

苯乙烯及異丁烯共聚物的輻射效应—— 苯环的有效保护作用*

应聖康 胡又紀** 李毓蕃

(大連工学院化工系)

在輻射綫作用下聚異丁烯发生降解作用,而聚苯乙烯則进行分子間交联,后者的輻射稳定性远比聚異丁烯为高,因此在聚異丁烯中引入苯乙烯可以提高其輻射稳定性。Alexander, Charlesby^[1]研究了異丁烯及苯乙烯共聚物的輻射效应后,认为苯乙烯的苯环在共聚物中保护范围为1—2个異丁烯单元;共聚物中不存在嵌段结构,但苯乙烯含量高达到80%的共聚物仍不能完全抑制異丁烯单元的降解效应。

应该指出,共聚物的組成是指統計平均組成。其中含S(苯乙烯)量較多的分子,···SSS···排列的几率增加,即有效保护效应下降;而含S量較少的分子虽然有效保护增加,但由于···BBB···B(異丁烯)结构相应增加,所以不能使降解作用全部抑制。因此用苯乙烯含量80%的共聚物輻照后仍有35%溶胶生成^[1]的事实来討論苯环保护效应尚可商榷。

此外,苯环的有效保护作用应与共聚物的分子结构有关。設苯环能保护邻近几个異丁烯单元,則由阳离子聚合获得的結構为···S(B)_nS(B)_n···的共聚物中苯环的有效保护作用为最大。共聚物的分子的微观排列取决于共聚反应时的鏈增长速度,即取决于单体的竞聚率,而阳离子型聚合的竞聚率显然与聚合条件(温度、溶剂极性、反离子对的性質等)有关^[2-3],因此,研究共聚物的輻射效应可能有助于了解阳离子共聚的历程。

本文作者研究了組成分級后的苯乙烯-異丁烯共聚物的輻射效应,获得了与Charlesby^[1]不同的結果,証实了相同苯乙烯含量的共聚物組成分級后的样品比未分級的耐輻射;苯环的最大保护范围为邻近4个異丁烯单元,并对苯环的保护作用进行了探討。

实 驗 部 分

共聚体制备及样品分級

用不同单体原料比合成了三种編号的共聚物。合成温度是-80°—-100°C 溶剂为氯甲烷,催化剂为三氯化鋁,其浓度为0.25克AlCl₃/100毫升溶剂,单体与溶剂比为1:3。

| 共聚物編号 | 聚合时单体克分子比(異丁烯/苯乙烯) |
|-------|--------------------|
| II | 20/80 |
| III | 50/50 |
| IV | 80/20 |

获得的共聚物溶于甲苯,过滤后用CH₃OH沉出。精制样品溶于甲苯(1克用10毫升),

* 曾在1962年11月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。

** 中国科学院化学物理所,大連。

在 $18 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 用沉淀剂 (1 克用 100 毫升) 进行组成分级^[2], 其中 IV 号样品的分级步骤与结果如下表所示:

| 样品编号 | 分级次序 | 沉淀剂 | 苯乙烯含量% 重量 克分子 |
|-------------------|--|--------------------|------------------|
| SB ₄₋₁ | 第一级份 | 丙酮 | |
| SB ₄₋₂ | 第二级份 | 丙酮-甲乙酮 (50:50) | |
| SB ₄₋₃ | 第三级份 | 丙酮-甲乙酮 (3:22) | 42 28.3 |
| SB ₄₋₄ | 第四级份 | 甲乙酮-环己酮 (50:50) | 26 15.9 |
| SB ₄₋₅ | 第五级份 | — | 13.5 7.8 |
| 共聚物编号 | 样品编号 | 级份 | 苯乙烯含量% 重量 克分子 |
| II | { SB ₂₋₂ SB ₂₋₃ | 第二级份 | 75 61.8 |
| | | 第三级份 | 57 41.5 |
| III | { SB ₃₋₂ SB ₃₋₃ | 第二级份 | |
| | | 第三级份 | 52.5 37 |

实验方法:

样品在 $50^\circ\text{—}60^\circ\text{C}$ 下抽空至 10^{-3} 毫米以上, 脱气 1—2 小时, 然后在室温下进行辐照。辐射源系 1400 克镅当量 Co^{60} 。剂量率 $2\text{—}3 \times 10^5$ 伦/时。样品的特性粘数在 30°C 用 CCl_4 作溶剂用 Ubbelohde 式粘度计测定, 用下式计算分子量:

$$[\eta] = 2.9 \cdot 10^{-4} M^{0.68}$$

用碳氢分析方法测定共聚物的组成。碳的相对误差小于 0.5%, 氢的相对误差小于 1.5%。

实验结果及讨论

测定辐照后样品的特性粘数 $[\eta]$, 求出分子量 M 。用 $\frac{1}{M}$ 与剂量 R 作图, 外推到 $\frac{1}{M} = 0$ 时, 可求出剂量 R_0 校正值。用 $[\eta]$ 及 $[R + R_0]$ 在双对数坐标上作图, 求得彼此平行的一组直线 (图 1)。比较上述分级样品和纯聚异丁烯具有相同粘度时所需剂量, 可求出各样品的辐射敏感性 f 及保护系数 A ($A = 1 - f$)。如表 1 及图 2 所示, 共聚物的辐射保护系数随其中苯乙烯含量增加而加大。克分子组成为 50% 左右的苯乙烯共聚物的 A 值趋近于 1, 即此时 $[\eta]$ 不随剂量增大而变小, 这说明共聚物中异丁烯的降解作用基本上已被抑制, 总的降解及交联作用互相抵消。

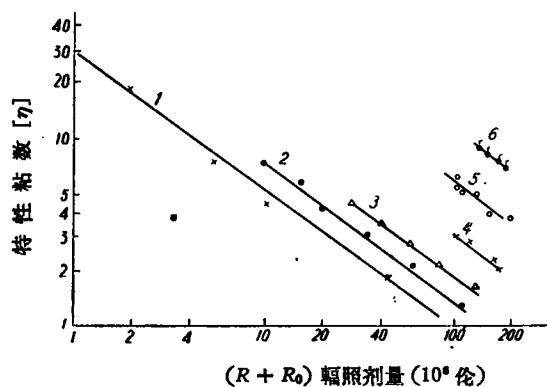


图 1 $(R + R_0)$ 与特性粘数的关系
 1——聚异丁烯 4——SB₄₋₂
 2——SB₄₋₁ 5——SB₃₋₂
 3——SB₄₋₃ 6——SB₂₋₂

A 值表示共聚物中被保护的异丁烯百分数。以 B/S 表示共聚物中异丁烯与苯乙烯的克分子比, 则 $\frac{B}{S} \cdot A = n$ 表示每一个苯乙烯能保护异丁烯的个数。如

表 1

| 样品编号 | 苯 乙 烯 含 量 | | 降解敏感性% | 保护系数 |
|-------------------|-----------|-----------|--------|-------|
| | 重量 % W | 克分子 % S | | |
| SB ₁₋₃ | 57 | 41.5 | 6.95 | 93.05 |
| SB ₂₋₃ | 52.5 | 37.3 | 17 | 83 |
| SB ₄₋₃ | 42 | 28.3 | 31.2 | 68.8 |
| SB ₄₋₄ | 26 | 15.9 | 49.6 | 50.4 |
| SB ₄₋₅ | 13.5 | 7.8 | 72.9 | 27.1 |
| Charlesby 的数据 | 50 | 35 | 50 | 50 |
| | 20 | 11.8 | 68.8 | 31.7 |

$$*f = \frac{[R + R_0]_{\text{苯乙烯}}}{[R + R_0]_{\text{共聚物}} [1 - W]}$$

图 3 及表 2 所示, 当 S 含量大时, 由于 S 重复排列的几率增加, 每一个苯环的有效保护作用下降, 故测得的 n 值较小; 当 S 含量少时, S 重复排列的几率下降, 使苯环的有效保护作用

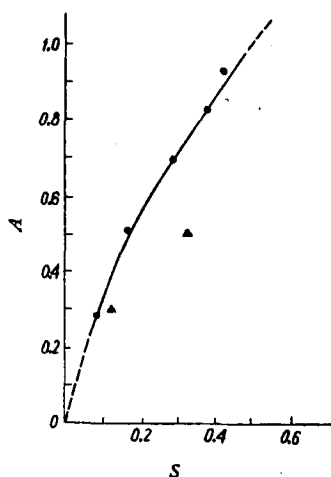


图 2 保护系数与共聚物中苯乙烯含量克分子分数 S 的关系
(Δ 系 Charlesby 数据)

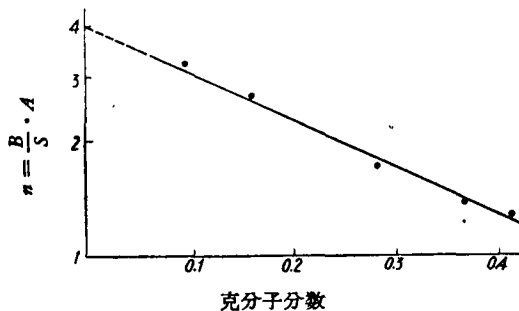


图 3 不同组成的共聚物与 $\frac{B}{S} \cdot A$ 的关系

用增加, 故 n 值趋近于极限保护值 n_0 。图 3 的曲线可写成下式:

$$n = n_0 e^{-bs}$$

式中 S 为共聚物中的苯乙烯组成(克分子分数),

b 称为排列系数, 本文测得值为 2.73,

n_0 为求得的极限保护值(等于 4),

对苯乙烯的共聚物来说, n_0 决定于第二种单体的性质。排列系数 b 显然与阳离子共聚时的链增长情况有关。由于共聚时的条件不同, 如溶剂的极性、催化剂的性质及温度等, 共聚时的链增长情况亦不一, 因此虽然组成相同的苯乙烯-异丁烯共聚物, 其分子的微观排列不可能一致, 这就反映在不同的辐射的降解敏感性上, 因此, 作者认为 b 值可作为研究阳离子共聚时的一个参数。在理论上, 如能获得苯乙烯含量为 20% 排列规则的共聚物, 则辐射降解大体上可被抑制。

为了便于比較,表 1, 2 及图 2, 4 中还列入 Charlesby^[1] 的数据。实验結果証明同样 S 含量的共聚物,經組分分級后的样品的耐輻射性能比未分級的为大。如图 4 及表 2 末

表 2

| 样 品 編 号 | B/S | $(B/S)A = n$ | nS |
|--------------------|-------|--------------|------|
| SB ₂₋₃ | 1.41 | 1.3 | 53.9 |
| SB ₃₋₃ | 1.68 | 1.4 | 52.2 |
| SB ₄₋₃ | 2.53 | 1.74 | 49.4 |
| SB ₄₋₄ | 5.3 | 2.68 | 42.6 |
| SB ₄₋₅ | 11.8 | 3.2 | 25 |
| Charlesby 的 数 据 | 1.9 | 0.95 | 33.3 |
| | 7.46 | 2.33 | 27.5 |

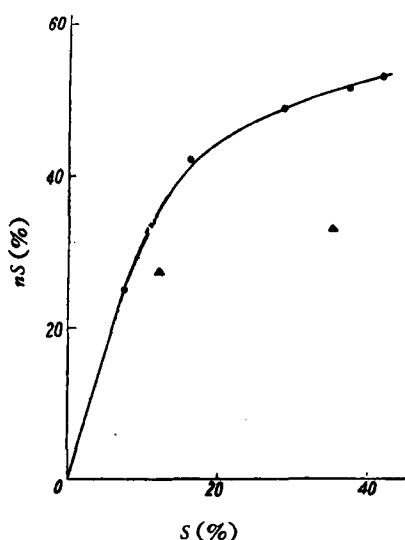


图 4 不同组成的共聚物与 nS 的关系
▲ 系 Charlesby 数据

項所示。 $n \cdot S$ 表示組成 S 的共聚物能保护异丁烯的总数,則未分級的样品的 $n \cdot S$ 可写成

$$(n \cdot S)_{\text{未}} = \sum n_i S_i x_i$$

式中 x_i 为組分为 S_i 的分数。由图 4 可明显地看出,任何二組成的混合物的 nS 要比相同組成的分了級的共聚物的 nS 为小,其差值随 S 組成增大而加大。

必須指出,能量从异丁烯单元传递到苯乙烯单元可通过高分子主鏈及高分子鏈間二种形式。此外在輻射时,由于苯环的存在有可能抑制聚异丁烯的双分子自由基裂解反应^[4] 及可能进行高分子中次甲基自由基及环己二烯自由基的歧化反应^[5]。所以实际上由高分子主鏈上苯环所贡献的純物理保护效应要比測得值为小。

Воеводский^[6] 研究了苯环在 12 烷烴 γ 綫輻照后的电磁共振譜, Тальрозе^[7] 研究了飽和脂肪醇在二氧六圓作溶剂下的发光猝灭作用,均提出能量能自由地从 C—C 主鏈上传递的理論。本文实验結果証明在含有季碳原子异丁烯单元的高分子主鏈上,能量只能在苯乙烯单元两旁八个碳原子間传递。

摘 要

苯乙烯及异丁烯共聚物的輻射稳定性較純聚异丁烯的为大;而苯环的有效保护作用則与共聚物中苯乙烯的組成及其排列有关。用 $AlCl_3$ 作催化剂,在 $-80^\circ C$ — $100^\circ C$ 下进行聚合,获得的共聚物試样溶于甲苯。采用丙酮、甲乙酮、环己酮及它們的混合液为沉淀剂作組成分級。輻照在室温下进行,用粘度法研究各不同組成的共聚物的輻射稳定性,所获得的結果如下:

1. 相同克分子組成的共聚物,分級了的共聚物中苯环的保护作用較未分級的为大;
2. 苯环的有效保护作用随共聚物中苯乙烯含量增加而递减,由实验数据求得下列关

系式:

$$n = n_0 e^{-bs}$$

式中 n 表示共聚物中苯乙烯含量为 S 克分子百分数时单位苯环能保护的异丁烯个数; b 是一系数 ($b = 2.73$), 其值取决于共聚物中苯乙烯的排列, 换言之, 与阳离子共聚时链增长历程有关; n_0 是当 $S \rightarrow 0$ 时最大保护值, 其值等于 4。由此可见自高分子主链传向苯环的能量不能超越八个碳原子的距离进行。

参 考 文 献

- [1] P. Alexander, A. Charlesby, Proc. Roy. Soc. **A230**, 136 (1955).
- [2] J. Rehner, R. Zapp, W. Sparks, J. Polymer Sci. **11**, 21 (1953).
- [3] C. G. Overberger, J. Am. Chem. Soc. **81**, 2910 (1959).
- [4] 应圣康, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, 化学学报 **26**, 158 (1960); J. Polymer Sci. **58**, 1039 (1962).
- [5] 应圣康, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, ДАН СССР. **127**, 595 (1959); 6-ой Международ. Симпозиум по макромолекулярной химии том **III**, 433 (1960). J. Polymer Sci. **53**, 61 (1961).
- [6] Ю. П. Молин, В. В. Воеводский, ДАН СССР. **131**, 125 (1960).
- [7] В. И. Гусынин, В. Л. Тальрозе, ДАН СССР. **135**, 1160 (1960).

ЭФФЕКТИВНОЕ ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ БЕНЗОЛЬНОГО КОЛЬЦА В СОПОЛИМЕРЕ СТИРОЛ-ИЗОБУТИЛЕНА ПРИ РАДИОЛИЗЕ

ИН Шэн-Кан, ХУ Ю-Ци и ЛИ Юй-Фэн

(Далыньский политехнический институт)

Резюме

Известно, что радиационная устойчивость сополимера стирол-изобутилена выше устойчивости полиизобутилена. Эффективное защитное действие бензольного кольца, повидимому, обуславливается составом и распределением стирола в сополимере. Образец сополимера получается при $-80^{\circ} \sim -100^{\circ}\text{C}$ с применением катализатора AlCl_3 . Полученный сополимер растворяется в толуоле и фракционируется с составом стирола ацетоном, метилэтилкетонем, циклогексанолом и их смесями. Радиационную устойчивость сополимера с различным составом стирола рассчитывают по вязкости облученных образцов. Облучение проводят при комнатной температуре.

Экспериментальное изучение показано:

1. При облучении сополимеров с одинаковым составом стирола радиационная устойчивость фракционированных больше чем устойчивость нефракционированных.
2. С повышением содержания стирола в сополимере эффективное защитное действие бензольного кольца уменьшается по следующему отношению:

$$n = n_0 e^{-bs}$$

где n — число изобутилена, защищаемое единицей бензольного кольца при том случае, когда молярный процент стирола в сополимере равен S ; b — коэффициент (в данном случае $b = 2,73$), величина которого зависит от распределения стирола в сополимере, и таким образом, связана с механизмом роста цепи при катионной сополимеризации; n_0 — найденное максимальное защищаемое число изобутилена при $S \rightarrow 0$ ($n_0 = 4$).

Из полученных результатов отчетливо вытекает, что энергия, поглощенная главной полимерной цепью, может эффективно переноситься к бензольному кольцу примерно на расстояние 8 атома углерода или менее.