

LLDPE/EVA 和 LLDPE/EPDM 共混体系的辐射凝胶生成动力学研究

张万喜 何忠达 李树忠

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 研究了辐照线性低密度聚乙烯/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(LLDPE/EVA)共混体系和线性低密度聚乙烯/三元乙丙橡胶(LLDPE/EPDM)共混体系的溶胶分数(S)与辐照剂量(R)间的关系, 发现适用于某些纯聚合物辐射交联规律的 Charlesby-Pinner 关系式和陈-刘-唐关系式不适用于共混体系。建立了 LLDPE/EVA 和 LLDPE/EPDM 共混体系的 S 与 R 间的关系: $R(S + \sqrt{S}) = 1/q_0 u_1 + \alpha_0 R^{0.5}/q_0$ 及 $\beta_0 = \sum PW\beta_1$, 用此式计算出的结果与实验结果较吻合。

关键词 聚合物共混体系, 辐射交联, 溶胶分数, 辐照剂量, 低密度聚乙烯, 乙烯-醋酸乙烯共聚物, 三元乙丙橡胶

由于两种或两种以上聚合物的共混可获得兼有两种或两种以上高分子的特性, 特别是辐射交联的聚合物共混物具有共混前各聚合物所不具备的新功能, 因此近年来聚合物共混物的辐射交联研究发展较快。LLDPE/EVA 和 LLDPE/EPDM 共混体系是热收缩材料和电线电缆工业中应用较多的共混体系。交联度对由聚合物共混物辐射交联而制备出的材料的性能影响较大, 因此研究共混体系的辐射凝胶生成动力学是十分重要的。通常用溶胶分数与辐照剂量间的关系表征聚合物的凝胶生成动力学和交联行为, 对于纯聚合物而言, 已有很多研究工作较为详尽地讨论了这种关系^[1-6], 然而对于聚合物共混体系的报道甚少。本文研究了 LLDPE/EVA 和 LLDPE/EPDM 共混体系的辐射交联规律, 将文献[4]所提出的线性聚合物的溶胶分数与辐照剂量间的关系式运用于共混聚合物体系。并根据相分离共混体系的结构特点, 建立了关系式。

1 实 验

1.1 试样的制备

线性低密度聚乙烯(LLDPE)系大庆石油化工公司产品, 型号为 DFDA 7042, $MI=1$ 。乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)系日本三菱公司制造, 牌号 630, VA 含量 15%—18%, $MI=2$ 。三元乙丙橡胶(EPDM)日本三井化学公司制造, 牌号 EPT 4045, 第三单体为乙叉降冰片烯。将 LLDPE 和 EVA、LLDPE 和 EPDM 分别按一定配比混炼均匀, 然后在约 140℃下成型。

1.2 辐照和凝胶分数的测定

将试样在真空(0.133 Pa)和室温下, 用 ^{60}Co 源进行辐照。辐照后的样品在 70℃烘箱中热处

收稿日期: 1992-01-27

理 1 h, 称取 0.3 g 左右样品置于恒重的镍网袋中, 在 N_2 保护下, 用二甲苯提取 48 h, 然后用无水乙醇热回流提取 8 h, 将镍网袋取出, 冷却, 用丙酮洗涤, 烘干恒重称量。计算凝胶含量和溶胶分数。

2 结果和讨论

当高能射线作用于聚合物时, 会产生活性粒子。这些活性粒子导致了聚合物的化学变化——辐射交联和辐射裂解。Charlesby-Pinner^[3]应用概率方法处理了无规辐射交联, 提出了线性聚合物的溶胶分数与辐照剂量间的关系式

$$S + \sqrt{S} = P_0/q_0 + 1/q_0 uR \quad (1)$$

式中, S 为溶胶分数; P_0 为单位剂量下的裂解度; q_0 为单位剂量下的交联度; u 为聚合物的起始数均聚合度; R 是辐照剂量。按此式 $S + \sqrt{S}$ 对 $1/R$ 作图, 应得一直线。大量的实验结果已表明上式仅适用于某些聚合物的辐射交联^[6]。显然, 不可能用上式来描述 LLDPE/EVA 和 LLDPE/EPDM 共混体系的辐射交联行为。

共混聚合物体系是一种热力学不稳定而动力学相对稳定的多相多成分体系, LLDPE/EVA 和 LLDPE/EPDM 就是这种共混体系。例如 LLDPE/EVA 是两种半晶聚合物的共混物, 共混物中存在着 LLDPE 晶区、EVA 晶区以及连结这些晶区的 tie 链互相缠结形成的非晶区, 在各相界面存在着相互作用。因此, 共混物的辐射效应不是两种组分辐射效应的简单加合, 文献[6]已报道共混物的形态结构明显影响其辐射效应。文献[4]注意到了聚合物结构形态对其辐射交联和裂解行为的影响, 建立了一个更为普遍的关系式

$$R(S + \sqrt{S}) = 1/q_0 u_1 + \alpha_0 R^\beta / q_0 \quad (2)$$

式中, β 是一个与聚合物结构有关的参数, 其余符号同式(1)。 β 与聚合物分子链结构参数间的

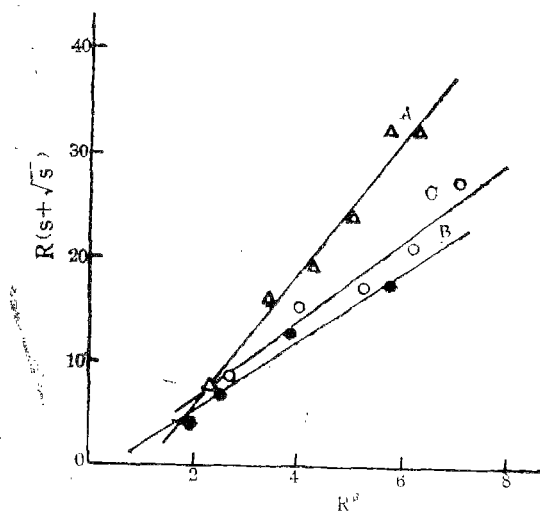


Fig 1. Relationship between $R(S + \sqrt{S})$ and R^β for LLDPE/EVA
LLDPE/EVA
(a) 80/20; (b) 70/30; (c) 60/40
 β : (a) 0.54 (b) 0.58 (c) 0.6

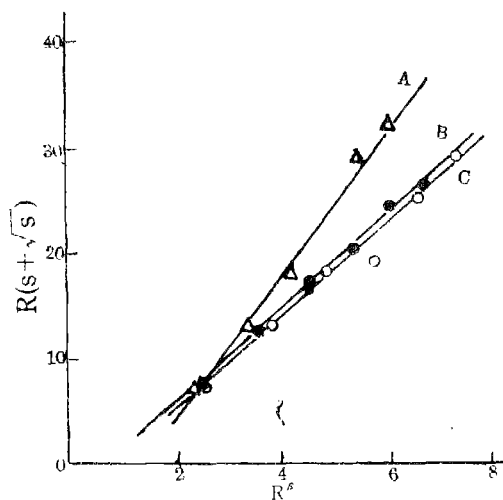


Fig 2. Relationship between $R(S + \sqrt{S})$ and R^β for LLDPE/EPDM
LLDPE/EPDM
(a) 80/20; (b) 70/30; (c) 60/40
 β : (a) 0.53 (b) 0.56 (c) 0.53

关系,可由下式表示

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

式中, T_g 是聚合物的玻璃化转变温度。

如果(2)式的基本假定适用于聚合物共混体系,那么假定 S 、 q_0 分别为共混体系的总溶胶分数和总的交联密度, u_i 为各组分起始数均聚合度的平均值, β_b (共混体系的 β 值) 为与共混物的形态结构相关的指数,则 β_b 仍是一个与组成共混体系的聚合物的 T_g 相关的量。对于 LLDPE/EVA 和 LLDPE/EPDM 二元共混体系而言,其体系有两个 T_g 。因此必须对(2)式的 β 项进行必要的修改。考虑到 T_g 与 β 间存在线性关系,因此可以对 β_b 进行加权

$$\beta_b = \sum W_i \beta_i \quad (4)$$

式中, W_i 和 β_i 分别为组成共混物的第 i 组分的重量分数和 β 值。

将 LLDPE/EVA 和 LLDPE/EPDM 共混体系的实验数据 S 和 R 代入式(2)中,以 $R(S + \sqrt{S}) \sim R^2$ 作图,得图1和2,由图可见,有很好的线性关系。利用数学回归法求得共混体系的 β_b 实验值 ($\beta_{b,exp}$) (图1, 2) 与根据 LLDPE、EVA 和 EPDM 的 T_g 值 (148、245、223°C) 按式(4)计算出不同组成的共混体系的 β_b 计算值 ($\beta_{b,cal}$) (表1) 比较符合。这表明用式(4)和(2)表征 LLDPE/EVA 和 LLDPE/EPDM 的溶胶分数与辐照剂量间的关系是可行的。上述关系式(2)和(4)不仅适用于 LLDPE/EVA 和 LLDPE/EPDM 共混体系,也被用于讨论 EVA/PDMVS 和 EVA/EPDM 和其它一些聚烯烃相分离共混物的辐射交联,同样获得令人满意的结果。

Tab 1. β_b value

	$\beta_{b,cal.}$	$\beta_{b,exp.}$	r
LLDPE/EVA			
80/20	0.54	0.54	0.986
70/30	0.56	0.58	0.995
60/40	0.58	0.60	0.979
LLDPE/EPDM			
80/20	0.53	0.53	0.997
70/30	0.55	0.56	0.999
60/40	0.56	0.58	0.985

r -correlation coefficient fitting eq.(2)

参 考 文 献

- 1 Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems. Wiley, New York: 1962: 339
- 2 Boyer. R F Rubber Chem. Technol., 1963 36: 1303
- 3 Charlesby A, Pinner. S H. Proc. Roy. Soc., 1959 A 249: 367
- 4 张万喜, 何天白, 孙家珍, 钱保功, 科学通报, 1986, 3: 189
- 5 陈欣方, 刘克静, 唐敦庆, 吉林大学学报, 1977 4: 39
- 6 张万喜, 吕英涛, 孙家珍, 高分子学报, 1990 4: 473

A STUDY ON KINETICS OF GEL FORMATION OF LLDPE/EVA AND LLDPE/EPDM BLENDS BY GAMMA IRRADIATION

Zhang Wanxi He Zhongda Li Shuzhong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

ABSTRACT In this paper, the relationship between sol fraction (S) and irradiation dose (R) in the radiation crosslinking of LLDPE/EVA blend and LLDPE/EPDM blend was studied. It was found that the Charlesby's and Chen-liu-Tang's expression, which are only in good agreement with radiation crosslinking of some polymers, do not fit to the radiation crosslinking of LLDPE/EVA and LLDPE/EPDM blends. A expression characterizing S-R relationship for polymer blends was established as follows: $R(S + \sqrt{S}) = 1/q_0 u_1 + \alpha_0 R^{\beta_b}/q_0$ and $\beta_b = \sum w_i \beta_i$. The results calculated from the above expression are in good agreement with ones obtained from the experiments.

KEYWORDS Polymer blends, Radiation crosslinking, Sol fraction, Irradiation dose, Low density polyethylene, Ethylene-vinyl acetate copolymer, EPDM

(上接134页 Continued from p 134)

RADIOLYSIS OF AQUEOUS SOLUTION OF GLYCYRRHIZIC ACID

He Yongke Liu Tianwei Yuan Rongyao Wu Jilan

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871)

ABSTRACT A study was made on radiolysis of glycyrrhizic acid in dilute aqueous alkaline solution. Radiolysis of glycyrrhizic acid would be divided into two processes: (1) Chromophore (unsaturated ketones) was destroyed; (2) Structure of glycyrrhizic acid was destroyed due to hydrogen abstraction reaction, but chromophore was not destroyed. The G values of radiolysis of glycyrrhizic acid under different atmospheres have been determined. Four radiolytic products were separated by HPLC. Using scavenger method, it showed that glycyrrhetinic acid and unknown products are formed by OH attack. OH attack leads to glucosidic bond rupture. Unknown product is formed by OH and HO_2 . Unknown III may be secondary product. Using competition kinetics $k_{\text{OH-GAH}} \sim 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ was got.

KEYWORDS Glycyrrhizic acid, Glycyrrhetinic acid, Glycyrrhiza, Sodium formate, Radiolysis