

PET/PC 共混物的辐射效应研究

付中华 毛欣根 熊旺 宋红兵 唐元明 赵君科

(西南核物理与化学研究所, 成都 610003)

摘要 研究了经溶液共混制备的聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚碳酸酯(PET/PC)共混物的辐射效应。结果表明, PET/PC 共混物在辐照过程中未发生酯交换反应和交联反应, 但有降解反应发生。在研究的剂量范围内, 辐照对 PET/PC 共混物中 PET 和 PC 的晶体形态影响不明显。

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 聚碳酸酯(PC), 共混物, 辐射效应

研究高聚物共混物在辐射场中的物理化学变化不仅具有理论研究的意义, 而且也是辐射加工领域中的重要课题。已有文献报道共混物的辐射效应不仅与共混体系的相容性有关^[1], 还与相结构有着密切的联系。一方面, 相结构影响辐射效应^[2], 辐射交联一般只发生在无定形区, 在结晶区十分困难; 另一方面, 辐照又会改变相结构^[3], 对有一定相容性的共混物(如 PP/EPDM)的辐照, 相间发生交联反应, 使其相间粘结性提高, 共混物的力学性能由辐照前对算术加和的负偏差转变成正偏差。

高聚物共混物可分为非晶态-非晶态共混物、晶态-非晶态共混物、晶态-晶态共混物。PET 和 PC 都是结晶性聚酯, 所以它们的共混物属于晶态-晶态的共混物。因该共混物有广泛的工业应用价值, 对其相容性、熔融共混过程中的酯交换反应以及形态结构的研究已有研究^[4-8], 但对其辐射效应的研究还未见报道。本文研究 PET/PC 共混物的辐射效应, 研究其辐射交联、裂解、酯交换反应以及初步探讨辐照对其晶态的影响。

1 实验部分

1.1 原料

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为北京燕山石化公司长征树脂厂产品, 粘均分子量 $\overline{M}_v = 2.03 \times 10^4$ (间甲酚作溶剂, 25℃)。聚碳酸酯(PC)为重庆长风化工厂产品, $\overline{M}_n = 2.41 \times 10^4$, $\overline{M}_w = 8.51 \times 10^4$ 。

1.2 样品的制备及辐照

将不同比例的 PET 和 PC 用溶剂浇铸法进行共混。溶剂为 1:1 (重量比)的苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷, 共混温度为 80℃。先将共混物溶液浇铸在毛玻璃板上, 然后放入 100℃的烘箱中蒸发至近干, 再放入 100℃的真空干燥箱中至恒重(24 h)。将样品薄片(0.5 mm)取下封于聚乙烯塑料袋中, 在 EPS 电子加速器上进行辐照。辐照剂量由改变辐照时间和电子束流强度来控制。

1.3 样品分析

1.3.1 PET 与 PC 的分离 用索氏抽提器将辐照前后的样品进行分离, 溶剂为 1,2-二氯乙烷,

国家自然科学基金资助课题

收稿日期: 初稿 1994-06-08, 修改稿 1994-10-17

温度约 80℃(PET 不溶, PC 溶解)。

1.3.2 红外光谱分析(IR) 用美国生产的 MICOLEX MX-1 红外光谱仪对纯 PC、纯 PET、抽提后的不溶物和溶解物进行测试。纯 PC 和溶解物采用溶剂挥发成膜法制样, 纯 PET 和不溶物采用 KBr 压片法制样。

1.3.3 核磁共振谱分析(NMR) 用 Bruker 公司生产的 AC-E 200 超导核磁共振谱仪对纯 PC、PET 和分离后的溶解物进行 ^{13}C 的核磁共振波谱分析, 用 CDCl_3 , CF_3COOD 作溶剂, 并以 CDCl_3 作参考物。

1.3.4 示差扫描量热分析(DSC) 用 PE 公司生产的 7 系列热分析仪对纯 PC、PET 及其共混物进行 DSC 分析, 样品量 6.8 mg, 升温范围从 50℃至 325℃, 升温速率为 20℃/min。

1.3.5 分子量的测定 纯 PC 和分离后的溶解物, 用 THF 作溶剂, 用 GPC 法测定分子量; 纯 PET 和分离后的不溶物, 以间甲酚作溶剂, 在 25℃用粘度法测粘均分子量(特性粘度 $[\eta] = \text{KM}^\alpha$, 在测定条件下 $\alpha = 0.95$, $K = 7.7 \times 10^{-4} \text{ml/g}$)。

2 结果与讨论

2.1 酯交换反应

文献[4-6]报道了 PET 与 PC 在熔融共混过程中发生酯交换反应的类型以及反应程度与共混物组成、温度、共混时间等的关系。用索氏抽提法、红外光谱法、核磁共振谱法来研究 PET 与 PC 在溶液共混过程中以及 PET/PC 共混物在辐照过程中能否发生酯交换反应。

2.1.1 索氏抽提法 将不同组成不同剂量辐照的 PET/PC 共混物, 用 PC 的良溶剂 1,2-二氯乙烷作抽提实验, 结果列于表 1 和表 2。

Tab 1. The result of soxhlet extraction for PET/PC blends

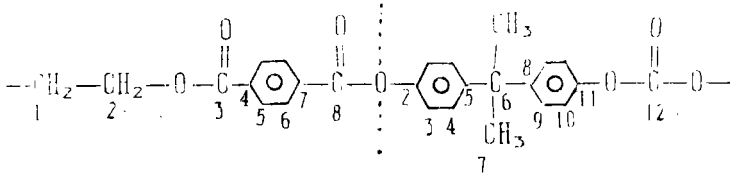
		PET/PC														
		100/0			70/30			50/50			30/70			0/100		
		0	7	14	0	7	14	0	7	14	0	7	14	0	7	14
Dose/ 10^4Gy		0	7	14	0	7	14	0	7	14	0	7	14	0	7	14
Insoluble fraction/%		99.98	99.90	99.96	66.66	66.28	66.61	48.65	48.79	48.52	23.60	23.59	23.22	0.75	0.86	0.62
Soluble fraction/%		0.02	0.10	0.04	33.34	33.72	33.39	51.35	51.21	51.48	76.40	76.41	76.78	99.25	99.14	99.38

Tab 2. The result of soxhlet extraction for PET/PE (70/30) blend at different dose

	Dose/ 10^4Gy							
	0	3	7	14	21	29	46	92
Insoluble fraction/%	66.66	66.83	66.28	66.61	66.99	66.27	66.98	66.72
Soluble fraction/%	33.34	33.17	33.72	33.39	33.01	33.73	33.02	33.28

从表 1 和表 2 的结果可以看出, 共混物经抽提后不溶物和溶解物的重量百分含量均有变化。不溶物的含量小于原组成中 PET 的含量, 而溶解物的含量大于原组成中 PC 的含量, 而且含量变化在本研究的剂量范围内与剂量无关。这说明 PET 在与 PC 共混过程中可能发生了酯交换反

如果 PET 的酯基与 PC 的酚端基发生了交换反应, 共混物中则有:



PAR 结构存在。纯 PET 和 PC 以及 PET/PC = 70/30 的溶解物的 ^{13}C 核磁共振吸收峰列于表 3。PAR 的 NMR 峰见表 4。

由表 3 和表 4 可以看出, PET/PC = 70/30 的溶解物中确实有 PAR 结构单元存在。该结构表示 PET 与 PC 的酯交换反应的产物, 并且是 PET 的酯基与 PC 的酚端基反应的结果。

综上所述, PET 与 PC 在溶液共混过程中发生了酯交换反应, 是由 PET 的酯基与 PC 的酚端基发生的交换反应, 而 PET/PC 共混物在辐照过程中无酯交换反应发生。

2.2 辐射交联、裂解反应

将共混物辐照后经抽提的不溶物用邻氯苯酚作溶剂进行溶解实验, 发现不溶物能全部溶解,

Tab 4. The ^{13}C NMR peak of PAR structure^[5]

		δ_1/ppm								
		168.82	150.52	148.70	134.25	131.33	129.04	121.32	43.30	39.69
Corresponding	C atom	$\text{C}_{3,8}$	$\text{C}'_{5,8}$	$\text{C}'_{2,11}$	$\text{C}_{4,7}$	$\text{C}_{5,6}$	$\text{C}'_{4,9}$	$\text{C}'_{3,10}$	C'_6	C'_7

Tab 5. The radiation effect on molecular weight of PET in PET/PC (70/30) blend

		Dose/ 10^4Gy				
		0	14	21	46	92
$M_n/10^4$	2.03	1.76	1.75	1.64	1.41	

Tab 6. The radiation effect on molecular weight of PC in PEC/PC (70/30) blend

		Dose/ 10^4Gy				
		0	14	21	29	46
$M_n/10^4$	2.41	0.92	0.79	0.85	0.79	
$M_w/10^4$	8.51	7.39	6.10	6.04	5.12	

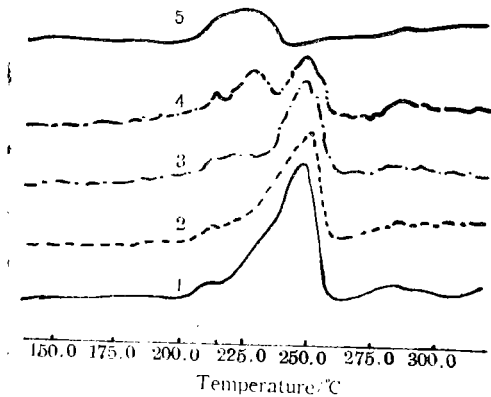


Fig 2. The DSC curve of PET/PC blends (dose = 0)
(1) PET (2) PET/PC(70/30)
(3) PET/PC(50/50)
(4) PET/PC(30/70) (5) PC

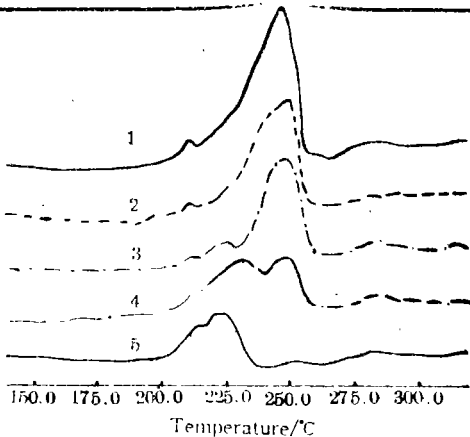


Fig 3. The DSC curve of PET/PC blends (dose = $7 \times 10^4\text{Gy}$)
(1) PET (2) PET/PC(70/30)
(3) PET/PC(50/50) (4) PET/PC(30/70) (5) PC

这说明 PET/PC 共混物在辐照过程中未发生交联反应, 这与它们自身的结构有关。

将纯 PET 和 PC 及其共混物经抽提后的不溶物和溶解物进行分子量测定, 其结果见表 5 和表 6。

由表 5、6 可以看出, 随着剂量的增大, 不溶物和溶解物的分子量都降低, 这说明 PET 和 PC 在辐照中有降解。

2.3 PET/PC 共混物的结晶熔点(T_m)

不同组成的 PET/PC 共混物以及同一组成的共混物在不同剂量下的 DSC 图, 如图 2、3、4 所示。

由图 2、图 3 可以看出, 在 PET/PC 为 30/70, 50/50 的共混物中, PET 和 PC 以它们各自的晶态共存。由图 2、3、4 可知, PET, PC 及其共混物的结晶熔点未发生明显变化, 这说明在剂量 $0 \sim 21 \times 10^4 \text{ Gy}$ 范围内, 辐照对其晶态没有明显影响。

3 结 论

(1) PET 与 PC 在溶液共混过程中发生了由 PET 的酯基与 PC 的酚端基的交换反应, PET/PC 共混物在辐照过程中未发生酯交换反应。

(2) PET 和 PC 及其共混物在辐照过程中无交联反应发生, 但发生有部分降解反应。

(3) 在剂量为 $0 \sim 21 \times 10^4 \text{ Gy}$ 范围内辐照, 对 PET 和 PC 及其共混物的晶态无明显影响。

致谢: 感谢华德根先生对本实验工作给予的大力协助和支持。

参 考 文 献

- 1 张万喜, 王洪, 孙家珍. 辐射研究与辐射工艺学报, 1991, 9: 23
- 2 王国英, 张皓瑜. 高分子学报, 1990, 2: 188
- 3 Peter Harnischfeger, Die Angeordnete Makromolekulare, Chemie, 1990, 175: 157
- 4 Pilati F et al. J. Appl. Polym. Sci., 1985, 30: 1267
- 5 张卫勤等. 高分子材料科学与工程, 1991, 5: 991
- 6 Murff S R et al. J. Appl. Polym. Sci., 1984, 29: 3231
- 7 Nassar T R et al. J. Appl. Polym. Sci., 1979, 23: 85
- 8 孙宁, 刘倩. 高分子材料科学与工程, 1992, 4: 71

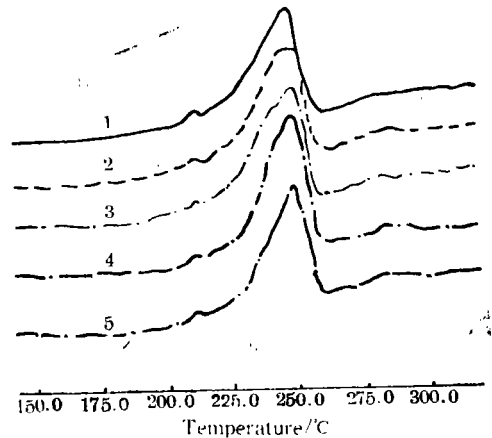


Fig 4. The DSC curve of PET/PC (70/30) blend
dose/Gy, (1) 0 (2) 3×10^4 (3) 7×10^4
(4) 14×10^4 (5) 21×10^4

STUDY ON THE RADIATION EFFECT OF PET/PC BLEND

Fu Zhonghua Mao Xingen Xiong Wang Song Hongbing
Tang Yuanming Zhao Junke

(Southwest Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Chengdu 610003)

ABSTRACT Blend of poly(ethylene terephthalate PET) and polycarbonate(PC) was prepared by solution casting. The radiation effect on PET/PC blend was studied by means of Soxhlet extraction, Infrared, ^{13}C NMR and DSC analysis. Results show that ester exchange reaction and crosslinking reaction were not observed in the radiation process, but the degradation reaction took place in the radiation process and the ester exchange reaction took place in the solution blending process. When absorbed dose is $0\sim 21\times 10^4\text{Gy}$, no obvious effect of radiation on the crystal structures of PET and PC in the blend was observed.

KEYWORDS Poly (ethylene terephthalate), Polycarbonate, Blend, Radiation effect

(上接第 160 页 Continued from p 160)

RADIATION CROSSLINKING OF STYRENE-BUTADIENE COPOLYMER AND cis-1,4-POLYISOPRENE CONTAINING FILLERS AND COMPARISON OF THEIR PROPERTIES WITH SULFUR VULCANIZATES

Xu Yunshu Sun Ying

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Chengdu 610003)

H. Siswono

(National Atomic Energy Agency, P. O. Box 85, Jakarta 12710, INDONESIA)

F. Yoshii K. Makuuchi

(Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, Gunma, 370-12 JAPAN)

H. Ohtsuka

(Japan Chemicals Inspection and Testing Institute, Tokyo, 136 JAPAN)

ABSTRACT The efficiency of 12 kinds of polyfunctional monomers were evaluated for radiation crosslinking of SBR (styrene-butadiene rubber, polystyrene-co-butadiene) and IR (isoprene rubber, cis-1,4-polyisoprene). It was found A-TMMT (tetramethylolmethane tetraacrylate) and 2 G (diethyleneglycol dimethacrylate) were very effective for SBR and IR respectively in reducing the necessary crosslinking dose. Stress-strain, dynamic mechanical and other properties of radiation crosslinked SBR and IR were analyzed and compared with those obtained through typical sulfur method. The properties of radiation crosslinked SBR and IR are similar to or even better than sulfur crosslinked rubber was concluded.

KEYWORDS Poly (styrene-co-butadiene), cis-1,4-polyisoprene, Radiation crosslinking, Polyfunctional monomer, Electron beam