

支化聚醋酸乙烯酯的辐射交联*

张万喜 庄国庆** 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本文研究了不同支化度的聚醋酸乙烯酯的辐射交联规律, 并证实了文献[4]给出的溶胶分数与辐照剂量的关系式: $R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{\alpha_1 q_0} + \frac{P_0}{q_0} R^\beta$ 对支化聚醋酸乙烯酯的适用性。

高聚物的交联反应中, 其溶胶分数 S 与剂量 R 的关系, 文献有不同的报道^[1,2]。文献[3]在分析大量的实验数据的基础上得出结论: 分子链刚性较大的高分子, 其溶胶分数与剂量的关系符合 Charlesby^[1] 关系式; 分子链柔顺性较大的高分子及支化高分子, 其溶胶分数与剂量的关系符合陈-刘-唐^[2] 关系式。文献[4]发现: 裂解度与剂量的关系取决于高分子的结构, 即与链的刚性或柔顺性有关。在溶胶分数与剂量的关系式中引入了一个与高分子结构参数——玻璃化转变温度 T_g 和分子链内旋转位阻因子 σ 相关联的参数 β 。支化高分子由于其支化度的不同, 其链的柔顺性不同。因此, 研究不同支化度的高分子辐射交联规律, 对验证文献[4]的结论以及揭示支化高分子的辐射交联规律是有意义的。

实 验

1. 支化聚醋酸乙烯酯的制备及支化度的测定

用乳液聚合法通过控制单体转化率来控制聚醋酸乙烯酯 (PVAc) 的支化度。反应在 60~65°C 氮气保护下进行。

将支化 PVAc 溶于甲醇中, 在 50°C, NaOH 存在的条件下醇解, 生成聚乙烯醇 (PVA)。用粘度法测 PVAc 及 PVA 的分子量 $\bar{M}_n(\text{PVAc})$ 及 $\bar{M}_n(\text{PVA})$ 。应用樱田一郎的方法来表征支化度。

分子量及支化度计算公式如下:

$$[\eta] = 1.66 \times 10^{-2} \bar{M}_n^{0.72}(\text{PVAc})^{[5]} \quad (1)$$

$$[\eta] = 7.5 \times 10^{-4} \bar{P}_n^{0.64}(\text{PVA})^{[6]} \quad (2)$$

$$K = \frac{\bar{P}_n(\text{PVAc}) - \bar{P}_n(\text{PVA})}{\bar{P}_n(\text{PVAc})} \quad (3)$$

* 1984年7月12日收到; ** 现在长春市塑料公司。

2. 试片的制备和辐照

在油压机上将样品压制成约 1 毫米左右的薄膜,在真空 (3×10^{-2} 托)下,将薄膜密封在玻璃管内,用 60000 居里 Co^{60} γ -射线辐照。

3. 凝胶含量的测定

准确称量 0.2 克切碎的辐照样品,用苯热抽提 48 小时,烘干,恒重称量。

4. 玻璃化转变温度的测定

用 DSC 方法测定支化 PVAc 的玻璃化转变温度 T_g 。

结果和讨论

文献[4]假定裂解度与剂量的 β 次方成正比 ($P = P_0 R^\beta$), 得出一个溶胶分数与辐照剂量的关系通式:

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{q_0 u_1} + \frac{P_0}{q_0} R^\beta \quad (4)$$

式中, S 为溶胶分数; P 为辐照剂量(兆拉特); P_0 为常数; β 为与高分子结构有关的参数; q_0 为单位剂量产生的交联度; u_1 为高分子的原始数均聚合度。该通式将高分子的结构和其辐射交联行为关联起来。

由于支化高分子无 σ 值可言,所以按文献[4]用 T_g 和 σ 值估计 β 值只能适用于线性高分子,对于支化高分子是不适用的。文献[8]曾建议了一个只用 T_g 值来估算 β 值的计算公式:

$$\beta = 0.002 T_g + 0.206 \quad (5)$$

已经知道,短链支化会使高聚物的 T_g 下降^[9]。显然,支化度越大,其 β 值越小。我们考察了不同支化度的聚醋酸乙烯酯的辐射交联,把不同支化度的实验数据 S 和 R 代入(4)式,并假定了一系列的 β 值,考察 $R(S + \sqrt{S})$ 对 R^β 的线性关系,线性关系最好的 β 值(图 1—6)为该聚合物符合(4)式的 β 值。表 1 中的 β 实验值就是这样得到的。

通过实验测得的 T_g 数值,按(5)式计算出不同支化度的聚醋酸乙烯酯的 β 值(见表 1)。

表 1 不同支化度的 PVAc 的 T_g 和 β 值

样品号	支化度($\times 10^4$)	玻璃化温度 ^a	β 实验值(相关系数)	β 计算值
1	0.18	318	0.8 (0.999)	0.842
2	0.29	317	0.9 (0.998)	0.840
3	0.78	318	0.85 (0.996)	0.842
4	1.28	316	0.8 (0.999)	0.838
5	1.84	314	0.75 (0.999)	0.834
6	2.63	306	0.6 (0.995)	0.818

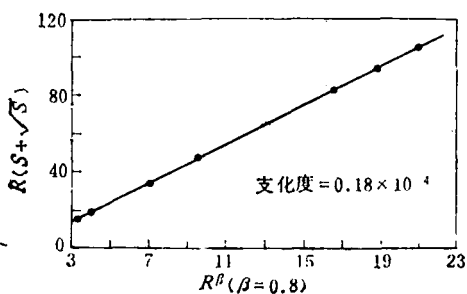


图 1

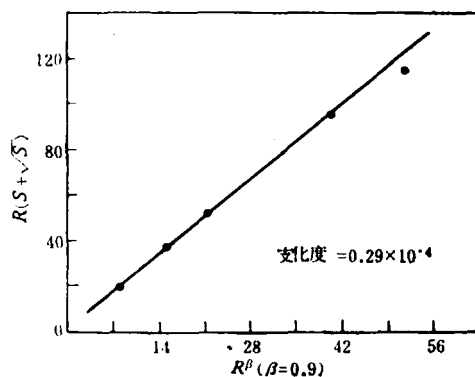


图 2

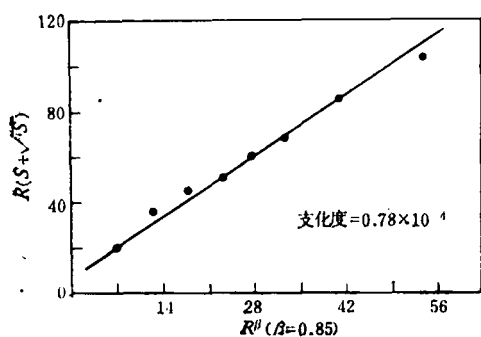


图 3

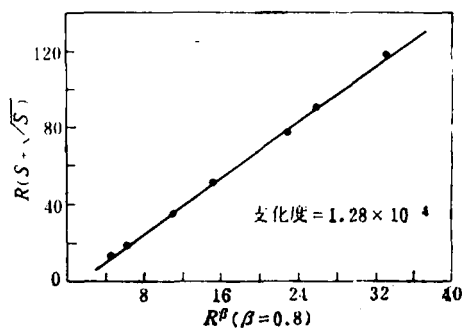


图 4

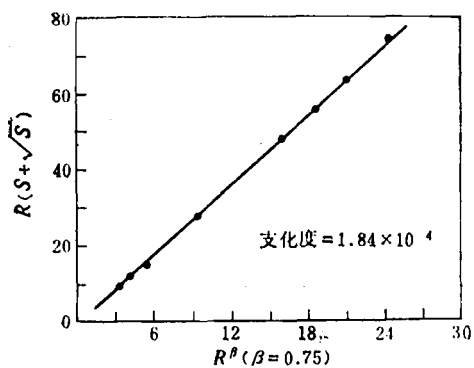


图 5

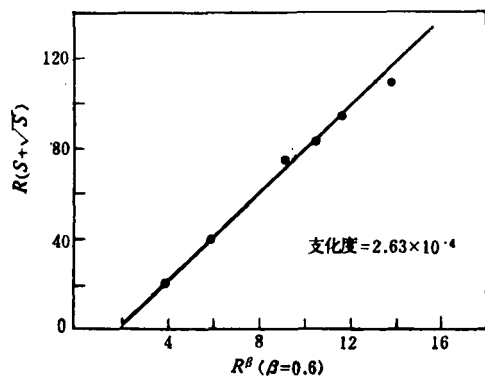


图 6

图 1—6 支化 PVAc 溶胶分数与剂量的关系

由表 1 可见, 计算出的结果和实验结果的变化趋势是一致的。

用同样的方法, 我们对文献[10]的数据进行了处理。结果见表 2。

由此可见, 随支化度的增加, β 值呈减小的趋势。这证实了裂解度与辐照剂量的关系确实与高分子链的结构以及分子链的柔顺性有关, 同时也说明式(4)和式(5)的合理性。

通常, 支化度越大, 其高分子主链的内旋转阻力越大, 高分子主链的活动能力越小, 而实验结果是支化度越大, β 值越小, 这可能是与支化高分子的辐射交联机理有关。我们认

表 2 不同支化度 PVAc 的 β 实验值

样品号	支化度	β 实验值
A	0.13	0.9
B	0.27	0.9
C	0.54	0.6
D	0.92	0.5
E	1.74	0.5

为这可能是支链参与了交联反应。由于支链活动能力较大,可能会使不同分子链上的支链自由基复合机率增加。而 β 值是与结构因素及链的活动能力有关的参数,实质上它反映了不同结构的高分子链自由基复合的难易程度。因此, β 值随支化度的增加而变小。

综上所述,我们得出结论:支化高分子的辐射交联符合

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{u_1 q_0} + \frac{P'_0}{q_0} R^\beta$$

关系式。支化有利于交联。

参 考 文 献

- [1] Charlesby, A., and Pinner, S. H., *Proc. Roy. Soc.*, **1959**, A249, 367.
- [2] 陈欣方,刘克静、唐敬庆,吉林大学学报, **1977**, (4),39.
- [3] 孙家珍,辐射研究与辐射工艺学报, **1983**, 1,8.
- [4] 张万喜、孙家珍、钱保功,辐射研究与辐射工艺学报, **1984**, 4,1.
- [5] 松本昌一,高分子化学, **1960**, 17,1.
- [6] 中岛章夫,高分子化学, **1954**, 11,110.
- [7] 樱田一郎,工业化学杂志, **1944**, 47,137.
- [8] 张万喜、何天白、孙家珍、钱保功,科学通报(待发表).
- [9] 程纪渝,理学硕士学位论文, **1981**.
- [10] Mitterlhauser, H. M., and Graessley, W. W., *Polymer*, **1969**, 10, 439.

RADIATION CROSSLINKING OF BRANCHED POLY (VINYL ACETATE)

ZHANG Wanxi, ZHUANG Guoqing and SUN Jiazhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In the present work, radiation crosslinking of different branched poly (vinyl acetate) have been studied and the validity of the relationship between sol fraction and radiation dose ($R(S + \sqrt{S}) = 1/u_1 q_0 + (P'_0/q_0)R^\beta$) to branched poly (vinyl acetate) have been confirmed.