

聚酰胺 1010 的辐射交联

张利华 李淑华 李树忠 何忠达 苏 威* 张自成

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 本文研究了聚酰胺 1010(I) 和添加双马来酰亚胺二苯甲烷的聚酰胺 1010(II) 的辐射交联。(I) 的起始凝胶化剂量 R_{gel} 为 25~29 Mrad, 在该剂量下(II) 的凝胶含量已达 80%。经过辐照的(I) 和(II) 在热处理过程中有显著的后效应。用 DSC, IR 和 ESR 测定了辐照(I) 和(II) 的结晶结构, 化学结构和自由基的变化。辐照交联改善了(I) 和(II) 的力学性能、热性能和电性能。

关键词 辐射交联; 强化交联; 聚酰胺 1010; 尼龙 1010。

前 言

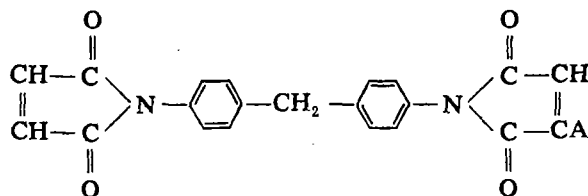
聚酰胺 1010(以下简称 PA 1010) 是我国正在推广应用的一个新品种工程塑料。像其它尼龙材料一样, 它的优点是韧性好和耐有机溶剂, 缺点是容易吸水, 在高温下尺寸稳定性和电性能差。本工作的目的: 一是搞清楚这种极性化合物的辐照效应及添加双官能团单体的辐射强化交联作用; 二是想通过辐射交联来提高 PA 1010 的性能。

实 验 方 法

1. 材料及单体

(1) PA 1010, $[-CO-(CH_2)_8-CO-NH-(CH_2)_{10}-NH-]_n$, 吉林联合化工厂产品, 平均分子量 $\overline{M}_n = 1.34 \times 10^4$, (粘均分子量)。熔点 210℃。于高压釜中在 15 个大气压下, 170℃ 用乙醇溶解, 冷却制成粉末。

(2) 双马来酰亚胺二苯甲烷(以下简称 MI),



湖北化学所提供,

熔点 150℃。

2. 样品制备与辐照

将过 100 目筛的干燥 PA 1010 粉及其用已知浓度的 MI 的丙酮(或 DMF)溶液按一定比例浸润, 研磨混匀后, 真空干燥过 100 目筛的 MI/PA1010 干粉, 在油压机上于 210~230℃ 压成

* 黑龙江大学实习生

0.15~0.25 mm 的试片。在空气和真空(5×10^{-3} mmHg)下于室温用 ^{60}Co γ 射线辐照, 辐照后的样品在 150℃处理 1 小时。

3. 凝胶分数与溶胶分数的测定

准确称量辐照后的样品 0.3 g, 在 50℃用间苯甲酚浸提一周(中间更换溶剂一次), 用已知重量的玻璃砂坩埚过滤分离溶胶和凝胶, 洗涤, 真空干燥至恒重。计算凝胶分数(g)和溶胶分数(S)。

4. 结构与性能测试

(1) 红外光谱(IR), 用 PE/599 B 型红外光谱仪测定。(2) 电子顺磁共振谱(ESR), 用 JES-P-10 B ESR 测定。(3) 差热扫描量热(DSC)分析, 用 PERKIN-ELMER DSC-2 C 型仪器测定, 升温速度 10 k/min。(4) 热机械曲线(TMS), 在 PERKIN-ELMER TMS-2 型仪器测定, 针入法, 负荷 5 g, 升温速度 10 k/min ⑤ 热失重(TG), 用北京光学仪器厂产 4-1 型示差精密热天平测定。(6) 介电损耗($\text{tg}\delta$), 用日本安藤电气株式会社制造的 TR-10 C 型介电损耗测量装置测定。(7) 抗张强度, 用 DL-1000 B 型电子拉力机于室温和 150℃测定。

结果与讨论

1. PA 1010 的辐照效应

(1) PA 1010 于室温空气和真空中辐照, 它们凝胶化前的相对粘度(η_r) 及凝胶化后的 g 的变化分别示于表 1 和图 1。

表 1 凝胶点前 PA 1010 的 η_r 与吸收剂量(R)的关系

R(Mrad)	η_r	
	真空中辐照	空气中辐照
0	2.18	2.18
0.99	2.47	1.96
5.94	2.48	1.84
9.90	2.51	1.95

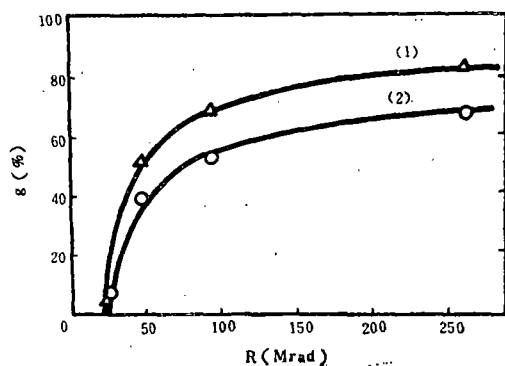


图 1 g 与 R 的关系

1. 真空中辐照; 2. 空气中辐照

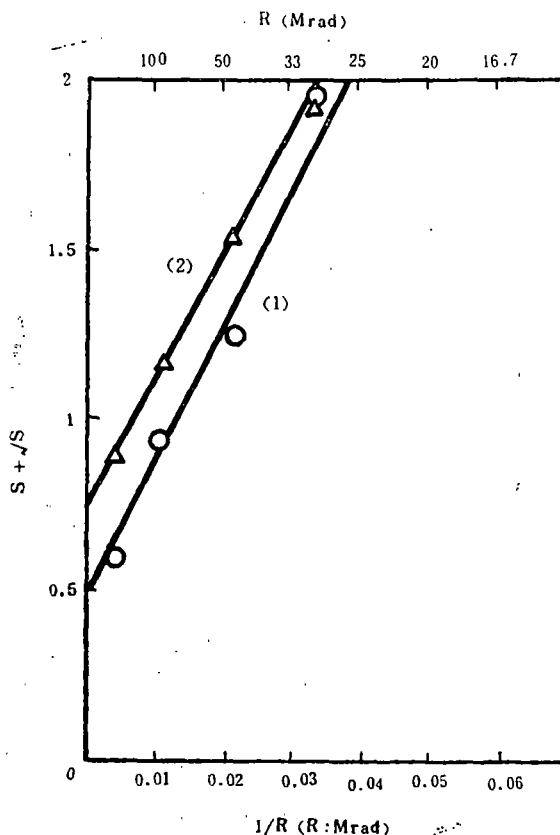


图 2 辐照 PA 1010 的 $S + \sqrt{S}$ 与 $1/R$ 关系

1. 真空中辐照; 2. 空气中辐照。

真空中辐照的 PA1010 的 η_r 随吸收剂量(R)增加而增大, 这表明 PA1010 发生交联。Okamura^[1] 在辐照尼龙纤维时也观察到这一现象。空气中辐照 PA1010, η_r 随 R 增加先减小而后增大。这一结果可以说明, 氧的存在对 PA1010 起辐射裂解作用。随 R 增加, 试样中溶解氧的耗竭交联起主导作用, η_r 又开始上升。凝胶点后, 随 R 增加, g 急剧增加, 80 Mrad 以后趋近于一个恒定值。用 Charlesby-Pinner^[2] 公式处理, 得到 $S + \sqrt{S}$ 对 $1/R$ 的线性关系(见图 2)。

由图 2 曲线外推至 $S + \sqrt{S} = 2$, 求得真空中和空气中辐照的 PA1010 的凝胶化剂量(R_g) 分别为 25.6 Mrad 和 29.4 Mrad。Majury 和 Pinner^[3] 曾报道 PA-6 的 $R_g = 35$ Mrad; Zimerman^[4] 在氮气氛中辐照 PA 66 的 $R_g = 80$ Mrad。PA 1010 比 PA 6 和 PA 66 有较长的一 CH_2 —链段, 有利于交联, R_g 较低是合理的。由 R_g 和 $\bar{M}_w$ 的实验数据按下式

$$G(\text{交联}) = \frac{100N_0}{2 \times 0.624 \times 10^{20} \bar{M}_w R_g} \\ = \frac{0.483 \times 10^9}{\bar{M}_w R_g}$$

求得 PA 1010 辐射交联产额 G 为 1.40(真空中辐照)和 1.22(空气中辐照)。

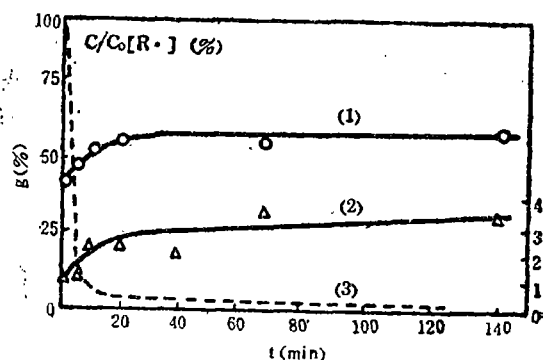


图 3 PA 1010 辐照后 150°C 热处理过程中自由基衰减与 g 和 η_r 增长
1. R: 90 Mrads, g-t; 2. R: 10 Mrads, η_r /c-t; 3. 自由基衰减曲线, c/c₀-t₀

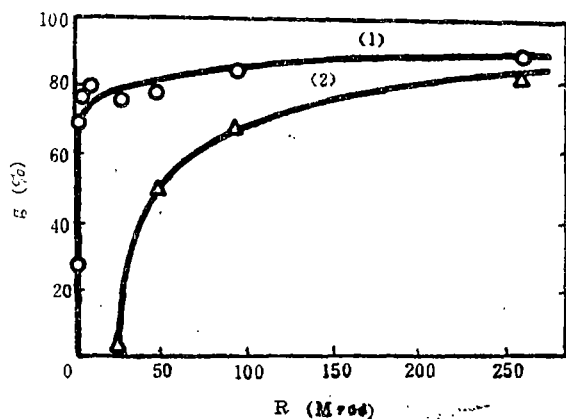


图 5 PA 1010 为辐射交联的 g-R 曲线
1. 0 为添加 10% MI 的 PA 1010(真空中辐照)
2. Δ 为 PA 1010(真空中辐照)

表 2 辐照温度与凝胶含量的关系

T(°C)	室温	100	150
g(%)	48.16	56.54	64.13
备注	真空辐照	R = 40 Mrad	

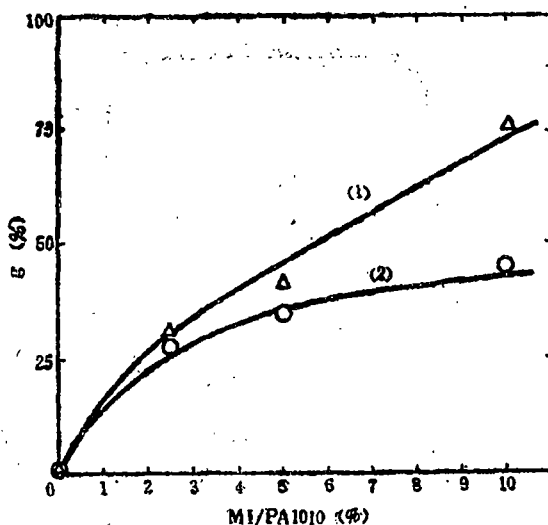


图 4 MI 添加量与 PA 1010 凝胶量的关系
剂量为 10 Mrad 1. 真空中辐照 2. 空气氛辐照。

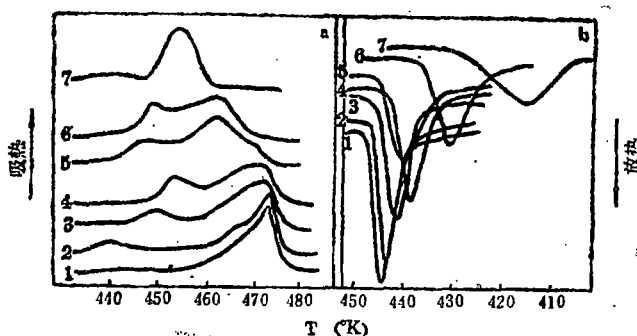


图 6 不同辐照剂量的 PA 1010 DSC 曲线
a 熔融吸热; b 结晶放热。
剂量: 1~7 由 0 增加到 263 Mrad。

(2) 实验发现: 在凝胶点前辐照后进行热处理, 可使 η_r 增大, 凝胶点后, 热处理可使 g 值大大提高。这种辐照后效应是由于 PA 1010 中存在的俘陷自由基引起的(见图 3)。

表 2 给出不同温度下辐照 PA 1010 的凝胶含量。它随辐照温度的提高而增大, 显然这是由于 PA 1010 在较高的温度下, 分子运动增加和结晶发生转变有利于 PA 1010 大分子交联的结果。综上所述, PA 1010 可以辐射交联, 但需要剂量很大。

2. 在交联剂 MI 存在下 PA 1010 的辐射交联

为了降低 PA 1010 的辐射交联剂量, 我们采取在 PA 1010 中添加两端带双键的 MI, 实行 PA 1010 辐射强化交联。

MI 是一双官能团杂环化合物, 本身很耐辐照。R 达 10^7 rad 也不自聚, 不交联。把 MI 添加到 PA 1010 中, 情况发生了变化。在射线作用下, PA 1010 大分子产生的自由基可以引发 MI 的双键打开, 参予 PA 1010 的交联, 强化 PA 1010 的辐射交联。在一定吸收剂量的情况下, 其凝胶分数随 MI 的加量增加而增大(图 4)。添加量达 10%, R 为 10 Mrad, 凝胶量从 0 增加到 44%(空气中辐照)和 75%(真空中辐照)。未添加 MI 的 PA 1010 的 R_{gel} 为 256 Mrad, 而添加 10% MI 的 PA 1010 在此剂量下, 产生的凝胶含量已达 80%(图 5)。可见 MI 强化聚酰胺 1010 辐射交联的效果是突出的。

添加 MI 的 PA 1010 也有明显的辐照后效应(见表 3 和表 4)。

表 3 MI/PA 1010 辐照后 150℃ 热处理时间与凝胶含量的关系

t (小时)	0	0.5	2.0	备注
g (%)	44.7	75.7	76.5	R: 10 Mrad 真空辐照

表 4 MI/PA 1010 辐照后处理温度与凝胶含量的关系

T, °C	25	60	100	150	备注
g, %	44.7	63.3	73.1	76.5	1. R: 10 Mrad 真空辐照 2. 处理两小时

3. 辐射交联 PA 1010 的结构与性能

凝胶测定结果证明辐射交联的 PA 1010 大分子已形成网状结构。DSC 分析结果(图 6)看到, 随 R 增加, PA 1010 的熔融峰由多重峰逐渐变成单峰, 并且 T_m 向低温方向移动; 结晶峰则随 R 增加逐渐变宽, T_c 亦向低温移动。用金属钢作标准计算不同辐照剂量的 PA 1010 的熔融热 (ΔH_m) 和结晶热 (ΔH_c) 示于表 5。它们皆随 R 增加而减小。这些结果表明, 随 R 增加, PA 1010 中交联

表 5 辐照 PA 1010 中, R 与 ΔH_m 、 ΔH_c 、 T_m 和 T_c 的关系

R (Mrad)	ΔH_m (mcal/mg)	ΔH_c (mcal/mg)	T_m (°C)	T_c (°C)
0	11.61	10.96	200	171
0.25	12.05	12.11	200	170
0.56	11.72	11.62	199	169
0.99	13.37	10.85	199	166
9.9	13.01	10.63	189	167
95	12.85	10.25	189	159
263	12.49	9.66	182	142

真空中辐照后 150℃ 处理两小时

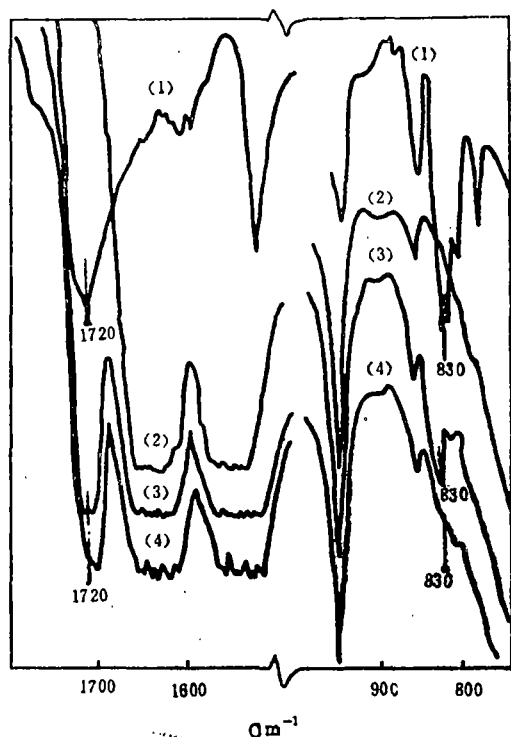


图7 MI/PA 1010的IR谱

1. MI; 2. PA 1010; 3. MI/PA 1010;
4. 辐照 10 Mrad 的 MI/PA 1010

或引发 MI 双键打开引起交联, 导致凝胶含量增加(PA 1010 辐照后效应)。

辐射交联使 PA 1010 大分子结构发生了变化, 必然导致它的性能改变。

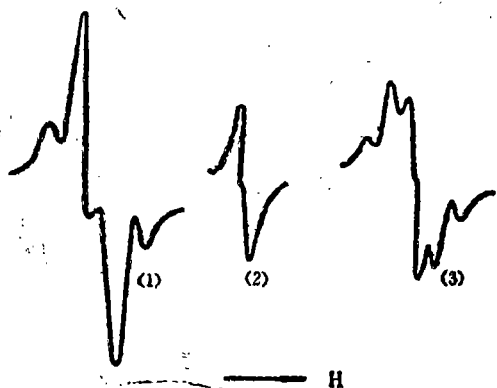


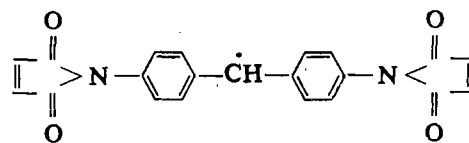
图8 辐照 PA 1010 MI 及 MI/PA 1010 的 ESR 谱

1. PA 1010; 2. MI; 3. MI/PA 1010;
真空辐照 10 Mrad。

(1) 热机械曲线(TMS): 图 10 为几个不同吸收剂量的 PA 1010(a) 和 PA 1010 + MI(b) 的热机械曲线。显然未辐照的 PA 1010(图 10, a(1))。当温度到熔点(200℃左右)附近, 样品即刻粘流, 刺入深度达到 100%。随着 R 增加, 交联达到一定程度时(图 10. (a, 3) 在熔点附近,

网格结构的生成和增长, 造成晶格缺陷和结晶不完善, 结晶能力降低^[6]。辐射交联的 PA 1010 的红外光谱图, 如图 7 所示。添加 MI 后, 在光谱上出现表征 MI 存在的两个特征峰: 亚胺基团特征峰(1720 cm⁻¹)和顺式双键特征峰(830 cm⁻¹) (图 7. (3)); 辐照(10 Mrad)后, 1720 cm⁻¹ 吸收峰没有明显的改变, 而 830 cm⁻¹ 几乎消失, 这个结果也定性地说 MI 的双键参与了交联反应(图 7 (4))。

辐照后的 PA 1010, MI 及 PA 1010 与 MI 共混物的 ESR 分析表明^[7], 在 PA 1010 中俘陷自由基主要是 PA 1010 链上的 —CH—CH₂— (I); MI 的自基为



(II)。在 PA 1010 + MI 的体系中, (I) 和 (II) 同时存在(见图 8)。

在辐照后热处理过程中(I)的衰减与凝胶含量的增加(图 9)密切相关。(I)释放而发生重合、

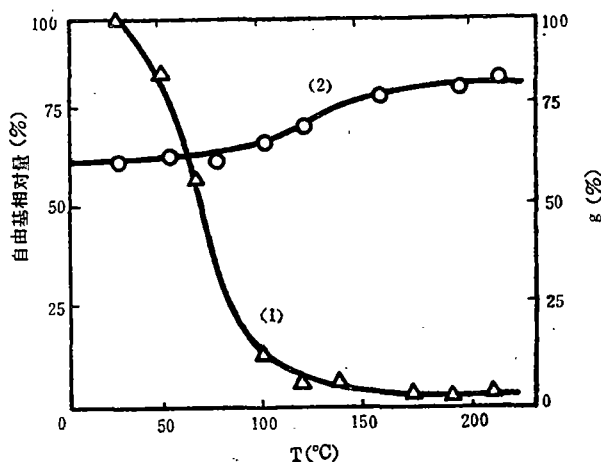


图9 辐照后升温过程中 PA 1010 的自由基衰减与 g 增长的关系。

1. 自由基衰减; 2. 凝胶含量增长。

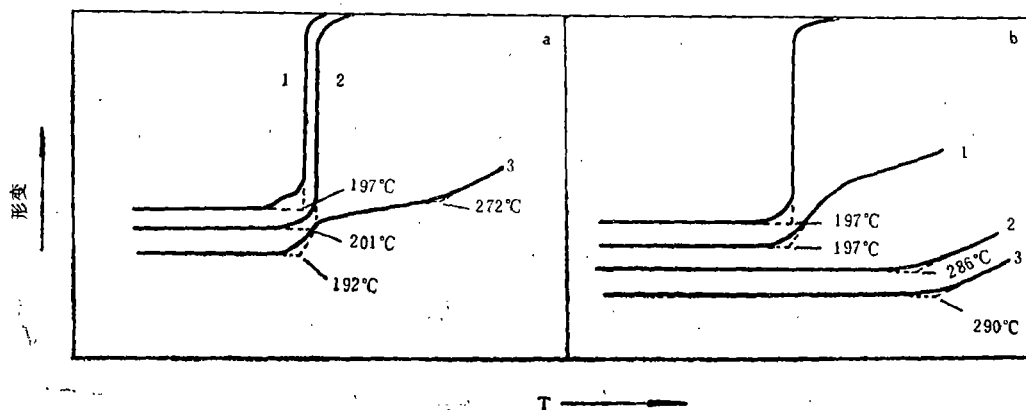


图 10 辐射交联 PA 1010 的 TMS 曲线

a. PA 1010 b. MI/PA 1010; 剂量: 1. 0 Mrad; 2. 5 Mrad; 3. 75 Mrad.

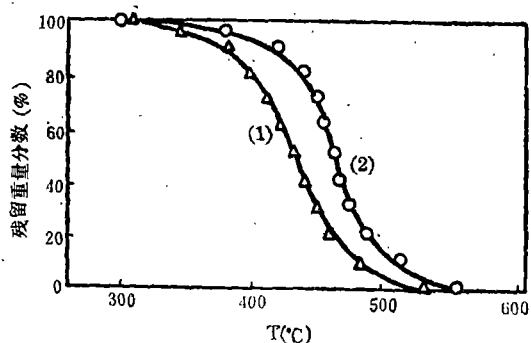
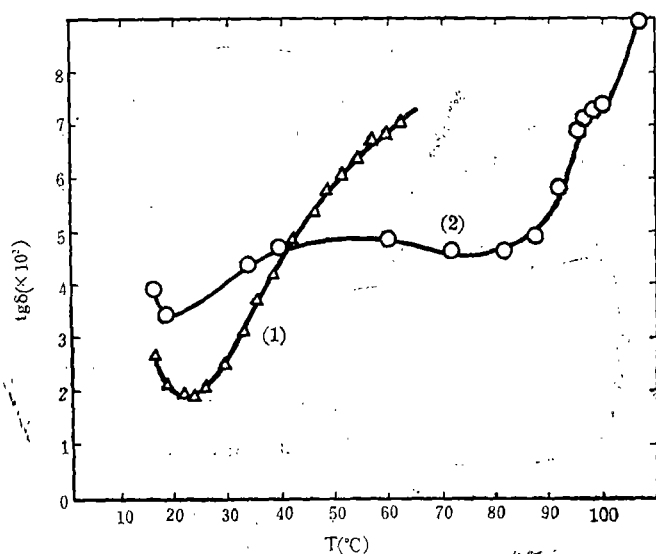


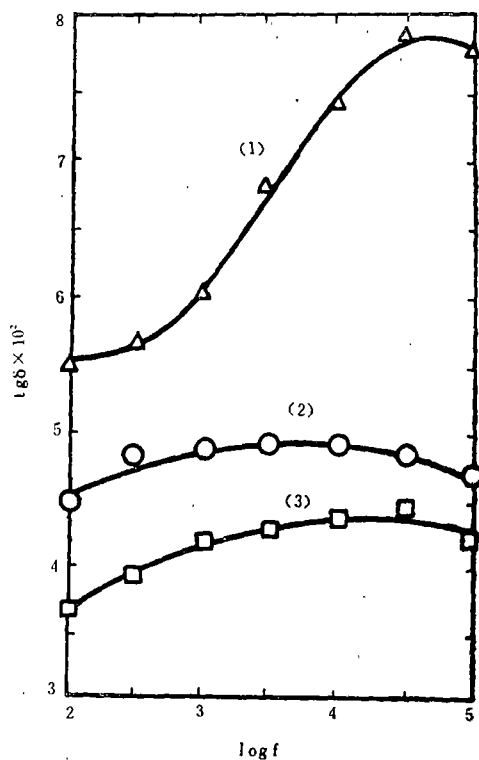
图 11 PA1010 的 TG 曲线

1. PA 1010; 2. MI/PA 1010, (辐射交联)。

图 12 辐射 PA 1010 的温度与 $\text{tg}\delta$ 关系

1 PA 1010; 2 辐射交联 PA 1010。

出现类橡胶高弹区, 在更高温度 (270°C) 出现第二转折点。辐射交联的 MI/PA 1010 样品, 由于高的交联密度, 导致第一转变点的消逝 (图 10, b. 1, 2, 3)。当升温达 290°C, 才产生很小的形变。无疑辐射对提高 PA 1010 高温尺寸稳定性是有利的。

图 13 辐射 PA1010 的 $\text{tg}\delta$ 与 $\log f$ 的关系

1, 0 Mrad; 2. 4.2 Mrad; 3. 8.8 Mrad

(2) 热失重(TG): 从图 11 所示结果看出大分子的交联网络结构的生成和 MI 的引入, 提高了 PA 1010 的耐热性。

(3) PA 1010 是一个极性聚合物。交联和空间网状结构的形成给它的介电性能带来显著变化。图 12 所示为在 10 kc 测得的介电损耗($\text{tg}\delta$)的温度谱。未辐射交联的 PA 1010(图 12,1) 在玻璃化温度(T_g , 45°C)以上, 由于分子活动性增加, $\text{tg}\delta$ 随温度上升急剧增加; 经辐射交联(图 12,2)后, T_g 向高温移动, 在 T_g 以上, 由于大分子的活动性受空间网络结构的约束 $\text{tg}\delta$ 减小, 而且 $\text{tg}\delta$ 在 50~100°C 之间没有显著变化, 即交联生成降低了高温 $\text{tg}\delta$ 值。图 13 是 PA1010 的 $\text{tg}\delta$ 的频率(f)谱。显然, 随着交联结构的生长, 高频区域的 $\text{tg}\delta$ 峰降低。这些结果表明, 辐射交联改善了 PA 1010 的高温高频介电性能。

参 考 文 献

- [1] H. Okamura, T. Manabe, S. Futami, T. Terasaki, A. Nakajima, K. Odan, H. Inagaki and I. Sakurada, "Intern. Conf. Peaceful Use Atomic Energy", Proc. 2nd, Vol. 29, p. 178, Geneva, (1958).
- [2] A. Charlesby and S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A 249, 367(1959).
- [3] T. G. Majury, and S. H. Pinner, I. Appl. Chem., 8, 168(1958).
- [4] J. Zimmerman, J. Appl. Poly. Sci., 2, 181(1959).
- [5] R. Folland and A. Charlesby, Radiat. Phys. Chem., 10(1), 61(1977).
- [6] 张利华, 蔡玉臣, 李淑华, 陈东霖, 张自成, 自然杂志, 7(2), 159(1984).
- [7] 李淑华, 张利华, 张自成, 宋瑞方, 刘军, 应用化学, 1(2), 69(1984).

(1983 年 4 月 13 日收到)

RADIATION-INDUCED CROSSLINKING OF POLYAMIDE 1010

Zhang Lihua Li Shuhua Li Shuzhong

He Zhongda Su Wei* Zhang Zicheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT The radiation crosslinking of polyamide 1010 (PA 1010) were studied. In irradiating PA 1010 at room temperature under vacuum and air with $^{60}\text{Co}\gamma$ -rays, crosslinking takes place mainly and degradation occurs simultaneously. The radiation obeys Charlesby-Pinner equation. The dose for incipient gel formation are 25 Mrads and 29 Mrads in vacuum and air respectively. The influence of oxygen is observed. The crosslinking of PA 1010 can be accelerated by MI. Heat treatments of postirradiated PA 1010 cause increasing the gel contents of PA 1010. ESR study indicates the increase of gel content is closely related to the recombination of the radicals trapped in PA 1010. Heat of fusion and crystallization temperature of PA 1010 determined by DSC are changed with radiation dose. The crosslinking of PA 1010 can be characterized by crystallization temperature. Electrical property and thermal resistance of PA 1010 are improved by radiation crosslinking.

KEY WORDS Radiation crosslinking; Acceleration crosslinking; Polyamide 1010; Nylon 1010.

* Student of Heilongjiang University