

聚合物共混体系敏化辐射交联的研究

杨慧丽 刘长海 徐 俊

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 研究了在多官能团单体——三烯丙基异氰酸酯 (TAIC) 存在下, 聚丙烯 / 乙烯 - 醋酸乙烯共聚物 (PP/EVA) 及聚乙烯 / 乙烯 - 醋酸乙烯共聚物 (PE/EVA) 共混体系的辐射效应。结果显示, TAIC 对 PP/EVA 共混体系的辐射敏化交联效果显著, 改善了 PP/EVA 体系的相容性, 提高了力学性能。EVA 对体系的凝胶生成有正协同作用, 改善了 TAIC 在共混体系中的分布。而 PE/EVA 中的 EVA 一定程度上妨碍了 TAIC 的反应转化, 对 TAIC 有一定程度的屏蔽作用。

关键词 聚丙烯 / 乙烯 - 醋酸乙烯共聚物, 聚乙烯 / 乙烯 - 醋酸乙烯共聚物, 多功能团单体, 辐射效应

聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE) 和乙烯 - 醋酸乙烯 (EVA) 都是广为应用的高分子聚合物, 对其辐射化学研究已相当深入^[1~6]。PP 是裂解型聚合物, PE 和 EVA 在辐射下易发生交联。PP/EVA、PE/EVA 共混体系的结构和性能已有报道, 但对其辐射敏化交联及敏化交联对共混体系的影响尚属空白, 对上述共混体系的敏化交联的研究, 可为研究聚合物合金提供了一种新的方法和重要的理论基础。

1 实验部分

1.1 原料

LDPE: 燕山石油化学工业公司产; PE-M-180022, Mn 17103, Mw 160943, PP: 燕山石油化学工业公司产; PP 1330, Mn 16888, Mw 306639, EVA 德国产; JV-2040, MI 2.5, VA 含量 19, TAIC: 北京科贝尔化工有限公司产; 抗氧化剂 1010, 工业品, 市售。

1.2 制样

PE/EVA 样品 (或 PP/EVA 样品) 在 125 ± 5 °C (或 180 ± 5 °C) 双辊混炼机上混炼 3min, 薄通数次, 然后加入多官能团单体混 3min, 拉片下料, 于 125 ± 5 °C (或 180 ± 5 °C) 下在 25t 平板硫化机上预热 5min, 在 196N/cm^2 压力下保持 5min, 然后用钢模板冷却至室温。

1.3 辐照

将片状试样用 PE 薄膜密封, 在限量空气下用 ^{60}Co 源 (强度为 $5.5 \times 10^{15} \text{Bq}$) 辐照到所需剂量, 辐照后样品经加热以消除残余自由基。

1.4 性能测试

1.4.1 凝胶测试 将试样切碎, 称取 0.2g 左右, 用索氏抽提器抽提 72h, 选用二甲苯为溶剂, 用乙醇洗涤, 烘干后称重, 计算凝胶含量。

吉林省应用基础基金资助项目

收稿日期: 初稿 1997-07-07, 修回 1997-09-02

1.4.2 TAIC 析出测试 称取一定量的共混样品, 放在干燥器中, 每隔一段时间取出, 用丙酮擦去析出的 TAIC, 然后称重, 计算 TAIC 的含量。

1.4.3 TAIC 的转化率 用 IR-540 型红外分光光度计, 跟踪评估共混体系内碳碳双键的含量, 计算出体系中 TAIC 的转化率。

1.4.4 力学性能测试 按 GB1040-79 标准用 Instron-1211 型材料试验机, 测拉伸强度及断裂伸长率, 拉伸速度为 10mm/min。

2 结果与讨论

2.1 共混体系凝胶含量与辐照剂量的关系

图 1 是 PP/EVA 体系共混组成为 80/20(质量比)的凝胶剂量曲线。添加 3phr(每百份树脂中的质量含量)TAIC 的 PP/EVA 体系的初始凝胶剂量很低, 随剂量增加, 凝胶含量上升很快; 而未添加 TAIC 的 PP/EVA 体系的辐照剂量很高, 凝胶含量随剂量增加缓慢, 这主要是由于 TAIC 的加入强化了 PP/EVA 体系的辐射交联, 从而降低了 PP/EVA 体系的初始凝胶剂量。

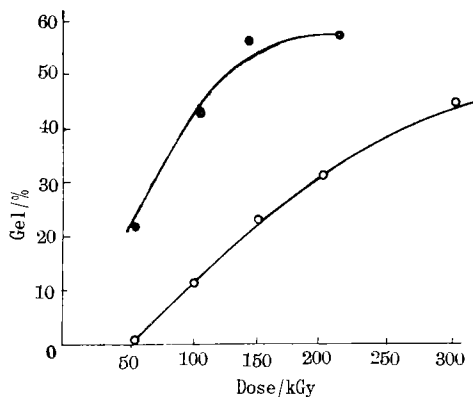


Fig.1 Relation between dose and gel of PP/EVA/TAIC (80/20/3) blends

(●) with 3phr TAIC (○) without TAIC

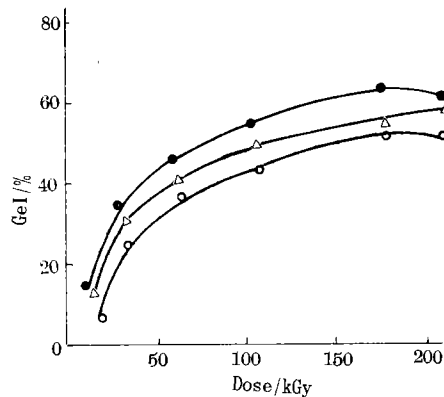


Fig.2 Relation of between dose and gel PE/EVA/TAIC(80/20/3) blends

(●) PE/EVA/TAIC (△) PE/EVA (○) PE/TAIC

图 2 是 PE/EVA 体系 (共混组成为 80/20) 的凝胶含量与辐照剂量曲线。PE/EVA/TAIC, PE/EVA, PE/TAIC 体系的凝胶剂量曲线相似, 在 0~50 kGy 范围内凝胶含量增加很快, 此后增长趋于平缓。剂量增大到 200 kGy 时, 含 TAIC 的共混体系的凝胶含量略有下降, 而未加 TAIC 的 PE/EVA 体系的凝胶含量仍呈增长趋势。表明 TAIC 对共混体系的辐照效应有一定程度的影响。反应初期, 凝胶大部分来自 TAIC 的贡献, 随剂量的增加, TAIC 被逐步消耗, 单体浓度降低, 凝胶生成变慢; 另一方面, 随交联网状结构形成, 降低了体系的链活动性, 阻止了不饱和基团向新自由基扩散, 交联 G 值下降; 当剂量达到一定程度时, TAIC 完全参与反应, 体系的辐照效应表现为聚合物共混物的辐照效应, 如同普通非强化辐射交联的共混体系, 当剂量达到 200 kGy 时, PE/EVA/TAIC 和 PE/TAIC 体系凝胶均出现下降趋势, 这可能是由于原来形成的交联网状结构遭到破坏的缘故。而 PE/EVA 体系, 由于 PE、EVA 均是易交联的高分子聚合物, 且两者相容性很

好，所以体系的凝胶生成是 PE 和 EVA 的凝胶的总和。由图 1 和图 2 可以看出，TAIC 对 PE/EVA 体系的强化辐射交联不如对 PP/EVA 体系的强化辐射交联效果显著。

2.2 共混组分对体系的强化辐射交联的影响

众所周知，PE、EVA 在高能射线作用下均易交联，EVA 的存在对体系的凝胶生成有一定影响。体系的凝胶含量随 EVA 的含量增加先下降而后上升。这可能是在反应初期，由于 TAIC 的存在，体系凝胶含量较高，随 EVA 量增加，TAIC 被 EVA 屏蔽，TAIC 对共混体系的敏化交联效率下降，随 EVA 加入量的增多，更多的 TAIC 被其屏蔽而表现出钝化作用，当 EVA 量增加到一定程度时，体系的凝胶就是 PE 和 EVA 的凝胶含量的和，随 EVA 的逐步加入而呈上升趋势，如图 3。从图 4 TAIC 在共混体系中的转化率亦可以看出，EVA 的加入降低了 TAIC 的转化速度，表明 EVA 的存在确实对 TAIC 有屏蔽作用，使其钝化，对共混体系的敏化交联效果不显著。

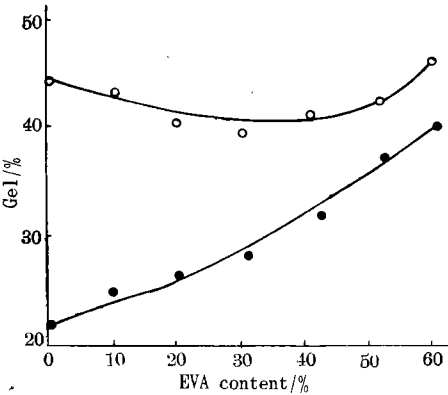


Fig.3 Effect of EVA on gel of PE/EVA/TAIC and PP/EVA/TAIC blend at 60 kGy with 3 phr TAIC
(○) PE/EVA/TAIC (●) PP/EVA/TAIC

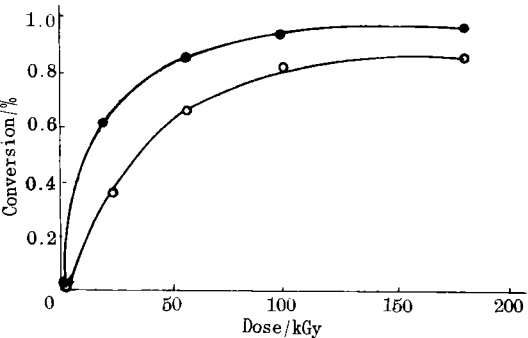


Fig.4 Relation between conversion of PFM and dose of PE/EVA/TAIC (80/20/3) blend
(○) PE/TAIC (●) PP/EVA/TAIC

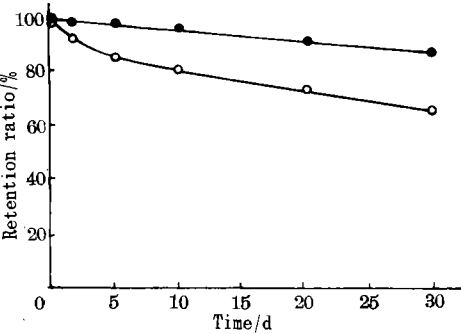


Fig.5 Retention ratio of PFM vs storage time of PP/EVA/TAIC (80/20/3) blend
(●) PP/EVA/TAIC (○) PP/TAIC

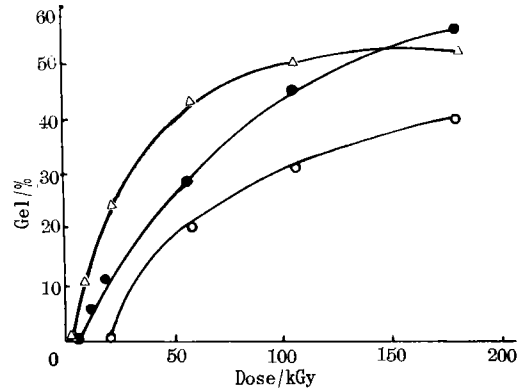


Fig.6 Derivation of linear adding relation of PP/EVA/TAIC (80/20/3) gel contribution
(△) EVA/TAIC (●) PP/EVA/TAIC (○) PP/TAIC

对于 PP/EVA/TAIC 共混体系，随 EVA 含量增加，体系的凝胶含量呈上升趋势。PP 链刚性较大，分子堆砌规整，结晶度高，链活动困难，交联反应不易发生；而 EVA 混入后，由于聚合物分

子链的相互扩散,一定程度上妨碍了 PP 的结晶,并使结晶粒子变小,增加了非晶区含量;TAIC 主要分布于非晶区,非晶区的扩大,使 TAIC 的分布相对比较均匀,交联反应主要发生在非晶区,同时 EVA 又易交联,因而 EVA 的混入不但促进了 TAIC 在共混体系的分布,使共混体系的辐射交联得到强化,且对体系的凝胶生成有正的协同作用。另外,测定 TAIC 从共混体系的析出速率可以看出, EVA 一定程度上减缓了 TAIC 的析出势,如图 5。表明 EVA 的加入改善了 TAIC 在 PP/EVA 体系中的分布。

2.3 共混体系相容性对辐射敏化交联的影响

聚合物共混物的相容性以及 TAIC 与共混物的相容性决定了 TAIC 在共混体系中的分布,影响 TAIC 对体系的辐射敏化交联。若 TAIC 在体系中分布均匀,则 TAIC 的敏化交联可以最大限度地发挥出来;若分布不好,只分布在某一相中,则会显著影响敏化交联效果。

众所周知, PE 与 EVA 在非晶区是相容的,晶区部分分别结晶。采用淬火的方法控制体系的结晶度处于一较低的范围,保证共混体系有较好的相容性。相容的共混体系中各组分的链段有大致的活动性,使 TAIC 在 PE/EVA 体系中的分布较均匀,因此 PE/EVA 体系的相容性不会影响 TAIC 的辐射敏化交联作用。对于 PP/EVA 体系, TAIC 与 PP 的溶解度参数相差较大,与 EVA 的溶解度参数差相对较小^[7],因而 TAIC 在 EVA 中的分布要较在 PP 中的分布均匀,从图 6 中可以看出 EVA/TAIC 的凝胶含量较 PP/TAIC 体系的凝胶含量高(在 150kGy 下),表明 TAIC 对 EVA 的敏化效果要比对 PP 的敏化交联效果显著。而 PP/EVA/TAIC 体系的凝胶含量并不是 EVA/TAIC 体系的凝胶含量与 PP/TAIC 体系的简单相加。主要是由于 PP/EVA 是不相容的共混体系,体系中各组分分别以独立的相态存在,从聚合物本体到相界面处存在浓度梯度,在界面处聚合物的浓度最小, TAIC 在各相中亦存在浓度梯度,在界面处受聚合物的排斥力最小而富集在界面处,在高能射线作用下,引发界面处的 TAIC 与 PP,EVA 交联、接枝反应,从而增强了 PP/EVA 的界面粘接,改善了其相容性。

2.4 辐射敏化交联对 PP/EVA 体系力学性能的影响

不相容共混物经多官能团单体辐射敏化交联后其力学性能发生了变化,如图 7 和图 8。PP/EVA/

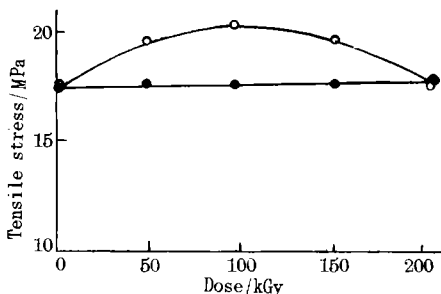


Fig.7 Tensile strength vs dose of PP/EVA/TAIC
(80/20/3) blend
(○) PP/EVA/TAIC (●) PP/EVA

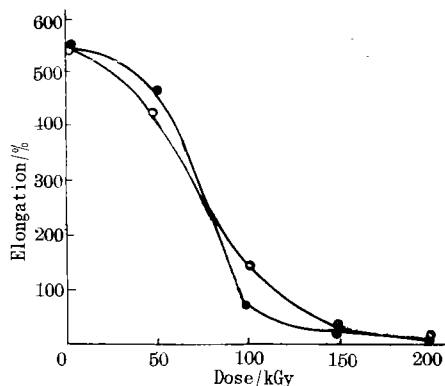


Fig.8 Elongation vs dose of PP/EVA/TAIC
(80/20/3) blend
(○) PP/EVA/TAIC (●) PP/EVA

TAIC 共混体系辐照剂量在 80~150kGy 间, 断裂伸长率较 PP/EVA 体系的高, 表现出一定的韧性; 而且在此区域内其拉伸强度亦最好, 凝胶含量也较高。共混体系力学性能的改善主要是高能射线引发了富集在 PP/EVA 体系界面处的 TAIC, 使其参与界面反应, PP/EVA 共混体系的界面粘接得到增强的缘故。

3 结 论

多官能团单体 TAIC 对 PE/EVA 体系的辐射敏化交联效果不如对 PP/EVA 体系的显著, 主要是由于 PE/EVA 体系中的 EVA 对 TAIC 有屏蔽作用, 引起 TAIC 钝化所致; 而 PP/EVA 体系中的 EVA 不但可以改善 TAIC 在体系中的分布, 而且对体系的凝胶生成有正的协同作用; TAIC 引发的界面反应增强了 PP/EVA 体系的界面粘接, 改善了其力学性能。

参 考 文 献

- 1 Campbell D, Charlesby. A European Polymer Journal, 1973, 9:301
- 2 张石玉等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1985, 3(1):48
- 3 Nojiri A, Sawasaki T. Radiat Phys Chem, 1985, 26(3):339
- 4 Sawasaki T, Nojiri A. Radiat Phys Chem, 1988, 31(46):877
- 5 吕恭序等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1988, 6(2):17
- 6 Masaliko Inai et al. J Polym Sci Part A, 1989, 27:1763
- 7 刘长海. 硕士论文, 中国科学院长春应用化学研究所, 1994,65

STUDY OF ENHANCED RADIATION CROSSLINKING OF POLYMER BLEND

Yang Huili Liu Changhai Xu Jun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

ABSTRACT Radiation effect of PP/EVA and PE/EVA blend with polyfunctional monomer-triallyl isocyanurate (TAIC) was studied. The results show that sensitized effect of TAIC on radiation crosslinking of PP/EVA is obvious, EVA has synergistic effect on gel formation of blend and improves the distribution of TAIC in the blend. Sensitized crosslinking also improves the compatibility inter-phase adhesion and mechanical properties of PP/EVA. But EVA of PE/EVA blend hampers reaction conversion of TAIC and screens TAIC.

KEYWORDS Polypropylene/ethylene-vinylacetate copolymers, Polyethylene/ethylene-vinylacetate copolymers, Polyfunctional monomer, Radiation effect