

·研究简报·

γ -辐照乙烯-辛烯共聚物的固体核磁 ^{13}C 谱研究

何 涛 贾少晋 江平开** 陈 燕

(上海交通大学化学化工学院 上海市电气绝缘与热老化重点实验室 上海 200240)

关键词 γ 辐射, 乙烯-辛烯共聚物, 固体核磁 ^{13}C 谱, 降解

乙烯-辛烯共聚物(ethylene-octene copolymer POE)作为一种新型的弹性体,因其具有良好的弹性、韧性、生理惰性,使其在聚合物增韧改性、包装医用材料、电线电缆等方面获得了广泛的应用^[1-3].Li等^[4]曾对 POE 在氮气和氧气的环境下的 γ 辐照进行了研究,讨论了不同环境下辐照剂量与 POE 的凝胶的关系以及对 POE 结晶度的影响.Bensenson 等^[3]对惰性条件下的不同辛烯含量和不同分子量 POE 的 γ 辐照效应进行了研究,发现低辛烯含量和低分子量的 POE 在 γ 辐照条件下主要发生了链的降解,但并未对其降解机理进行探讨.本文通过对 POE 在不同辐照剂量下的固体核磁 ^{13}C 谱的研究,并尝试对 POE 的 γ 辐射交联降解机理进行了探讨.

1 实验

POE(ENGAGE8150,美国 DOW 公司)粒料在 25 t 平板硫化机上于 185℃预热 8 min,在 10 MPa 的压力下热压 6 min,然后再冷压 5 min,制得厚度为 1 mm 的试片.辐照在 7.4×10^{15} Bq 钴源室(Co-60,上海核铭辐射科技有限公司)空气中室温完成.

称取 200 mg 试样,剪碎,用铜网包好.然后以二甲苯为溶剂在索氏抽提器中抽提 48 h,真空干燥至恒重制得凝胶.

固体核磁 ^{13}C 谱,由 400 MHz 核磁共振波谱仪(MERCURY plus 400, Varian, Inc.)采用交叉极化/魔角旋转技术获得,魔角旋转频率为 4 kHz,循环延迟 5 s,脉冲宽度为 4.5 ms.

2 化学位移对应基团的确定

图 1 为 POE 固体核磁 ^{13}C 谱,主要有 7 个峰,其归属以 POE 溶液核磁 ^{13}C 谱^[5]和 Grant and Paul 的经验公式^[6]计算得到.主要化学位移值和计算

结果见表 1.

Table 1 Chemical shift assignments for unirradiated POE

Chemical shift (δ)	Calculated value (δ)	Assignment
37.6	35.7	CH, Branch chain C
33.6	35.0	C1, α -C
32.3	32.3	C4
30.2	30.2, 30.6	Isolated CH ₂ , γ , δ -C, C3
26.9	28.0	C2, β -C
23.0	22.8	C5
14.3	13.7	CH ₃ chain end

3 辐照对 POE 核磁 ^{13}C 谱峰形的影响

图 2 为 POE 在不同剂量辐照下的核磁 ^{13}C 谱,由图可知,辐照后,主要基团的化学位移几乎没有变化.化学位移为 33.6 处的峰的强度却随剂量的增加而不断下降,峰形也在逐渐变宽.由此可以推断 POE 辐照后 α 碳,或支链碳 C1 处发生了链的降解,而且降解程度随剂量的增加而加大.一般认为,聚合物在辐照过程中,交联与降解同时进行,何种形式占优势,取决于分子结构.交联与降解均为自由基机理^[7].从 POE 的化学结构上可知,在高能射线的作用下,支链碳附近的键易被打断,可导致 α 碳或支链碳 C1 处发生了链的断裂,在剂量达到 100 kGy 以上时,33.6 处的峰形开始变得扁平或不明显.

为了进一步验证是否在 α 碳和支链碳 C1 处发生了链的断裂,我们对抽提后凝胶的 ^{13}C 谱做了测定.表 2 和表 3 分别为 POE 的固体核磁 ^{13}C 谱的主要峰的强度和面积,其值以远离支化点的“CH₂”峰作参比所得.由于交叉极化后固体核磁谱受多种因素的影响,有一定的误差,但峰的强度与峰的面积仍有较大的变化.图 3 为辐照 POE 抽提前后的 ^{13}C 谱.从图 3 可以看到,在相同的剂量下,化学位移为 33.6 处的峰抽提后比抽提前弱,

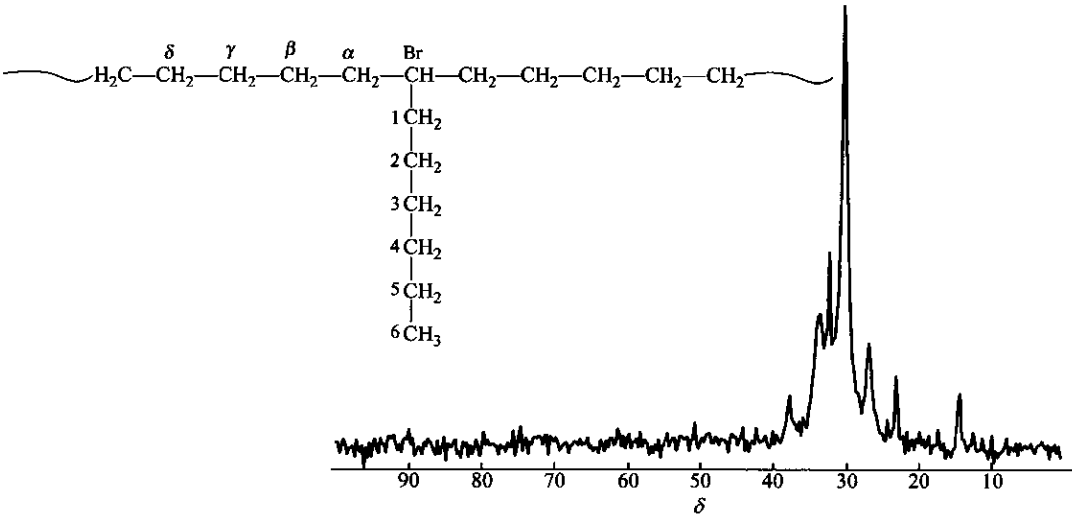


Fig. 1 The solid state ^{13}C -NMR spectrum of unirradiated POE

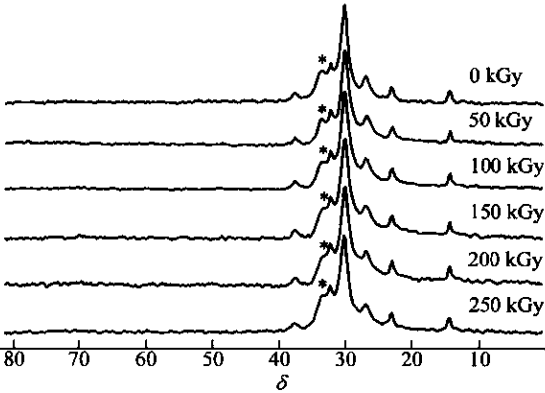


Fig. 2 Solid-state ^{13}C -NMR spectra of POE following irradiation to a series of doses in air at room temperature, line broadening (LB) = 30

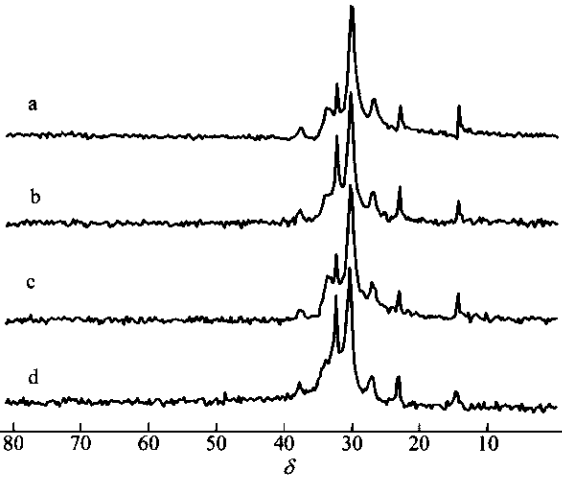


Fig. 3 Solid-state ^{13}C -NMR spectra of irradiated POE and the extracted gel

a) Irradiated POE, 100 kGy; b) Extracted gel, 100 kGy;
c) Irradiated POE, 250 kGy; d) Extracted gel, 250 kGy

其峰的相对强度下降较大(见表 2). 这证明了部分支链碳与 C1 或 α 碳间的化学键发生断裂, 使得 α 碳或 C1 的含量减少. 同时由表 2 和表 3 可知, 抽提后 CH_3 峰的相对强度出现显著下降.

Table 2 The intensity of main peaks in solid-state ^{13}C -NMR spectra of POE

Dose(kGy)	Br	C1, a	C4	CH_2	C2, b	C5	CH_3
100	9.42	24.95	44.07	100.00	25.22	27.85	32.36
100(gel)	7.39	18.72	62.64	100.00	27.11	38.05	29.75
250	7.71	31.96	49.35	100.00	28.29	35.02	39.18
250(gel)	8.21	17.52	66.19	100.00	27.44	36.45	31.95

另外, 通过表 2 和表 3, 发现在化学位移为 32.3 处的峰的强度和峰的面积都有所增强, 这可能与交联结构增多有关.

Table 3 The main peak area in solid-state ^{13}C -NMR spectra of POE

Dose(kGy)	Br	C1, a	C4	CH_2	C2, b	C5	CH_3
100	6.91	9.96	13.79	100.00	18.52	9.58	5.06
100(gel)	3.54	6.19	29.19	100.00	18.48	13.76	6.23
250	4.22	6.45	16.87	100.00	10.99	9.25	6.94
250(gel)	3.31	5.30	33.39	100.00	20.30	14.61	4.73

4 线宽与分子活动性

聚合物经过辐照交联后, 分子的活动性会降低, 自旋自旋弛豫时间变短, 表现在 NMR 谱图上为线宽的增加. 图 4 即为不同剂量下的线宽变化图. 由图可知, 辐照后, 远离支化点的 γ 、 δ -C、C3 和支链碳的线宽明显的增加, 表明由于在这些基团附近发生了交联, 分子运动能力下降, C1 和 α -C 基团的线宽出现先下降其后又基本保持不变, 可以解释为刚开始高分子主链的部分降解, 交联

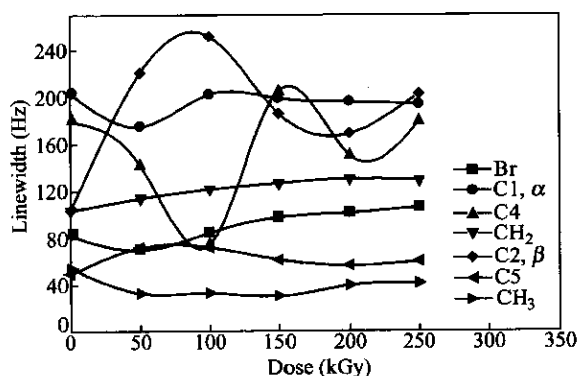


Fig. 4 The variety of linewidth versus the absorbed doses

程度较低,此后随着交联度的提高线宽增加.C2、 β -C 和 C4 的线宽出现较大波动,其中 C2、 β -C 的

线宽出现大幅上升,可能与新生成的交联结构有关,限制了 C2 或 β -C 的运动,C4 的大幅下降可能与侧基的降解有关,最后在 250 kGy 辐照剂量下,线宽的上升可能与高剂量下辐照降解片段的重结晶有关^[8].

综上所述,通过研究不同辐照剂量下 POE 的固体核磁¹³C 谱,表明了 POE 辐照降解主要发生在 α 碳与支链碳 C1 之间,并且由其凝胶的¹³C 谱得到了验证.这将有助于进一步研究 POE 的辐照效应.另外,通过对线宽的考察,表明 POE 主链的活动性随辐照剂量的增加而下降,交联程度增大,其结构有待进一步研究.

REFERENCES

- 1 Bensason S, Nazarenko S, Chum S, Hiltner A, Baer E. *Polymer*, 1997, 38(14): 3513 ~ 3520
- 2 Bensason S, Nazarenko S, Chum S, Hiltner A, Baer E. *Polymer*, 1997, 38(15): 3913 ~ 3919
- 3 Benson R S, Moore E A, Martinez-Pardo M E, Zaragoza D L. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1999, 151: 174 ~ 180
- 4 Li J Q, Peng J, Qiao J L, Jin D B, Wei G S. *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 63(3 ~ 6): 207 ~ 209
- 5 De Pooter M, Smith P B, Dohrer K K, Bennett K F, Meadows M D, Smith C G, Schouwenaars H P, Geerards R A. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42(2): 399 ~ 408
- 6 Grant D M, Paul E G. *J Am Chem Soc*, 1964, 86(15): 2984 ~ 2990
- 7 Chapiro A. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. New York: Wiley Interscience, 1962. 339 ~ 384
- 8 Assink R A, Celina M, Gillen K T, Clough R L, Alam T M. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 73: 355 ~ 362

SOLID STATE ¹³C-NMR STUDY OF γ -IRRADIATED POE

HE Tao, JIA Shaojin, JIANG Pingkai, CHEN Yan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University,
Shanghai Key Lab of Electric Insulation and Thermal Aging, Shanghai 200240)

Abstract Ethylene-octene copolymer (POE) samples exposed to γ -radiation under a series doses were investigated using solid state ¹³C-NMR. The chemical shifts of POE were assigned, and the peak evolution as a function of radiation dose was discussed. An obviously chain scission was found near the branch carbons, and the ¹³C-NMR spectra of the corresponding gels confirmed the result. Linewidths of irradiated POE samples of various absorbed doses were observed to which were related to the molecular mobility of the radiation-crosslinked polymer.

Key words Ethylene-octene copolymer (POE), γ -Radiation, Solid-state ¹³C-NMR, Degradation