

乙丙共聚物的辐射交联*

李树忠 何忠达 张自成 陈欣方 尹享柱

(中国科学院长春应用化学研究所)

(吉林大学)

摘要 本文报导了由双环戊二烯为第三单体的三元乙烯丙烯共聚物(简称 EPDM)的辐射交联。在高剂量范围内 EPDM 辐射交联按无规交联进行,实验数据符合 Charlesby-Pinner 关系式。在低剂量范围内,由双环戊二烯提供的聚合物链内不饱和双键参与和加速 EPDM 的辐射交联,使 EPDM 辐射交联出现非无规交联过程。添加多官能团化合物二苯甲烷双马来酰亚胺(简称 MI),从外部向 EPDM 提供活性双键引发和加速 EPDM 辐射交联。引入不饱和双键的方式虽然不同,但都能使 EPDM 起到辐射强化交联的作用。测定了辐射交联 EPDM 的结构和性能。

关键词 乙丙共聚物(EPDM);辐射交联; Charlesby-Pinner 关系式。

引言

五十年代初, Dole^[1]和 Charlesby^[2]发现聚乙烯在高能射线作用下产生了大分子交联。这一发现导致了辐射交联聚乙烯薄膜^[3]、电线、电缆^[4]和热收缩材料的问世^[5]。

近年来, 乙烯共聚物及聚乙烯混物的辐射交联引起了人们的重视。 Burns^[6]报道了乙烯与醋酸乙烯酯共聚物的辐射交联; Pearson 和 Graessly^[7]研究了乙烯和丙烯共聚物的辐射交联; Spenadel^[8]发表了不同分子量、不同乙烯含量和不同双键含量的二元和三元乙丙共聚物辐射交联的报告; Raychem 公司^[9]发表了辐射交联乙丙共聚物制备绝缘电缆热收缩套管的报告。

本工作用国产的含有不饱和双键和添加有交联剂 MI 的乙丙共聚物(EPDM)进行辐射交联,希望在较低剂量下得到凝胶含量 50—70% 的网状结构的 EPDM,既节省能源又减轻聚合物受辐射损伤,使产物能具有良好性能,为制备电线、电缆和热收缩套管提供新材料。

实验部分

1. 材料与药品

EPDM: 南京长江化工厂产品。第三单体为双环戊二烯,特性粘数 $[\eta] = 1.45$ 分升/克。

交联剂 MI: 湖北化学所提供。

溶剂: 甲苯、二甲苯和无水乙醇,均市售。

2. 样品的制备

将 EPDM 进行精制,精制后的 EPDM $[\eta] = 1.54$ 分升/克。精制过的 EPDM,无论添加或不添加 MI 的试样均用双联辊在常温下混炼 10 分钟,然后在油压机上于 130℃ 左右温度下压成薄片,压片后的 EPDM $[\eta] = 1.52$ 分升/克。

3. 辐照

用 6 万居里 ^{60}Co 源在常温,真空(真空度 $6.67 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-1} \text{Pa}$) 下辐照。

* 科研基金项目。

4. 凝胶分数的测定

用溶液萃取法, 在氮气保护下, 用溶剂抽取器抽提溶胶。计算凝胶分数。

5. 粘度的测定

用乌氏粘度计, 在 30℃ 下用甲苯作溶剂测定特性粘数, 按 $[\eta] = 4.71 \times 10^{-4} M_n^{0.665}$ 式^[10], 计算分子量 M_n 。据文献^[10]标定, EPDM 的 M_n 与 M_w 等值。

6. 结构与性能的测定

用日本岛津 VD-1 A 型 X-射线衍射仪测定结晶度。用美国 PE 公司 599 B 型红外光谱仪测红外光谱。用日本安藤 TRS-10 C 型介电损耗测量装置测定介电性能。用北京光学仪器厂 4-1 型精密热天平测定热失重。用 DL-1000 B 型电子拉力机测量力学性能。

结果与讨论

1. 乙丙共聚物的辐射交联

自 Dole^[11]发现某些高聚物在射线作用下产生交联反应之后, 引起了一些学者的兴趣, 并企图从理论上加以解释。其中 Charlesby^[2]用概率方法处理了辐射高分子的无规交联问题, 并与 Pinner 合作提出了 Charlesby-Pinner 关系式^[11]:

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

式中 S 为溶胶分数, q_0 、 α_0 分别为单位剂量产生的交联度与裂解度, P_n^0 为样品的起始数均聚合度, R 为样品辐照时的吸收剂量。应用这一关系式可以从辐照样品的溶胶分数获得关于交联和裂解的定量知识。

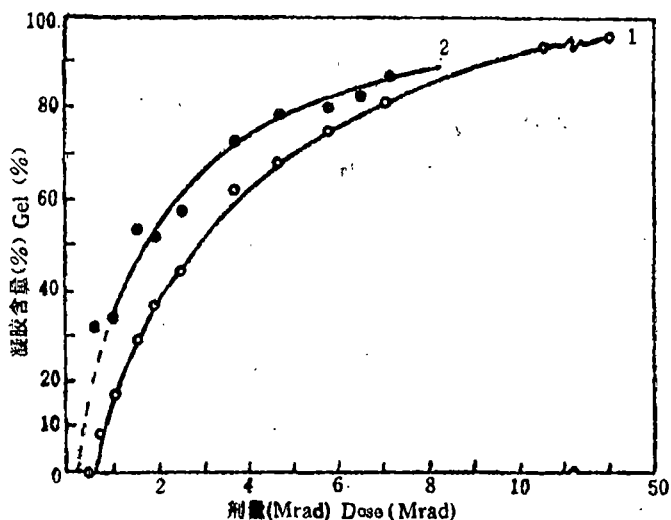


图 1 EPDM 的凝胶含量 g 与辐照剂量 R 的关系

Fig. 1 Gel-Dose curve

(Irradiation Under Vacuum at room temp.)

1-EPDM; 2-EPDM + 1%MI

陈欣方等^[12]认为 Charlesby-Pinner 关系式建立在交联度、裂解度与辐照剂量成正比的假定上, 这个假定不够严格。陈欣方等研究证明, 交联度与辐照剂量成正比, 裂解度与剂量的平方根成正比, 提出了一个新的关系式(简称陈-刘-唐关系式):

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{q_0 P_n^0} + \frac{\alpha'_0}{q_0} \sqrt{R} \quad (2)$$

按(2)式处理实验数据时, 认为可在较宽的剂量范围内得到较为满意的结果。本工作分别用 Charlesby-Pinner 关系式和陈-刘-唐关系式处理了 EPDM 的辐射交联数据, 得出了一些规律。

图 1 为 EPDM 在室温、真空条件辐照时得到的凝胶含量 g 与剂量 R 的关系。从图 1 看到 EPDM 和添加 1%MI 的 EPDM 的 g 都随着 R 的增加而增加。

由凝胶含量 g 可求出溶胶分数 S , 按(1)式处理得到图 2, 从图 2 中看到在高剂量范围内 $S + \sqrt{S}$ 与 $1/R$ 成线性关系, 在低剂量范围内实验值偏离直线。这说明 Charlesby-Pinner 关系式只适用 EPDM 辐射交联的高剂量范围, 在这一范围内 EPDM 的辐射交联具有无规交联的性质。

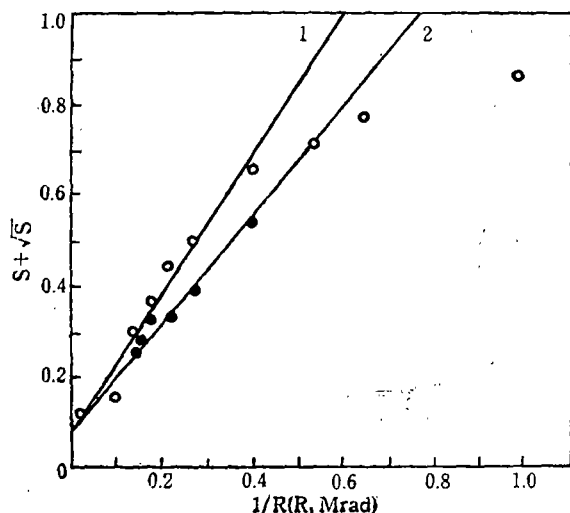


图2 辐射交联 EPDM 的 Charlesby-Pinner 图

Fig. 2 Charlesby-Pinner Plots
1-EPDM, 2-EPDM + 1% MI

从图2曲线1可以看出 Charlesby-Pinner 关系式未能完全反映 EPDM 的辐射交联过程。由图2外推得到的 R_{gel} 显然不是这一体系真实的凝胶化剂量。

图3是用陈—刘—唐关系式所作的 $R(S + \sqrt{S})$ 对 $\sqrt{R}$ 作图，二者之间有很好的线性关系。在这一剂量范围内陈—刘—唐关系式比 Charlesby-Pinner 关系更符合 EPDM 辐射交联实验结果。

无论是 Charlesby-Pinner 关系式或者陈—刘—唐关系式都只是表明高剂量下聚合物辐射交联具有无规交联的特征。它们都不能解释低剂量下存在的聚合物非无规交联的性质和规律。

我们用溶胶分数的对数 LgS 对剂量对数 LgR 作图(图4)。由图4曲线1外推，得到 EPDM 的凝胶化剂量 $R_{gel} = 0.54$ Mrad，将此值代入式(3)计算得 $G(C.1) = 3.74$ 。这一结果说明由于 EPDM 含有少量第三单体提供的不饱和双键，在低剂量范围内就能引起 EPDM 交联，不饱和双键

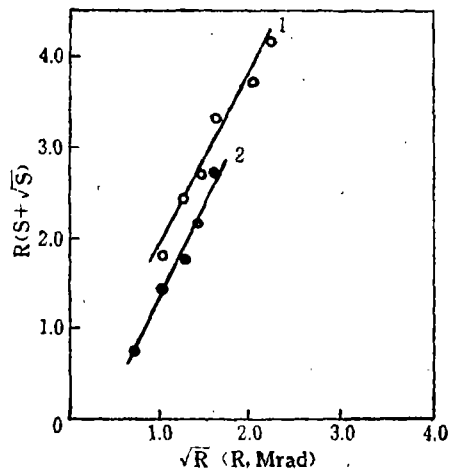


图3 EPDM 的 $R(S + \sqrt{S})$ 对 $\sqrt{R}$ 的关系

Fig. 3 Relation between $R(S + \sqrt{S})$ and $\sqrt{R}$ of
EPDM 1-EPDM, 2-EPDM + 1% MI

由图2曲线1外推到纵坐标得到截距 $\frac{\alpha_0}{q_0} = 0.09$ ，它比 Pearson 和 Willian^[7]研究不同分子量的二元乙丙共聚物得到的 $\frac{\alpha_0}{q_0} = 0.25$ 值要小。这是由于 EPDM 的第三单体双环戊二烯 内含 有 少 量 双 键，少 量 不 饱 和 双 键 具 有 强 化 辐 射 交 联 的 作 用，使裂解度减小，交联度增加。从图2曲线1外推到横坐标求得凝胶化剂量 $R_{gel} = 1.67$ Mrad。按下式：

$$G(C.1) = \frac{0.48 \times 10^6}{M_w \times R_{gel}} \quad (3)$$

式中 $G(C.1)$ 为辐射交联产额， M_w 为样品的起始重均分子量。计算得到 EPDM 的 $G(C.1) = 1.24$ ，与文献^[7]上报导的结果 $G(C.1) = 1$ 很接近。

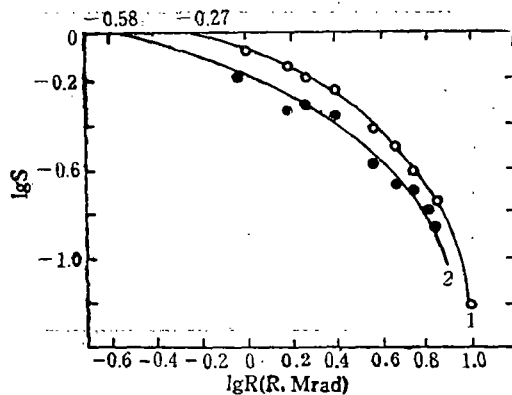


图4 EPDM 的 LgS 对 LgR 图

Fig. 4 LgS versus LgR
1-EPDM 2-EPDM + 1% MI

加速了 EPDM 的辐射交联作用。这种作用的程度取决于 EPDM 含有不饱和双键的活性和数量,它的存在使 EPDM 辐射交联前期具有非无规交联的性质。Colomb 和 Trecher^[13]只报导了在聚合物大分子链中引入不饱和双键加速聚合物辐射交联效应,但对它的反应机理还不十分清楚。我们准备对这个问题作进一步深入的研究。

2. 乙丙共聚物的辐射强化交联

从图 1 中可以看到在 EPDM 中添加 1%MI 有明显的辐射强化效应。

在高剂量范围内得到的溶胶分数用 Charlesby-Pinner 关系式处理(图 2 曲线 2),求得 $\frac{\alpha_0}{q_0} = 0.09$, $R_{g,0.1} = 1.32 \text{ Mrad}$, $G(C.1) = 1.57$ 。这些结果与上述不加 MI 的 EPDM 辐射交联结果是一致或相近的。它说明 MI 加速 EPDM 辐射交联作用发生在很低剂量阶段,一旦 MI 的双键参与交联反应而消耗尽了,EPDM 仍按无规交联反应进行。

我们感兴趣的是在低剂量范围内添加 MI 引起 EPDM 的辐射强化效应。用 LgS 对 LgR 作图,见图 4 曲线 2。从曲线 2 外推得到 $R_{g,0.1} = 0.26 \text{ Mrad}$,由(3)式计算的 $G(C.1) = 7.86$ 。添加 1% MI 使 EPDM 辐射交联产额倍增。

EPDM 的辐射强化交联的程度与交联剂 MI 的添加量有着密切关系。从图 5 可以看到 $S + \sqrt{S}$ 与添加 MI 的浓度倒数 $1/C$ 成线性关系。即 MI 能提供的活性双键越多,EPDM 辐射强化交联效果越显著。必须注意,添加 MI 的量是有限度的,添加量过大(超过 5%),MI 在 EPDM 中分散不均匀,会起不到促进 EPDM 辐射交联的作用。

实验结果突出地表明添加多官能团化合物 MI 对 EPDM 辐射交联的加速作用。例如在 0.47 Mrad 时,EPDM 不产生凝胶($g = 0$),添加 1%MI 的 EPDM 凝胶含量已达 33.7%(图 1 曲线 2)。添加 3%MI 的 g 则高达 76.3%, g 随 MI 的添加量有如此大的变化, $G(C.1)$ 值成倍增加,这说明添加 MI 的 EPDM 辐射交联已经不是造成 EPDM 辐射交联的那种自由基产生和复合的点式反应,而是具有自由基产生和引发双键打开的链式反应。这就是辐射强化交联具有非无规交联性质的根本原因。

3. 辐射交联乙丙共聚物的结构与性能

X 射线衍射证明 EPDM 辐射交联前后都是非晶态的。

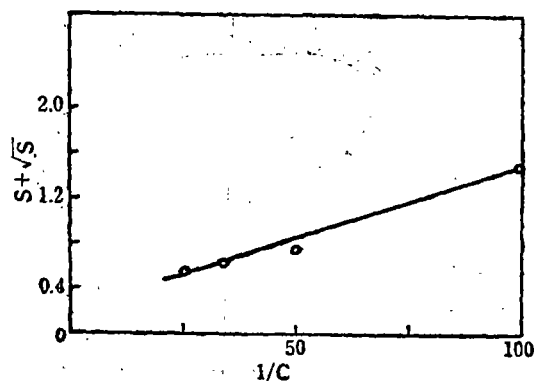


图 5 EPDM 的 $S + \sqrt{S}$ 与 MI 的浓度 C 的关系
Fig. 5 Relation between $S + \sqrt{S}$ of EPDM and C of MI (Irradiation under Vacuum at room temp. dose 0.94 Mrad)

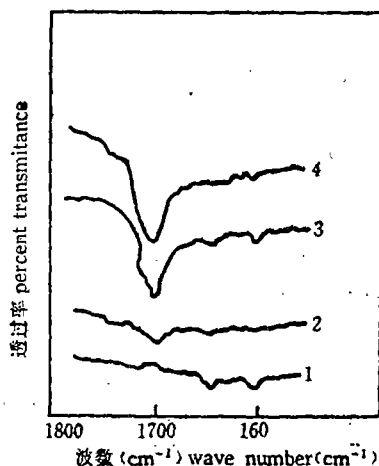


图 6 EPDM 的红外光谱图
Fig. 6 IR spectrogram of irradiated EPDM

表 1 EPDM 的力学性能

Table 1 The mechanical property of radiation crosslinking EPDM

样 品*	剂 量	凝胶含量	模量, E	抗张强度	伸长率
Sample	Dose(Mrad)	Gel(%)	Modulus($\times 10^{-6}$ dyne/cm ²)	T _s (kg/cm ²)	e(%)
EPDM	0	0	4.24	4.33	388
EPDM + 1%MI	0	0	4.14	4.12	583
EPDM	1.55	42.3	4.66	13.7	1380
EPDM + 1%MI	1.55	67.5	5.2	27.75	1400
EPDM	2.51	59.7	5.0	12.0	650
EPDM + 1%MI	2.51	80.6	5.0	10.5	500

* 样品均在室温空气下辐照

红外吸收光谱分析结果指出未辐照的 EPDM(见图 6 曲线 1)。含有内双键(特征吸收峰波数 1640 cm^{-1})，经过辐照，内双键参与交联反应而消失了(见图 6 曲线 2)，但在波数 1700 cm^{-1} 处出现有一个小的羰基峰，它反映了 EPDM 受到轻微的辐射氧化作用。添加 MI 的 EPDM 辐照前后都出现反映亚胺的特征吸收峰，波数 1705 cm^{-1} ，如图 6 曲线 3 和 4 所示。

辐射交联使 EPDM 的力学性能得到明显的改善(见表 1)。

从表 1 可以看到辐照剂量为 1.55 Mrad 时 EPDM 的 T_s 从 4.33 kg/cm^2 提高到 13.7 kg/cm^2 ，伸长率由 388% 提高到 1380%。添加 1%MI 的 EPDM 在 1.55 Mrad 时 E、 T_s 、e 的增加更为明显。这是由于引进 MI 强化交联的结果，这从表 1 中凝胶含量变化可以得到解释。

辐射交联对 EPDM 的热稳定性没有明显的影响，起始热分解温度大约在 237°C 。

辐射交联 EPDM 的介电损耗随剂量增大略有增大，这与辐照过程中 EPDM 受到轻微氧化而生成羰基有关(见图 6 曲线 2)。但是辐射交联后的 EPDM 的介电损耗角正切值 $\text{tg}\delta$ 仍然保持在 10^{-3} 数量级，可作为绝缘材料使用。

结 论

(1) 含有不饱和双键的 EPDM 在高剂量范围内的溶胶分数与剂量的关系符合 Charlesby-Pinner 关系式。辐射交联具有无规交联的性质， $\frac{a_0}{q_0} = 0.09$ ， $R_{gel} = 1.67\text{ Mrad}$ ， $G(C.1) = 1.24$ 。在低剂量范围内不饱和双键参与和加速 EPDM 的辐射交联，使聚合物出现非无规交联性质。由 LgS 对 LgR 曲线图外推得到的 $R_{gel} = 0.54\text{ Mrad}$ ， $G(C.1) = 3.74$ 。

(2) 在 EPDM 中添加 1%MI 促进了 EPDM 的辐射交联。在低剂量范围内求得 $R_{gel} = 0.26\text{ Mrad}$ ， $G(C.1) = 7.86$ 。若交联剂 MI 的双键反应消耗尽了，则 EPDM 的辐射交联从非无规交联转变为无规交联。加入 MI 的浓度倒数 $(1/C)$ 与 $S + \sqrt{S}$ 成线性关系。

(3) 含有不饱和双键的 EPDM 或者添加 1%MI 的 EPDM 在剂量小于 5 Mrad 时就能获得凝胶含量达到 70% 的辐射交联 EPDM，它比聚乙烯辐射交联所需要的剂量小得多。

(4) 辐射交联 EPDM 具有良好的力学、热学和电绝缘性能，是制备电线、电缆和热收缩套管的优质材料。

杨玉华同志协助测试力学性能，胡宝元同志协助提供样品，并得到张利华等同志的帮助，在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] M. Dole, Report of Symposium IV, Chemistry and physics of Radiation Dosimetry (Army Chemical Center, Maryland) p. 120 (1950).
- [2] A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., A 222, 542 (1954).
- [3] A. Barlow, L. A. Hill and L. A. Meeks, Radiat. Phys. Chem 14, 783 (1979)
- [4] T. Sasaki, F. Hosoi, M. Hagiwara, K. Araki, E. Saito, H. Ishitani and K. Uesugi, Radiat. Phys. Chem., 14, 821 (1979).
- [5] S. Ota, 第三次国际辐射加工论文选辑, 上海科技大学科技资料, p. 146 (1981).
- [6] N. M. Burns, Radiat. Phys. Chem., 14, 797 (1979).
- [7] D. S. Pearson and W. W. Graessley, Macromolecules., 13, 1001 (1980).
- [8] L. Spenadel, Radiat. Phys. Chem., 14, 683 (1979).
- [9] Raychem. Co., Technical Paper, The 7th IEEE/PES Conference and Exposition on Transmission and Distribution April (1979).
- [10] 于 旻, 张桂珊, 张素清, 长春应化所集刊, 第17集, 第70页 (1981).
- [11] A. Charlesby and S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A 249, 367 (1959).
- [12] 陈欣方, 刘克静, 唐敖庆, 吉林大学学报, 4, 39 (1977).
- [13] H. O. Colomb, and D. J. Trecker, J. Polym. Sci., 14, 1659 (1970).

(1985年10月3日收到)

THE RADIATION CROSSLINKING OF ETHYLENE- PROPYLENE COPOLYMER

Li Shuzhong He Zhongda Zhang Zicheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Chen Xinfang Yin Hengzhu

(Jilin University)

ABSTRACT This paper reports the radiation crosslinking reaction of three-component ethylene-propylene copolymer (EPDM). The reaction taking place in random at high dose range obeys Charlesby-Pinner equation and Chen-Liu-Tang equation. At low dose range radiation crosslinking of EPDM is enhanced due to the presence of third monomer (bis-(cyclopentadiene)) which accelerates the reaction with its double bond. The radiation crosslinking reaction is also accelerated by the addition of MI. The radiation crosslinked EPDM containing 50-70% gel was obtained with the addition of 1% MI in 2-4 Mrad dose range.

The structures and properties of the radiation crosslinked EPDM were measured. The mechanical property and thermal property had been improved. The T_g maintains in the order of 10^{-3} .

It is expected that the radiation crosslinked EPDM may be a promising material for making insulated wire, cable and heat shrinkable tubing.

KEY WORDS Copolymer of ethylene-propylene (EPDM); Radiation crosslinking; Charlesby-Pinner equation.