

二元乙丙共聚物的强化辐射交联

许云书 毛欣根 郭高品 付依备

(西南核物理与化学研究所, 成都 610003)

摘要 研究了添加少量三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯条件下二元乙丙共聚物的辐射交联。结果表明, 交联密度正比于剂量和单体含量, 而溶胶分数与剂量间的关系偏离 Charlesby-Pinner 关系式。通过引进假设, 基于统计理论结果提出了一个半经验式。用该式能较好地解释实验结果, 并能与文献数据相符。

关键词 二元乙丙共聚物, 辐射交联, 增强效应, 多官能团单体, 三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯

二元乙丙共聚物(EPM)以其优异的耐候性和良好的抗辐射性能而成为重要的聚合物材料, 但由于其分子链中不含有不饱和键, 故很难通过传统方法进行硫化。文献中有不少关于 EPM 辐射硫化的报道^[1-4], 但它们大都着重于产物应用性能的实验研究。

在 EPM 辐射硫化中常添加多官能团单体作为增感剂。本文拟在 EPM 中添加少量的三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯(TMPTMA), 考察体系中交联密度、凝胶含量等参数与剂量和单体含量的关系, 较深入地研究多官能团不饱和单体对 EPM 辐射交联的强化效应。

1 实验部分

1.1 制样与辐照

在双辊机上将一定量(w_E)的 EPM(化工部北京化工研究院产品, $[\eta] = 2.4$, C_3 单元含量为 43.2 mol%)和不同量(w_c)的 TMPTMA(大连轻化工研究所产品, 纯度 > 95%)在前辊温度 120℃, 后辊 100℃条件下混炼均匀。混炼时间 30 min。然后用 45 吨平板硫化机于 130℃下将样品热压成 1.0 mm 厚的试片。单体含量 C_0 由下式计算:

$$C_0 = \frac{w_c}{w_E + w_c} \times 100\% \quad (1)$$

试验结果表明, 混炼前后样品失重小于 3%。

用 EPS 型电子加速器在空气中以高剂量率($E = 1.80$ MeV, $I = 8.00$ mA)对试片辐射。通过改变样品小车速度与通行次数控制辐照剂量。单次辐照剂量按文献[5]的方法计算。

1.2 凝胶含量分析与交联密度测量

以甲苯为溶剂, 采用改进型抽提法^[6]分析凝胶含量(gel%)及溶胶分数(s)。通过平衡溶胀法^[7]测量样品的体积溶胀比, 然后根据 Flory 溶胀理论^[8]计算聚合物的交联密度。

2 结果和讨论

2.1 单体添加量对凝胶含量的影响

据 Odian^[1]研究, 纯 EPM 需辐照 10^3 kGy 以上才有 80% 的凝胶含量。图 1 所示结果表明, 如添加 13.5% 的 TMPTMA 则只需 250 kGy。由此可见, 该多官能团单体是有效的增感剂。

收稿日期: 初稿 1993-04-01, 修改稿 1993-06-07

有不少聚合物的辐射交联符合经典的 Charlesby-Pinner 关系式^[9]，但如添加多官能团单体，由于增强了交联效应，导致结果偏离该关系式。图 2 所示结果证实了这一点。

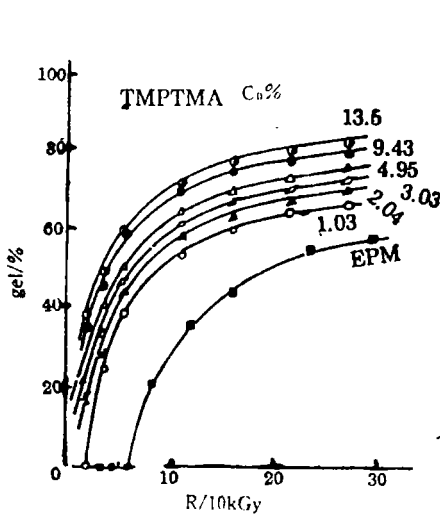


Fig 1. Change in gel% with dose and monomer content

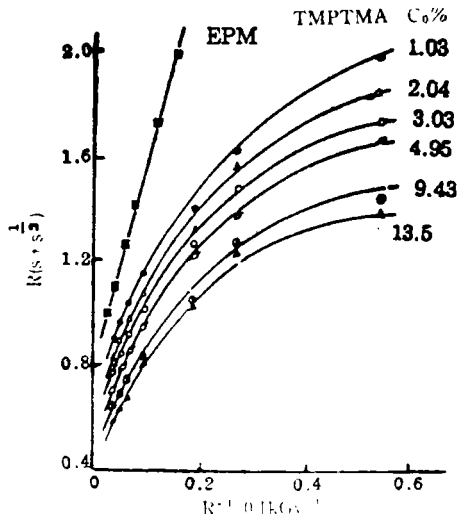


Fig 2. Plotting results via Charlesby-Pinner expression

在 Charlesby-Pinner 式的导出过程中，引进了两个主要假设，即： $q = q_0 R$ ， $\alpha = \alpha_0 R$ 。张万喜、孙家珍等^[10]在分析了大量实验数据后，提出 $\alpha = \alpha_0 R^\beta$ ，并由此建立了一个修正式（以下简称“ β 修正式”）：

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{q_0 P_n^0} + \frac{\alpha_0}{q_0} R^\beta \tag{2}$$

图 3 所示结果表明，根据这一修正式作图，所得直线线性关系较好。作图所用 β 值乃采用文献^[11]所述方法求得，其值列于表 1。

由于 $\beta \approx 0.5$ ，显然 EPM-TMPTMA 体系的辐射交联也偏离陈—刘—唐式^[7]。

Tab 1. Values for γ and β of EPM-TMPTMA system

	Dose/10 kGy							
	26.9	21.5	16.1	10.8	5.37	3.60	1.82	
γ	0.82	0.85	0.83	0.86	0.88	0.89	0.86	$\overline{\gamma}$ 0.86±0.02
$C_0/\%$	1.03	2.04	3.03	4.95	9.43	13.5		
β	0.65	0.69	0.69	0.69	0.70	0.70		$\overline{\beta}$ 0.69±0.02

2.2 交联密度与剂量和单体含量的关系

通常纯聚合物的总交联度(q)以及凝胶部分交联密度(q_{gel})随剂量(R)增大而按比例地提高^[4,7,9]。

在强化交联条件下，一定剂量范围内的交联密度也与剂量成正比^[12]。

图 4 所示实验结果表明，EPM-TMPTMA 体系与纯 EPM 类似，其 q_{gel} 与剂量(R)间有线性关系，但直线斜率随单体含量增加而变大

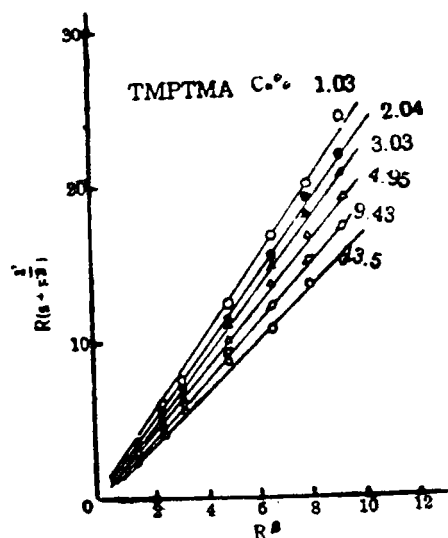


Fig 3. $R(S + \sqrt{S})$ as a function of R^β ($\beta = 0.69$)

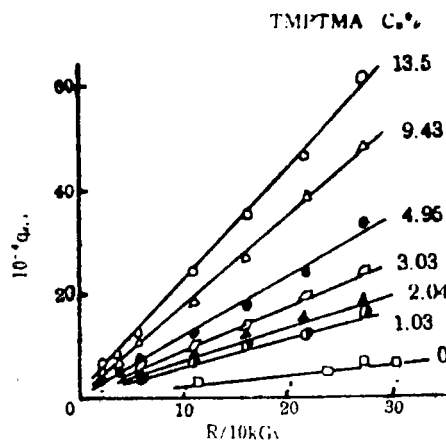


Fig 4. Variation of crosslinking density with dose and monomer contents

$$q_{e,1} = (q'_1 C_0 + q''_1) R = q'_1 C_0 R + q''_1 R \quad (3)$$

式中 q'_1 、 q''_1 为比例常数。

由于 TMPTMA 是一种有效的增感剂, 在本实验范围内略去上式中的 $q''_1 R$ 项不会造成太大的误差。另一方面, 溶胶部分交联密度($q_{e,01}$)在凝胶点以后基本保持不变^[7], 距凝胶点较远时对总交联密度(q)的贡献可以忽略。据此有

$$q = q_{e,1} + q_{e,01} \approx q_{e,1} = q'_1 C_0 R + q''_1 R \approx q'_1 C_0 R \quad (4)$$

2.3 假设 $\alpha = \alpha'_1 C_0^\gamma R^\beta$ 的提出及溶胶分数随单体含量的变化关系

根据式(4)所示结果, C_0 对 q 的作用相当于剂量的放大倍率。但这种“剂量放大效应”对交联反应和降解反应将各不相同, 否则会没有强化交联反应的作用。因此, 假设

$$\alpha = \alpha'_1 C_0^\gamma R^\beta \quad (5)$$

式中 α 为裂解密度, α'_1 为比例常数, γ 、 β 为与单体和聚合物体系有关的常数。显然, γ 应小于 1, 否则所用单体无强化作用。

含有少量多官能团单体的辐射交联体系, 可以看成伴随有辐射降解的化学交联。根据唐敖庆^[13]对化学交联的统计学处理结果。并结合无规降解理论^[6], 在交联密度较小时有

$$\frac{1}{S + \sqrt{S}} = q P_n = \frac{P_n}{1 + \alpha P_n} \quad (6)$$

将式(4)、(5)代入上式并整理后, 得

$$R C_0 (S + \sqrt{S}) = \frac{1}{q'_1 P_n} + \frac{\alpha'_1}{q'_1} C_0^\gamma R^\beta \quad (7)$$

若以上假设合理, 则在 C_0 不变时用 $R(S + \sqrt{S})$ 对 R^β 作图, 以及在 R 不变时用 $C_0(S + \sqrt{S})$ 对 C_0^γ 作图都应得直线。

图 3、图 5 所示结果的良好线性关系表明式(7)与实验数据相符, 并间接证明本文的假设在给定条件下是合理的。

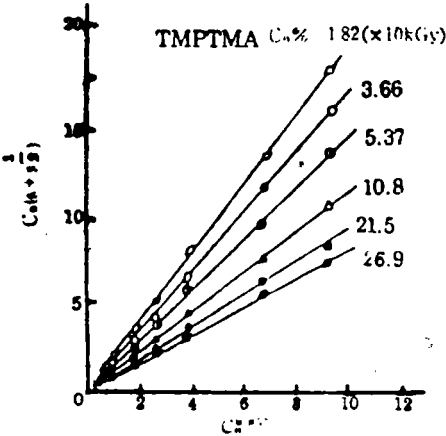


Fig 5. $C_0(S + \sqrt{S})$ as a function of C_0^{γ} of EPM-TMPTMA system

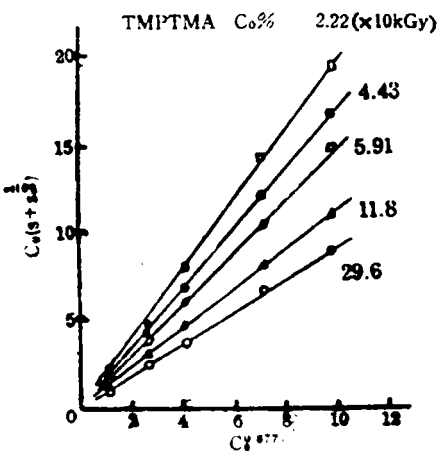


Fig 6. $C_0(S + \sqrt{S})$ as a function of C_0^{γ} of EPM-TMPTMA system (data are from ref.14)

关于 $R(S + \sqrt{S})$ 正比于 R^{β} ，文献中不少强化辐射交联体系的实验数据^[1,11] 已予证实，此处不再论证。

在单体含量对辐射交联影响方面，文献中较系统的数据不少。若将 EPM-TMPTMA(丙烯酸三羟甲基丙烷酯)^[14]、PVC(聚氯乙烯)-TMPTMA^[11]，EPDM-MI(三元乙丙胶-二苯甲烷双马来酰亚胺)^[3]等体系的实验数据用 $C_0(S + \sqrt{S})$ 对 C_0^{γ} 分别作图于图 6、图 7 及图 8，结果均表明有良好的线性关系。

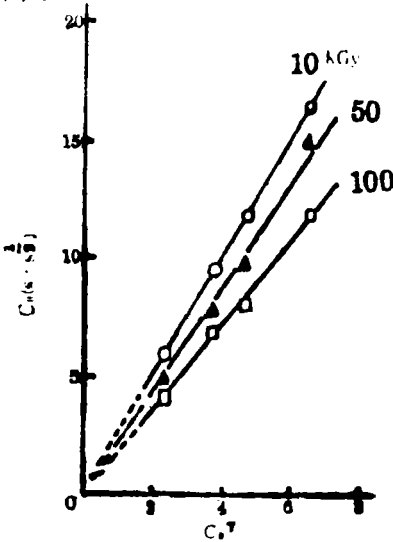


Fig 7. $C_0(S + \sqrt{S})$ related to C_0^{γ} of PVC-TMPTMA system (data are from ref. 11, $\gamma = 0.72$)

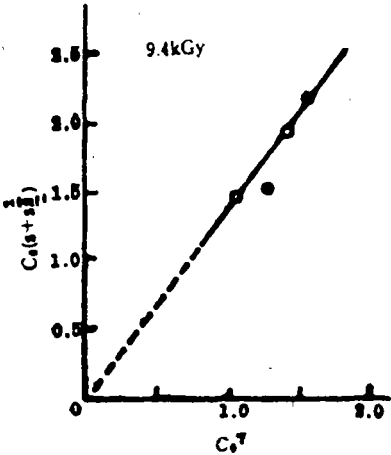


Fig 8. $C_0(S + \sqrt{S})$ related to C_0^{γ} of EPDM-MI system (data are from ref. 3, $\gamma = 0.32$)

3 结 论

- (1) 添加 TMPTMA 可以大幅度地强化 EPM 的辐射交联。
- (2) EPM-TMPTMA 体系辐射交联的实验结果，偏离 Charlesby-Pinner 式及陈—刘—唐式，但与“ β 修正式”符合较好。

(3) 交联密度随剂量与单体含量增加而成比例地提高。

(4) 假设 $\alpha = \alpha'_0 C_0^{\gamma} R^{\beta}$, 则据统计理论可得

$$RC_0 (S + \sqrt{S}) = \frac{1}{q_0 P_n^0} + \frac{\alpha'_0}{q'_0} C_0^{\gamma} R^{\beta}$$

此式与本文及部分文献数据符合较好。

阐明 γ 及 C_0^{γ} 的物理意义以及上式的适用范围, 尚需进一步做工作。

致谢: 感谢华德根、陈汝龄和范大孝副研究员等对实验工作的支持与协助。

参 考 文 献

- 1 Odian G et al. J. Polym. Sci., Part C. 1968, 16: 3619
- 2 Seguchi T et al. Radiat. Phys. Chem., 1982, 19(4): 321
- 3 李树忠等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1987, 5(1): 21
- 4 Kuzminskii A S et al. Proceeding of the Fourth Symposium on Radiation Chemistry
- 5 下岛光, 栗原正. 原子力工业, 1969, 15(12): 11
- 6 陆相娣等. 北京师范大学学报, 1982, (4): 57
- 7 陈欣方, 刘克静, 唐敖庆. 吉林大学学报(自然科学报), 1977, (4): 39
- 8 Flory P J. Principles of Polymer Chemistry, New York: Cornell University, 1953
- 9 Charlesby A, Pinner S H. Proc. Roy. Soc., 1959, A 249: 367
- 10 张万喜等. 科学通报, 1986, (3): 189
- 11 王铭钧等. 核技术, 1987, 10(11): 22
- 12 陈欣方等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1985, 3(3): 8
- 13 唐敖庆等. 高分子反应统计理论, 科学出版社, 1985
- 14 Xu Yunshu et al. Proceedings of the 5th China-Japan Symposium on Radiation Chemistry 1991, 467

THE ENHANCED RADIATION CROSSLINKING OF ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMER

Xu Yunshu Mao Xingen Guo Gaopin Fu Yibei
(Southwest Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Chengdu 610003)

ABSTRACT The radiation crosslinking of ethylene-propylene copolymer containing trimethylolpropane trimethacrylate was investigated. Results showed that crosslinking density varied proportionally with dose and monomer contents, and the relationship between sol fraction and dose deviated from Charlesby-Pinner Equation. Based on statistical theory results, an assumption was suggested in and a semi-experimental formula was obtained which agreed well with experiments.

KEYWORDS Ethylene-Propylene copolymer, Radiation crosslinking, Enhancement effect, Polyfunctional monomer, Trimethylolpropane trimethacrylate