

聚乙烯和丁腈橡胶共混体系 辐射交联的初步研究

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 本文研究了辐射交联对 PE/AN-Bu 共混体系的结构和性能的影响。证实共混体系对文献[1]给出的溶胶分数与辐照剂量关系式的适用性。

关键词 辐射交联, 多相体系, 丁腈共聚物, 结晶度, 熔点

引 言

人们对高聚物共混体系产生了愈来愈大的兴趣。本文研究了经 γ 射线辐照后, 聚乙烯和丁腈橡胶(PE/AN-Bu)共混体系的性能变化以及 AN-Bu 对 PE 交联的强化效应。并探讨文献[1]给出的溶胶分数与辐照剂量间关系式对共混体系的适用性。

实 验 部 分

1. 原料

PE: 北京燕山石油化学公司生产的高压聚乙烯, AN-Bu: 日本进口料, 含丙烯腈 40%。

2. 试样制备

将不同配比的 PE 和 AN-Bu 在开炼滚筒上于 130—140℃下混合均匀, 然后在 120℃下在油压机上热压成薄片。

3. 辐照

试样在真空(2.67 Pa)下, 于 $1.11 \times 10^{12} \text{Bq } ^{60}\text{Co}$ 源内辐照。

4. 凝胶测定

用苯和 1,2-二氯乙烷分别在其沸点对试样各抽提 24—48 小时, 然后洗涤, 真空恒温干燥, 称重, 确定凝胶总量。

5. 性能测试

DSC 测定采用 Perkin Elmer DSC-7, 升温速度为 10℃/min, 抗张强度用 DL-1000 B 型电子拉力机测定。

结 果 和 讨 论

1. PE/AN-Bu 体系的辐射交联规律

(1) AN-Bu 对辐射交联的强化效应 测定了所给配比下多相体系的凝胶含量和辐照剂量的关系结果示于图 1

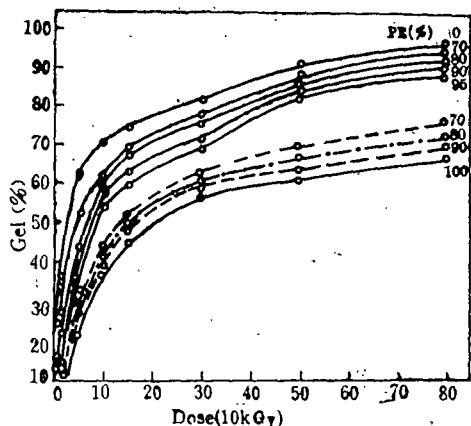


Fig 1. Relation between gel and dose in multiple phase system of PE/AN-Bu

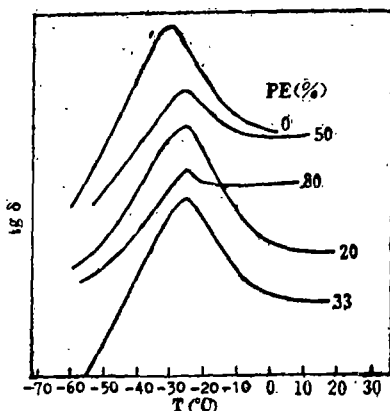


Fig 2. Visco-elastic spectrums of PE/AN-Bu Blends. (测试频率为 7.8 Hz)

图中虚线是将 PE 和 AN-Bu 分别抽提, 不考虑两组分间的相互影响把生成凝胶量进行加和得到的 $g-R$ 关系。由图可见, 共混体系的强化效应; 在低剂量部分相当明显, 而丁腈胶的继续增加, 其影响就不太显著了。这可能是由于丁腈胶中含有 1,4 和 1,2-双键及 CN 参键, 在 高能射线 的作用下, 较易打开不饱和键引发交联反应, 它们在低剂量下消耗较快, 然后进入正常状态, 凝胶含量大于 85% 后, 交联速率则明显下降。

(2) 对文献[1]中关系式的适用性 文献[1]假定裂解和剂量的 β 次方成正比, 得出溶胶分数与辐照剂量 R 的关系式:

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{q_0 U} + \frac{b}{q_0} R^\beta \quad (1)$$

式中, q_0 为单位剂量产生的交联度, b 为常数, u 为高分子的原始数均聚合度, β 为与高分子结构有关的参数。 R 单位为 10 kGy。

文献[2]建议用下式估算 β 值:

$$\beta = 0.002 T_g + 0.206 \quad (2)$$

共混体系的 T_g 可由下式计算得到:

$$1/T_g = \sum \frac{W_i}{T_{gi}} \quad (3)$$

其中 W_i 和 T_{gi} 分别表示 i 组分的重量百分含量和玻璃化温度。

动力学粘弹谱测定结果如图 2, 说明 PE 和丁腈橡胶在热力学上是不互溶的, 因为所测温区的 T_g (即丁腈橡胶的 T_g) 在任何配比下变化都不很明显。 它们的溶解度参数 (PE 8.1, 丁腈 10.3) 差值不是很大 (一般认为 [4], 差值大于 2, 不互溶; 小于 2, 可互溶), 而且丁腈橡胶中的聚丁二烯链段和聚乙烯链结构有某些相似, 可能体系还是比较均匀的, 因而无宏观的分相现象。 由于 (3) 式对相容体系才能成立, 不互溶共混体系的 T_g 是分离的, 所以要用 (2) 式来估算 β 值就有困难。 为了克服这一困难, 我们只能借助 (3) 式粗略地估算不互溶共混体系形式上的玻璃化温度。

把 PE/AN-Bu 共混体系的实验数据 S 和 R 代入 (1) 式, 假定一系列 β 值, 观察 $R(S + \sqrt{S})$ 对 R^β 的线性关系, 线性最好的一个 β 值和由 (2) 式计算出的 β 值比较吻合, 结果如图 3。 这说明

Tab 1. The crystallinity x_D of multiple phase system with different PE/AN-Bu ratio

PE(%)	Dose(kGy)				
	50	200	1000	1500	1800
100	0.653	0.638	0.639	0.654	0.649
95	0.627	0.615	0.634	0.599	0.582
90	0.579	0.570	0.588	0.545	0.561
80	0.558	0.550	0.540	0.506	0.520
70	0.478	0.469	0.460	0.430	0.420

X_D 系由公式: $X_D = \Delta H_f / \Delta H_f^* \times 100\%$ 计算, 其中 ΔH_f 是试样的熔融热, ΔH_f^* 为百分之百结晶 PE 的熔融热, 假定为 $9.25 \times 4196.8 \text{ J/mol}$ 重复单元[6]。

Tab 2. The melting point of PE/AN-Bu multiple phase system

PE(%)	Dose(kGy)				
	50	200	1000	1500	1800
100	107	107	105	102	102
95	107	106	103	101	100
90	108	104	101	105	101
80	106	107	103	102	103
70	106	105	102	101	101

* Melting Point ($^{\circ}\text{C}$)

方程(1)对于共混的多相体系仍然适用。图中括号内数值为 β 计算值, 丁腈 $T_g = 247 \text{ K}$ (测定值), PE 的 T_g 为 188 K [5]。

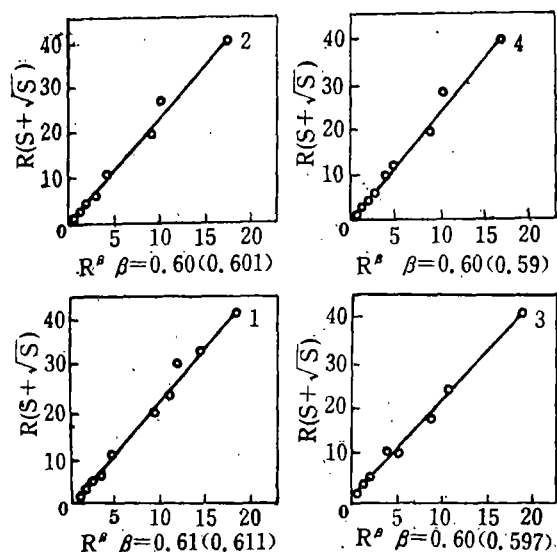


Fig 3. The adaptability of equation (1)

PE(%): 1.70; 2.80; 3.90; 4.95 括号中数值为 β 计算值

2. 共混辐照后 PE/AN-Bu 体系的性能

(1) PE 的结晶度和熔点 我们用 DSC 观察了 PE 的结晶度(X_D)和熔点(T_m)的变化, 结果列于表 1, 2。

PE 的结晶度随体系中 PE 含量减少而降低, 这和一般情况相符。辐照剂量对其产生的影响却很微弱。PE 的熔点随辐照剂量增加稍有下降, 而组成却无影响。这似乎说明共混和辐照对 PE 晶体的完整性不产生多大的影响。还注意到的是在交联度已很大($>90\%$)时, 仍出现结晶熔融峰, 其原因有待探讨。

(2) PE/AN-Bu 体系的热稳定性 用热重法测定了样品在惰性气氛(N_2)中的热分解温度, 见表 3。PE 的热稳定性因少量丁腈胶加入而有显著提高, 但丁腈含量过高热稳定性又稍下降, 这可能是由于 AN-Bu 的加入使体系中组成分子链的活动性增加, 有利于热的整体

Tab 3. The thermal degradation temperature of PE/AN-Bu

PE(%)	Thermal degradation temperature(°C)				
	Dose(kGy)				
	50	200	1000	1500	1800
100	426	428	426	426	426
95	450	458	456	458	456
90	444	458	458	456	458
80	444	456	455	457	460
70	416	434	440	444	451

均化疏散。但当丁腈含量较多时,则由于它本身的热稳定小于 PE 而降低了体系整体的热稳定性。随剂量增加,热分解温度稍有增加,丁腈含量较多的体系增加量较大。

(3) 机械性能 PE/AN-Bu 体系经辐照交联后机械性能提高,随剂量增加,抗张强度有规律增大,断裂伸长先增加,继而下降,在 0—500kGy 范围出现极大(见表 4)。

Tab 4. The mechanical properties of PE/AN-Bu

PE(%)	0 kGy		50 kGy		500 kGy	
	T _B (MPa/nm ²)	E _R (%)	T _B (MPa/nm ²)	E _R (%)	T _B (MPa/nm ²)	E _B (%)
95	9.9	186	10.6	348	10.9	289
90	9.3	191	10.2	217	10.8	193
80	7.8	200	8.9	208	9.0	191
70	8.3	210	8.9	218	9.0	164

未辐照前,随丁腈量的增加,由于橡胶的加入,断裂伸长增加。但辐照后,随丁腈量增加,强化交联效应加大,使交联密度增加,辐照物变硬,断裂伸长率便随剂量增加而减小。所以出现和辐照前相反的趋势。

(4) 我们发现辐照后的样品放置一段时间后,PE/AN-Bu 共混物的颜色发生较有规则的变化,随剂量增大,颜色由淡兰,紫,逐渐向长波方向移动到暗棕。组成对颜色的影响不大。而纯 PE 的颜色却不随剂量改变,始终呈水白色。颜色变化的原因尚有待进一步研究。但我们估计可能是形成了共轭的不饱和结构的缘故。

参 考 文 献

- [1] 张万喜,孙家珍,钱保功,辐射研究与辐射工艺学报,2,1(1984).
- [2] 张万喜,何天白,孙家珍,钱保功,科学通报,22,1410(1985).
- [3] 何曼君等编,高分子物理学,复旦大学出版社,上海,第1版,186页,1982年
- [4] 何曼君等编,高分子物理学,复旦大学出版社,上海,第1版,87页,1982年
- [5] 钱保功等编,高分子的转变与松弛,科学出版社,北京,第1版,138页,1986年
- [6] A. P. Gray, Thermochima Acta, 1, 563(1970).

(稿件收到日期:1987年5月15日)

PRELIMINARY STUDY ON RADIATION CROSSLINKING OF PE-NBR MULTIPLE PHASE SYSTEM

Wang Hung, Zhang Wanxi and Sun Jiazhen

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

ABSTRACT The effect of radiation crosslinking on the structure and properties of PE-NBR multiple phase system was studied in this paper. We have demonstrated the adaptability of equation (1) and the relationship of sol fraction and irradiated dose to multiplephase system.

KEY WORDS Radiation crosslinking, Multiplephase system, Nitrile rubber, Crystallinity, Melting point

(Continued from page 40)

THE STUDY OF SLOW RELEASE ANTICANCER DRUG PREPARED BY RADIATION COPOLYMERIZATION AT LOW TEMPERATURE

Li Ximing, Yuan Zhijian, Chen Wenming,

Gu Baoming and Jiang Xintian

(University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT The controlled release anticancer drug-copolymer composites were made by radiation-induced copolymerization at low temperature. The release rate and amount of drug can be controlled by regulating the content of hydrophilic or hydrophobic monomer and cross-linking reagent in drug-copolymer composite and by changing the radiation dose and drug content. The pore structure of composite may be promote the release rate. The diffuse mechanisms of drug were discussed.

KEY WORDS Anticancer drug, Radiation copolymerization, Slow release