

辐照 POE 和 POE/EPDM/SR 体系俘陷自由基的研究

丁振刚¹ 何涛² 朱冬杰³ 李斌³ 王雪松³ 张臻麒¹ 贾少晋¹ 江平开⁴

¹ (上海大学化学工程与化学工艺系 上海 200444)

² (中国电器科学院 广州 510300)

³ (江苏上上电缆集团 溧阳 213300)

⁴ (上海交通大学上海市电气绝缘与热老化重点实验室 上海 200240)

摘要 通过共混制备 POE (聚烯烃弹性体/乙烯-辛烯共聚物)/EPDM (三元乙丙橡胶)/SR (硅橡胶), 用电子顺磁共振波谱 (ESR) 研究辐照 POE 和 POE/EPDM/SR 俘陷自由基与温度、吸收剂量、共混体系的关系。结果表明: 在温度为 363K 时烷基自由基信号最强; 受到一定剂量辐照后, 共混物体系比 POE 俘陷自由基的信号清晰, 结晶与非结晶界面变得复杂, 从而使得俘陷自由基的数量和类型增加, 信号变得明显而多重。

关键词 POE, 电子顺磁共振波谱, 俘陷自由基, 辐照

中图分类号 TL13

高分子复合材料的辐射改性是辐射化学应用于新材料的重要领域之一。辐射交联技术是利用电离辐射引发聚合物分子的电离与激发, 从而产生一些次级反应, 进一步引起化学反应, 实现高分子链间交联网络的形成, 是聚合物改性制备新型材料的有效手段之一。通过高分子辐射交联, 不仅使其结构与性能发生相应变化, 而且拓宽了其应用范围, 并促进了高分子辐射化学的迅速发展。POE 作为一种用特殊催化技术制得的新型弹性体材料, 有着优异的低温韧性、高弹性、耐老化性能、透明外形、良好的力学性能和加工性能, 已经在增韧改性、医用包装材料、汽车配件、电线电缆等方面有着较广泛的应用, 且应用前景广阔^[1-5]。但在辐射制备绝缘 POE 方面的研究还较少, 为了研究 POE 体系的辐照机理及老化性能, 我们考查了 POE 的电子顺磁共振波谱 (Electron spin resonance spectroscopy, ESR)。聚合物除了辐照时发生分子间的交联与降解外, 还会因放置、热处理而发生交联、裂解或氧化反应等辐射后效应。而辐射后效应与辐照俘陷自由基关系密切, 其影响因素主要是辐射后聚合物分子链运动和结构转变状态。归根到底, 俘陷自由基存在于结晶-非结晶界面, 它的存在是导致辐射后效应主要源泉^[6,7]。因此, 通过研究辐照产生的俘陷自由基, 不仅为研究高分子材料效应提供了线索, 而且其寿命长短与终止方式也对高分子材料的辐射稳定性, 热老化性能及介电性能等产生了重要的影响。

1 实验材料和方法

1.1 实验药品

聚烯烃弹性体/乙烯辛烯共聚物 (POE): (ENGAGE 8150, M_w , 133,000; M_n , 68,000; 1-octene 质量分数 13.33%, Degree of crystallinity 10%; 硅橡胶 (SR): 上海树脂厂; 三元乙丙橡胶 (EPDM): 日本三井化学; (乙烯重量分数 51%, ENB 成分, 2.3%, 门尼粘度 40)

1.2 样品制备

POE 粒料在 25 t 平板硫化机上, 于 165℃ 温度下预热 8 min, 在 10 MPa 的压力下热压 6 min, 然后再冷压 5 min, 制得厚度为 1 mm 的试片。

把 POE、EPDM 和 SR 按比例 (30/60/10) 在双辊开炼机上混炼 10 min, 混炼温度为 125℃ 左右。然后将共混得到的共混物在平板硫化机上, 10 MPa 的压力下热压 6 min, 然后再冷压 5 min, 制得厚度为 1 mm 的试片在 N₂ 保护下于室温进行辐照, 电子辐照 (型号: 地那米加速器) 在上海大学射线研究所完成。电子束能量为 1.5 MeV, 束流为 2 mA。

1.3 性能表征

电子顺磁共振波谱测试: 使用 EMX-8 型顺磁共振波谱仪 (Bruker BioSpin Corp., Germany), 先将样品颗粒装入封闭毛细管, 再将毛细管插入顺磁

第一作者: 丁振刚, 男, 1985 年 5 月出生, 2010 年于上海大学攻读硕士学位, 化学工艺专业, 研究方向为高分子辐射化学与介电功能材料, E-mail: dzg3920108@126.com

通讯作者: 贾少晋, 博士, 副教授, E-mail: jiashaojin@shu.edu.cn

收稿日期: 初稿 2013-01-17, 修回 2013-04-24

共振腔内,检测 ESR 信号。控制升温,每隔 30℃ 记录 ESR 谱图。测试温度范围为 30℃—100℃,微波频率为 9.16 GHz,微波功率为 20 mW,扫场时间为 42 s,调制频率为 100 kHz,时间常数为 81.92 ms。

2 结果与讨论

2.1 俘获自由基与温度的关系

一般认为,聚合物在辐射过程中,交联与降解同时进行,何种形式占优势,取决于分子结构。交联与降解均为自由基机理^[8]。聚合物辐射降解时的链的降解呈无规分布,降解过程可以发生在主链,也可以为侧基。从图 1 POE 的化学结构上可知,在高能射线作用下,支链碳附近的键易被打断,可导致在支链碳和 α 碳或在支链碳和 C1 处发生了链的断裂。且随着吸收剂量的增大,链的降解也变得严重。

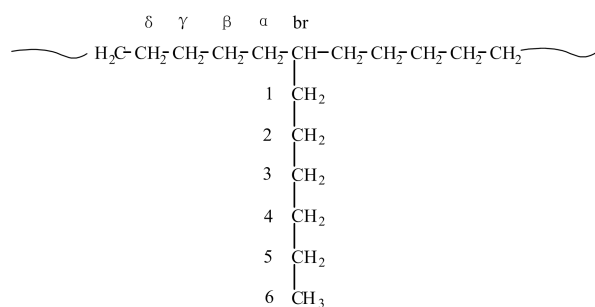


图 1 POE 分子式
Fig.1 POE molecular formula

图 2 为辐照 POE,吸收剂量 10 kGy,存放 12 d 后的升温 ESR 谱图。由图可见,随着温度的上升自由基的强度也增大,在温度为 363 K (90℃) 时强度达到最大,当温度升到 373 K 时又有所下降。一般认为俘获自由基存在于结晶-非结晶界面,但其运动受结晶区的限制,因而可以长时间地存在^[6]。当温度升到 333 K 时,自由基的活动能力还不强,因而其信号较弱;当温度升到 363K 时,非晶相分子链段活动加剧,辐射产生的小分子自由基很容易扩散,而结晶区未被破坏,自由基受结晶相的限制作用,降低发生终止反应,此时的信号达最大值。随着温度的继续上升,到达 POE 的晶区熔化温度 (370K, 97℃),因结晶表面的分子链所受的双重作用,它不仅受非晶区分子的牵制作用(脱离平衡位置),而且结晶区分子对其又有束缚作用(保持平衡位置),两者作用相反,导致结晶表面大分子自由基发生歧化裂解反应,部分自由基发生终止反应,使得自由基信号有所下降^[6,7]。

为了观察 POE 晶区破坏对俘获自由基的影响,我们在其熔点附近停留了 3 min 后发现,其谱线强度出现了明显的降低,这表明随着温度的升高,结晶区受到破坏,非晶区分子运动加剧,结晶-非结晶界面内的分子链段受非晶区的牵制,另一方面又受结晶区的束缚,从而使得主链大分子自由基发生了偶合或歧化终止。当停留了 5 min 后发现其谱线强度也出现了微弱的减弱,信号并未消失。这主要是由于结晶区的初步熔化所致,但并未大量熔化(实验时,颗粒之间有微弱的粘连,但基本上保持完好的颗粒形状)。

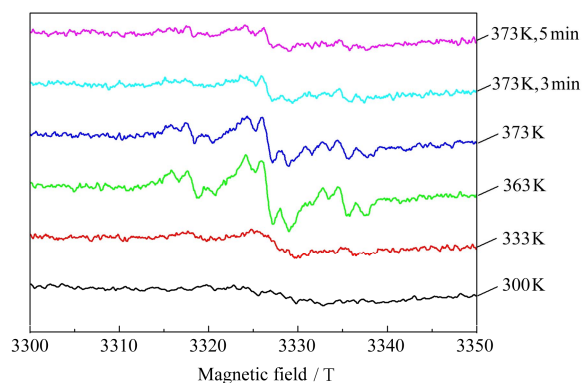


图 2 POE 在吸收剂量 10 kGy 时的 ESR 谱图
Fig.2 ESR spectra of POE irradiated to 10 kGy

图 3 为辐照 POE/EPDM/SR,吸收剂量为 10kGy,存放 12 d 后的升温 ESR 谱图。在图 3 中,也是在温度为 363 K (90℃) 时强度达到最大,出现了与辐照 POE 类似的规律。但其自由基的信号却与 POE 的差别很大。不仅对应的信号变强,而且表现为典型的烷基与多烯自由基^[9],这可能与共混物结晶区比表面积较大有关,从而俘获自由基亦越多。

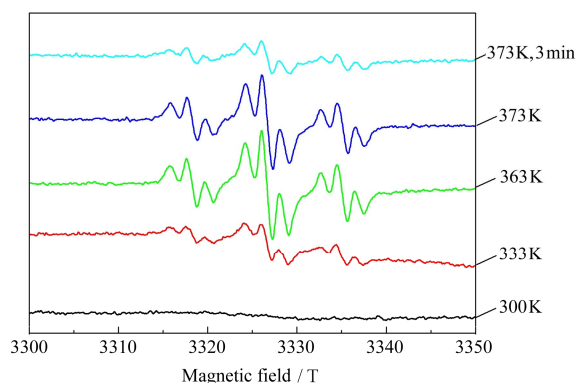


图 3 POE/EPDM/SR 在吸收剂量 10 kGy 时的 ESR 谱图
Fig.3 ESR spectra of POE/EPDM/SR (EMS) irradiated to 10 kGy

2.2 俘获自由基与剂量的关系

图 4 与图 5 分别为 POE 与 EMS (POE/EPDM/SR) 在剂量为 10 kGy、30 kGy 时的 ESR 谱。由图 4 可以看到 30 kGy 时的信号要比 10 kGy 的强, 同时自由基的信号峰也变得模糊, 其原因是随着吸收剂量的增加, 链节排列规整度和微晶结晶尺寸增加。并且随着吸收剂量增加, 结晶区-非结晶区的界面内应力键的辐射活化与裂解, 导致自由基的累积和应力键的消耗, 从而增加了自由基的俘陷^[6]。而在图 5 中, 自由基的信号峰并未变化很大, 但 30 kGy 时的信号却要比 10 kGy 的弱。结果表明: 随着剂量的增大, EMS (POE/EPDM/SR) 体系的俘陷自由基数量降低。其原因可能是加入 EPDM/SR, 显著地增加了非结晶聚合物的含量, 同时橡胶相含量、分子链的柔顺性也得到了增加。在辐照过程中, 裂解产生的小分子由于游离在结晶区-非结晶区界面, 将与辐照产生的自由基俘陷过程和自由基歧化裂解过程相互竞争, 这些都增加了自由基参于交联反应的几率, 从而降低俘陷的自由基含量^[6,7]。

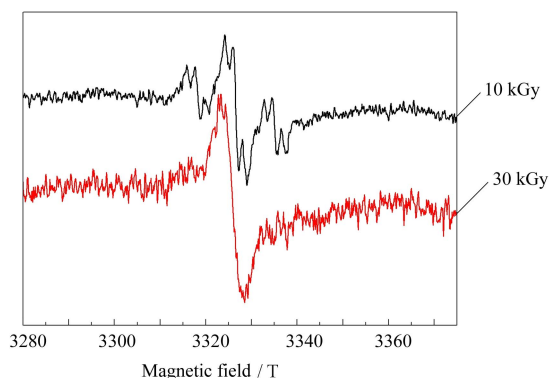


图 4 POE 在吸剂量 10 kGy 和 30 kGy 的 ESR 谱图, $T=363\text{ K}$
Fig.4 ESR spectra of POE irradiated to 10 kGy and 30 kGy, $T=363\text{ K}$

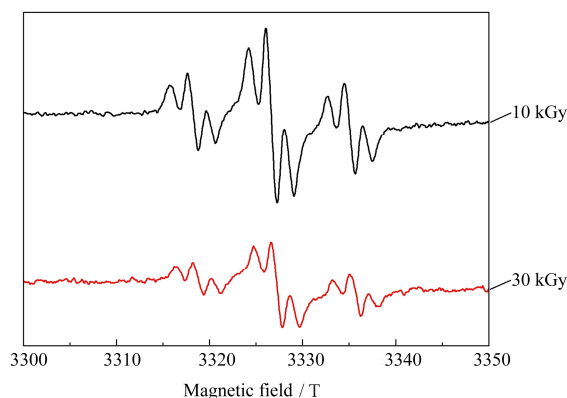


图 5 POE/EPDM/SR 在吸收剂量 10 kGy 和 30 kGy 时的 ESR 谱图, $T=363\text{ K}$
Fig.5 ESR spectra of POE/EPDM/SR irradiated to 10 kGy and 30 kGy, $T=363\text{ K}$

2.3 POE 共混体系对俘获自由基的影响

如图 6 所示, POE 加入 EPDM 后自由基信号变得更加精细, 再加入 SR 后, 信号强度变化不大。这可能是由于在 POE/EPDM 以及 POE/EPDM/SR 体系中, EPDM 为主成分, POE 为分散相, EPDM 的结晶度极低; 而主要是 POE 的结晶贡献, POE/EPDM 的共混体系中, 结晶与非结晶界面变得复杂, 从而使得俘陷自由基的数量和类型增加, 信号变得明显而多重^[9]。

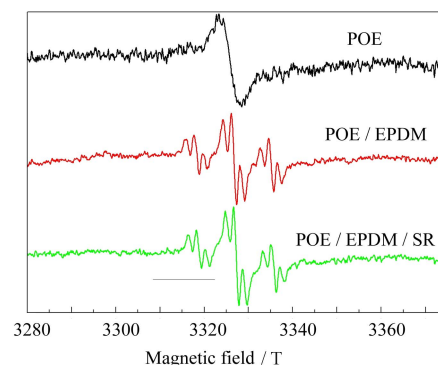


图 6 POE 和共混物在吸收剂量 30 kGy 的 ESR 谱图, $T=363\text{ K}$

Fig.6 ESR spectra of POE and blends irradiated to 30 kGy, $T=363\text{ K}$

3 结论

POE 体系在较低的吸收剂量下也存在俘陷自由基, 出现了具有精细结构的烷基自由基信号, 并在温度为 363 K 时信号最强; POE/EPDM/SR 在较高剂量辐射下, 降解程度要较 POE 高。POE/EPDM/SR 受到一定剂量辐射后, 结晶与非结晶界面比 POE 变得复杂, 俘陷自由基的数量更多和类型更丰富, 信号变得明显而多重。

参考文献

- 1 朱玉俊. 介绍一种新型弹性体材料[J]. 化工新型材料, 1998, 26(10): 20-22
ZHU Yujun. Introduces a new type of elastomer materials[J]. New Chem mater, 1998, 26(10): 20-22
- 2 丁雪佳, 徐日炜, 余鼎声. 茂金属聚烯烃弹性体乙烯-辛烯共聚物的性能与应用[J]. 特种橡胶制品, 2002, 23(4): 18-24
DING Xuejia, XU Riwei, YU Dingsheng. Application and properties of metallocene ethylene-octene copolymer [J]. Special Purp Rub Prod, 2002, 23(4): 18-24

- 3 Bensason S, Nazarenko S, Chum S, *et al.* Blends of Homogeneous Ethylene-Octene Copolymers[J]. Polymer, 1997, **38**(14): 3513-3520
- 4 Bensason S, Nazarenko S, Chum S, *et al.* Deformation of elastomeric ethylene-octene copolymers[J]. Polymer, 1997, **38**(15): 3913-3919
- 5 Tohru Inoue, Hideo Kawamura, Miyako Matsuda, *et al.* FT-IR and ESR spin-label studies of mesomorphic phases Formed in aqueous mixtures of heptaethylene glycol dodecyl ether[J], Langmuir, 2001, **17**(22): 6915-6922
- 6 张利华. 结晶聚合物中间相与辐射效应. 第6届辐射研究与辐射工艺学术年会论文集, 2004
ZHANG Lihua. Among the crystalline polymer phase radiation effect. The 6th radiation research and radiation technology academic annual meeting proceedings, 2004
- 7 李宝忠, 张利华, 梁奇. 结晶-非结晶界面对辐射效应的影响-异相成核结晶 PA1010 的辐射交联[J]. 高分子材料科学与工程, 1998(14):55-58
LI Baozhong, ZHANG Lihua, LIANG Qi. Crystalline-amorphous interface impact on radiation effects- radiation crosslinks of pa1010 containing heterogeneous nuclei [J]. Polym Mater Sci Eng, 1998(14): 55-58
- 8 Zhang X, Xie F, Pen Z, *et al.* Effect of nucleating agent on the structure and properties of polypropylene/poly(ethylene-octene) blends [J]. Eur Polym J, 2002, **38**(1): 1-6
- 9 何涛, 贾少晋, 江平开, 等. γ 辐照乙烯-辛烯共聚物的固体核磁 ^{13}C 谱研究[J]. 高分子学报, 2006(4): 624-626
HE Tao, JIA Shaojin, JIANG Pingkai, *et al.* Solid state ^{13}C -nmr study of γ -irradiated poe [J]. Acta Polymerica Sinica, 2006(4): 624-626

ESR spin-label study of mobility of the free radicals in POE and POE/EPDM/SR after irradiation

DING Zhengang¹ HE Tao² ZHU Dongjie³ LI Bin³ WANG Xuesong³
ZHANG Zhenqi¹ JIA Shaojin¹ JIANG Pingkai⁴

¹(College of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

²(China Electric Apparatus Research Institute, Guangzhou 510300, China)

³(Jiangsu Shangshang Cable Group, Changzhou 213300, China)

⁴(Shanghai Key Lab of Electric Insulation and Thermal Aging, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT Ethylene-octene copolymer(POE)samples exposed to radiation under a series of doses were investigated using electron spin resonance spectroscopy(ESR). The mobility of the free radicals was restricted in the crystalline phase. The captive free radical was observed in radiation POE from 273 K to 373 K and the intensity of free radicals showed the strongest signal around the melt temperature. However, the temperature dependence of the ESR signal intensity was interesting and needs further investigation.

KEYWORDS Ethylene-octene copolymer(POE), Electron spin resonance spectroscopy (ESR), Captive free radical, Radiation

CLC TL13