

γ 射线辐射交联 LDPE/CSM 共混物的结构和性能

何忠达 李树忠

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要 本文研究了 ^{60}Co γ 射线辐照对 LDPE/CSM 共混物红外光谱和结晶度的影响。讨论了辐射交联 LDPE/CSM 共混物的力学性能、介电性能及热性能。

关键词 辐射交联, 低密度聚乙烯, 氯磺化聚乙烯, 共混物, 红外光谱, 物理性能

引言

非极性聚合物低密度聚乙烯(LDPE), 是制造电线、电缆绝缘层和辐射交联热收缩材料的重要原料^[1]。高弹性体氯磺化聚乙烯(CSM)具有阻燃性, 经 ^{60}Co γ 射线辐照很易于交联。二者共混可扬长避短, 用来制造热收缩材料和其它特种制品。

本工作通过红外光谱分析, 研究了 γ 射线辐照对其结构的影响。探讨了添加防老剂对共混物辐射氧化的抑制作用。同时对辐射交联 LDPE/CSM 共混物的力学性能、介电性能及热分析谱进行了讨论。

实验部分

LDPE 系北京燕山石化总公司前进化工厂产品, 牌号 1 I 2 A, $\text{MI} = 2$ 。CSM 为吉林化工有限公司电石厂产品, 30 型(含氯量 40%—45%)。将 LDPE、CSM 和防老剂按一定比例混炼均匀, 而后在 140℃ 左右热压成型。试样用 $3.33 \times 10^{15} \text{ Bq } ^{60}\text{Co}$ γ 射线于室温、限量空气中进行辐照, 辐照过的试样于 80℃ 处理 2 h, 以消除残余自由基。在 N_2 保护下先后用二甲苯和无水乙醇, 分别加热回流 48 和 8 h, 测定凝胶含量。

用美国 PE 599 B 型仪测红外光谱; 用日本岛津 VD-1 A 型 X 射线衍射仪测定结晶度; INSTRON 1121 型仪测定力学性能; 安藤 TRS-10 C 型仪测定介电性能, 用 PE 型 DSC 仪测定热分析谱。

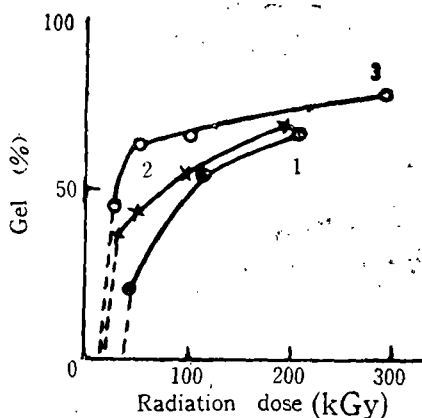


Fig 1. The relationship between gel content and radiation dose of LDPE/CSM blend
(1) LDPE (2) LDPE(70)/CSM(30) blend (3) CSM

本工作系国家自然科学基金资助课题

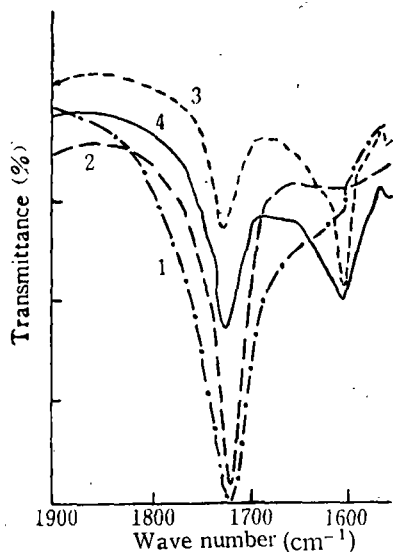


Fig 2. IR spectra of radiation crosslinked LDPE/CSM(dose: 460 kGy)
(1) LDPE (2) CSM (3) LDPE(70)/CSM(30) (4) LDPE(30)/CSM(70)

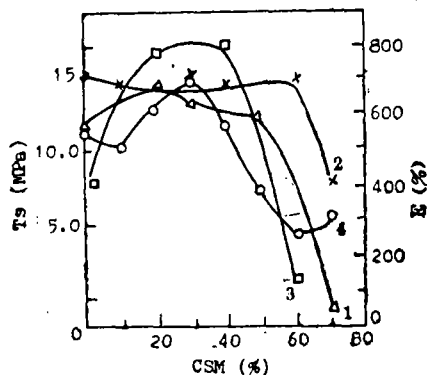


Fig 3. The effect of LDPE or CSM content on mechanical properties of the blends (radiation dose 100 kGy)
(1) Unirradiated T_s (2) Irradiated T_s
(3) Unirradiated E (4) Irradiated E

辐照后其组分加 30 份 CSM 的 T_s 随辐照剂量而增加, 加 70 份 CSM 的 T_s 随着辐照剂量增加而下降, 伸长率 E 均有下降, 在研究辐照 CSM 的力学性能中对这种现象已作了阐述^[2], 另一方面可能是 CSM 辐照后交联现象比较明显。

(2) 介电性能 从共混物的介电性能和转变的研究。看到 LDPE 含量为 70% 时, 使介电损耗因子 ϵ'' 降低了一个数量级(图见 5)。

从 -180°C 至 100°C 温度范围内考察了介电损耗因子随温度的变化(见图 6)。

由于 LDPE/CSM 共混物中, CSM 是极性聚合物, 它的损耗因子 ϵ'' 比 LDPE 的大得多, 所以 LDPE/CSM 共混物的 ϵ'' 对温度的曲线形状类似于纯 CSM^[2](见图 6)。

结果与讨论

1. LDPE/CSM 共混物的辐射交联

由于 CSM 中含有 CCL 基团, 易于受辐照而交联^[2], 所以不难理解在剂量较低时, 相同剂量下, 共混物的凝胶含量介于纯 CSM 和 LDPE 之间, 图 1 明显地表示出这一结果。

2. 共混物的红外光谱

从 LDPE/CSM 共混物的红外光谱分析中可知, 其峰的强弱与共混物中配比有关, 即组分多的聚合物呈现强的特征峰, 辐照前后主要特征峰无明显变化。令人感兴趣的是 LDPE 和 CSM 辐照后出现较强的 CO 峰, 而在 LDPE/CSM 共混物中由于添加防老剂, 抑制了辐射氧化和损伤, 使 CO 峰明显减弱(见图 2)。

3. LDPE/CSM 共混物的结晶度

LDPE 是半结晶高聚物, CSM 完全是非晶的, 二者共混物是半结晶的, 而且结晶度随着共混物中 LDPE 含量的增加而增加, 这已被 LDPE/EPDM 共混物的结果所证实^[3]。含有 30% CSM 的结晶度为 45%, 经 100 kGy 辐照后结晶度基本保持不变。

4. 物理性能

(1) 力学性能 从图 3 看到, 未辐照的共混物中 LDPE 的补强作用。当 LDPE 组分为 70%—80%, 抗张强度 T_s 和伸长率 E 都比较大。辐照以后 T_s 得到了提高, 而且在 LDPE 含量 30%—40% 以上基本保持不变, 伸长率 E 有下降趋势。

本工作讨论了辐照剂量对 T_s 和 E 的影响(见图 4)。

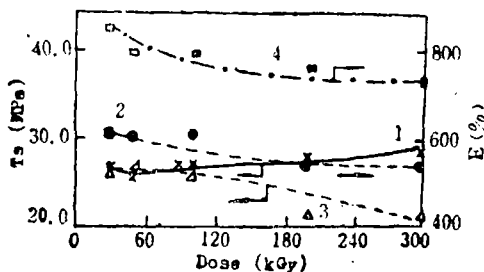


Fig 4. The effect of radiation dose on T_g and E

(1), (2) LDPE(70)/CSM(30)
(3), (4) LDPE(30)/CSM(70)

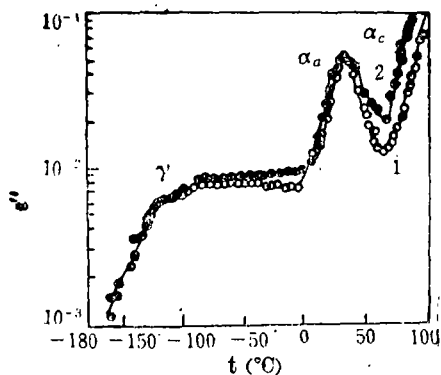


Fig 6. Temperature spectra of ϵ'' for LDPE/CSM (frequency: 3 kHz)
(1) Unirradiated LDPE(70)/CSM(30)
(2) Irradiated sample (dose: 100 kGy)

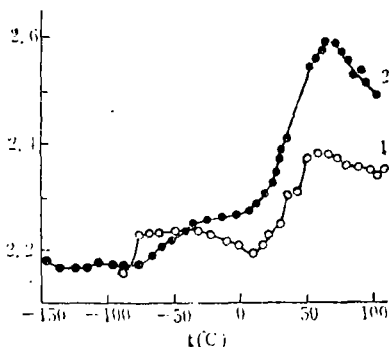


Fig 7. Temperature spectra of ϵ' for LDPE(70)/CSM(30)
(1) Unirradiated LDPE(70)/CSM(30)
(2) Irradiated sample (dose: 100 kGy)

炼的均匀性不一, 也出现了某些反常现象。

(3) 热分析 图8是LDPE和LDPE(70)/CSM(30)的DSC谱。从图8中看到当LDPE在共混物中占主要成份时, 曲线的形状类似于LDPE。

当CSM占主要成份时, 除表现出LDPE的熔融峰之外, 在279 K还显示出CSM的 T_g 转变

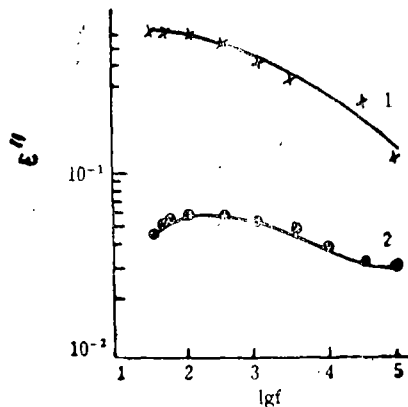


Fig 5. The relation between dielectric loss factor (ϵ'') and frequencies (f)
(1) CSM (2) LDPE/CSM

值得指出的是经 γ 辐射交联后LDPE/CSM共混物的介电温度谱几乎没有变化, 这是因为CSM中极性基团内部的凝聚力较强, 使未辐照共混物的转变温度提高, 辐照后三维网络的形成产生的束缚力没有凝聚力大, 所以转变温度不因辐照而继续提高。另一方面, 注意到 α_c 峰温度比纯CSM的 T_g ^[4]要高一些, 这可能是由于CSM中混有LDPE, 使CSM分子链的运动受到阻碍所致。

图7是LDPE/CSM辐照前后介电常数 ϵ' 与温度的关系, 从图中看到在低温区由于分子链段运动受到冻结, 所以 ϵ' 较小。随着温度升高, 极性分子逐渐开始运动, 导致 ϵ' 增加, 在50—60°C之间出现极大值, 而后 ϵ' 又逐渐下降。这是由于温度进一步增加, 样品膨胀, 电容量变小, 使 ϵ' 降低。辐照后的样品中产生极性基团CO, 使得 ϵ' 增大。

表1示出了辐照剂量对于纯LDPE和CSM及几个配比的共混物体积电阻率 ρ_v 的影响, 从表中看到随着辐照剂量的增加 ρ_v 减小, 这与 ϵ' 因辐照而增加是一致的。从表中也看到配比中LDPE组成增加 ρ_v 也增加, 但由于混

Tab 1. Relation between ρ_v and radiation dose of LDPE, CSM and LDPE/CSM

No.	$\rho_v \cdot 10^{15} (\Omega \cdot \text{cm})$			
	0(kGy)	12(kGy)	24(kGy)	38(kGy)
LDPE	290	118	125	56
CSM	0.86	0.023	0.028	0.011
1	2.8	3.9	3.9	1.31
2	1.19	9.0	3.7	2.4
3	12.2	9.8	8.9	9.2
4	22	112	59	5.4
5	12.8	230	260	9.8

LDPE/CSM: (1) 1/9, (2) 2/8, (3) 3/7, (4) 5/5

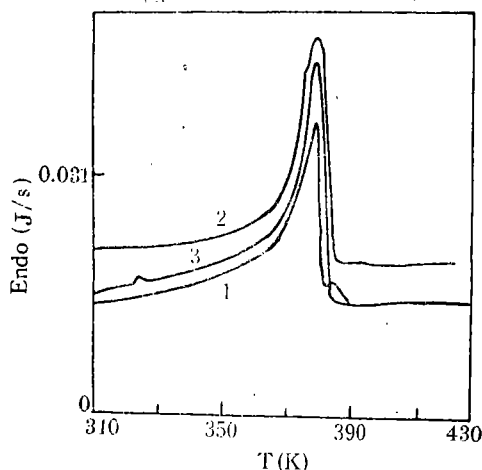


Fig 8. DSC spectra of LDPE and LDPE/CSM

- (1) Unirradiated LDPE
 (2) Unirradiated LDPE(70)/CSM(30)
 (3) Irradiated blend (dose, 100 kGy)

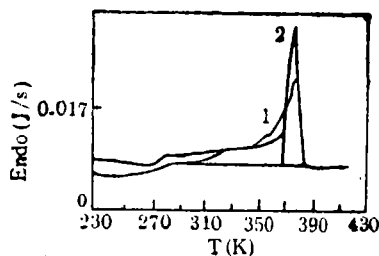


Fig 9. DSC spectra of LDPE (30)/CSM(70)

- (1) Unirradiated
 (2) Irradiated blend

(图9)。辐射交联以后结晶熔点略有降低,这在图8和图9中都表现出来,这是由于辐照以后使结晶缺陷增多所致。

参 考 文 献

- [1] T., Sasaki F. Hosoi, M. Hagiwara and K. Araki, Radiat. Phys. Chem., 14, 821 (1979).
 [2] 李树忠, 何忠达, 杨金荣, 张杰, 应用化学, 6(3), 75(1989).
 [3] 李树忠, 刘海英, 王利聪, 原子能科学技术, 22(4), 385(1988).
 [4] 李树忠, 何忠达, 杨金荣, 特种橡胶制品, 4, 8(1988).

(稿件收到日期: 1989年2月20日)

STRUCTURE AND PROPERTY OF γ -RADIATION CROSSLINKED LDPE/CSM BLENDS

He Zhongda and Li Shuzhong

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

ABSTRACT This paper reports the structure and physical properties of γ -radiation crosslinked low density polyethylene (LDPE) and chlorosulfonated polyethylene (CSM) blends. The effect of γ -radiation on IR spectra and crystallinity of the blends was investigated. It was observed that the presence of the antioxidants depressed the oxidation of LDPE/CSM during irradiation by IR spectroscopic analysis. The mechanical, dielectric properties and thermal analysis spectra of γ -radiation LDPE/CSM blends were discussed.

KEYWORDS Radiation crosslinking, LDPE, CSM, Blend, IR spectrum, Physical property

(上接第94页)

PREPARATION OF SLOW RELEASE ANTICANCER DRUG BY MEANS OF RADIATION TECHNIQUE AND IT'S THERAPEUTIC EFFECT ON SOLID TUMOR OF MICE

Li Ximing, Shen Weiming, Liu Chengjie and Hu Xu

(University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT In order to minimize the toxic effect of chemotherapy of malignant tumors, the authors use a method of radiation induced cast polymerization of hydrophilic monomer at low temperature for immobilization the anticancer drug, 5-Fluorouracil, into the polymer matrix. The anticancer drug-polymer composite called slow release anticancer drug was used for treatment the transplantable squamous cell carcinoma in mice 615 and the transplantable sarcoma (S180) in Kunming mice. There were marked difference between the treated group and the control group. That is the higher inhibition ratio and lower toxic effect were reported.

KEYWORDS Anticancer drug, Slow release, Radiation polymerization, Chemotherapy