

LDPE/EVA 共混体系辐射交联反应中溶胶分数与辐照剂量间的关系

吕英涛 张万喜 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要 本文采用机械共混和溶液共混两种不同方法制备了 LDPE、EVA 的混合物。研究了不同重量配比的混合物, 在射线作用下溶胶分数与辐照剂量间的关系, 实验结果表明: 关系式 $R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{q_0 u_1} + \frac{P'_0}{q_0} R^{\beta}$ 仍能适用于这一聚合物共混体系, 并且建立了共混体系 (LDPE/EVA) β 值的计算方法。

关键词 机械共混; 溶液共混; 低密度聚乙烯; 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物; 辐射交联。

引言

聚合物共混物经辐射交联可以制得具有优良性能的新型材料^[1~2], 例如热收缩材料^[3], 近年来受到了人们广泛的注意。但对共混体系辐射交联规律的研究, 文献报道甚少^[3]。交联度对材料的性能影响很大^[4], 因此, 研究共混体系的辐射交联行为十分重要。溶胶分数 S 与辐照剂量 R 间的关系常常被用来表征聚合物的交联程度和交联行为^[5~7]。本文试图将文献[7]提出的一般线型聚合物溶胶分数 S 与辐照剂量 R 之间的关系式推广到共混体系, 从而预期共混体系的辐射交联行为。

实验部份

1. 原料

LDPE: 比重 $d^{25} = 0.9178$, 北京燕山石油化学工业总公司前进化工厂出品。EVA: 醋酸乙烯含量 16%, 日本进口料。

2. 机械共混体系的制备

将 LDPE 和 EVA 在开炼滚筒上于 120~125℃ 下混合均匀, 然后进行返炼, 在 120~125℃ 下用油压制成约 0.5 mm 厚的片子。

3. 溶液共混体系的制备

分别将低密度聚乙烯 (LDPE) 和乙烯与醋酸乙烯酯共聚物 (EVA) 溶于二甲苯中, 制成 2% 的溶液。将所得的两种溶液混合均匀后, 用甲醇作沉淀剂, 沉淀出高聚物混合物, 过滤、并用丙酮洗涤沉淀所得混合物, 在 60℃ 烘干至恒重。

4. 辐照

用 ^{60}Co 为辐照源, 在真空 (2.66 Pa) 及室温下辐照样品。

* 本工作曾得到联合国原子能机构的资助, 特此致谢。

5. 凝胶含量的测定

共混体系凝胶含量的测定,是以二甲苯作溶剂,热抽提 36 小时,然后用丙酮洗涤、干燥后称重。

6. 玻璃化转变温度(T_g)的测定

用本所自制的线膨胀仪在 $-150 \sim 10^\circ\text{C}$ 区间内测量样品的长度,并记录相应的温度。以长度对温度作图,即可由直线交点求得样品的玻璃化转变温度 T_g 。

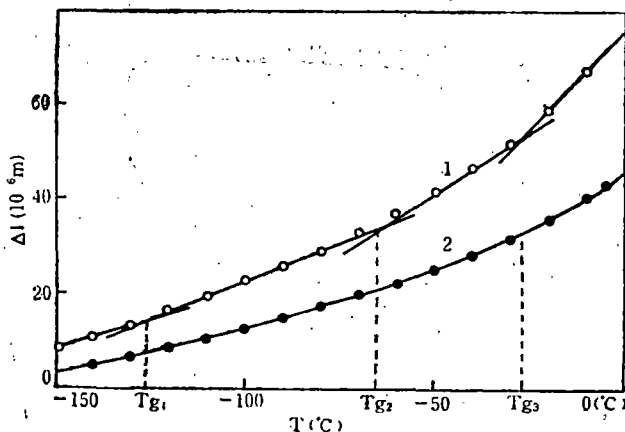


图 1 相对长度(Δl)~温度(t)曲线

Fig. 1 Relative length (Δl) Vs. temperature (t)

1. 机械共混体系 (mechanical blending system)

EVA:LDPE = 1:1. 溶液共混体系 (Solution blending system)
EVA:LDPE = 1:2

结果与讨论

影响聚合物辐射交联规律的因素有很多。对于单一线型聚合物体系,聚合物的相态如不同,则对于交联的影响也不相同。一般认为辐射交联在聚合物的无规区域比在结晶区域更易进行^[8]。与单一聚合物体系相比,共混聚合物体系要复杂得多,不仅各共混体系组份中有不同的相,而且还有不同聚合物的相^[9]。为此,可用测定聚合物共混体系玻璃化转变温度的方法来看 LDP.E/EVA 体系的相容程度。图 1 是以共混体系样品的相对长度(Δl)对温度(t)作图,其直线的交点即为玻璃化转变温度。

对于机械共混 LDPE/EVA 重量比为 1/1 的样品,有三个明显的玻璃化转变温度为 T_{g1} 与 T_{g2} 、 T_{g3} (图 1)。和文献值^[10]对比知, T_{g1} 和 T_{g2} 为 LDPE 的两个玻璃化转变温度,而 T_{g3} 为 EVA 的玻璃化转变温度。显然,机械共混的相容性较差,而溶液共混的相容性好(见图 1),其共混物中的各聚合物的特征玻璃化转变温度不明显。文献[7]在总结大量实验的基础上,总结归纳出表征线型高分子在射线作用下溶胶分数 S 与辐照剂量 R 间的关系通式

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{u_1 q_0} + \frac{p'_0}{q_0} R^\beta \quad (1)$$

式(1)中 R 为辐照剂量; S 为溶胶分数; u_1 为原始聚合物的数均聚合物; q_0 为单位剂量产生的交联度; p'_0 为常数; β 直接与高分子结构因素有关,是一参数。聚合物的玻璃化转变温度 T_g 是高分子链松弛运动的表现,且 β 与 T_g 之间有如下关系^[7]:

$$\beta = 0.206 + 2.13 \times 10^{-3} T_g \quad (2)$$

其中 T_g 前的系数比文献[7]的有效数字多两位。通过(2)式,就可由聚合物的玻璃化转变温度 T_g 求算聚合物的 β 值。

但对于聚合物共混体系而言,要想由 T_g 值求 β 值还有一定困难。二元共混体系并非总表现出一个 T_g 值。其相容程度由小到大变化时,玻璃化转变温度也由两个组份聚合物的分立的两个值,过渡到相容性很好时的介于二组份玻璃化转变温度之间的一个值为 $T_{g,b}$ 。

如上所述,LDPE/EVA 体系,不论哪种制备方法,所得的共混物都没有表现出一个 $T_{g,b}$ 值。但假定这一体系是理想的共混体系时,应只有一个 $T_{g,b'}$ 值,可用下式求出 $T_{g,b'}$ 值^[11]:

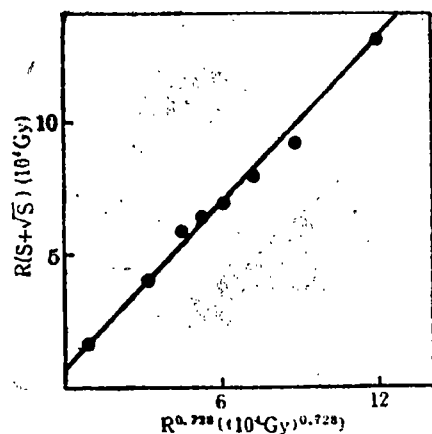


图2 EVA的辐射交联
Fig. 2 Radiation crsslinking of EVA

可求出K值, 结果列于表1。

$$T_{g,b'} = [T_{g,1} + (KT_{g,2} - T_{g,1})\phi_2 / [1 + (K-1)\phi_2]] \quad (3)$$

(3)式中 $T_{g,b'}$ 、 $T_{g,1}$ 、 $T_{g,2}$ 分别为共混物、组份1、组份2聚合物的玻璃化转变温度; ϕ_2 为组份2在混合物中所占的体积分数; K 为 $(\Delta\alpha_2/\Delta\alpha_1)$, 组份2与组份1在玻璃化转变温度以上和以下线性热膨胀系数差的比值。同时, 共聚物玻璃化转变温度 $T_{g,c}$ 也有一计算公式^[12]:

$$T_{g,c} = [T_{g,1} + (KT_{g,2} - T_{g,1})W_2] / [1 + (K-1)W_2] \quad (4)$$

式(4)中 $T_{g,c}$ 、 $T_{g,1}$ 、 $T_{g,2}$ 分别为共聚物、共聚组份1的均聚物、共聚组份2的均聚物的玻璃化转变温度; W_2 为共聚组份2的重量含量; K 为共聚组份2与1的均聚物在玻璃化转变温度以上和以下线性热膨胀系数差的比值。

比较式(3)、式(4), 发现二者相似。我们把组成共聚物EVA的均聚物聚乙烯(PE)看成组份1, 聚醋酸乙烯酯(PVAC)看作2组份, 则把EVA的 $T_{g,c}$ 、 W_2 值代入式(4),

表1 K值的计算

Table 1 Calculation of K Value

共聚物 Copolymer	$T_{g,1}$	$T_{g,2}$	$T_{g,c}$	W_2	K
	148°K	318°K	245°K	0.160	6.98

表2 机械共混体系的 β 值

Table 2 β Value of mechanical blending system

Numbers of samples 样品号	LDPE:EVA (wt.)	W_2	ϕ_2	$T_{g,b}(^{\circ}\text{K})$	$\beta_{\text{cal.}}$	$\beta_{\text{exp.}}$ (r)
0	0:1	0.160	0.128	245	0.728	0.728 (0.995)
1	9:1	0.016	0.012	161	0.549	0.545 (0.998)
2	3:1	0.040	0.031	179	0.587	0.580 (0.996)
3	3:2	0.064	0.050	194	0.619	0.600 (0.998)
4	1:1	0.080	0.063	202	0.637	0.650 (0.997)
5	1:3	0.120	0.095	220	0.675	0.670 (0.993)
6	1:9	0.144	0.115	229	0.694	0.690 (0.999)

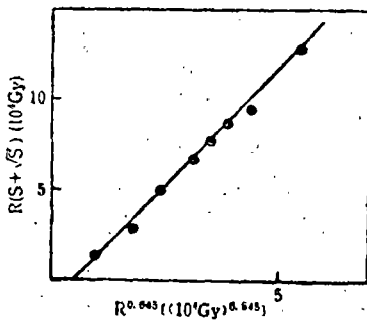


图 3-a LDPE:EVA = 9:1

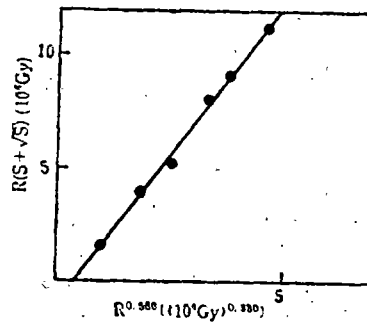


图 3-b LDPE:EVA = 3:1

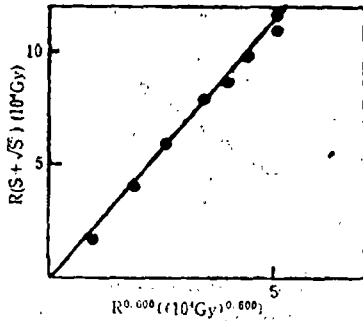


图 3-c LDPE:EVA = 3:2

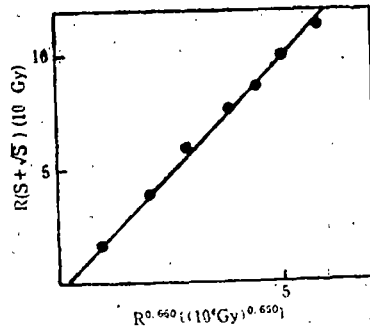


图 3-d LDPE:EVA = 1:1

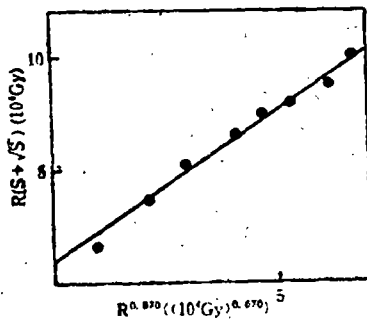


图 3-e LDPE:EVA = 1:3

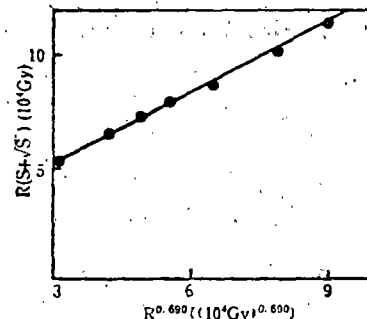


图 3-f LDPE:EVA = 9:1

图 3 机械共混体系的辐射交联

Fig. 3 Radiation crosslinking of mechanical blending system

要想把式(3)应用于本共混体系, 需求出组份 EVA 的 $\Delta\alpha_2$ 的值, 但这不容易做到。可近似把 LDPE/EVA 共混体系看成是组份 1 为 LDPE 和组份 2 为 PVAc 的共混体系。比较式(3)、式(4)可以认为这一近似合理。这一体系的 ϕ_2 值可由下式算得:

$$\phi_2 = W_2 / [W_2 + (d_2/d_1)(1 - W_2)] \quad (5)$$

式(5)中 ϕ_2 为 PVAc 的体积分数; W_2 为 PVAc 的重量含量; $d_1 = 0.9178$, 为 LDPE 的比重; $d_2 = 1.191^{[13]}$, 为 PVAc 的比重。

由以上假定可以求得 $T_{g,b'}$, 并且认为它反映了共混体系分子链松弛运动的协同效应, 将 $T_{g,b'}$ 代入式(2), 求得 LDPE/EVA 机械共混体系的 β 理论值。将 EVA 以及 LDPE/EVA 机械共混体系的 S、R 实验数据代入式(1)中(见图 2、3), 利用数学回归法, 求得 β 实验值, 并得出其符合式(1)的相关系数 r , 结果列于表 2。

由于溶液混合 LDPE 和

EVA 时, 二者重量比不确定, 所以用元素分析方法测定体系碳的百分含量, 以此来确定 LDPE、

表 3 溶液共混体系的 β 值Table 3 β Value of solution blending system

Numbers of samples 样品号	C wt(%)	W_2	ϕ_2	$T_{g,b'}(k)$	β_{cal}	(r) β_{exp}
1	84.65%	0.020	0.015	164	0.555	(0.998) 0.560
2	84.54%	0.024	0.019	168	0.564	(0.999) 0.580
3	83.73%	0.059	0.046	190	0.612	(0.998) 0.600
4	82.08%	0.107	0.085	214	0.664	(0.997) 0.650

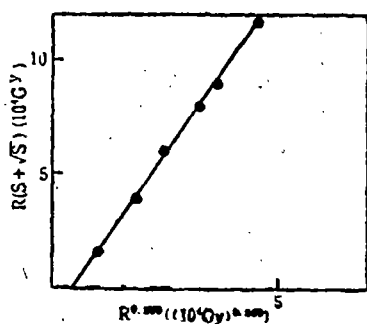


图 4-a LDPE:EVA = 7:1

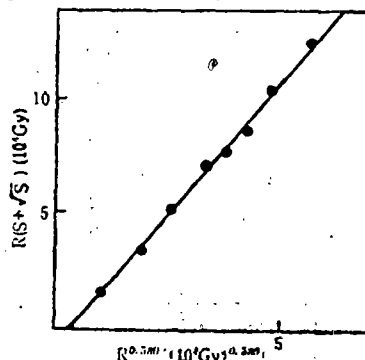


图 4-b LDPE:EVA = 5.74

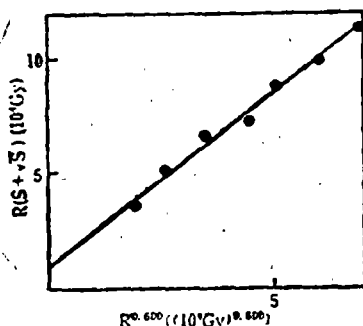


图 4-c LDPE:EVA = 2.13

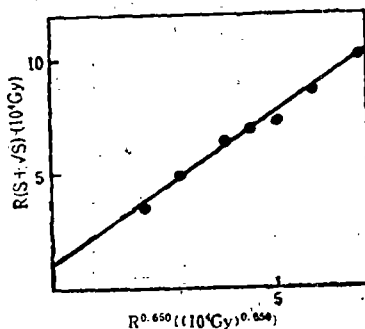


图 4-d LDPE:EVA = 0.494

图 4 溶液共混体系的辐射交联

Fig. 4 Radiation crosslinking of solution blending system

EVA 的重量比。将 β 理论值及 β 实验值(图 4), 以及它们的求法列于表 3。

从以上结果看出, 用以上方法求得 β 理论值与实验得 β 值符合较好。这表明, 可以从理论上得到 LDPE/EVA 体系的 $T_{g,b'}$ 值, 由式(2)求得 β 值。 $T_{g,b'}$ 反映了共混体系的分子运动协同效应, 从而由组成共混体系聚合物的结构参数来予期共混体系的交联行为。

参 考 文 献

- [1] L. Spenadel, Radiat. Phys. Chem., 14, 683(1979).
- [2] 金川豐, 公开特许公报(A), 54-94560(1979).
- [3] 张月芳, 葛学武, 孙家珍, 辐射研究与辐射工艺学报, 3.(1), 40(1985).
- [4] A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, 341, John Wiley & Sons, Inc., London, 1962.
- [5] A. Charlesby and S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A 249, 367(1959).
- [6] 陈欣方, 刘克静, 唐敖庆, 吉林大学学报, 4, 39(1977).
- [7] 张万喜, 何天白, 孙家珍, 钱保功, 科学通报, 3, 189(1986).
- [8] Keler, A., in Developments in Crystalline Polymers-1, Applied Science Publishers, London, 1982.
- [9] D. R. Paul and Seymour Newman, Polymer Blends, P:186, Academic Press, Inc., New York, 1978.
- [10] Brandrup, J. and Immergut, Polymer Handbook, Wiley-Interscience, New York, 1975.
- [11] F. N. Kelley and F. Bueche, J. Polym. Sci., 50, 549(1961).
- [12] Couchman, P. R. Nature, 268, 729(1982).
- [13] O. Griffin Lewis, Physical Constants of Linear Homopolymers, Springer-Verlag, New York, 1986.

(稿件收到日期: 1986 年 7 月 14 日)

THE RELATIONSHIP BETWEEN SOL FRACTION AND RADIATION DOSE OF POLYMER BLEND-EVA/LDPE

Lü Yingtao Zhang Wanxi Sun Jiazhen

(ChangChun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT In this paper, two different methods were used to prepare the blend of LDPE and EVA. One of them was mechanical blending, and the other was solution blending. The relationship between sol fraction and radiation dose of different weight ratio polymer blends has been studied. The experiment results show that the relationship,

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{q_0 u_1} + \frac{p'_0}{q_0} R^\beta,$$

is also suitable to this polymer blend system. The method to calculate the β value of polymer blend system (EVA/LDPE) has been established.

KEY WORDS Mechanical blending; Solution blending; Low density polyethylene; Copolymer of ethylene-vinylacetate (EVA); Radiation crosslinking.