

研究簡報

輻射交联高聚物的溶涨与弹性性能的修正关系式*

桂 祖 桐 何 毅

在輻射交联过程中, Charlesby^[1] 假定交联度(及裂解度)与剂量成綫性关系, 导出了交联高聚物的溶涨与弹性性能关系式(1)及(2)。

$$f = \frac{\rho RT q_0}{\omega} \left(\theta - \frac{1}{\theta^2} \right) \left(R' - \frac{2}{q_0 \bar{M}_n} \right) \quad (1)$$

$$V^{2/3} = \frac{(0.5 - \mu)\omega}{\rho \nu q_0 R'} \quad (2)$$

其中 f ——外应力; θ ——形变比; ρ ——高聚物密度; R ——气体常数; T ——绝对温度; \bar{M}_n ——原始分子的平均分子量; \bar{M}_c ——相邻交联接点間鏈段的平均分子量; V ——溶涨比; ν ——溶剂克分子体积; μ ——高分子与溶剂分子的相互作用参数; q_0 ——因单位剂量所增加的交联度; R' ——輻照剂量; ω ——单体鏈节的克分子量。

很明显, 上述算式沒有考虑到輻射交联高聚物中含有一定量的可溶部分——溶胶。从本文以后的討論, 可見溶胶部分将对平衡弹性性能沒有贡献, 而在溶涨过程中将被溶剂溶去, 所以須对上述算式作适当的修正。

由于交联高聚物中含有溶胶部分, 因而我們认为, 对其弹性及溶涨性能的探討, 必須先考虑其溶胶量与交联度的关系, 了解交联单体在交联高聚物中的分布, 把交联高聚物的溶涨与弹性性能和它的溶胶量密切联系起来。

本文以 Charlesby 的溶胶量定义为基础, 先从 Flory 分子量分布的原始高聚物出发, 当交联度很小时很易推得交联高聚物内部結構关系如下^[1,2]:

$$S = \frac{\sum_n P_{n,i} S^i}{N_0} = \frac{1}{(1 + \gamma - \gamma S)^2} \quad (3)$$

$$p_s = \frac{\sum P_{n,i} S^i}{N_0} = p \sqrt{S} \quad (4)$$

$$q_s = \frac{\sum i P_{n,i} S^i}{N_0} = q S^2 \quad (5)$$

$$\gamma_s = \frac{q_s}{p_s} = \gamma S \sqrt{S}, \quad \gamma_s \leq 0.5. \quad (6)$$

$$\gamma_g = \frac{q - qS}{p - pS} = \frac{\gamma(1 - S^2)}{1 - \sqrt{S}} = \frac{1 + S}{\sqrt{S}}, \quad \gamma_g \geq 2 \quad (7)$$

其中 S ——溶胶量; γ ——交联指数; p ——裂解度; q ——交联度; γ_s, γ_g 相应为溶胶

* 本文曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀, 外文稿已在中国科学 12, 1585 (1963) 发表。

及凝胶中的交联指数； $P_{n,l}$ 为具有 l 个交联单元的原始 n 聚物的分子数，

$$P_{n,l} = P_n \frac{n!}{(n-l)!l!} q^l (1-q)^{n-l} \quad (8)$$

$$P_n = N_0 p^2 (1-p)^{n-1} \quad (9)$$

为进一步考察交联高聚物的内部结构，我们具体计算了在不同溶胶量时的交联指数 γ 与溶胶、凝胶中的交联指数 γ_s 及 γ_g ，列成如表 1。

表 1 溶胶量 S ，交联指数 γ ，与溶胶、凝胶中的交联指数 γ_s ， γ_g 的关系

S	γ	γ_s	γ_g
1.00	0.500	0.500	2.00
0.80	0.592	0.422	2.01
0.60	0.725	0.336	2.06
0.40	0.971	0.246	2.22
0.20	1.550	0.138	2.68
0.10	2.400	0.076	3.48
0.04	4.16	0.033	5.20
0.01	9.09	0.009	10.1

由表 1 可见，交联单体存在于凝胶中的相对几率较大，溶胶中交联指数始终小于 1/2，而当溶胶量愈小时， γ_s 愈小，而 γ_g 愈大。正是由于存在于溶胶中的是支化度较小，甚至大部分是线性高分子，因而对溶胀及弹性性能实际没有影响，所以我们只须对凝胶部分的结构及性能作进一步的推算。自表 1 又可见，当溶胶量仅为 10%，即凝胶量达 90% 时，在凝胶中平均每个原始链型分子也只含有 3.48 个交联单体，因而在推导溶胀及弹性性能算式时，必需对凝胶分子的末端自由链部分加以修正。实则上式(1)及(2)只代表凝胶部分的溶胀及力学性能，应以凝胶部分的相邻交联点间平均分子量 $\bar{M}_{c(g)}$ 及平均原始分子量 $\bar{M}_{n(g)}$ 来代替交联高聚物本体的 \bar{M}_c 及 \bar{M}_n 为更合适，经推算得：

$$\bar{M}_{c(g)} = \frac{\text{凝胶中单体数}}{\text{凝胶中交联单体数} + \text{原始分子数}} = \frac{w}{q(1+S+\sqrt{S})} \quad (10)$$

$$\bar{M}_{n(g)} = \frac{\text{凝胶中单体数}}{\text{凝胶中原始分子数}} = \frac{(1+\sqrt{S})w}{p} \quad (11)$$

则末端修正项应为：

$$\frac{1}{\bar{M}_{c(g)}} \left[1 - \frac{2\bar{M}_{c(g)}}{\bar{M}_{n(g)}} \right] = \frac{q}{w} (1+S-\sqrt{S}) \quad (12)$$

由此即可得凝胶部分的溶胀比关系式为：

$$\frac{(0.5-\mu)w}{\rho\nu} = q_0 R' (1+S-\sqrt{S}) V^{5/3} \quad (13)$$

在有些实验中，指的是以原始高聚物为基础而求得的溶胀比 V_0 ，因为

$$V_0 = (1-S)V \quad (14)$$

故

$$\frac{(0.5-\mu)w}{\rho\nu} V_0^{-5/3} = q_0 R (1+S-\sqrt{S})(1-S)^{-5/3} \quad (15)$$

图 1 表示以式(2)及(15)分别求得的溶胀比与交联指数之间的关系进行比较,我们认为以式(14)及式(15)所表示的修正后溶胀比与交联指数之间的关系将和一般溶胀试验结果^[1]的趋势一致。

如前所述,由于溶胶部分对平衡高弹模数实际上没有贡献,高弹性能主要是由凝胶分子所贡献,如此即可推得凝胶部分的弹性性能算式为:

$$f = \frac{\rho RT}{w} q_0 R' (1 + S - \sqrt{S}) \left(\theta_s - \frac{1}{\theta_s^2} \right) \quad (16)$$

其中 θ_s 为凝胶部分的形变比,则

$$G = \frac{\rho RT}{w} q_0 R' (1 + S - \sqrt{S}) \quad (17)$$

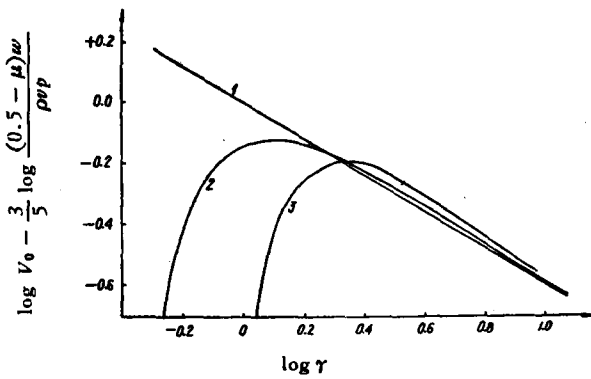


图 1 交联高聚物的交联指数 γ 与溶胀比 V_0 关系图
曲线(1) 依 Charlesby 算式作图

$$\log V_0 = \frac{3}{5} \log \frac{(0.5 - \mu)w}{\rho \nu p} - \frac{3}{5} \log \gamma$$

曲线(2) Flory 型分子量分布的原始高聚物

$$\log V_0 = \frac{3}{5} \log \frac{(0.5 - \mu)w}{\rho \nu p} - \frac{3}{5} \log \gamma (1 + S - \sqrt{S}) + \log(1 - S)$$

曲线(3) 均一分子量分布的原始高聚物

$$\log V_0 = \frac{3}{5} \log \frac{(0.5 - \mu)w}{\rho \nu p} - \frac{3}{5} \left[(1 + S) - \frac{1}{\gamma} \right] \log \gamma + \log(1 - S)$$

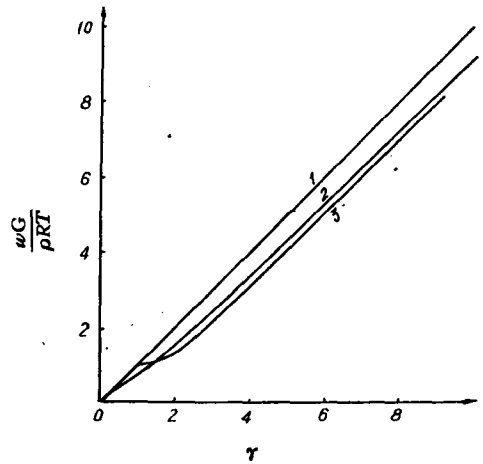


图 2 交联高聚物的交联指数 γ 与弹性性能的关系
曲线(1) Charlesby 算式

$$G = \frac{\rho RT}{w} \gamma$$

曲线(2) Flory 型分子量分布的原始高聚物

$$G = \frac{\rho RT}{w} \gamma (1 + S - \sqrt{S})$$

曲线(3) 均一分子量分布的原始高聚物

$$G = \frac{\rho RT}{w} \gamma \left[1 + S - \frac{1}{\gamma} \right]$$

图 2 表示以式(1)及(17)所求得的高弹模数与交联指数之间的关系图。

另外从 Schulz 型分子量分布的原始高聚物出发,依上述方式可求得溶胀比与高弹模数和它的交联指数的关系式如下:

Schulz 分布

$$P_n = N_0 \frac{n^{\alpha-1} \lambda^{\alpha+1} e^{-\lambda n}}{\Gamma(1 + \alpha)} \quad (18)$$

$$\frac{(0.5 - \mu)w}{\rho \nu} V^{-5/3} = q_0 R' \left[(1 + S) - \frac{S^{1/\alpha} - S}{\alpha(1 - S^{1/\alpha})} \right] \quad (19)$$

或

$$\frac{(0.5 - \mu)w}{\rho\nu} V_0^{-5/3} = q_0 R' \left[(1 + S) - \frac{S^{\frac{1}{1+\alpha}} - S}{\alpha(1 - S^{\frac{1}{1+\alpha}})} \right] (1 - S)^{-5/3} \quad (20)$$

$$G = \frac{\rho RT}{w} q_0 R' \left[(1 + S) - \frac{S^{\frac{1}{1+\alpha}} - S}{\alpha(1 - S^{\frac{1}{1+\alpha}})} \right] \quad (21)$$

式中 λ , α 是与平均聚合度以及分布宽度有关的二个参数。

在图 1 及 2 中, 我们还分别点绘了具有均一分子量分布的溶胀比与弹性模数和它的交联指数的修正后关系式的曲线, 从图可见分子量分布对交联后的性能有相当的影响。

必需指出, 上述算式是基于无规辐射交联统计理论, 这个理论的先决条件^[2]不仅要求交联是无规地进行, 而且高分子链段排列也是无规的, 否则从交联高聚物的溶胀与弹性性能和从它的溶胶量所求得交联度会有所偏离。

参 考 文 献

- [1] A. Charlesby, "Atomic Radiation and Polymers", Pergamon, Oxford, 1960.
 [2] 桂祖桐、王作新, 高分子通讯 6, 1 (1964)。

REVISED FORMULAE FOR THE SWELLING AND THE ELASTIC PROPERTIES OF RADIATION CROSS-LINKED POLYMERS

KWEI TSU-TONG AND HO YI

ABSTRACT

Based on Charlesby's definition of the sol quantity, the parameters for the internal structure of the cross-linking polymer were calculated for the cases of the initial molecular weight distribution of Flory and of Schulz type. The sol portion should give no contributions to the swelling and the equilibrium elastic modulus of the cross-linked sample, and the free chain ends of the gel molecules should be taken into consideration. Revised formulae for the swelling and the elastic properties of cross-linked polymers are presented.