

^{60}Co γ 射线辐照对 PTMPS-DPS 共聚物 形态结构及性能的影响 *

王庚超 刘 飏 史宇正 方 斌 张志平

(华东理工大学材料研究所 上海 200237)

摘要 采用两种催化体系制备了聚四甲基苯撑硅氧烷-二苯基硅氧烷 (PTMPS-DPS) 共聚物。用凝胶色谱分析、广角 X 光衍射分析、示差扫描量热分析 (GPC、WAXD、DSC) 等方法研究了 ^{60}Co γ 射线辐照对 PTMPS-DPS 共聚物形态结构及力学性能的影响。结果表明, 经过 $8.5 \times 10^5 \text{Gy}$ 大剂量辐照后, PTMPS-DPS 共聚物的平均分子量、结晶度、拉伸强度及断裂伸长率等变化不大。使用非平衡催化体系可以进一步提高 PTMPS-DPS 共聚物的耐辐照性能。

关键词 聚硅氧烷, ^{60}Co γ 射线辐照, 形态结构, 力学性能

中图分类号 TL1, O634.4

聚四甲基苯撑硅氧烷 (PTMPS) 除具有有机硅材料的耐高低温、耐气候老化、耐臭氧及电绝缘性好等特点外, 由于在硅氧主链中引入了苯环, 还具有优异的耐辐照性能^[1,2]。因此, 可用作耐辐照材料, 如核电站涂料, 原子能装置用电缆等。

有关 PTMPS 及聚四甲基苯撑硅氧烷-二甲基硅氧烷 (PTMPS-DMS) 共聚物的结构及诸多性能已有广泛研究^[3~6]。但对聚四甲基苯撑硅氧烷-二苯基硅氧烷 (PTMPS-DPS) 共聚物的形态结构及性能的研究尚未见报道。PTMPS 是一种结晶性较高的聚合物, DPS 含有两个苯环, 它的引入, 在不损害材料的耐辐照性能的前提下^[2], 降低了材料的结晶, 从而赋予材料更广阔的应用领域。

本文采用两种催化体系合成了 PTMPS-DPS 共聚物, 着重考查 ^{60}Co γ 辐照对 PTMPS-DPS 共聚物形态结构及性能的影响。

1 材 料 和 方 法

1.1 主要原料

四甲基苯撑硅二羟 (TMPS): 自制, $m.p.=135\text{ }^\circ\text{C}$ 。二苯二羟硅烷 (DPS): 晨光化工研究院提供, $m.p.=148\text{ }^\circ\text{C}$ 。催化剂 1(平衡催化体系: 该催化体系永久残留在聚合物内, 将影响缩聚反应的平衡): 自制, 由 KOH 同八甲基环四硅氧烷反应制得。催化剂 2(非平衡催化体系: 该催化体系在反应后期将被消除, 不影响缩聚反应的平衡): 自制, 为胍与长链有机酸形成的盐。甲苯: 分析纯, 金城化学试剂厂生产。

* 上海市应用基础基金资助 (915814037)

收稿日期: 初稿 1999-12-13, 修回 2000-01-27

1.2 缩聚反应

将 TMPS 、 DPS 、 催化剂按不同配比在反应器中混合，采用催化剂 1 时，反应温度为 160℃，反应时间 6h，然后在 180 ℃下减压脱除低分子物即可。采用催化剂 2 时，在甲苯回流情况下进行脱水反应 6h，常压蒸出甲苯后，在 150 ℃ /4×10⁴Pa 继续反应 5h，最后在 180 ℃下减压脱除低分子物即可。所合成的 PTMPS 及 PTMPS-DPS 共聚物的组成见表 1 。

Tab.1 The Composite of PTMPS and PTMPS-DPS (mass ratio)

Sample No	TMPS	DPS	Catalyst 1	Catalyst 2
1	100	0	1	
2	90	10	1	
3	80	20	1	
4	70	30	1	
5	60	40	1	
6	80	20		0.5

1.3 辐照条件

参照法国 NFT30 — 903 标准，自行设计辐照装置。将 200mm×100mm×1mm 的试样放入辐照装置，采用 ⁶⁰Co 放射源辐照。辐照分两个阶段进行，第一阶段，剂量率为 17.4Gy/min，剂量为 2.5×10⁵Gy；第二阶段，剂量率为 75Gy/min，剂量为 6×10⁵Gy 。两个阶段的控制温度均为 70 ℃，每小时至少更换周围空气 4 体积。

1.4 广角 X 光衍射 (WAXD) 分析

日本理学电机公司 D/max — rb 转靶 X 光衍射仪， Cu 靶 (K_α)，扫描速率 4°/min，扫描范围 3° ~ 50°，工作电压 40kV，工作电流 40mA 。

1.5 示差扫描量热 (DSC) 分析

美国 DuPont1090 热分析仪，升温速率 10 ℃ /min，测试温度范围为室温 ~250 ℃。

1.6 凝胶色谱 (GPC) 分析

采用 Water 公司的 AGL/GPC 244 型凝胶色谱仪，流动相为甲苯，流速 1mL/min，使用紫外检测手段。

1.7 力学性能测试

拉伸强度及断裂伸长率按照 GB-1040，在岛津 AG — 2000A 型电子万能试验机上测试。

2 结 果 和 讨 论

2.1 辐照对结晶行为及热性能的影响

表 2 列出了 ⁶⁰Co γ 照射前后 PTMPS 及 PTMPS -DPS 共聚物的 WAXD 研究数据。由表 2 可以看出，所有样品均有结晶出现，其中， PTMPS 均聚物的结晶度最高， PTMPS-DPS 共聚物的结晶度随着 DPS 含量的增加而减少，这些结晶均是由 TMPS 单体产生的。因为 DPS 空间位阻效应大，自身很难形成结晶，引入 DPS 后，一方面，共聚物中 TMPS 单体的平均序列长度减少，另一方面，共聚物中空间位阻效应提高，这两方面均降低了共聚物的结晶性。由表 2 还可见，采用催化剂 2 比采用催化剂 1 制备的共聚物有较高的结晶度。这是由于用非平衡催化体系合成的共聚物分子量分布较窄，分子链较规整，容易形成结晶。

由表 2 还可以看出，经过大剂量辐照后，所有样品的晶面间距及结晶度几乎没有改变，这表明辐照对结晶相破坏很小。

Tab.2 Effect of ⁶⁰Co γ irradiation on lattice distances and crystallinity for PTMPS and PTMPS-DPS (irradiated)

Sample No	Lattice distances/nm						Crystallinity/%	
	[110]		[201]		[210]			
	Non		Non		Non		Non	
1	0.641	0.642	0.437	0.437	0.404	0.405	59.0	58.7
2	0.647		0.439		0.407		41.7	
3	0.644	0.645	0.443	0.44	0.406	0.407	34.2	33.8
4	0.638		0.442		0.403		23.2	
5	0.643		0.441		0.406		14.5	
6	0.643	0.643	0.441	0.439	0.406	0.406	35.2	35.1

表 3 显示了 ⁶⁰Co γ 辐照前后 PTMPS 及 PTMPS-DPS 共聚物的 DSC 研究结果。由表 3 可以看出，随着 DPS 含量的增加，样品的熔融温度及结晶度逐渐降低，熔融热焓逐渐减少。采用非平衡催化体系比采用平衡催化体系制备的共聚物有较高的熔融温度、结晶度及较大的熔融热焓。由表 3 还可以看出，经过 ⁶⁰Co γ 辐照后，所有样品的熔融温度、熔融热焓及结晶度略有下降，但变化不大。这与 WAXD 的研究结果是一致的。

Tab.3 Effect of ⁶⁰Co γ irradiation on melting temperature(*T_m*),heat of fusion(ΔH_f) and crystallinity(*X_c*) for PTMPS and PTMPS-DPS

Sample No	<i>T_m</i> /°C		ΔH_f /J·g ⁻¹		<i>X_c</i> ⁽¹⁾ /%	
	Non-irradiated	Irradiated	Non-irradiated	Irradiated	Non-irradiated	Irradiated
1	157.8	156.6	31.0	30.5	57.8	56.9
2	139.2		21.8		40.1	
3	130.6	129.8	17.1	16.4	31.4	30.2
4	121.4	118.6	11.8	10.9	21.7	20.1
5	114.3		7.2		13.2	
6	134.2	133.4	18.8	18.3	34.0	33.6

(1) *X_c*: Crystallinity, $X_c = \Delta H_f / \Delta H_{f0}$; ΔH_{f0} : Fusion heat for 100% crystallization PTMPS ($\Delta H_{f0} = 54.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ [7]); ΔH_f : Fusion heat for PTMPS in PTMPS and PTMPS-DPS

2.2 辐照对分子量及其分布的影响

表 4 给出了 ⁶⁰Co γ 辐照前后 PTMPS 及 PTMPS-DPS 共聚物分子量及其分布的变化情况。由表 4 可以看出，⁶⁰Co γ 辐照前，PTMPS-DPS 共聚物与 PTMPS 均聚物相比（聚合条件相同），有较小的平均分子量和较宽的分子量分布，且平均分子量随着 DPS 的增加而减少。由于 DPS 单体中含有两个苯基（侧基），空间位阻效应很大，相对活性比 TMPS 单体低，DPS 很难自聚，只能与 TMPS 发生共聚，而 TMPS 既可均聚，也可与 DPS 共聚，只是自聚倾向较大。这样随着 DPS 的引入，一方面，总体聚合速率减慢，导致在相同的聚合条件下，PTMPS-DPS 共聚物比 PTMPS 均聚物有较小的平均分子量，且随着 DPS 含量的增加，平均

分子量逐渐减少；另一方面，DPS 单体与 TMPS 单体的反应活性差别较大，使得 TMPS 与 DPS 形成的共聚物的分子量分布较宽。由表 4 可见，经大剂量 ($8.5\times10^5\text{Gy}$) 的 ^{60}Co γ 辐照后，PTMPS 及 PTMPS-DPS 共聚物的平均分子量变化较小，只是分子量分布有一定程度的变宽。这是因为在大剂量的 ^{60}Co γ 辐照下，交联和降解同时进行，从而，导致样品的分子量分布变宽。在 PTMPS 均聚物及 PTMPS-DPS 共聚物中，存在着一定程度的结晶和大量的芳环。结晶的存在，避免了辐照对晶区的破坏；而大量芳环的存在，也可以改善聚合物的辐照稳定性，芳环的保护作用归结于芳环自由基的共轭结构可以分散聚合物的辐照吸收能，避免了化学键的断裂，限制了辐照引起的交联和降解反应。随着 DPS 含量的增加，样品的结晶度虽然降低，但芳环含量有一定程度的增加，因而样品的分子量变化不大。

Tab.4 Effect of ^{60}Co γ irradiation on molecular weight and its breadth of distribution for PTMPS and PTMPS-DPS

Sample No	Non-irradiated		Irradiated	
	M_n	MWD	M_n	MWD
1	4.29×10^4	1.29	4.08×10^4	1.78
2	4.18×10^4	1.93	3.81×10^4	2.64
3	3.96×10^4	5.80	3.65×10^4	7.24
4	3.28×10^4	8.24	2.88×10^4	10.51
5	2.67×10^4	7.21		
6	5.50×10^4	2.78	5.32×10^4	3.87

从表 4 还可以看出，采用非平衡催化体系比采用平衡催化体系制备的共聚物有较高的平均分子量和较窄的分子量分布；经 ^{60}Co γ 辐照后，用非平衡催化体系合成的共聚物的平均分子量及其分子量分布的变化较小。

2.3 辐照对的力学性能影响

表 5 反映了 ^{60}Co γ 辐照前后 PTMPS 及 PTMPS-DPS 力学性能的变化情况。由表 5 可以看出，随着 DPS 的增加，样品的拉伸强度逐渐减小，断裂伸长率逐渐增大。由于 DPS 的引入，破坏了 TMPS 的规整性，降低了 TMPS 的结晶能力，TMPS 的结晶结构对共聚物的拉

Tab.5 Effect of ^{60}Co γ irradiation on tensile strength and elongation at break for PTMPS and PTMPS-DPS

Sample No	Tensile strength			Elongation at break		
	$\tau_n^{(1)}/\text{MPa}$	$\tau_r^{(2)}/\text{MPa}$	$\delta\tau/\%$	$\epsilon_n^{(1)}/\%$	$\epsilon_r^{(2)}/\%$	$\delta\epsilon/\%$
1	20.8	17.2	17.4	276	248	10.1
2	18.2	15.2	16.5	362	313	13.5
3	16.4	12.9	21.5	596	514	13.8
4	14.5	11.8	18.8	687	584	15.0
5	13.2	10.1	23.2	745	586	21.3
6	17.6	15.2	13.9	514	453	11.9

⁽¹⁾ τ_n, ϵ_n represent tensile strength and elongation at break before irradiation, respectively. ⁽²⁾ τ_r, ϵ_r represent tensile strength and elongation at break after irradiation, respectively

伸强度起着重要贡献,同时 TMPS 的结晶起着物理交联作用。因此,随着 DPS 的增加,样品的拉伸强度逐渐减小,断裂伸长率逐渐提高。由表 5 可见,采用非平衡催化体系与采用平衡催化体系相比,前者制备的共聚物有较高的拉伸强度和较低的断裂伸长率。

由表 5 还可以看出,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下,经过大剂量 ($8.5\times 10^5\text{Gy}$) 的 ^{60}Co γ 辐照后,所有样品的拉伸强度和断裂伸长率的下降均不超过 25%。采用非平衡催化体系与采用平衡催化体系相比,前者制备的共聚物,其拉伸强度和断裂伸长率的下降幅度更小。

综上所述,PTMPS 及 PTMPS-DPS 共聚物具有优异的耐辐照性能。

参 考 文 献

- 1 Neto N, Sbrana G, Muniz-Miranda M *et al.* J Polym Sci Polym Chem Edit, 1983, 21:3389-3402
- 2 Delides C G. Radiat Phys Chem, 1980, 16: 345-352
- 3 Jin Z Q, Zhuo J F, Li S T *et al.* Polymer Material Sci Eng (in Chinese), 1998, 14(5):57-59
- 4 Gardner K H, Magill J H, Atkins E D T. Polymer, 1978, 19:370-378
- 5 Kojima M, Magill J H, Merker R L. J Polym Sci Polym Phys Edit, 1974, 12: 317-333
- 6 Itoh M, Lenz R W. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1991, 29:1407-1419
- 7 Kui N, Li H M, Magill J H. Polymer, 1978, 19:411-41

EFFECT OF ^{60}Co γ RAY IRRADIATION ON MORPHOLOGICAL STRUCTURE AND PROPERTIES OF PTMPS-DPS COPOLYMER

WANG Gengchao LIU Biao SHI Yuzheng FANG Bin ZHANG Zhiping

(Institute of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 2000237)

ABSTRACT Poly(Tetramethyl-p-Silphenylene-Diphenylsiloxane) (PTMPS-DPS) copolymer was synthesized by two different catalysts. The effect of ^{60}Co γ irradiation on morphological structure and mechanical properties of PTMPS-DPS copolymer was investigated by using of GPC, WAXD, DSC, *et al.* The result showed that molecular weight, crystallinity, tensile strength and elongation at break were not changed very much by irradiation with dose of $8.5\times 10^5\text{Gy}$. The copolymer by means of the nonequilibrium catalysis system has a better irradiation stability.

KEYWORDS Organosiloxane polymer, ^{60}Co γ ray irradiation, Morphological structure, Mechanical properties

CLC TL1, O634.4