$ and $1/\bar{M}$ for irradiated 1,2-PB
1. $1/\bar{M}_w$; 2. $1/\bar{M}_n$.

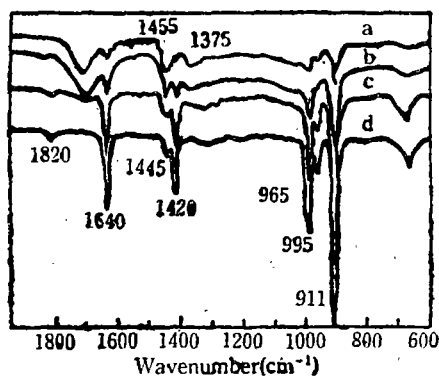


Fig 6. Change in infrared spectrum of irradiated random 1,2-PB
Radiation dose (MGy): a. 1.5, b. 0.5, c. 0.1, d. 0.

为了讨论双键的转化与辐照剂量的关系, 作双键(911 cm^{-1})吸收峰相对强度与累积辐照剂量曲线见图 7。由图 7 曲线的初始部分, 估算辐照双键转化 G 值, $G(-db)/(G(-v))$,

0.28, 则由图 2 便可知各辐照体系 $S = 0.28$ 时相应的剂量 $R_{s=0.28}$ (对应 $\gamma = 1$ 的 R), 由此可以求得相应 R_s 的交联指数 γ_s :

$$\gamma_s = R_s / R_{s=0.28} \quad (19)$$

对起始分子量为任意分布的样品, 辐射交联系数 δ 与交联指数 γ 有如下关系:

$$\delta/\gamma = \delta_s/\gamma_s = \bar{M}_w/\bar{M}_n \quad (20)$$

由统计方法^[8]得到 R_s 对应的 δ_s :

$$\delta_s = \frac{v_1}{v_1 - 1} \cdot \frac{i}{2(1-i)} \quad (21)$$

已知, 1,2-PB 中 $v_1 \gg 1$, 则(21)式可简化为:

$$\delta_s \approx i/2(1-i) \quad (22)$$

由(20)和(22)式得:

$$i = 2\delta_s/(2\delta_s + 1) \\ = 2(\bar{M}_w/\bar{M}_n)\gamma_s/[2(\bar{M}_w/\bar{M}_n)\gamma_s + 1] \quad (23)$$

计算 i 值。

$$\text{已知 } G(c. l.) = G(I)/i$$

$$\text{则 } G(I) = G(c. l.) \cdot i \quad (24)$$

结果如表 4 所示。

由表 4 可知 $G(I)$ 也与聚合物分子量大小有关, (见图 5)。

由于空间结构的排列, 分子内环化过程要比分子间交联容易得多, 分子量越大初始活性粒子参加引发内环化可能性越大, 导致 $G(I)$ 和 $G(c. l.)$ 的变低。

4. 辐照 1,2-PB 的双键消失 $G(-db)$ 与分子内环化 G_{cy}

由于无规 1,2-PB 的双键空间排布, 在辐照中除分子间交联外, 主要发生分子内环化反应。图 6 为辐照不同剂量的 1,2-PB 红外吸收光谱, 表征双键的吸收峰(911 , 965 , 995 , 1420 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1})随着 R 增加而变小; 而表征 $-\text{CH}_2-$ 结构的特征峰 1445 cm^{-1} 则随 R 而增大、并移向 1455 cm^{-1} 。这个结果是分子间交联和分子内环化相关的。

Tab 4. 1 and G(I) value of irradiated 1, 2-PB

Code	$R_{s-0.28}$	R_g	γ_g	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	i	G(I)
1	0.42	0.0157	0.0366	1.70	0.111	0.365
2	1.12	0.158	0.134	1.89	0.336	1.89
3	1.53	0.182	0.117	2.46	0.365	2.52
4	2.04	0.184	0.095	2.67	0.336	1.56

R(10 kGy)

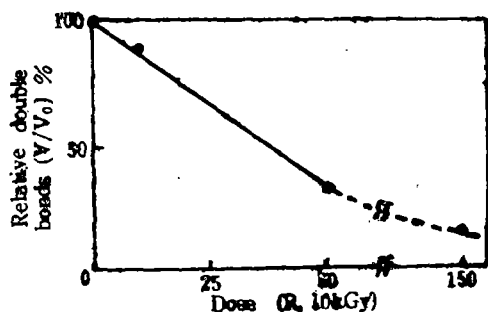


Fig 7. Relation between relative double bonds% and radiation dose for 1,2-Pb.

$$G(-v) = \frac{K \cdot [V_0] \times 6.023 \times 10^{23} / 54}{0.625 \times 10^{20} / 100} \quad (25)$$

式中, K 为曲线初始部分斜率(单位剂量引起乙烯基的百分数减少); $[V_0]$ 为聚合物原始乙烯基百分含量。以 4 号 1,2-PB 为例, 用 (25) 式估算 $G(-v) \approx 202$, 这高于它的 $G(c.l.)$ 值, 显然大部分乙烯基消耗于分子内环化, 假定 $G(cy) \approx G(-v) - G(c.l.)$ 则 $G(cy) \approx 197$ 左右, 可见辐照 1,2-PB 分子内环化的链反应过程要比分子间交联容易得多。

关于 1,2-PB 辐射效应及其反应机理等将另报和讨论。

综上所述, 无规 1,2-聚丁二烯的辐射效应主要为分子间交联和分子内环化, 且 $G(cy) \gg G(c.l.)$, 这些反应是按无规链式反应发生, 其交联过程的溶胶分数 $S(S \approx 1 - 0.1)$ 与剂量 R (或交联指数 γ) 的关系可表示为:

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

其线性相关系数 $|r| = 0.99$ 。由此求得相关的 $G(c.l.)$ 和 $G(I)$ 值、它们的大小与聚合物初始分子量相关。

参 考 文 献

- [1] A. Charlesby and S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A 249, 367 (1959).
- [2] 陈欣方, 刘克静, 唐敖庆, 吉林大学学报, 自然科学版, 4, 39 (1977).
- [3] Zhang Wanxi, Sun Jiazhen and Qian Baogong, KEXUE TONGBAO, 34 (17), 1172 (1986).
- [4] A. Charlesby, Progress in Rubber and Plastics Technology., 1 (2), 51 (1985).
- [5] 陈欣方, 张自成等, 辐射研究与辐射工艺学报, 3 (3), 1 (1985).
- [6] Zhang Lihua, Qi Yuchen, Li Shuhua, Ceng Donglin and Zhang Zicheng, Polymer Communications, 4, 332 (1985).
- [7] A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., A 241, 495 (1957).
- [8] A. Charlesby, V. Wycherley and T. T. Greenwood., Proc. Roy. Soc., A 245, 54 (1957).
- [9] A. Von Raven and H. Heusinger, J. Polym. Sci. Part A-1, 12 2255 (1974).
- [10] A. Charlesby, Radiat. Phys. Chem., 10 (3), 177 (1977).
- [11] 王铭钧, 杜 强, 董良昶, 马瑞德, 辐射研究与辐射工艺学报, 4 (1), 15 (1986).

(稿件收到日期: 1988 年 7 月 13 日)

GAMMA-RADIATION EFFECT ON UNSATURATED POLYMER I. CROSSLINKING AND CYCLIZATION OF IRRADIATED RANDOM 1,2-POLYBUTADIENE

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

ABSTRACT In this paper, the gamma-radiation effect on random 1,2-polybutadiene was studied by measuring sol fraction, double bonds conversion (by IR) etc. The network formation of irradiated unsaturated polymer was analysed and discussed theoretically. For the random chain reaction of irradiation 1,2-PB the relation between sol fraction S and radiation dose R /or crosslinking index γ can be expressed as follows:

$$\text{Log } S = -AR^{1/2} + B = -A'\gamma^{1/2} + B'$$

and from this, some information on crosslinking of irradiated unsaturated polymer system can be obtained.

For the random 1,2-PB with high 1,2-unit content, both intermolecular crosslinking and intramolecular cyclization take place simultaneously during irradiation, and cyclization reaction exceeds crosslinking formation $G(\text{cy}) > G(\text{c. l})$. The effect of molecular weight of irradiated sample on radiation crosslinking was also discussed.

KEY WORDS Random 1,2-PB, The relation between S and R , The relation S and γ , Radiation crosslinking, Cyclization