

硅氧烷共聚物辐射交联中 乙烯基的增强效应**

罗云霞 李平* 潘洪滨 于旻

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要 本文选取了几种不同乙烯基含量的硅氧烷共聚物, 考察其在结晶态和非晶态时, 乙烯基对辐射交联反应的影响。结果表明, 分子中引入乙烯基, 使凝胶化剂降低而交联G值增加, 结晶态下(-78℃)辐照, 此种作用更为显著。核磁共振谱测定溶胶中乙烯基含量的结果表明, 无论室温还是-78℃辐照后, 溶胶中的乙烯基含量均无变化。用 Charlesby-Pinner 关系式处理实验结果, 含有乙烯基的试样对 $S + \sqrt{S}$ 与 $1/r$ 的线性关系均有所偏离, 且乙烯基含量愈多, 偏离愈大。

关键词 聚硅氧烷, 辐射效应, 交联反应

引言

为了改善聚二甲基硅氧烷的加工性能, 提高其化学硫化效率。人们通过共聚合的方法, 将乙烯基引入其分子链中。二十世纪60年代 Ormerod 和 Charlesby^[1]对含氢, 含乙烯基的聚硅氧烷进行了辐射交联机理的研究。肯定为自由基反应机理。Miller^[2]也在其总结性文章中阐述了同样的观点。Delides 和 Shepherd^[3]对聚二甲基硅氧烷的辐射交联规律进行了研究。但对于聚二甲基硅氧烷分子中乙烯基的作用, 以及它们对交联反应规律的影响的详细研究报道, 尚不多见。

本工作选取了几种不同乙烯基含量的硅氧烷共聚物, 以考察分子中乙烯基对辐射交联的影响, 考察辐射效应规律的异同, 同时, 本工作还考察了不同物理状态对硅氧烷共聚物辐射交联的影响。这些研究对于聚硅氧烷一类聚合物的辐射加工应用的研究和开发, 以及对辐射交联规律的进一步讨论, 都是很有意义的。

实验部分

试样: 不同乙烯基含量的聚二甲基硅氧烷由上海树脂厂和吉林化工研究院提供, 试样规格见表1。

分子量及其分布的测定: 用 Waters 150 C 型凝胶渗透色谱仪, 在 30℃ 甲苯溶液中测定。

辐照: 将试样抽真空(2.66 Pa), 充氮, 再抽真空, 再充氮, 反复三次, 最后抽真空封管, 封管试样在室温和 -78℃ 用 $2.2 \times 10^{15} \text{Bq}$ 的 Co^{60} γ 射线辐射源进行辐照。辐照后将试样管在 50℃ 处理 4 小时, 然后开管进行各项测试。

** 国家自然科学基金项目。“聚合物的辐射交联与裂解”。

* 现在通讯地址: 吉林化学公司吉林化工研究院

表 1 试样规格
Table 1. Specifications of sample

试样号 Sample No.	乙烯基含量 Vinyl content (%)	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1	0.01	15.53×10^5	7.77×10^5	2.0
2	0.1	14.27×10^5	7.09×10^5	2.0
3	1.0	12.73×10^5	5.89×10^5	2.2
4	0	22.39×10^5	9.82×10^5	2.3
5	3.8	4.33×10^5	2.18×10^5	2.0

凝胶测定: 准确称量 0.2 g 左右剪碎的试样, 将其放入衬有滤纸的镍网中, 用甲苯在脂肪提取器中抽提 72 小时, 再用丙酮回流洗涤, 置 70℃ 真空干燥箱中烘至恒重。

乙烯基含量的测定: 以四氯化碳为溶剂, 用核磁共振仪 (JEOL-FX-100 NMR) 测定 H^1 谱进行计算。

结果与讨论

1. 聚硅氧烷中的乙烯基对其辐射交联规律的影响

不同乙烯基含量试样辐照后的溶胶分数 S 与辐照剂量 r 的关系, 按 Charlesby-Pinner 关系式 (1):

$$S + \sqrt{S} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 u_1} \cdot \frac{1}{r} \quad (1)$$

进行处理。式中 p_0 和 q_0 分别为裂解和交联的几率, u_1 为试样的起始数均聚合度。结果如图 1 所示。可以看出, 纯聚二甲基硅氧烷, 其 $S + \sqrt{S}$ 与 $1/r$ 呈线性关系, 而其它含有乙烯基的一些试样, 则对上述线性关系, 均有程度不同的偏离。乙烯基含量最高 (3.8%) 的试样, 偏离也最大。分子量分布宽可以引起这样的偏离现象, 理论上^[6]和我们的工作^[7]都表明了这一点。本工作的各试样分子量分布相差很小, 如表 1 的数据, 都接近无规分布。因而上述这种偏离是由于分子中引

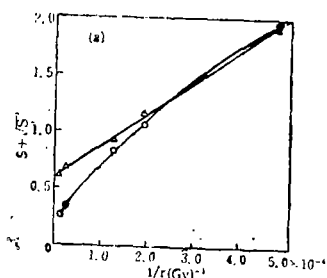


图 a

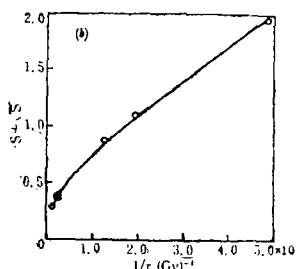


图 b

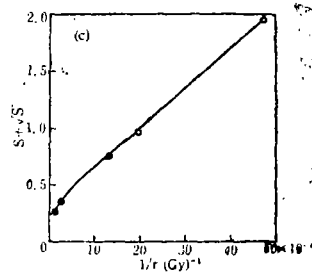


图 c

图 1 室温辐照的 Charlesby-Pinner 图

Fig 1 Variation of $S + \sqrt{S}$ with $1/r$ at room temperature

a; ○-3 号样品, △-4 号样品; b; 1 号样品; c; 2 号样品

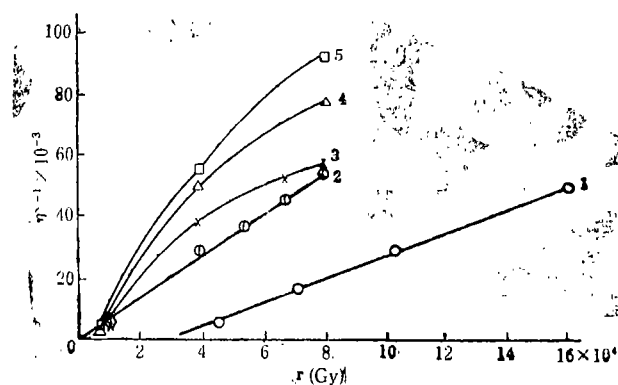
图2 交联密度($\langle n \rangle^{-1}$)与剂量(r)关系图

Fig. 2 Variation of density of crosslinks (from swelling measurements) with dose

Uinyl: 1-0; at -78°C : 2-0; 3-0.01%; 4-0.1%; 5-1.0% at room temperature.

影响,分子量愈大,凝胶化剂量愈小。我们对辐照交联的样品,根据式(1)作图(图1),线性或按曲线尾部切线外推,求得了各试样的凝胶化剂量,如表2所示。十分明显,这样试样的分子量从 1.27×10^6 增加到 2.24×10^6 ,但其凝胶化剂量 r_{gel} 室温下辐照并未随分子量增大而降低;在 -78°C 下辐照的试样,凝胶化剂量不但没有随分子量的增加而降低,反而随之增加。表面看来,这与一般的辐照交联的规律似乎是相矛盾的。业已知道,在高聚物的辐照交联反应中,同一链结构的高聚物,其辐照交联产额 G 是不随分子量大小而变化的。假若这些不同分子量的试样(1, 2, 3, 5号)都不含有乙烯基,它们的交联产额 G 值应当与4号试样相同。其交联产额 G 值由凝胶化剂量和重均分子量按下式计算:

$$r_{\text{gel}} = \frac{0.48 \times 10^4}{GM_w} \quad (2)$$

式中 M_w 为重均分子量, r_{gel} 为凝胶化剂量,以 Gy 为单位。不含乙烯基的聚二甲基硅氧烷(4号试样)的室温辐照交联产额 G 值为 1.13, 在 -78°C 下辐照的交联 G 值为 0.21。对于含乙烯基的试样,如只考虑分子量的影响,其凝胶化剂量可由 $G = 1.13$ 和 0.21 通过式(2)计算得到,以 r'_{gel} 表示,实测的凝胶化剂量以 r_{gel} 表示,一并列表2中。将 r_{gel} 和 r'_{gel} 作一比较,便能清楚地看到乙烯基对聚硅氧烷凝胶化剂量的影响。以3号试样为例,若样品分子中不含乙烯基,由于分子量比4号试样的大,即室温的 r'_{gel} 为 0.33, -78°C 辐照的 r'_{gel} 应为 1.80, 实际上试样分子中含

表2 硅氧烷共聚物的 M_w , r_{gel} 及 r'_{gel} Table 2. M_w , r_{gel} , and r'_{gel} of siloxane copolymer.

试样号 Sample No.	M_w	室温辐照 Irradiated at room temperature		-78°C 辐照 Irradiated at -78°C	
		$r_{\text{gel}}(10^4\text{Gy})$	$r'_{\text{gel}}(10^4\text{Gy})$	$r_{\text{gel}}(10^4\text{Gy})$	$r'_{\text{gel}}(10^4\text{Gy})$
3	12.73×10^5	0.20	0.33	0.54	1.80
2	14.27×10^5	0.21	0.29		1.60
1	15.53×10^5	0.20	0.27	0.70	1.47
4	22.39×10^5	0.19	0.19	1.00	1.00

有乙烯基, 因此凝胶化剂量不仅受分子量的制约, 还要受乙烯基的影响。表2中的 r_{gel} 正是受这两种因素影响的结果, 使室温辐照的试样的 r_{gel} 小于0.33而为0.20; -78°C 的 r_{gel} 小于1.80而为0.54。这充分说明同一分子量的聚硅氧烷, 分子中有无乙烯基存在, 其凝胶化剂量差别甚大。由此不难看出, 聚硅氧烷分子中乙烯的存在, 的确能大大地降低辐射交联的凝胶化剂量。

此外, 从表2还可看出, 在 -78°C 下辐照时, 分子中的乙烯基对凝胶化剂量的降低作用更为显著, 表明了物理状态对硅氧烷共聚物辐射交联的影响。在 -78°C , 聚硅氧烷处于玻璃化温度(约 -123°C)以上和结晶温度(约 -35°C)以下的结晶状态^[4]; 而在室温, 该聚合物处于熔融的无定形态。由于在结晶过程中, 分子中的乙烯基被排除到非晶区域, 因而非晶部分的乙烯基浓度

相应增高, 使得在 -78°C 下乙烯基对交联反应的增强作用比室温更为显著。这一结果和 Mandelkern^[5] 对聚乙烯辐射交联端基效应的研究结果相似。

3. 乙烯基对交联产额 G 的影响

交联指数与辐射剂量的关系如图3和图4所示。无论试样处于结晶态(-78°C)还是处于无定形态(室温)下辐照, 其交联指数都随乙烯基含量的增加而增大。在同一辐照剂量下, 乙烯基含量愈高, 交联指数愈大。这表明分子中引入乙烯基能提高该聚合物辐照交联反应的敏感性, 有利于交联反应的进行。

如前所述, 分子中没有乙烯基(对辐射交联敏感的基团)的聚硅氧烷, 其交联产额(设为 G_1) 与凝胶化剂量和重均分子量有如下关系:

$$G_1 = \frac{0.48 \times 10^4}{M_w r'_{gel}}$$

当分子中有乙烯基存在时, 这些基团对辐射交联产额 G 则有它们的贡献(设为 G_2)。因此, 含乙烯基的聚硅氧烷, 其总的交联产额为:

$$G = G_1 + G_2 = \frac{0.48 \times 10^4}{M_w r'_{gel}} + G_2$$

式中 G 为总的交联产额, 由试样的凝胶化剂量 r_{gel} 计算所得, r'_{gel} 为不含乙烯基试样的凝胶化剂量。假如 G_2 正比于分子中乙烯基浓度 C 的某种函数, 而反比于由乙烯基贡献的凝胶化剂量 r''_{gel} 。即

$$G_2 = \frac{k f(C)}{r''_{gel}}$$

由于 G_1 值是一种高分子材料辐射交联的特征常数, 它不随分子量而改变, 因此, 对含有乙烯基的聚硅氧烷, 由 G 与 G_1 之差, 即扣除了

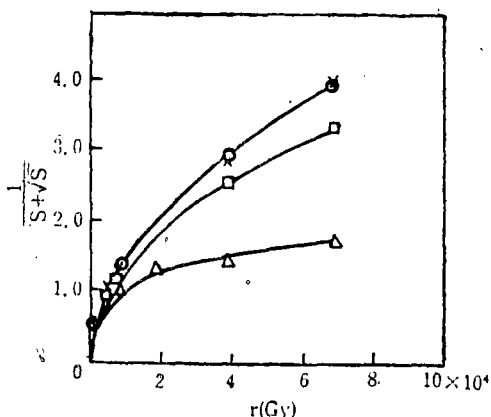


图3 室温辐照试样的交联指数与辐照剂量的关系
Vinyl: $\triangle$ —0, $\square$ —0.01%,
 $\times$ —0.1%, $\circ$ —1.0%

Fig. 3 Variation of crosslinking index with dose of samples, irradiated at room temperature.

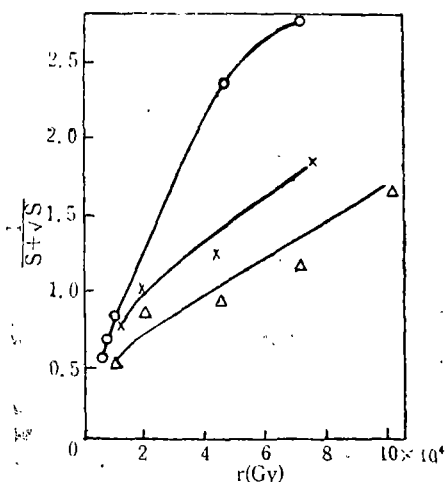
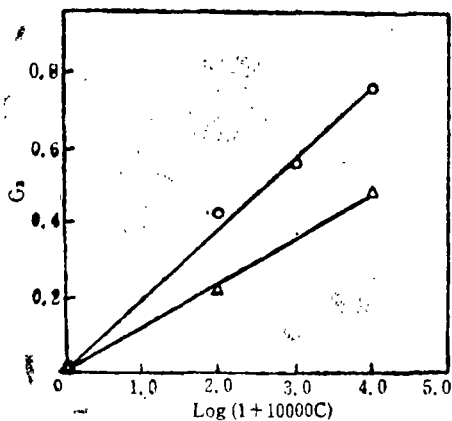
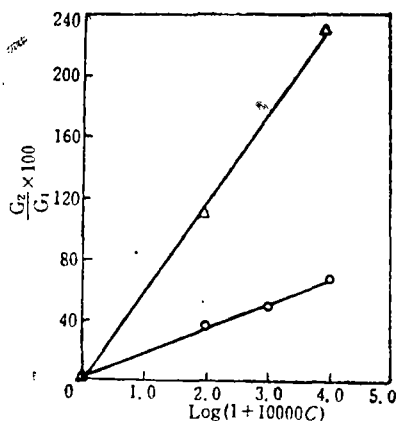


图4 -78°C 辐照试样的交联指数与辐照剂量的关系
Vinyl: $\triangle$ —0, $\times$ —0.01%, $\circ$ —1.0%

Fig. 4 Variation of crosslinking index with dose of samples, irradiated at -78°C .

图5 G_2 值随乙烯基含量的变化○—室温辐照 △— -78°C 辐照Fig. 5 Variation of G_2 -value of crosslinking with vinyl content in polysiloxane.

○—irradiated at room temperature.

△—irradiated at -78°C 图6 G_2/G_1 随乙烯基含量的变化○—室温辐照 △— -78°C 辐照Fig. 6 Variation of G_2/G_1 value with vinyl content in polysiloxane.

○—irradiated at room temperature,

△—irradiated at -78°C

纯二甲基聚硅氧烷的 G 值之后, 可得由于乙烯基的存在而产生的附加交联产额 G_2 , 它与乙烯基含量的关系如表 3 及图 5 所示。可以看出, G_2 的值随乙烯基含量的增加而增加, 说明了在聚硅氧烷分子中的乙烯基有明显的强化辐射交联的作用。

表 3 聚硅氧烷分子中的乙烯基含量和交联 G 值Table 3. Vinyl content in polysiloxane and G -value of crosslinking.

试样号 Sample No.	乙烯基 Vinyl (%)	G		G_1		G_2	
		Room temperature	-78°C	Room temperature	-78°C	Room temperature	-78°C
4	0	1.13	0.21	1.13	0.21	0	0
1	0.01	1.55	0.44	1.13	0.21	0.42	0.23
2	0.1	1.68		1.13	0.21	0.55	
3	1.0	1.89	0.70	0.13	0.21	0.76	0.49

由表 3 中 G_2 与 G_1 的百分比与分子中乙烯基含量作图(图 6 所示), 我们就能清楚地看到, 在不同物理状态下乙烯基作用的程度差异。十分明显, 在 -78°C 结晶态下辐照, 分子中引入乙烯基后, 能成倍地提高其交联产额, 其原因已在凝胶化剂量的讨论中阐明了。

4. 乙烯基含量随辐照剂量的变化

为了考察聚二甲基硅氧烷分子中乙烯基对辐射交联反应的作用, 我们选取了含乙烯基为 3.8% 的试样, 用核磁共振谱测定辐照后试样溶胶中的乙烯基含量, 结果列于表 4。

由表可见, 无论在室温还是在 -78°C , 辐照前后试样溶胶中的乙烯基含量都没有变化, 而且随着辐照剂量的逐渐增加, 凝胶含量的逐渐增大, 直至辐照剂量达 $1 \times 10^4 \text{Gy}$, 凝胶含量已达 80.0% 以上时, 其溶胶中的乙烯基含量仍然保持在 3.8%。由此说明, 在聚二甲基硅氧烷分子中的乙烯基对交联反应是非常敏感的。在辐照过程中, 溶胶部分中的乙烯基一旦发生反应, 发生的主要就

表 4 辐照试样溶胶中的乙烯基含量
Table. 4 Vinyl content in sol of irradiated sample

室 温 辐 照 Irradiated at room temperature		-78℃ 辐照 Irradiated at -78℃	
辐照剂量 Dose (Gy)	乙烯基含量 Vinyl content (%)	辐照剂量 Dose (Gy)	乙烯基含量 Vinyl content (%)
0	3.8	0	3.8
7.5×10^2	3.9	1.0×10^3	4.1
1.0×10^3	3.8	2.75×10^3	3.6
4.0×10^3	3.8	5.5×10^3	3.9
7.0×10^3	4.0	8.25×10^3	3.8
1.0×10^4	3.8	1.1×10^4	3.9

是交联反应而被立即接到凝胶的交联网络中去。而在溶胶中的部分，却是乙烯基未发生交联反应的分子。

综上所述，聚二甲基硅氧烷分子中乙烯基的引入，能促进交联反应的进行，在结晶状态下辐照，其凝胶化剂量有很大降低；乙烯基的引入，G值增大，使交联产额提高；乙烯基对交联反应非常敏感，一旦发生反应，主要就是交联反应，而乙烯基就被接到交联网络中去；分子中引入乙烯基后，改变了聚二甲基硅氧烷的辐射交联规律。

本工作得到孙家珍同志的支持，核磁组孝延文同志为我们测定了乙烯基含量，在此一并表示谢忱。

参 考 文 献

- [1] M. G. Ormerod and A. Charlesby, *Polymer*, 4(4), 459(1963).
- [2] A. A. Miller "Polysiloxanes" in *The Radiation Chemistry of macromolecules*, Vol. 2, Chapter, 10, by M. Dole, New York, 1972.
- [3] C. G. Delides and I. W. Shepherd, *Radiat. Phys. Chem.*, 10, 379 (1977).
- [4] C. G. Delides and I. W. Shepherd, *Polymer*, 18, 97(1977).
- [5] L. Mandelkern "The Radiation chemistry of macromolecules" Vol. 1, Chapter 13, by M. Dole. New York, 1972.
- [6] O. Saito, H. Y. Kang and M. Dole, *J. Chem. Phys.*, 46, 3607(1967).
- [7] Luo Yunxia, Li Ping and Jiang Bingzheng, *Radiat. Phys. Chem.*, 29(6), 415 (1987).

(稿件收到日期: 1986年12月15日)

THE EFFECT OF VINYL CONTENT ON THE ENHANCEMENT OF THE RADIATION INDUCED CROSSLINKING IN SILOXANE COPOLYMER

Luo Yunxia, Li Ping, Pan Hongbin and Yu Min

(Changchun Institute of Applied Chemistry Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT The radiation-induced crosslinking of siloxane copolymers with various contents of vinyl group has been studied. It was found that the existence of vinyl groups in the copolymer macromolecules could reduce the gelation dose and hence increases the G value of crosslinking.

The variation of the content of vinyl groups in sol fraction of irradiated samples with dose was followed by NMR. It has been shown that they remain unchanged with radiation dose. Such a result indicates that the vinyl group is very sensitive to radiation-induced crosslinking. The effect of vinyl group on the enhancement of crosslinking could be well understood.

When a semi-crystalline copolymer at -78°C was irradiated such an effect was much pronounced. It results from concentrating of vinyl group in the amorphous region so that greater probability exists in reaction with radical before they decay with a process without crosslinking formation.

The vinyl group in siloxane copolymer could also influence the deviation from the linear relationship given by Charlesby and Pinner. The effect of vinyl content on the relationship between crosslinking density and radiation dose is expected to be in a similar situations.

KEY WORDS Polysiloxane, Radiation effect, Crosslinking

(Continued from page 4)

THE PROGRESS OF MOLECULAR BIOLOGY IN RADIATION RESEARCH

Wei Kang

(Institute of Radiation Medicine, Beijing)

ABSTRACT The paper reviews the recent progress in application of molecular biology techniques in the study of radiation biology. The three sections are as follows: (1) the study of DNA damage on molecular level, (2) the molecular mechanism of radiation cell genetics, including chromosome aberration and cell mutation, (3) the study on DNA repair gene with DNA mediated gene transfer techniques.

KEY WORDS Molecular biology, Recombinant DNA technique, Gene transfer, DNA damage and repair