

硅橡胶的辐射交联研究(Ⅱ)

凝胶生成动力学

王铭钧 章士杰

(上海交通大学, 上海)

摘要 本文研究了二甲基和不同乙烯基含量的甲基乙烯基硅橡胶的辐射交联凝胶生成动力学。在0—100 kGy 剂量范围, 从实验上证实了单位剂量交联度 q_0 为常数, 而溶胶分子量 $\bar{M}_{v(s)}$ 与剂量关系符合

$$\bar{M}_{v(s)} = \bar{M}_{v(s)}^0 \cdot aR^{-b}$$

对二甲硅橡胶(DMSR), b 值为0.70。对不同乙烯基含量的甲基乙烯基硅橡胶(MVSR), b 值为0.77~0.80, 近似不变。从凝胶生成的动力学方程可得

$$\ln \frac{1-S}{S} = AR^\beta + C$$

对 DMSR β 值为0.30。对不同乙烯基含量的 MVSR β 值为0.20~0.23。

关键词 甲基乙烯基硅橡胶, 乙烯基含量, 凝胶生成动力学, 辐射交联, 溶胶分子量, 溶胶凝胶分配

在前文中^[1], 对硅橡胶辐射交联过程中溶胶分数与剂量的关系进行了较为详细的研究。其实验数据不符合 Charlesby-Pinner 关系式^[2], 原因何在, 未能说明。但 Charlesby 得出的无规交联理论式

$$S + \sqrt{S} = \frac{\alpha}{q}$$

是正确的。为了应用此式处理实验数据, 需要正确地知道 α 和 q 与剂量之间的关系式。一般可有下列情况:

(1) $q = q_0 R$ 及 $\alpha = \alpha_i + \alpha_0 R$ 。这是 Charlesby 等^[2]的假定, 是较为理想的状况, 现在看来符合情况不多, 特别是宽剂量范围。(2) $q = q_0 R$ 不成立, 而 $\alpha = \alpha_i + \alpha_0 R$ 成立。到目前为止, 未见文献报道这种情况。(3) $q = q_0 R$ 成立, 而 $\alpha = \alpha_i + \alpha_0 R$ 不成立。此种情况研究得较多, 一般认为 $\alpha = \alpha_i + \alpha_0 / R^{\beta[1,3-4]}$ 。(4) $q = q_0 R$ 与 $\alpha = \alpha_i + \alpha_0 R$ 均不成立。作者在研究聚乙烯及聚氯乙烯辐射交联凝胶生成动力学时, 从实验上已予以证实^[5-8]。

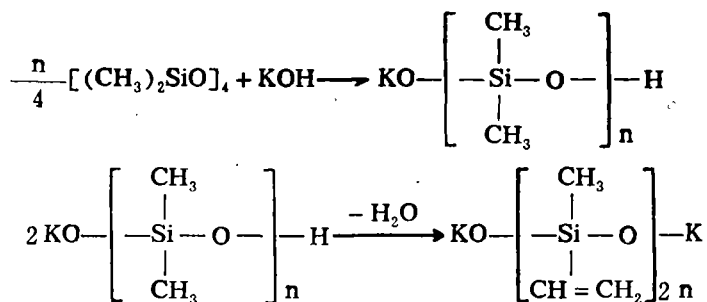
不同的聚合物在相同的辐射条件下, α 和 q 符合的情况会不同。即使相同聚合物, 当辐射剂量范围不同时, α 和 q 符合的情况也不一样, 硅橡胶即是一例。所以 α 和 q 符合那种情况, 靠假定是不够的, 需要严格地从实验中加以测定。如何测定, 从凝胶生成动力学的研究中可首先了解 q_0 是否为常数。为此, 本文以各种结构的硅橡胶为例, 在同一辐照条件下, 证实 q_0 是否为常数。至于 α 如何, 在了解 q_0 的基础上, 由溶胶分数与剂量之间的关系研究可知。

实 验

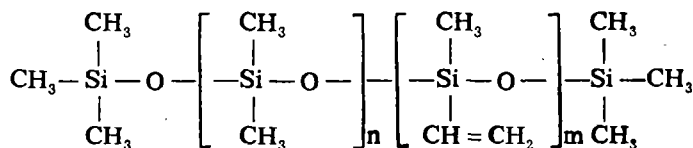
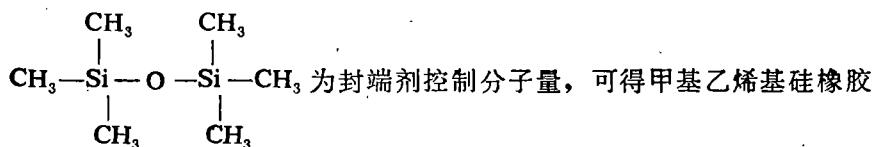
本文以二甲基和乙烯基含量不同的甲基乙烯基硅橡胶为样品进行辐照。为了排除分子量差异

过大造成对辐射结果产生干扰,要求不同样品分子量尽可能彼此接近些。因此,合成了各种样品,并以封端剂控制其分子量,其法如下。

首先以八甲基环四硅氧烷(D_4)用 KOH 开环合成碱胶



此为无色透明粘稠状液体。然后按所需乙烯基含量混合 D_4 与乙烯基 D_4 , 加入碱胶为催化剂进行开环聚合。碱胶加入量以 KOH 含量为 0.01% 为宜。聚合温度约为 150℃。并以



所得各样品如下

Sample No.	二甲	三	四	五	六	七
Vinyl content(%)	0	0.275	0.702	1.01	2.02	2.73
$\bar{M}_v \times 10^{-5}$	2.12	2.14	2.08	1.93	1.72	1.85

辐照源为电子静电加速器, 能量为 1.2 MeV。束流为 30—40 μA 。辐照介质为空气。剂量范围为 0—100 kGy。

溶胶分数以甲苯为溶剂在脂肪萃取器中回流, 连续萃取 24 h, 然后测定之。萃取出的溶胶甲苯溶液进行浓缩, 再以过量甲醇沉淀, 放置冰箱中充分沉淀。除去上层清液, 沉淀物反复以甲醇洗涤, 然后恒重, 再以甲苯为溶剂, 在 25℃ 以粘度法测定其分子量, 并以下式计算。

$$[\eta] = K\bar{M}_v^\alpha \quad (K = 9.46 \times 10^{-3}, \alpha = 0.72)$$

凝胶交联密度以甲苯为溶胀剂在 30℃, 以平衡溶胀法测定, 并以下式计算^[7]

$$\left(\frac{1}{148} \langle n \rangle^{-1} - \frac{1}{\bar{M}_n^0} \right) = \frac{-[1(1n - v_2) + v_2 + xv_2^2]}{2V_1\rho_2(v_3^{1/3} - 2v_2/f)}$$

v_2 为平衡后聚合物在溶胀体中的体积分数。 ρ_2 为交联聚合物的密度(0.965), V_1 为甲苯的摩尔体积(107.57)。聚合物与凝胶相互作用参数 x 满足

$$x = 0.481 + 1.249 \times 10^{-3}R \quad (R: \times 10^4 Gy)$$

$\bar{M}_n^0$ 为各样品起始数均分子量。 $f = 4$ 为交联反应官能团数。

结果与讨论

从作者所得凝胶生成动力学方程^[5-8]

$$\ln \frac{1-S}{S} = \int \bar{M}_{w(s)} q_0 dR \quad (1)$$

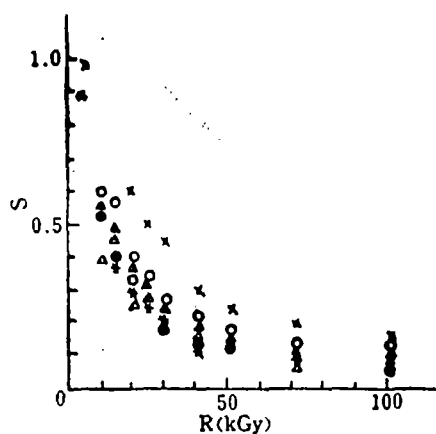


Fig 1. The relationship between sol fraction (s) and dose(R) in the process of radiation crosslinking of silicone rubber (SR).

Vinyl content(%): (×) 0 (○) 0.275 (▲) 0.702
(*) 1.01 (△) 2.02 (●) 2.73

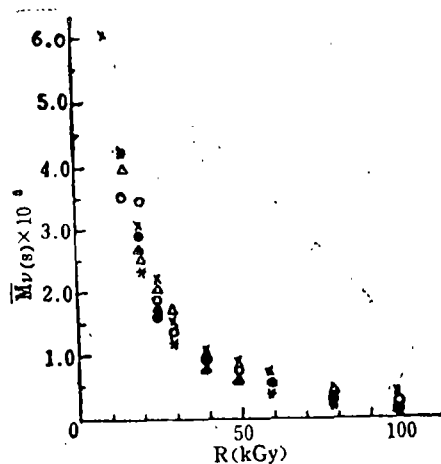


Fig 2. The relationship between sol molecular weight(M_v) and dose in the process of radiation crosslinking of SR.

Vinyl content(%): (×) 0 (○) 0.275 (*) 0.702
(△) 1.01 (●) 2.02 (▲) 2.73

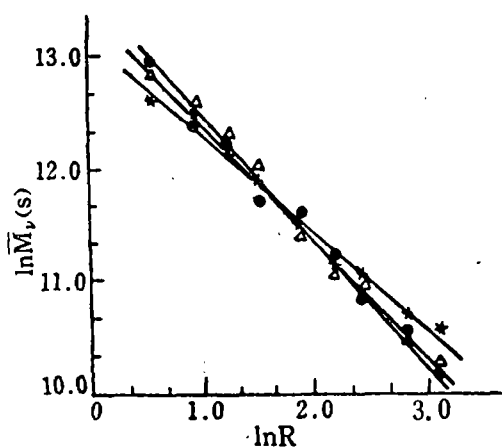
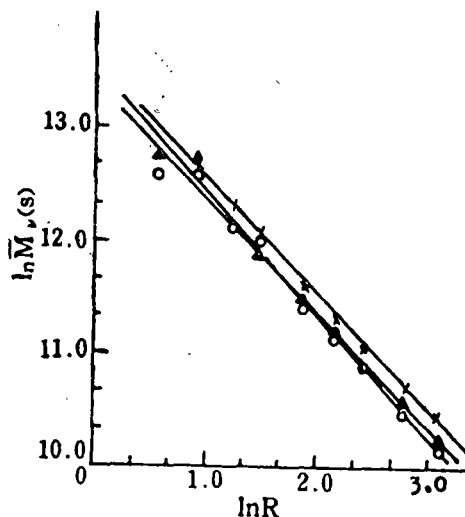


Fig 3. The relationship between $\ln M_v$ and $\ln R$ in the process of radiation crosslinking of SR.

Vinyl content(%): (×) 0 (△) 0.275 (●) 0.702 (*) 2.73 (▲) 1.01 (○) 2.02



此式右边经积分后,可知道确切函数关系式,进而可用来处理实验数据。为了使右边可积分,必

须知道 $\bar{M}_{w(s)}$ 及 q_0 与剂量 R 的函数关系。通过溶胶分数与溶胶分子量的测定可得知。其结果如下。

1. 溶胶分子量与剂量的关系

聚合物辐射交联过程是溶胶逐渐减少、凝胶逐渐增加的渐近过程。一般表现溶胶分数 S 对剂量 R 或凝胶分数 g 对剂量 R 为曲线关系, 如图 1 所示。这种关系反映出交联是一个无规的等机率的过程。由于聚合物是一个分布体系, 较大分子易首先交联成为凝胶, 表现为溶胶体系分子量逐渐减小, 如图 2 所示。从图 2 可清楚地了解溶胶分子量是剂量的减函数, 明显地表现为指数函数, $\ln \bar{M}_{v(s)} \sim \ln R$ 作图应为一般线性关系, 如图 3 所示, 并能为下列各式所描述:

二甲基硅橡胶

$$\bar{M}_{v(s)} = 6.03 \times 10^5 R^{-0.70}$$

甲基乙烯基硅橡胶:

$$\text{三: } \bar{M}_{v(s)} = 6.62 \times 10^5 R^{-0.79} \quad (2)$$

$$\text{四: } \bar{M}_{v(s)} = 6.32 \times 10^5 R^{-0.79}$$

$$\text{五: } \bar{M}_{v(s)} = 6.58 \times 10^5 R^{-0.77}$$

$$\text{六: } \bar{M}_{v(s)} = 7.10 \times 10^5 R^{-0.80}$$

$$\text{七: } \bar{M}_{v(s)} = 6.67 \times 10^5 R^{-0.78}$$

由此可知, 乙烯基含量不同的甲基乙烯基硅橡胶辐射交联过程中溶胶分子量与剂量的关系近乎一致。

2. 单位剂量交联度与剂量的关系

关于单位剂量交联度 q_0 , Charlesby 在 $q = q_0 R$ 假定中认为在一定剂量范围内是常数, 而且也未从实验上加以证实。Delides 等^[7] 在研究二甲基硅橡胶辐射交联时曾假定 q_0 是剂量 R 的减函数, 但未能以实验证实。作者在研究聚乙烯及聚氯乙烯辐射交联凝胶生成动力学时, 在较宽的剂量范围内从实验上证实 q_0 确是剂量的减函数, 而且符合

$$q_0 = aR^{-b} \quad (3)$$

a 和 b 均为常数, 对不同的聚合物是有不同的数值的。 q_0 与剂量之间的关系, 总体来讲是减函数关系, 这是一般性的, 但对不同聚合物在不同的小剂量范围可近似为 $q = q_0 R$ 。对硅橡胶来说, 虽然 Delides 等假定 q_0 是剂量的减函数, 由于未能算出不同剂量的 q_0 值, 不能有一个定量的认识, 本文以作者得到的关系式

$$q_0 = \frac{2}{R \bar{P}_{w(s)} (1 - 2S + \sqrt{S})} \quad (4)$$

分别计算各种硅橡胶在 0—100 kGy 剂量范围内的 q_0 值, 从表 1 数值可知 q_0 值在此剂量范围内确实可近似为常数。此点结论也可从交联密度 $(n)^{-1}$ 与剂量的关系^[8]

$$(n)^{-1} = q_0 R - \frac{q_0^2}{2!} R^2 + \frac{q_0^3}{3!} R^3 - \dots \quad (5)$$

当 q_0 较小而剂量范围又较小时, 可近似成为

$$\langle n \rangle^{-1} = q_0 R \quad (5')$$

Tab 1. Degree of Crosslinking per unit dose (q_0) for silicone rubber with different irradiation doses

Dose (kGy)	$q_0 \times 10^4$					
	1	2	3	4	5	6
15	6.34	3.49	3.85	4.67	6.11	7.71
20	3.31	3.54	3.77	2.55	3.70	5.09
25	3.41	3.24	3.65	3.52	3.69	4.00
30	3.74	3.39	4.56	3.60	3.69	3.98
40	3.69	/	3.80	3.84	4.09	4.10
50	3.71	4.34	4.23	3.85	3.85	4.36
60	3.79	4.51	4.65	4.34	4.41	3.93
80	3.81	4.78	4.62	4.42	4.67	4.53
100	3.89	5.03	5.17	4.90	5.37	3.50

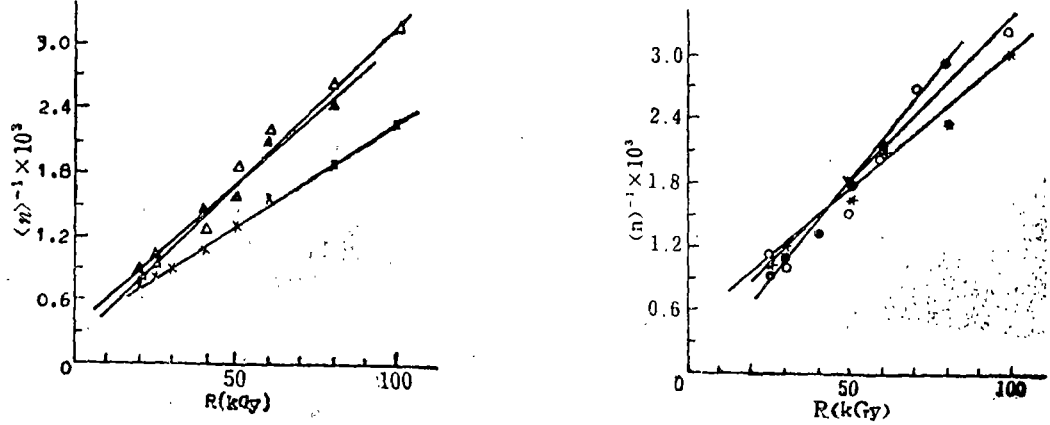


Fig 4 The relationship between crosslinking density(n^{-1}) and dose (R) in the process of radiation crosslinking of SR.

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

对硅橡胶在 0—100kGy 辐照剂量范围内 $\langle n \rangle^{-1} \sim R$ 关系如图 4 所示。从表 1 与图 4 实验结果相互验证中，可知 q_0 在 0—100 kGy 剂量范围内确实不随剂量增加而减小，近似保持常数关系。

3. 交联过程中溶胶与凝胶的分配关系

从式 1 可知，在交联过程中溶胶与凝胶存在一个分配关系，是剂量的函数，如图 5 所示。曲线反映出整个分配过程可分为三个阶段，即 $\ln \frac{1-S}{S} \leq 0$ 一个聚合物在射线辐射交联时，产生凝胶，对剂量要控制恰当，首先要掌握好凝胶剂量 R_g ，这是交联过程中开始有凝胶溶胶分配的最低临界剂量。从此后，溶胶逐渐减少，而凝胶逐渐增加，反映在从 $\ln \frac{1-S}{S} < 0$ ，经过 $\ln \frac{1-S}{S} = 0$ 到 $\ln \frac{1-S}{S} > 0$ 。而 $\ln \frac{1-S}{S} = 0$ 时体系溶胶与凝胶恰好相等，这是分配过程又一个转折点。从此，体系中凝胶开始大于溶胶，即图 5 中曲线通过横坐标的点，这点对应的剂量 $R_{-1/2}$ ，为了解聚合物交联也是很重要的。

式 1 是聚合物交联中溶胶与凝胶分配方程，对无规交联有普适性。对不同聚合物来说，到底

是什么具体函数关系, 需要将前面通过实验测定的 $\bar{M}_{w(s)} \sim R$ 及 $q_0 \sim R$ 关系式代入方程右边, 然后积分求得。对硅橡胶在 0—100 kGy 剂量范围内交联, 结果为

$$\ln \frac{1-S}{S} = AR^\beta + C \quad (6)$$

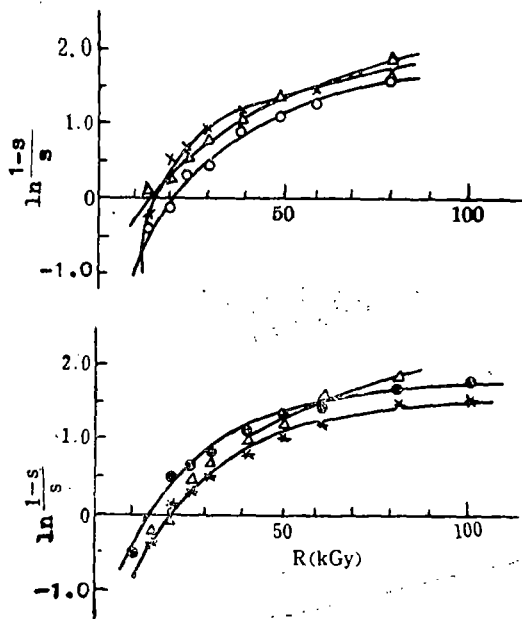


Fig 5 The relationship between $\ln[(1-S)/S]$ and dose (R) in the process of radiation crosslinking of SR.

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

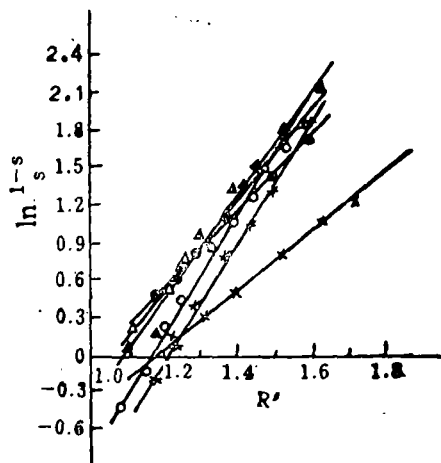


Fig 6 The relationship between $\ln[(1-S)/S]$ and R^β in the process of radiation crosslinking of SR.

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

各样品的 β 值如下表所示

Sample No.	Dimethyl silicone rubber	Methyl vinyl silicone rubber				
		3	4	5	6	7
β Value	0.30	0.21	0.22	0.23	0.20	0.22

对乙烯基硅橡胶 β 值基本上不随乙烯基含量而变。以 $\ln \frac{1-S}{S} \sim R^\beta$ 作图应为一一直线, 如图 6 所示。

本文通过凝胶生成动力学研究, 较严谨地了解到硅橡胶在辐射交联过程中溶胶与凝胶分配随剂量变化规律。对不同聚合物或不同辐照条件下交联来说, 需要从实验中严格地测定 $\bar{M}_{w(s)} \sim R$ 及 $q_0 \sim R$ 函数关系, 然后才能从式 1 探明交联过程中溶胶与凝胶分配关系。从实验上证实, 在 0—100 kGy 剂量范围内 q_0 保持常数, 这对了解在此剂量范围内溶胶分数与剂量关系不能以 Charlesby-Pinner 公式描述的真正原因, 只能是裂解度与剂量的关系不为 $\alpha = \alpha_i + \alpha_0 R$ 所致。此将在下文予以详细讨论。

参 考 文 献

- [1] 王铭钧, 殷明, 辐射研究与辐射工艺学报, 6(2), 34(1988)。
- [2] A. Charlesby and S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A-249, 367(1959)。
- [3] 孙家珍, 辐射研究与辐射工艺学报, 1(1), 8(1983)。
- [4] 张万喜, 孙家珍, 辐射研究与辐射工艺学报, 4(2), 1(1984)。
- [5] 王铭钧, 刘钰铭, 辐射研究与辐射工艺学报, 6(1), 11(1988)。

- [6] 王铭钧, 殷明, 石晓燕, 辐射研究与辐射工艺学报(待发表)。
 [7] C. G. Delides and I. W. Shepherd, Radiat. Phys. Chem., 10, 379(1977).
 [8] 王铭钧, 科学通报, 14, 861(1984)。

(稿件收到日期: 1989年5月10日)

STUDY ON THE RADIATION CROSSLINKING OF SILICONE RUBBER II. THE KINETICS OF GEI FORMATION

Wang Mingjun and Zhang Shijie
(Shanghai Jiaotong University, Shanghai)

ABSTRACT In this paper, the kinetics of gel formation in the radiation crosslinking reaction was investigated for dimethyl silicone rubber (DMSR) and methyl vinyl silicone rubber (MVSR) with different vinyl contents. At 0—100 kGy dose range, the following results can be obtained by experiments, namely the degree of crosslinking per unit dose (q_0) is constant, and the relationship between sol molecular weight ($\bar{M}_{v(s)}$) and dose (R) may be described as following equation:

$$\bar{M}_{v(s)} = \bar{M}_{v(s)} a R^{-b}$$

b value is 0.70 for DMSR, and 0.77—0.80 for MVSR with various vinyl content. From the kinetics equation of gel formation, the distribution of gel and sol in the process of radiation crosslinking of silicone rubber can be discussed according to the following eq.:

$$\ln \frac{1-S}{S} = AR^\beta + C$$

β value is 0.30 for DMSR and 0.20—0.23 for MVSR with various vinyl content.

KEY WORDS Methyl vinyl silicone rubber, Vinyl content, Kinetics of gel formation, Radiation crosslinking, Sol molecular weight, Distribution of sol and gel