

聚对苯二甲酸丁二醇酯的辐射交联

胡福敏 彭沛礼 陈炯明

(化工部成都有机硅研究中心, 成都)

摘要 本文研究了聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)在室温及熔融温度下的辐射交联。它们的起始凝胶化剂量 R_{gel} 分别为 $62.5 \times 10^4 \text{Gy}$ 和 $3.57 \times 10^4 \text{Gy}$ 。用 DSC 和 MS 等研究了辐照 PBT 的结构与性能。初步结果表明, PBT 是一种耐辐照的高分子材料。PBT 的交联尚能提高某些力学性能。

关键词 辐射交联; 熔融辐照; 聚对苯二甲酸丁二醇酯。

前言

聚对苯二甲酸丁二醇酯(以下称 PBT)是一种正在兴起的新型工程塑料, 主要用于电子和汽车工业。有关 PBT 的辐照效应, 国外报道甚少^[1]。通常主链上带有苯基的聚合物, 由于苯环共轭双键的保护作用是比较耐高能辐射的, 然而有文献报道, 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)在经受辐照时, 以裂解为主, 从而降低其各方面的性能^[1~3]。由于 PBT 主链上二醇中烷烃链的增加, 在经受辐照时以交联为主。本工作试图搞清聚芳酯体系中二醇中烷烃链增加对交联的作用, 以及通过辐射交联提高 PBT 的性能和观察其辐照稳定性的程度。

实验方法

1. 原料:

粒料 PBT $\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n$ 由我院四室提供, $[\eta] \sim 0.8$; 粉料的

制备: 粒料 PBT 溶于 50°C 苯酚四氯乙烷(1:1)溶液, 甲醇沉淀, 洗净, 干燥后 100 目过筛备用。

2. 样品辐照

粒料或粉料 PBT 装入专用的安瓿瓶中, 于室温下抽真空 24 小时 ($5 \times 133.332 \times 10^{-4} \text{Pa}$) 后熔融封管。辐照源为 $6 \times 10^{14} \text{Bq } ^{60}\text{Co } \gamma$ 源。

3. 样品的粘度和凝胶分数的测定

称取一定量的样品溶于苯酚四氯乙烷(1:1)溶液中, 用乌氏粘度计于 30°C 下测定其特性粘度:

$$[\eta] = 1/C \sqrt{2 \left(\frac{t_1}{t_0} - 1 - \ln \frac{t_1}{t_0} \right)}$$

准确称取辐照后的样品 0.2 g, 在 30°C 用 20 ml 苯酚四氯乙烷溶液(1:1)浸提一周(中间经常用电磁搅拌器搅拌), 用已知重量的滤纸过滤分离溶胶和凝胶, 经洗涤, 真空干燥至恒重后, 计算凝胶分数(g)和溶胶分数(s)。

4. PBT 试样在辐照过程中释出的气体量和组分的测定

气体总量是在高真空系统中测量的,即根据释放的气体总量进入真空系统后,引起真空度的变化,然后在预先作好的气体量与真空关系的校正曲线上(图1)找出相应的气体量。气体的组分分别用 MAT-44 质谱仪直接进样的方法和 Sigma 2 气相色谱仪测定的(1.7 MGD_X-104, 50°C He 30 ml/min HWD med × 16)

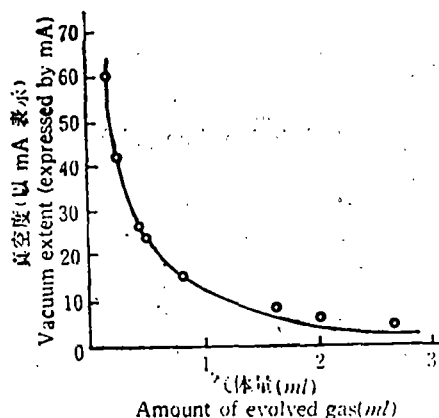


图1 气体量和真空度的校正曲线
Fig. 1 Calibration curve of gas amount and vacuum extent

5. 示差扫描量热(DSC)分析

用 PE DSC-2 C 型仪器测定。

结果与讨论

1. PBT 的辐照效应

PBT 于室温下空气或真空中辐照时,它们在凝胶化前的特性粘度 $[\eta]$ 及凝胶化后的凝胶量 g 的变化分别示于图2和图3。由图可见,真空和空气中的辐照的PBT粒料的 $[\eta]$ 随吸收剂量(R)增加而增大,并在达到一定剂量时,PBT 开始不完全溶解于溶剂中,这表明 PBT 发生了交联。空气中照的 PBT 粉料的 $[\eta]$ 随剂量的增大虽有减少趋势,但幅度不大,这一结果可以说明,氧的存在对 PBT 起到一定的辐射裂解作用。然而从图2可以看出,在空气中辐照的

PBT 粒料还是发生交联的,这说明 PBT 粒料的比表面积比粉料的要小得多,粒料内部基本不与氧

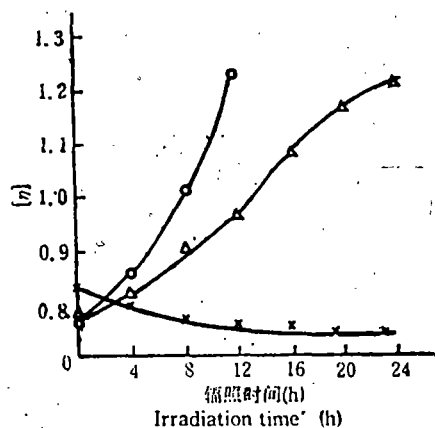


图2 凝胶点前 PBT $[\eta]$ 与辐照时间(吸收剂量)的关系。剂量率: 4.6×10^4 Gy/h, ○-真空粒料 PBT, △-空气粒料 PBT, ×-空气, 粉料, PBT 辐照温度: 25°C

Fig. 2 Relation between $[\eta]$ of PBT before gelation and irradiation time (dose)

Dose rate: 4.6×10^4 Gy/h,
○-Granular PBT under vacuum,
△-Granular PBT under air,
×-Powder PBT under air, Irradiation temp, 25°C

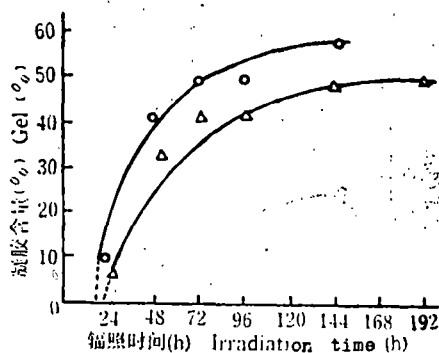


图3 凝胶点后 PBT 的凝胶含量与辐照时间(吸收剂量)的关系

剂量率: 4.6×10^4 Gy/h, ○-真空, 粒料 PBT, △-空气, 粒料 PBT, 辐照温度: 25°C

Fig. 3 Relation between gel content of PBT and irradiation time (dose)

Dose rate: 4.6×10^4 Gy/h, Irradiation temp, 25°C,

○-Granular PBT under vacuum,
△-Granular PBT under air.

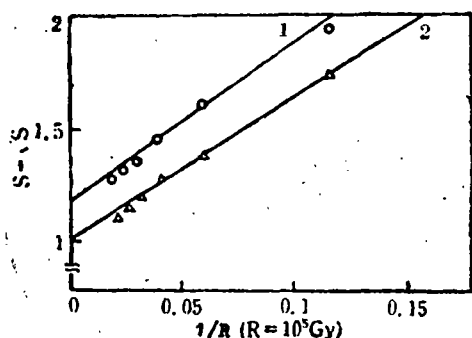


图4 辐照PBT的 $S + \sqrt{S}$ 与 $1/R$ 关系

○-真空, 粒料PBT $1,83.3 \times 10^4 \text{Gy}$,
△-空气, 粒料PBT $2,62.5 \times 10^4 \text{Gy}$; 辐照温度:
25℃

Fig. 4 Relation between $S + \sqrt{S}$ and $1/R$
of irradiated PBT

○ Granular PBT under vacuum,
△ Granular PBT under air, Irradiation temp.
25℃

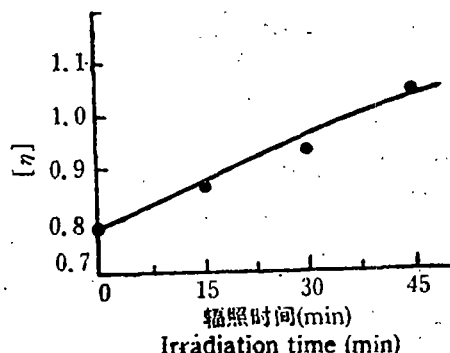


图5 凝胶点前PBT $[\eta]$ 与辐照时间(吸收剂量)的关系

剂量率: $4.6 \times 10^4 \text{Gy/h}$; 真空粒料PBT, 辐照温度:
~210℃

Fig. 5 Relation between $[\eta]$ of PBT before
gelation and irradiation time (dose)

Dose rate: $4.6 \times 10^4 \text{Gy/h}$, granular PBT under
vacuum, Irradiation temp. ~210℃

接触,一旦在表面上吸附的氧耗尽,也将发生以交联为主的辐射效应。用 Charlesby-Pinner^[3] 公式处理,可以得到 $S + \sqrt{S}$ 对 $1/R$ 的线性关系(图4),由图中的直线外推至 $S + \sqrt{S} = 2$ 时,即可求得真空和空气中辐照PBT的起始凝胶化剂量(R_{gel})分别为 $62.5 \times 10^4 \text{Gy}$ 和 $83.3 \times 10^4 \text{Gy}$,说化PBT凝胶化剂量是很大的,

当我们测定熔点附近的温度下真空辐照PBT的 $[\eta]$ 时,发现 $[\eta]$ 增加所需的剂量要比室温低得多(图5)。此时所需的起始凝胶化剂量也比室温下要低,约为 $3.57 \times 10^4 \text{Gy}$ (图6、7)

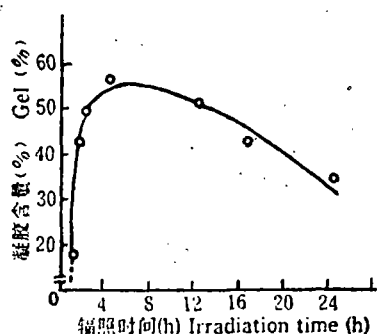


图6 凝胶点后PBT的凝胶含量与辐照时间(吸收剂量)的关系

剂量率: $4.6 \times 10^4 \text{Gy/h}$, 真空粒料PBT,
辐照温度: ~210℃

Fig. 6 Relation between gel content of PBT
and irradiation time (dose)

Dose rate: $4.6 \times 10^4 \text{Gy/h}$, granular PBT under
vacuum, Irradiation temp.: ~210℃

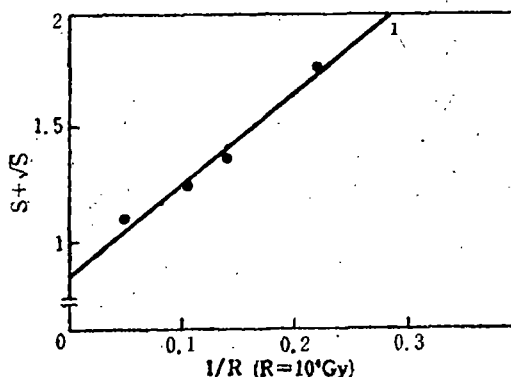


图7 辐照PBT的 $S + \sqrt{S}$ 与 $1/R$ 关系

真空粒料PBT, 辐照温度: ~210℃; 1, $3.57 \times 10^4 \text{Gy}$

Fig. 7 Relation between $S + \sqrt{S}$ and $1/R$ of
irradiated PBT

granular PBT under vacuum, Irradiation
temp.: ~210℃

由图6可见, 当辐照时间为4小时时, PBT就有高达56%的凝胶量, 然而, 进一步增加辐照时间时, 凝胶量下降。此现象可解释为高温下PBT辐射交联的同时产生降解的结果。

2. 辐射交联PBT的结构与性能

凝胶测定的数据证明辐射交联的PBT大分子已形成网状结构。DSC分析结果看到随R增加PBT的熔融峰和结晶峰均向低温移动。这表明随R增加, PBT中交联网络结构的生成和增长, 结晶受到损伤, 使熔点下降。

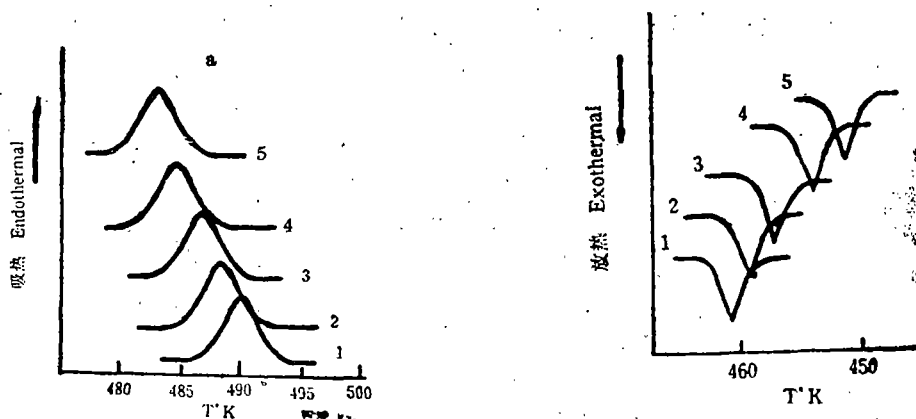


图8 不同剂量下辐照的PBT的DSC曲线

剂量率: $4.6 \times 10^4 \text{ Gy/h}$, a: 熔融吸热, b: 结晶放热

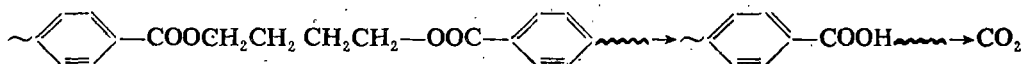
剂量1~5分别为 $0, 2.2 \times 10^6 \text{ Gy}, 4.4 \times 10^6 \text{ Gy}, 6.6 \times 10^6 \text{ Gy}, 8.8 \times 10^6 \text{ Gy}$

Fig. 8 DSC curve of PBT irradiated at various doses Endothermal

Dose rate: $4.6 \times 10^4 \text{ Gy/h}$,

a. Fusion endothermal, b. Crystallization exothermal.

我们用质谱和色谱分析了PBT辐照过程中释出的气体, 其结果示于表1和表2。由表可见, 气体中绝大部分为 CO_2 , 说明 CO_2 的形成在PBT的辐照过程中占有重要的地位, 根据大分子端基羧酸的不稳定性, 我们推测



此外, 由表2可见, 提高辐照温度会使释出的气体量增加, 这可能与PBT在辐照过程中, 由于温度的增加, 尤其在 220°C 附近时PBT结晶区域消失, 并引起二次反应有关。因而, 此结果与高温下凝胶量的降低是一致的。

表1 经质谱鉴定色谱定量的PBT释出的气体

Table 1 The composition of gases released from PBT, measured by Mass-spectrometer and chromatography

CO_2	H_2	CH_4	CO	甲苯	乙醇
99.0%	痕量	1%	痕量	痕量	痕量

条件: 粒料PBT, 真空度: $133.332 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 剂量率: $4.6 \times 10^4 \text{ Gy/h}$, 辐照时间: 48小时, 辐照温度: 25°C

综上所述, PBT的辐射交联说明了PBT具有一定的辐射稳定性, 即使辐射剂量达 $1 \times 10^6 \text{ Gy}$ 数量级时, 其抗张强度不仅没有降低, 反而有所增高(表3)

表 2 PBT 辐照时释出气体的总量

Table 2 The total amount of the gas evolved during irradiation of PBT

T/°C	25	110	220
Vml/g PBT	0.392	0.62	0.904

条件: 粉料 PBT, 真空度: 133.332×10^{-4} Pa, 剂量率: 4.6×10^4 Gy/h, 辐照时间: 48 h

表 3 辐照前后抗张强度的变化

Table 3 The change of tensile strength before and after irradiation

No	辐照前 PBT 抗张强度 tensile strength before irradiation (kg/cm ²)	辐照 68 h (4.6×10^4 Gy/h) tensile strength after 3×10^6 Gy (kg/cm ²)
1	602	650
2	450	640

条件: 粒料 PBT, 真空度: 133.332×10^{-4} Pa, 剂量率 4.6×10^4 Gy/h, 辐照时间: 48 h, 辐照温度: 25°C

因而, 通过本文初步的研究, 可以认为 PBT 是一种比较耐辐照的新型工程塑料, 此外, PBT 的交联能明显地提高某些力学性能。关于辐射交联的机理, 通过敏化等手段来降低辐射交联的剂量等还有待于进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Vernon L. Bell and George F. Pezdirtz, J. Polym. Sci., 21(11), 3083(1983).
- [2] Burow S. D. and turner D. T., J. Polym. Sci. A-1, 4, 613~622(1966).
- [3] A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers, 321(1960).

(稿件收到日期: 1987 年 5 月 8 日)

RADIATION CROSSLINKING OF POLYBUTYLENE GLYCOL TEREPHTHALATE

Hu fuming Peng peili Cheng jiongming

(Chengdu Centre for Applied Research of Silicones, The Ministry of Chemical Industry)

ABSTRACT The radiation crosslinking of polybutylene glycol terephthalate(PBT) was studied under various condition. It obeys Charlesby-Pinner equation. The dose for incipient gel formation are 62.5×10^4 Gy and 3.57×10^4 Gy at room temperature and fusion temperature respectively.

The structures and properties of croosslinked PBT were studied by DSC and MS methods. The results indicate that PBT is a radiation resistant polymer material, and some of the mechanical properties of PBT may be improved by radiation crosslinking.

KEY WORDS Radiation crosslinking; Irradiation in fusion state; Polybutylene glycol terephthalate.