

多官能团不饱和单体对聚氯乙烯 辐射交联的敏化效应初探

许云书 傅依备

(中国工程物理研究院核物理与化学所 成都 610003)

吉井文男 幕内惠三

(日本原子力研究所高崎研究所 日本 370-12)

摘要 分别将 9 种多官能团单体 (PFM) 混炼入聚氯乙烯中, 然后用加速器产生的电子束辐照引发其交联反应。结果表明, 产物的交联密度 ($1/\text{Mc}$) 线性正比于单体初始含量 (C_0) 和辐射吸收剂量 (D), 即 $1/\text{Mc} = (A + KC_0) D$, 其中 A 、 K 为常数, K 值随 PFM 的比不饱和度 (每 100g PFM 所含双键的摩尔数) 增加而提高。含有 4G (聚甘醇 200 二甲基丙烯酸酯) 或 UA101H (六亚甲基二异氰酸酯类) 的交联样品其抗张强度最佳。

关键词 聚氯乙烯, 辐射交联, 电子束, 多官能团单体, 交联密度

多官能团单体 (PFM) 是某些聚合物辐射交联应用中所需的添加剂之一。添加特定的 PFM 后辐射交联反应得到敏化, 可在相当低的剂量下达到预期的交联密度, 从而降低材料的辐射降解程度, 避免其物理性能产生劣化。但是, 使用不同的 PFM 所得交联聚合物的性能相差很大^[1,4,5]。选择适当的 PFM 是聚合物辐射交联应用中的关键因素之一。

聚氯乙烯 (Polychloroprene, CR) 具有优异的耐油、耐热以及抗臭氧特性, 作为重要的特种橡胶已使用多年。早期报道^[2]表明在 高能辐射作用下, CR 可发生交联反应。本工作将着重考察影响 PFM 敏化效率的各种因素, 并选择对 CR 辐射交联具有良好敏化效率的 PFM。

1 实 验

1.1 原材料与试剂

聚氯乙烯为日本电气化学株式会社产品, 型号为 Denka Chloroprene M-40。实验所用 PFM 如表 1 所示, 皆从市场购得。

1.2 实验方法

将 CR 或添加一定量 PFM 的 CR 在密炼机中于 80°C 下混炼 8min。然后用平板硫化机热压成 0.5mm 厚的片状样, 试样外覆有两张 0.1mm 厚的聚酯膜以阻止辐照过程中氧的渗透。所用辐照源为日新高压公司的 EPS 型电子加速器, 工作束流为 1.00mA, 电子束能量为 1.00MeV。通过调整样品小车的通行次数控制剂量大小, 单次辐照剂量由丙氨酸/ESR 剂量计标定。

Tab.1 Polyfunctional monomers (PFM) used in the experiments

Trade Name	Chemical Name	M·Wt.	F ⁽¹⁾	SU ⁽²⁾
2G	Diethyleneglycol dimethacrylate	242	2	0.83
4G	Polyethyleneglycol 200 dimethylacrylate	330	2	0.61
TMPTMA	Trimethylolpropane trimethylacrylate	338	3	0.89
A-TMMT	Tetramethylolmethane tetraacryate	352	4	1.14
TAC	Triallylcyanurate	249	3	1.2
UA101H	Urethane prepolymer	624	4	0.64
UA306H	Urethane prepolymer	764	6	0.79
UA306T	Urethane prepolymer	770	6	0.77
DPE6A	Dipentaerythritol hexaacrylate	578	6	1.02

⁽¹⁾F: Functionality, number of double bonds in each monomer molecule

⁽²⁾SU: Specific Unsaturation, mole double bonds per 100g monomer

用 Toyoseiki Storograph R-1 型材料试验机依据 JIS (Japan Industry Standard) K6301 标准测定抗张强度 (T_b) 和断裂伸长率 (E_b)。通过溶剂抽提法和溶胀法分别测定凝胶含量 (gel%) 和体积溶胀比 (Q_v)，然后根据 Flory 溶胀理论^[3]计算交联密度。

2 结果与讨论

2.1 影响 PFM 敏化效率的因素

虽然多官能团单体已被广泛用于敏化聚合物的辐射交联反应，但是其反应机制却很复杂。以前的工作表明^[4]，PFM 在聚合物中的溶解度是决定其敏化效率的主要因素之一。如果溶解度很小，则单体很难被均匀分散在聚合物中，不能获得良好的交联网状结构。

Tab.2 The values of kneading torque of CR containing various PFMs

PFMs	CR	TAC	A-TMMT	DPE6A	TMPTMA	2G	UA306H	UA306T	UA101H	4G
SU	—	1.2	1.14	1.02	0.89	0.83	0.78	0.77	0.64	0.61
Torque/kgf m ⁻¹	2.5	2.5	2.48	2.57	2.5	2.4	2.39	2.55	2.38	2.44

含有 PFM 的聚合物在密炼机中的混炼力矩可用于半定量地表征 PFM 的溶解度^[4,5]。当 PFM 的溶解度不足够高时，这种液态的单体象润滑剂一样包覆在聚合物微粒的表面，使混炼力矩无法上升，样品不能被均匀混炼。表 2 所示结果表明，加有 5.0wt% 各种 PFMs 的 CR 其混炼力矩均接近无添加剂者。这说明本实验中所用的 PFM 在聚氯丁二烯中有良好的溶解度。

2.2 交联密度与 PFM 含量和吸收剂量间的关系

在通常情况下，无敏化剂的聚合物其交联密度线性正比于吸收剂量，这一变化关系已被很多实验所证实^[6]。图 1 所示数据表明，当添加 PFM 后，CR 的交联密度与吸收剂量间也有线性正比关系，但直线的斜率随单体种类而改变。

如图 2 所示，交联密度 ($1/M_c$) 与吸收剂量间作图所得的直线的斜率正比于 4G 初始含量 (C_0)。以前在考察添加 TMPTMA (三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯) 的乙烯-丙烯共聚物的辐射交联^[7]时，也观察到类似结果。从以上讨论可得如下实验关系式： $1/M_c = (A + KC_0) D$ ，式中 A、K 为常数，“ $A + KC_0$ ”代表图 1 和图 2 中直线的斜率。由于 PFM 的初始含量已知，从图 1 所示数据可以求出各直线所对应单体的 K 值。若将如此所得的 K 值对应的各 PFM 的 SU 值 (比不饱和度) 作图于图 3，结果表明 K 随 SU 值的提高而迅速增大。这说明 PFM 的比不饱和度是决定其敏化效率的另一重要因素。

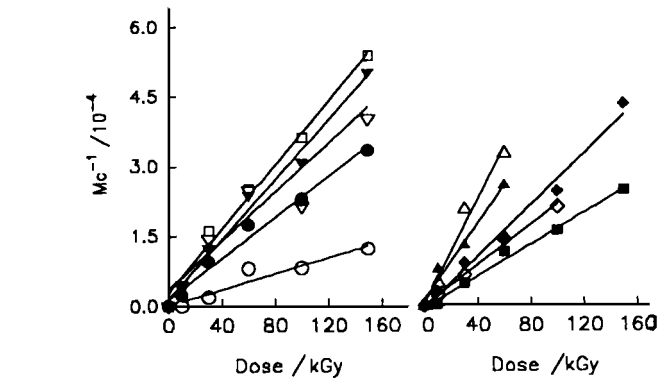


Fig. 1 The crosslinking density of polychloroprene containing various PFMs (PFM content: 5.0wt%) (°) TAC (•) UA101H (▽) UA306T (▽) UA306H (◇) 4G (◇) 2G (⊂) DPE6A (△) A-TMMT (△) TMPTMA (⊂) CR

如表 1 所示，TAC 的比不饱和度较 TMPTMA、2G 以及其它 PFMs 都高，但图 3 所示结果表明其对应的 K 值却最小。这可能是因为 TAC 的熔点较高，在混炼温度下熔融而被分散在 CR 中，但冷却至室温后则可能发生相分离，形成不均匀结构导致非均相交联反应。对这一现象需继续研究。

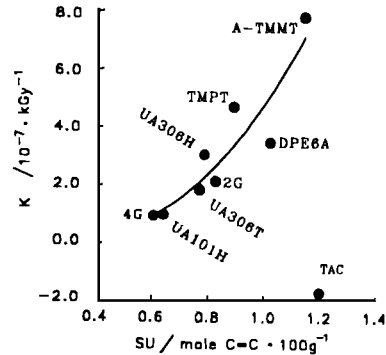


Fig. 3 Effect of PFM's specific unsaturation (SU) on its sensitizing efficiency

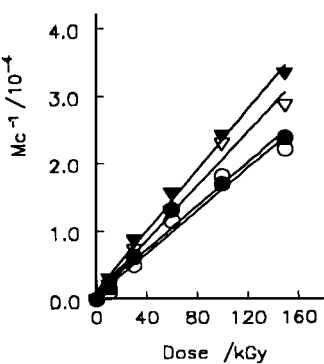


Fig. 2 The change of crosslinking density of polychloroprene with absorbed dose and PFM content wt%; (°) 3.0 (•) 5.0 (▽) 7.0 (▽) 10

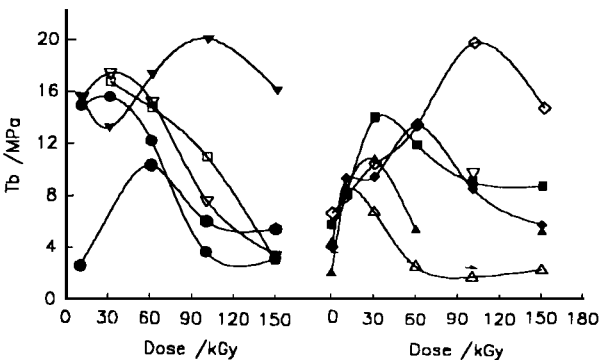


Fig. 4 The tensile strength of radiation crosslinked polychloroprene with various polyfunctional monomers (PFM content: 5.0wt%) (°) TAC (•) UA306H (▽) UA306T (▽) UA101H (◇) 4G (◇) 2G (⊂) DPE6A (△) A-TMMT (△) TMPTMA (⊂) CR

2.3 辐射交联产物的力学性能

辐射交联高聚物的力学性能除与交联密度有关以外，显然还将受交联结构影响。以

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www>

PFM 作敏化剂时，PFM 的类型或者其结构则将影响产物的结构和性能。如图 1 所示，添加 DPE⁶A 的 CR 样其交联密度很高，即该 PFM 具有良好的敏化效率，但其抗张强度却并不理想（图 4）。与此相反，添加 4G 或者 UA¹⁰1H 的 CR 样却有最高的抗张强度。

Tab.3 Propeties of crosslinked polychloroprene

	EB crosslinked (7wt% 4G, 60kGy)	Conventional ^[2]
Tensile strength/MPa	23.0	21.5
Elongation at break/%	945	380

如表 3 所示，用 4G 作敏化剂的 EB 交联 CR 样其主要力学性能优于用传统方法硫化即以硫磺交联者，尤其是前者的断裂伸长率远高于后者。这可能是由于在 4G 的分子结构中其两个 C=C 键之间存在长而柔软的 C-C 结构的原因。这进一步表明，用 PFM 敏化的辐射交联 CR 其力学性能与单体的分子结构密切相关。

参 考 文 献

1 Youssef H A, Yoshii F, Makuuchi K *et al*. Macromolecular Reports, 1993, A30 (Suppls. 3&4): 315

2 Bohm G G A and Tveekrem. Rubber Chem Technol, 1982, 55: 643

3 Flory P J. Principles of Polymer Chemistry, Cornell Press, 1953

4 Xu Yunshu, Yoshii F, Makuuchi K *et al*. In: Proceedings of The 7th Japanese Symposium on Elastomer, Japan Rubber Society, Tokyo, 1993: 58

5 许云书, Siswono H, 吉井文男, 幕内惠三. 合成橡胶工业, 1995, 18 (3): 139

6 Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers, Oxford: Pergamon Press, 1960: 280

7 许云书, 毛欣根, 郭高品, 傅依备. 辐射研究与辐射工艺学报, 1994, 12 (3): 155

THE SENSITIZING EFFECT OF POLYFUNCTIONAL
MONOMERS ON THE RADIATION CROSSLINKING OF
POLYCHLOROPRENE

Xu Yunshu Fu Yibei

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

Fumio Yoshii Keizo Makuuchi

(Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI, Japan 370-12)

ABSTRACT Various polyfunctional monomers (PFM) were respectively kneaded into polychloroprene on a laboplastomill at 80℃, and then the compounds were irradiated by electron beam generated by an accelerator to initiate the crosslinking reaction. The results showed that crosslinking density (1/Mc) of the product is linearly proportional to the absorbed dose (D) and the initial PFM content (C₀), i.e., 1/Mc = (A + KC₀) D, where A, K are constant, and the values of K increased almost linearly with PFM's specific unsaturation (moles of double bonds per 100g monomer). The tensile strength of crosslinked ploychloroprene with 4G (Polyethyleneglycol 200 dimethylacrylate) or UA¹⁰1H (Urethane prepolymer) was found to be the optimum.

KEYWORDS Polychloroprene, Radiation crosslinking, Polyf unctional monomer, Crosslinking density, Electron beam