

甲基乙烯基硅橡胶和聚乙烯-醋酸乙烯 共混多相体系的辐射交联

张月芳 葛学武* 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 本文研究了 PDMVS 和 EVA 多相体系的辐射交联反应, 光学显微镜及机械性能结果表明在 PDMVS/EVA 比例为 1/2 和 1/3 之间发生相倒转过程。PDMVS 对 EVA 辐射交联具有敏化作用, 多相体系的凝胶化剂量随 PDMVS 含量的降低而增加。在相倒转点附近辐射交联 G 值出现极小值。辐射交联过程中结晶度及结晶熔点随剂量增加而降低。辐射交联后这一多相体系具有良好的热收缩性能。

关键词 多相体系; 辐射交联; 聚二甲甲基乙烯基硅橡胶; 乙烯-醋酸乙烯共聚物; Charlesby 关系式; 陈-刘-唐-关系式。

引言

多相聚合物的研究, 由于既具有工业实际意义, 又具有理论意义, 近年来越来越引起人们的注意。橡胶-塑料共混的多相体系因其性能可以相互补充, 因而可以制得优良的新型材料, 这方面研究工作已有很多。但以甲基乙烯基硅橡胶(简称 PDMVS)和聚乙烯-醋酸乙烯(简称 EVA)共混多相体系的研究工作尚不多^[1]。到目前为止尚未见有这一多相体系辐射交联研究工作的详细报导。PDMVS 和多种聚 α -烯烃所组成的多相体系经辐射交联后, 可以制成性能良好的热收缩材料, 受到广泛的重视^[2]。我们研究了 PDMVS 和 EVA 共混多相体系的相态变化, 以及这一体系的辐射交联反应规律, 从而获得具有良好性能及可工业应用的热收缩材料。

实验部份

1. 原料

PDMVS: 乙烯基含量 0.15~0.18%, 上海树脂厂出品。EVA: 醋酸乙烯酯含量为 18%, 日本进口料。氧化铝: 山东铝厂出品。

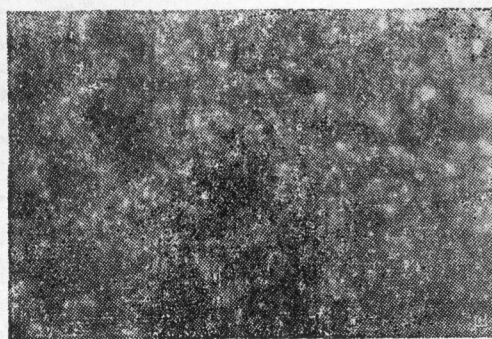
2. 试样制备

PDMVS 和 EVA 在开炼滚筒和密炼机上在 130~150℃下混合均匀, 放置 12 小时后, 再进行返炼, 然后在 120~140℃下热压成型。

3. 辐照

辐照是在 6 万居里钴-60 源中进行的, 试样在真空 (3×10^{-2} mmHg) 或氮气保护下进行辐照。

* 中国科技大学 83 年应届毕业生



PDMVS/EVA 中 PDMVS 含量 75%
Content of PDMVS in PDMVS/EVA 75%



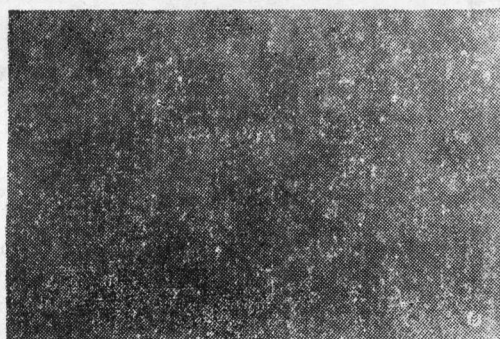
PDMVS/EVA 中 PDMVS 含量 66%
Content of PDMVS 66%



PDMVS/EVA 中 PDMVS 含量 50%
Content of PDMVS 50%



PDMVS/EVA 中 PDMVS 含量 33%
Content of PDMVS 33%



PDMVS/EVA 中 PDMVS 含量 25%
Content of PDMVS 25%



PDMVS/EVA 中 PDMVS 含量 20%
Content of PDMVS 20%

图 1 PDMVS/EVA 多相体系的相态变化
Fig. 1 Property of PDMVS/EVA multiple phase system

4. 凝胶的测定

共混体系的总凝胶含量可以用甲苯做溶剂在迴流温度下, 经 24 小时抽提由残存重量即可测得凝胶含量。体系中 PDMVS 和 EVA 分别进入凝胶, 可先将交联后多相体系用冷醋酸乙酯进行抽提得到 PDMVS 的溶胶, 然后将残留物, 在高温下用甲苯抽提, 则得到 EVA 的溶胶。

5. 抗张强度及伸长率

在 DL-1000 B 型电子拉力试验机上测定。

结果和讨论

1. PDMVS/EVA 多相体系的相态

共混多相体系的相态变化和这一体系的性能有着密切的关系。Falender 等^[1]研究过不同配比的 PDMVS/EVA 多相体系的相态。他们认为即使 PDMVS 含量增加到 75% 时, EVA 仍为连续相, 没有发现明显的相倒转现象。

我们用相差显微镜在较大的配比范围内研究这一体系相态变化的情况, 从图 1 相差显微镜图片可以明显看到两相结构, 亮相是 EVA, 而黑相为 PDMVS。

我们从图片可以看到当 PDMVS/EVA 中 PDMVS 含量为 25~33% 之间, 有明显的相倒转发生, 这现象和 Falender 的结果不同。

多相体系的机械物理性能测定结果亦证实了在 PDMVS 含量为 25~33% 之间有相倒转现象, 数据列于表 1。

表 1 PDMVS/EVA 多相体系的性能
Table 1 Property of PDMVS/EVA multiple phase system

PDMVS/EVA 中 PDMVS 含量(%) Content of PDMVS in PDMVS/EVA	抗张强度(kg/cm ²) Tensile strength	伸长率(%) Elongation	模量(100%)kg/cm ² Modulus
50	6	47	
33	24	190	22
25	98	630	44
20	116	700	46

从表 1 数据比较清楚的看到, PDMVS 含量由 33% 降低到 25% 时, 抗张强度增加近 4 倍, 伸长率增加 3 倍, 模量增加 1 倍。这种突变性的增加只能用相倒转来解释。多相聚合物体系的机械物理性能主要取决于连续相, 当以 PDMVS 为连续相时, 反映的是 PDMVS 的机械物理性能, 因而抗张强度伸长率都较低; 而一旦发生相倒转, 转化为 EVA 的连续相, 由于 EVA 具有远较 PDMVS 为高的强度, 所以抗张强度发生突变性的增加, 这是相倒转的强有力的证据。

为使多相体系具有较好的机械物理性能, 我们选择了以 EVA 为连续相的体系, PDMVS 含量为 20~25%。这和一些专利中报道的多相体系中橡胶/塑料的橡胶含量比较相近。

2. PDMVS/EVA 多相体系的辐射交联规律

(1) PDMVS 的辐射交联强化(Enhanced)效应

这一多相体系由于 PDMVS 含有侧链乙烯基因而在射线作用下较易引发, 可以看作辐射交联中高分子的强化交联剂。我们测定了各种配比下多相体系的凝胶含量和辐照剂量的关系, 结果列于图 2。

从图 2 结果可以看到, 随 PDMVS/EVA 多相体系中 PDMVS 含量增加, 辐射交联反应越来越快, 特别是低剂量部份这种现象更为明显, 当辐照剂量较高时, 这种差别却不太明显。这说明 PDMVS 对 EVA 有强化交联作用。

为了进一步说明这一强化交联作用, 我们分别测定了不同组份的多相体系的辐照交联过程中 PDMVS 和 EVA 的溶胶, 从而得到低剂量辐照时 EVA 的凝胶含量, 表 2 列出了这些结果。

从表 2 数据可以看到 EVA 进入总凝胶的量是随着多相体系中 PDMVS 的含量而增加的。这就是 PDMVS 的强化交联效应。在高剂量时这种效应就不明显了。

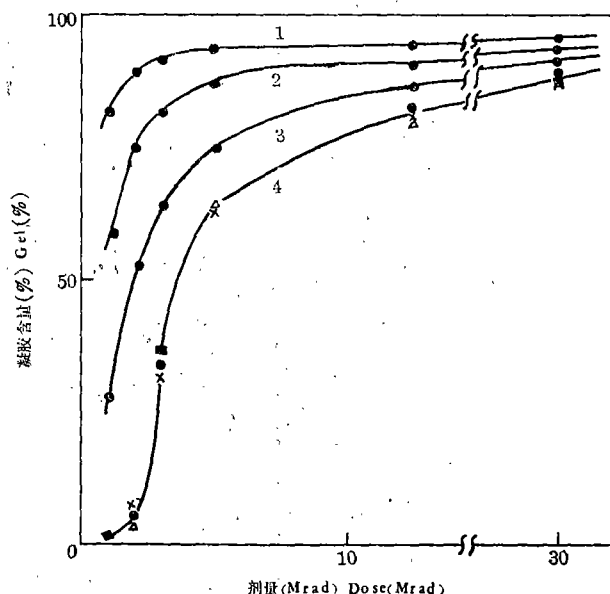


图 2 PDMVS/EVA 多相体系凝胶含量和剂量的关系

Fig. 2 Relation between gel content and dose in multiple phase system of PDMVS/EVA
PDMVS 含量(%):

1. 100; 2. 66; 3. 50, 33; 4. 16, 12, 10, 0.

表 2 PDMVS 对 EVA 辐射交联的强化效应

Table 2 The enhanced effect of PDMVS in radiation crosslinking of EVA

PDMVS/EVA 中 PDMVS 含量(%) Content of PDMVS in PDMVS/EVA(%)	0	10	12.5	16.6	20	25	33	50	66	75
辐照剂量 2 Mrad 时, EVA 凝胶量(%) gel content of EVA(%)	26	34	38	35	30	40	40	43	34	41
辐照剂量 3 Mrad 时, EVA 凝胶量(%) gel content of EVA(%)	93	91	91	91	92	92	92	92	91	92

(2) 两种关系式的适用性 将不同 PDMVS/EVA 配比的多相体系辐射交联后的溶胶分数和辐照剂量的关系分别用 Charlesby-Pinner 和陈-刘-唐关系式进行处理, 可以看到 PDMVS, EVA 以及 PDMVS 含量为 75, 16, 12.5 及 10% 的体系比较符合 Charlesby 关系式, 而在相倒转点附近的 PDMVS 含量为 66, 50, 33, 25 及 20% 则符合陈-刘-唐关系式。图 4 列出这些结果中的一部份。

利用 Charlesby 关系式我们求得了不同配比时辐射交联的凝胶化剂量, 结果见图 3。从图 3 可以看到随着 PDMVS/EVA 组份中 PDMVS 含量增加, 凝胶化剂量有规律地下降。在相倒转点附近凝胶化剂量下降特别迅速。

(3) 辐射交联 G 值 辐射交联反应的效率高, 可以用交联 G 值来表征, 根据无规交联理论

$$\bar{M}_w \cdot R_{gel} = 0.48 \times 10^6 / G_{交联}$$

我们求得不同 PDMVS/EVA 配比下的辐射交联 G 值, 所得结果列于图 5。

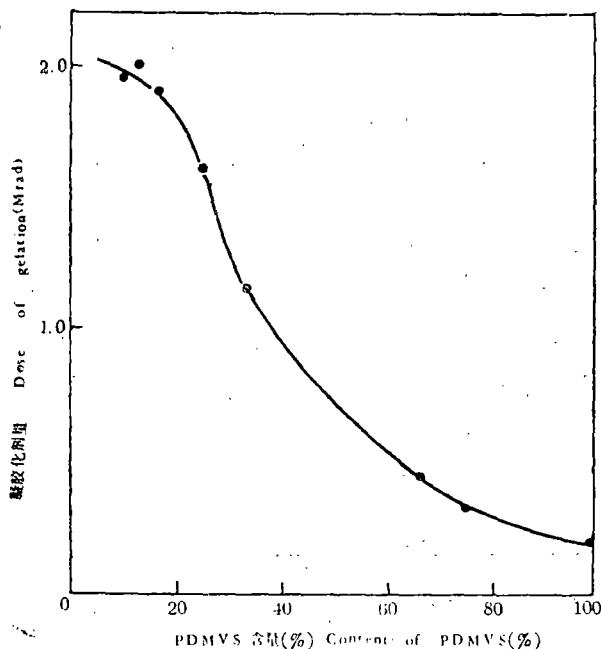
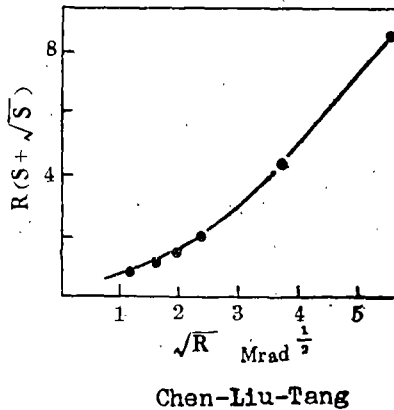
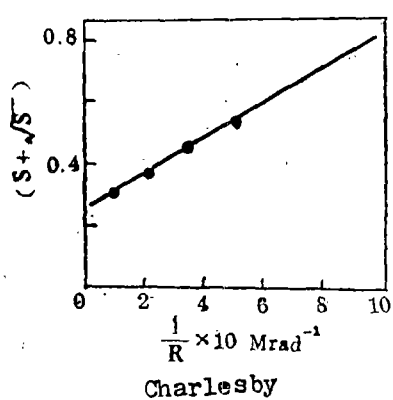
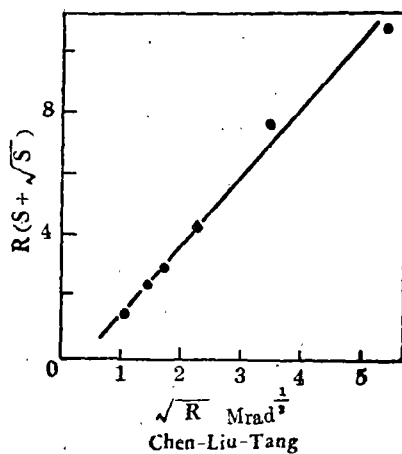
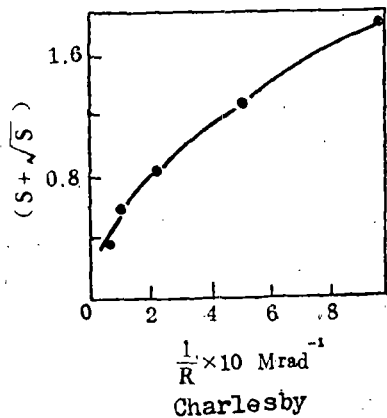


图 3 PDMVS/EVA 中 PDMVS 含量
对凝胶化剂量的影响

Fig. 3 The effect of content of PDMVS
on the gelation dose of PDMVS/
EVA



(a)
PDMVS 含量 = 75%



(b)
PDMVS 含量 = 33%

图 4 二种关系式的适用性

Fig. 4 The applicability of two relationships

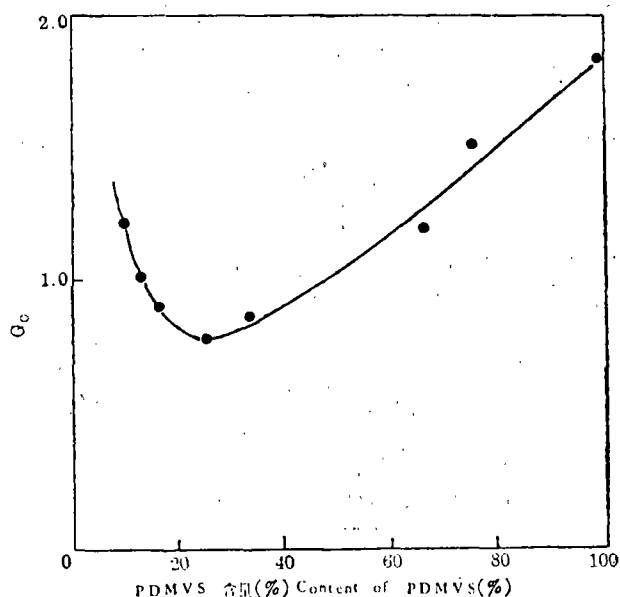


图5 交联G值和PDMVS含量的关系

Fig. 5 The relationship between crosslinking G value and content of PDMVS

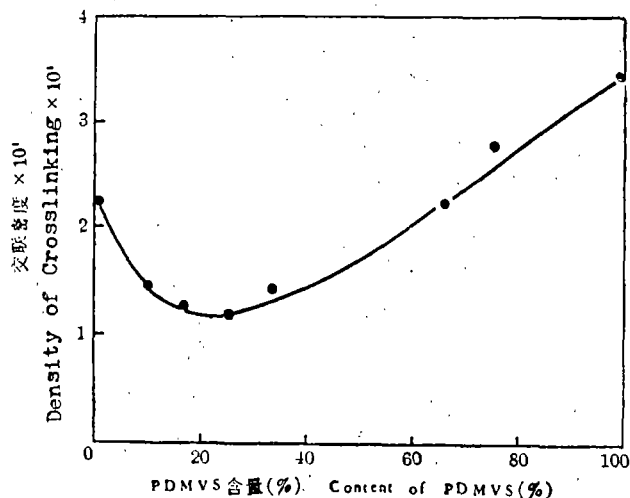


图6 交联密度与PDMVS含量之关系

Fig. 6 The relationship between crosslinking density and Content of PDMVS

从图5可以看到PDMVS/EVA多相体系的辐射交联G值随着体系中PDMVS含量的增加由大到小通过极小值后上升,极小值出现的位置,相应于PDMVS/EVA多相体系的相倒转点附近。这可能是由于当交联反应在PDMVS连续相或EVA连续相中进行时都比较容易,在离相倒转点较远的位置连续相都比较明显,可是在相倒转点附近则不然,某些部份PDMVS为连续相,某些部份EVA为连续相,而且相态比较紊乱,相对的讲交联反应就不如连续相比明显的那么好效果,因为多相体系的辐射交联研究工作尚不多,相倒转点附近交联G值出现极小值的原因是个很有趣而且值得深入研究的课题。

从图6所列不同PDMVS/EVA配比的单位剂量下辐射交联密度和PDMVS含量的关系,在相倒转点附近同样出现极小值。

3. PDMVS/EVA多相体系辐射交联前后的结构和性能

(1) 结构 用红外光谱, X线衍射, DSC等方法研究了多相体系在辐射交联过程中结构的变化情况。从红外光谱图谱说明在我们辐照交联剂量范围内没有产生明显的结构变化。

EVA是结晶高分子和PDMVS组成多相体系后随PDMVS含量的增加结晶度明显的降低,见表3所列的数根。EVA的结晶度由35%降低到PDMVS/EVA中含PDMVS 75%时的11.8%。引入PDMVS,结晶度有较大幅度的降低。

辐射交联后一般结晶高分子的结晶度都不同程度的有所下降,这主要由于交联破坏了部份结晶同时造成某些缺陷,但是辐照交联对多相体系结晶度的影响不如添加PDMVS那样厉害。

表3中辐照30 Mrad后结晶度降低在7~16%附近。对于PDMVS含量较高的体系结晶度降低较快速。

DSC测定多相体系的结晶熔点结果要说明辐照过程对晶态结构有影响,辐照后结晶熔点有所下降,见表4结果。

表 3 不同 PDMVS/EVA 配比多相体系的结晶度

Table 3 The crystallinity of multiple phase system with different PDMVS/EVA ratio

剂量 Dose (Mrad)	结晶度 (%) Crystallinity	PDMVS 含量(%) content of PDMVS	75	50	25	16	10	0
0			11.8	17.3	20	23.4	25.3	35.2
5			9.1	16.2	18.5	20.2	24.5	33.0
30			6.3 (-47%)*	16.1 (-7%)	18.5 (-8%)	19.5 (-16%)	21.3 (-16%)	32.8 (-7%)

* 30 Mrad 辐照后结晶度下降的百分率

表 4 PDMVS/EVA 多相体系的熔点(T_m)

Table 4 The melting point of PDMVS/EVA multiple phase system

剂量 Dose (Mrad)	T_m (°C)	PDMVS 含量 (%)	50	25	16	12.5	10
0			91	92	93	91	92
5			89	90	90	90	90
12.5			88	88	88	88	88
30			87	88	88	88	88

表 5 PDMVS/EVA 的机械性能

Table 5 The mechanical property of PDMVS/EVA

PDMVS/EVA 中 PDMVS 的含量(%)	未 交 联			5 Mrad 辐射交联		
	T_R (kg/cm ²)	E_R (%)	模量(100%) (kg/cm ²)	T_R kg/cm ²	E_R (%)	模量 100% kg/cm ²
50	60	50		27	100	27
33	24	190	22	83	470	45
25	98	630	44	181	920	49
20*	67	200	42	125	630	49
16	116	700	46	215	980	52
12.5	149	890	51	219	960	54
10	179	960	55	231	1000	56
0	247	930		314	800	

* 这组数据可能不准确

表 4 结果说明 PDMVS 和 EVA 组成多相体系但对 EVA 熔点影响不明显。

(2) 性能 PDMVS/EVA 多相体系经辐射交联后机械性能有较大的提高, 加入 Al_2O_3 填料后亦仍有较好的性能, 结果见表 5。

多相体系经过辐射交联后, 抗张强度和伸长率都有比较明显的提高, PDMVS 含量越高, 提高的幅度越大。辐射交联后硬度增加, 模量有规律地增加。

添加 Al_2O_3 填料 30% 后, 抗张强度和伸长率都有些下降, 但硬度有所增加。

PDMVS/EVA 多相体系做成含有填料的试片后, 在室温和 80°C 下拉伸后, 冷却定型, 拉伸倍数可以在 400~500% 之间。然后用吹风机在 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 即可使其回复到原来形状, 几乎没有残余形变。这已具备制造热收缩材料的条件。

结 论

1. PDMVS/EVA 多相体系在 PDMVS 含量为 25% 和 33% 之间发生明显的相倒转, 由 PDMVS 连续相转变为 EVA 连续相。

2. PDMVS 对 EVA 辐射交联有强化效应。凝胶化剂量随 PDMVS 增加而降低。辐射交联 G 值在相倒转点附近出现极小值。

3. 多相体系的结晶度在辐射交联过程中有所降低, 但降低的幅度不如增加 PDMVS 所引起的那么大。

4. 辐射交联后多相体系具有良好的机械强度, 所组成的材料具有良好的热收缩性能。

参 考 文 献

- [1] J. R. Falender, S. H. Lindsey, J. C. Saam, *Polym. Eng. Sci.*, 16, 54(1976).
- [2] R. J. Penneck, *Brit. P.*, 1, 337, 951(1973).

(1984 年 5 月 14 日收到)

RADIATION CROSSLINKING OF THE MULTIPLE-PHASE SYSTEM FOR POLYDIMETHYLVINYLSILOXANE AND COPOLYMER OF ETHYLENE-VINYLAACETATE

Zhang Yuefang Ge Xuewu *Sun Jiazhen
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Acadimia Sinica)

ABSTRACT Radiation crosslinking of the multiple-phase system for PDMVS and EVA have been studied. The results obtained from the optical microscope and the mechanical properties show that the process of phase-turnover occurred between $\frac{1}{2}$ and $\frac{1}{3}$ PDMVS-to-EVA ratio. PDMVS acts as sensitizer of the radiation crosslinking of EVA. The radiation dose of gelation for the multiple-phase system increased with the reduce of PDMVS content. In the neighbourhood of turnover point, G value of radiation crosslinking has a minimum. The crystallinity and crystal melting point decreased with the increasing of dose in the process of radiation crosslinking. Radiation-crosslinked multiple-phase system have good heat-shrinkage properties.

KEY WORDS Multiple system; Radiation crosslinking; Polydimethylvinylsiloxane (PDMVS); Copolymer of ethylene-vinylacetate (EVA); Charlesby relationship; Chen-Liu-Tang relationship.