

PMMA-PVDF 共混体系的辐射效应研究

王 洪 张万喜 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要 本文研究了 PMMA 在 PMMA-PVDF 共混体系中的裂解行为和辐照对该共混体系的物理机械性能及 PVDF 结晶的影响, 表明单组分(PMMA)的辐照降解遵守无规降解规则; PMMA 的降解程度可直接由抽出样品的量来描述; PVDF 的存在使辐射对有机玻璃机械性能的破坏有所减轻; PVDF 的结晶熔融峰在高剂量下发生分裂。

关键词 熔融峰, 裂解, 聚偏氟乙烯, PMMA

引 言

有机玻璃是一种应用十分广泛的高聚物, 由于在医疗领域的应用和出于消毒的需要, 人们对 γ -射线辐照对聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)产生的影响, 和对其共聚物产生的影响进行了比较全面的研究。

由于透明性问题, 对 PMMA 的共混物研究很少, 而且仅限于和 PS 的共混体系。聚偏氟乙烯(PVDF)在很大浓度范围内可与 PMMA 形成共溶物, 少量 PVDF 的加入, 对 PMMA 的机械性能和透明性都不会产生较大影响。

Charlesby 曾对纤维素的辐照进行了研究^[1], 发现随剂量增加, 纤维素分子量降低, 符合:

$$[\eta] = K(R + R_0)^\alpha \quad (1)$$

其中 K , α 为常数, R_0 为虚剂量——假定分子量为无穷大降到起始分子量所需剂量。后来研究表明, 线性结构的 PMMA 在空气中辐照, 一定剂量范围内, 聚合物分子量随剂量增加线性下降。一般认为, 聚合物的辐射裂解是无规的, 链的断裂数和所吸收剂量成正比。

在共混体系中, 裂解型高聚物受辐射裂解的规律如何, 其同单独裂解时的联系和区别, 过去还很少有文献报道, 本文就这方面问题进行了一些探讨。

实 验

1. 原料

PMMA: 工业有机玻璃棒材, PVDF: 上海有机所提供,

2. 制样

将不同配比的 PMMA 和 PVDF 溶于二甲基甲酰胺中, 去溶剂成膜, 真空干燥 24 小时, 然后在 170℃ 下, 热压成膜片。

3. 辐照

试样在真空(1.89 Pa)条件下, 置于 3.33×10^{16} Bq ^{60}Co 源内辐照。

4. 抽提

用甲苯在沸点下抽提 48 小时, 后用丙酮洗涤, 真空干燥恒重, 称量, 确定剩余量。

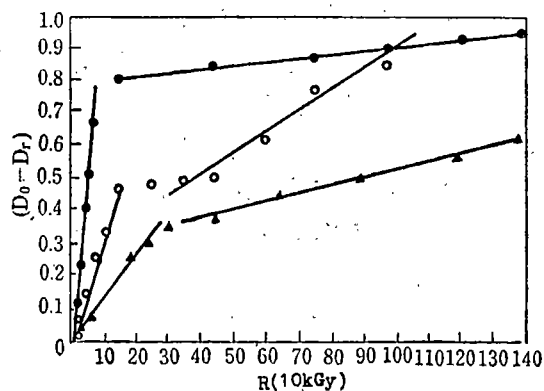


Fig. 1. $(D_0 - D_R)$ vs R
PMMA(%): ●-60, ○-50, ▲-35

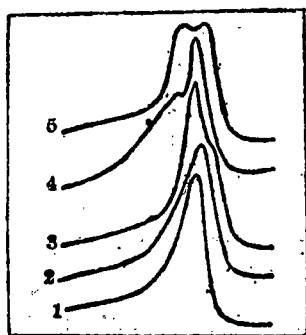


Fig 2. DSC(first) of PVDF
Dose(10^4 Gy): 1-0, 2-30, 3-36, 4-76, 5-111

5. 性能测试

DSC 测定采用 Perkin Elmer DSC-7, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 抗张强度采用 Instron 1121 电子拉力机测定。

结果和讨论

经对未辐照试样抽提, 发现 PMMA 含量小于 50% 时, PMMA 不能被甲苯抽出, 含量大于 50% 小于 80% 时, 可部分抽出。而辐照后样品抽出量则随剂量的增加而增加。

由于 PVDF 不能被甲苯抽出, 所以抽出的量便可表征 PMMA 的裂解程度。用我们所得实验数据, 由 $(D_0 - D_R)$ 对 R 作图, 结果如图 1。 D 的定义为: $D = (\text{抽取后总剩余量} - \text{PVDF 含量}) \div (\text{未辐照前不可抽出 PMMA 的量}) = a_R/a_0$ 。实际上, a_0, a_R 分别为剂量为 0 和 R 时的还残留的未抽出 PMMA 的量; D_0, D_R 分别为归一后剂量为 0 和 R 时 PMMA 的相对剩余量。

从图中看到, 在一定剂量范围内 (剂量大时发生偏差), $(D_0 - D_R) - R$ 呈线性关系。这表明有机玻璃 (PMMA) 在共混体系中的降解仍遵守无规降解规则。要证明这一点, 把 Charlesby

方程 (1) 和 Mark-Houwink 方程

$$[\eta] = K'M^{\alpha'} \quad (2)$$

联立求解, 因 α 和 α' 相同^[2], 可得到 $1/M = K''(R + R_0)$ 。 $(D_0 - D_R)$ 为总的 PMMA 抽出量, 它正比于总裂解度, 裂解度又正比于 $1/\bar{M}_n$, 如在共混体系中, PMMA 的裂解仍服从其在均聚物中的降解机理的话, 则应有 $(D_0 - D_R) = KR + b$, 这正是我们实验的结果。

还可看到, 一定剂量后, 直线的斜率改变, 转折前后直线可分别由方程

$$(D_0 - D_R) = KR \quad (D_0 - D_R) = K'R + b$$

描述, 其中 K, K', b 都为常数。因为辐照很高剂量后, 抽提剩余量总还大于 PVDF 的含量。我们认为转折变化主要由两方面原因引起: (1) 在 PVDF 交联的同时, PMMA 和 PVDF 部分地产生交联, 嵌段和接枝等反应。(2) PVDF 交联度达较高程度后, 网状的 PVDF 对 PMMA 残基产生包藏, 屏蔽。两原因中前者是主要的。

从以上讨论, 在共混体系中, 单组分 (PMMA) 的辐照裂解和均聚物体系一样, 遵守无规降解规律, 即裂解量随辐照剂量增加而线性增加。在 PMMA-PVDF 体系中, PMMA 的降解程度可直接由抽出样品的量来表征。由于溶剂抽提的方法简单、准确、易行。所以, 若一般共混降解体系也能采用此方法, 则可给我们工作带来很大的方便。

DSC 分析结果表明, 当 PVDF 含量大于 50% (低于 50% 时不结晶), 辐照一定剂量后, PVDF 的熔融峰分裂为两重峰。这和国外文献报道结果相反^[3,4], 结果见表 1 和图 2。

我们认为，熔融峰分裂可能是由于在较低温度下，PVDF 结晶中存在着两种晶形，当温度升高时，这两种结晶又转变为一种晶形。这样，在低剂量辐照和未辐照的情况下，由于 DSC 测试过程中升温使晶形转化，所以便只能观察到单重结晶峰。而经高剂量辐照后，由于较大的交联度使晶形固定下来，升温过程中，晶体不能再发生转化，所以，就呈现出两重结晶峰。

可以看到，随 PVDF 含量减少，熔融峰发生分裂所需剂量减小。在共混体系中，PVDF 的两熔融峰比起在单纯体系都向高温方向移动，后者可能是 PVDF 链沿 PMMA 分子链取向所致。

Tab 1. The melting point of PVDF

PVDF(%)	60		70		80		100	
R(10 ⁴ Gy)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)
1	160		157		161			
6	158	191	165	190	163		169	
15	159	192	164	194	163		169	
35	158	192	163	195	166	200	154	168
45	156	190	163	195	165	198		
75					164	198	153	166
90	157	190	156	195				
110					161	191	151	165

纯的有机玻璃，经一定剂量(~3000 Gy)辐照后，其机械性能，特别是抗张强度、挠曲强度、抗冲击强度和断裂伸长等性能已大部损失。而与 PVDF 共混以后，性能测定结果如下表 2。

Tab 2. The mechanical properties of PMMA-PVDF

PMMA(%)		R(10 ⁴ Gy)					
		0	1	3	6	15	37
20	T _B (MPa/mm ²)	22.1	25.6	25.1	32.4	33.0	
	E _B (%)	373	399	408	500	499	
30	T _B (MPa/mm ²)	49.2	47.6	47.4	46.4	47.8	
	E _B (%)	264	238	234	237	237	
50	T _B (MPa/mm ²)	58.0	58.8	57.1	56.9	54.5	51.6
	E _B (%)	112	108	110	111	107	100
70	T _B (MPa/mm ²)	69.0	70.5	68.9	64.9	63.2	53.3
	E _B (%)	25.0	25.0	35	35	24	23
100	T _B (MPa/mm ²)	81.1	60.5	52.4	45.6	35.0	
	E _B (%)	2.4	1.2	0.9	0.9	0.8	

在一般消毒适用的剂量范围内，PMMA 的抗张强度不降低，断裂伸长变化不大，而且少量 PVDF 的加入，使冲击强度大大增加。

单纯的 PMMA 经辐照放置一段时间后，便会产生变形、裂口等破坏现象^[5]，加热后，内部

整体起泡, 加入少量 PVDF(20—30%), 即使辐照到 1000 kGy, 再经 15 小时 150℃ 高温处理, 样品不变形, 不开裂, 无起泡现象, 只是颜色稍变黄。

以上看出, PVDF 的存在, 使有机玻璃机械性能对高能射线的不稳定性有所降低, 这有较重要的工业实用价值。

参 考 文 献

- [1] A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers, International Series of Monographs on Radiat. Effects in Mater, Pergamon Press, London, 359(1960).
- [2] 冯 莺等, 辐射研究与辐射工艺学报, 4(3), 26(1986).
- [3] J. Bartós, K. Vacek, Radiat. Phys. Chem., 28(5-6), 505(1986).
- [4] S. K. Bhateja, J. R. Gilbert, J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., 25(4), 717(1987).
- [5] A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers, International Series of Monographs on Radiat. Effects in Mater, Pergamon Press, London, 335(1960).

(稿件收到日期: 1987 年 11 月 27 日)

STUDY ON THE RADIATION-INDUCED EFFECTS OF PMMA-PVDF BLEND

Wang Hung, Zhang Wanxi and Sun Jiazheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT The radiation-induced degradation of PMMA in PMMA-PVDF blend and the radiation effects on mechanical properties of the blends and crystalline of PVDF were studied. The dose dependence of the radiation-induced degradation is linear: the degree of degradation can be determined by the quantity of extractable sample; the existence of PVDF can reduce the radiation damage of PMMA; under higher dose region, the melting peak of PVDF splits across.

KEY WORDS Melting peak, Radiation degradation, Poly(Vinylidene Fluoride), PMMA