

氯化聚乙烯/低密度聚乙烯 共混物的辐射效应研究

于 黎 钟晓光 赵文伟 张月芳 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 研究了氯化聚乙烯(CPE)/低密度聚乙烯(LDPE)共混体系的辐射交联规律,证实该共混体系对文献[8]所给的溶胶分数与辐射剂量关系的适应性。发现了CPE对共混体系辐射交联的敏化作用。

关键词 辐射交联, 共混物, 熔融热, 熔点, 氯化聚乙烯, 低密度聚乙烯

两种或两种以上具有不同性能的聚合物通过机械共混或化学方法混合是改善聚合物性能的一种重要手段。对聚乙烯而言,常将其与氯化聚乙烯(CPE)共混,以期改善其阻燃性能和提高制品的柔软程度。人们对聚乙烯的辐射效应已做了大量细致的研究^[1,2],但对于聚乙烯与氯化聚乙烯共混物的辐射效应研究却较少。本文研究不同比例低密度聚乙烯(LDPE)与氯化聚乙烯共混物的辐射交联规律及其热学性能的变化。

1 实 验 部 分

1.1 原料

CPE: 潍坊化工厂生产,氯含量 35%。LDPE: 北京燕山石化公司生产。

1.2 样品制备和辐照

将不同比例的CPE和LDPE在开炼机上140℃下混合均匀,然后用油压机在130℃下压成薄片。样品在真空下用⁶⁰Co γ射线辐照。

1.3 凝胶含量的测定

用甲苯在其沸点下对样品抽提48h,然后洗涤,真空恒温干燥,称重。

1.4 性能测试

熔融热和熔点的测定用Perkin Elmer DSC-7,升温速度为10℃/min;抗张强度用DL-1000B型电子拉力机测定。

2 结 果 和 讨 论

2.1 CPE/LDPE 共混物的辐射交联规律

图1所示为不同比例混合的CPE/LDPE共混物的凝胶含量与辐照剂量的关系。由图可见,随着体系中CPE含量的增加,在相同剂量条件下凝胶含量有规律地增加,这表明CPE比LDPE更容易发生辐射交联反应,而且CPE的存在对体系的辐射交联有促进作用。

收稿日期: 1992-01-27

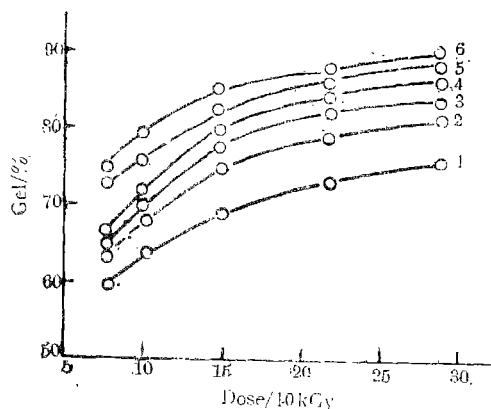


Fig 1. Relation between gel and dose in CPE/LDPE multiple phase system
CPE(%): (1)0 (2)50 (3)62.5 (4) 75
(5)87.5 (5) 100

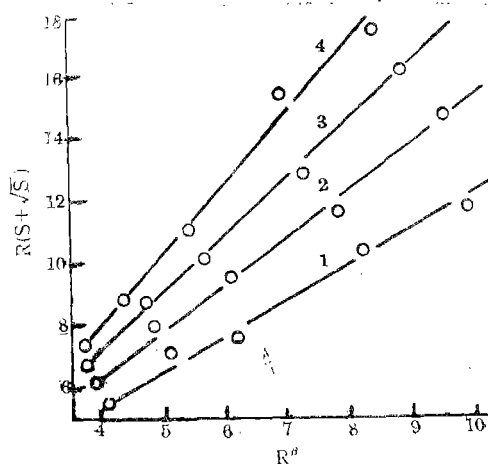


Fig 2. The adaptability of equation (1)
CPE(%): (1) 50.0 (2) 62.5
(3) 75.0 (4) 87.5

人们对聚氯乙烯的辐射效应研究表明^[3,4], 优势反应是 HCl 的脱除及相应产生的共轭双键结构, 而交联反应不很显著且与裂解反应速率相当。CPE 虽然含氯量高达 35%, 但其辐射化学行为不同于聚氯乙烯。由于氯原子的无规取代, 它在高能射线作用下, 虽然也有 HCl 的生成及析出, 但不能象聚氯乙烯那样发生连锁的脱 HCl 反应而形成大量共轭双键结构, 而只是形成一些孤立双键。CPE 与聚氯乙烯辐射效应的这种差异, 类似于聚偏氟乙烯和乙烯/四氟乙烯交替共聚物^[5,6]。这里, 虽然两种聚合物除 CH₂ 与 CF₂ 的连接方式不同外, 组成相同, 但由于后者 CF₂ 基团的非交替结构, 辐射所形成的不饱和结构明显少于前者。因此 CPE 在辐照初期所形成的不饱和结构, 在以后的辐射反应中起到了强化交联剂作用。

对于聚合物在高能射线作用下, 溶胶含量(S)与剂量(R)的关系一般可以用 Charlesby—Pinner 关系式来描述^[7]

$$S + \sqrt{S} = P_0/q_0 + 1/Uq_0 \cdot 1/R \quad (1)$$

对于共聚物, 文献[8]建议用下式

$$R(S + \sqrt{S}) = 1/q_0 U + b/q_0 \cdot R^\beta \quad (2)$$

这里 q_0 为单位剂量下的交联密度, b 为常数, U 是聚合物的起始数均聚合度, β 为与聚合物结构有关的参数。R 单位为 10 kGy。β 值可用下式估算^[8]

$$\beta = 0.002 T_g + 0.206 \quad (3)$$

$$1/T_g = \sum w_i / T_{gi} \quad (4)$$

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。

图 2 所示为利用(2)式所描述的 $R(S + \sqrt{S})$ 与 R^β 的关系。良好的线性关系表明, (2)式对于 CPE/LDPE 共混体系是适用的。

2.2 辐射交联对 CPE/LDPE 热学性能的影响

图 3 所示为 62.% CPE 含量的 CPE/LDPE 共混物的 DSC 谱图。由于两种聚合物极性差异较大, 热力学上是不相容的, 因此谱图显示有两个分离的熔融峰。

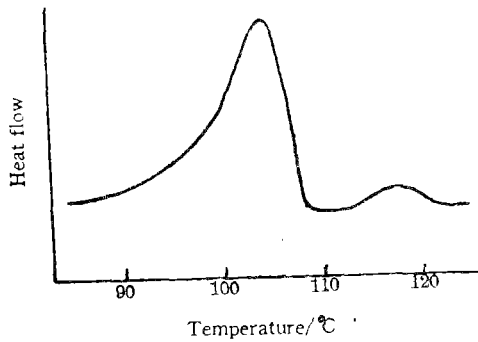


Fig 3. DSC curve of CPE/LDPE multiple phase system
CPE(%): 62.5

表1列出了不同配比的CPE/LDPE共混物的熔融热(ΔH)随剂量的变化。由于聚合物的熔融热的大小可以表征其结晶度,因此熔融热的变化实际上代表了结晶度的变化。从表可见LDPE的结晶度随体系中LDPE含量的减少而降低,辐照剂量对其产生的影响不大。但对于CPE,可以看到辐照对其结晶度的影响却相当明显,在较低剂量时,结晶度降低下;在较高剂量下,结晶结构几乎完全被破坏了。它与LDPE共混并不能提高CPE晶区的辐射稳定性。

表2给出了不同配比CPE/LDPE共混物的熔点随剂量的变化情况。由表可见,纯LDPE的熔点随剂量的增加呈有规律的下降,这与文献报道是一致的^[9]。与CPE共混可使LDPE熔点下降,这显然是由于与CPE共混而导致LDPE的表面自由能及片晶厚度的变化而引起的^[10]。该规律与熔融热的变化规律相一致,辐照处理可导致其熔点的降低甚至消失。

Tab 1. The ΔH of multiple phase system with different CPE/LDPE ratio

CPE contents /%	Dose/kGy											
	0		75		104		151		224		300	
	LDPE	CPE	LDPE	CPE	LDPE	CPE	LDPE	CPE	LDPE	CPE	LDPE	CEP
0	87.5		89.7		89.2		91.1		83.4		91.8	
50.0	83.0	1.0	87.2	0.6	78.6		80.0		80.4		81.2	
62.5	79.2	1.7	87.5	0.8	80.0		80.0		85.9		82.7	
75.0	75.2	2.1	78.0	1.0	79.2	0.4	68.8		76.4		74.4	
87.5	54.4	2.4	60.0	1.2	52.8	0.4	49.6		55.2		56.0	
100.0		4.69		2.4		1.3						

Tab 2. The melt point(°C) of CPE/LDPE multiple phase system

CPE contents /%	Dose/kGy											
	0		75		104		151		224		300	
	LDPE	CPE	LDPE	CPE	LDPE	CPE	LDPE	CPE	LDPE	CPE	LDPE	CPE
0	105.9		105.6		105.7		105.6		104.5		104.5	
50.0	105.3	117.1	104.3	117.5	104.1		103.7		103.5		102.6	
62.5	104.3	118.0	104.1	117.4	103.9		103.7		103.4		102.4	
75.0	103.2	119.3	102.9	117.3	103.4	115.2	102.7		102.4		101.3	
87.5	102.7	120.0	102.4	116.0	102.4	114.1	102.1		101.9		100.8	
100.0		120.0		115.4		112.1						

2.3 辐照对CPE/LDPE共混物力学性能的影响

表3所列为辐照交联后CPE/LDPE共混体系力学性能。显然与单一聚合物体系时一致,辐照交联能明显提高共混物的抗张强度。但由于交联键的形成限制了分子链间的相对运动能力而使伸长率下降。

Tab 3. The mechanical properties of CPE/LDPE

CPE contents /%	0 kGy		104 kGy		300 kGy	
	T _R /MPa	E _B /%	T _R /MPa	E _B /%	T _R /MPa	E _B /%
50.0	9.2	460	11.4	390	14.2	460
62.5	10.1	778	11.5	628	10.5	480
75.0	11.4	982	12.4	758	14.6	630
87.5	14.3	1340	13.4	882	14.8	670

3 结 论

以上实验结果表明, CPE/LDPE 共混体系的辐射交联规律遵从文献[8]的关系式。共混物中 CPE 的存在对于辐射交联反应有促进作用。共混物中 LDPE 结晶结构对辐射是稳定的, 而 CPE 结晶结构很容易被辐射所破坏。

参 考 文 献

- 1 Kusy R P, Turner D T., *Macromolecules*, 1971, 1, 1 (3): 337
- 2 Ahmad S R, Charlesby A. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 1976, 8: 585
- 3 Atachison G T. *J. Polym. Sci.*, 1961, 49: 385
- 4 Geddes W C. *Rubber Chem. Technol.*, 1967, 40: 177
- 5 Makuuchi K, Seguchi T. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1973, (8): 1574
- 6 Carlson D P, West N E. *U. S. pat*, 3,738,932, June 12, 1973
- 7 Charlesby A, Pinner S H. *Proc. Roy. Soc., A* 249, 1959, 367
- 8 张万喜, 孙家珍, 钱保功. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1984, 2(4): 1
- 9 Minkova L, Nikolova M, Nedkov E. *J. Macromol. Sci. -Phys.*, 1988, B 27(1): 99
- 10 Zoepfl F J, Markvic V, Silverman J. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1984, 22: 2017

STUDIES ON RADIATION EFFECTS OF CHLORINATED POLYETHYLENE/LOW DENSITY POLYETHYLENE BLEND

Yu Li Zhong Xiaoguang Zhao Wenwei Zhang Yuefang Sun Jiazhen
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

ABSTRACT In this work the radiation effects of CPE/LDPE blends with different composition were studied. The obtained results prove the suitability of equation describing the relation between irradiation dose and sol fraction given in reference. The enhance effect of CPE on radiation crosslinking of blends was observed.

KEYWORDS Radiation crosslinking, Blend, Heat of fusion, Melting point, Chlorinated polyethylene, Low density polyethylene