

·研究简报·

聚琥珀酸丁二酯的辐射交联和它的热变形行为

宋春雷 姜炳政

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

吉井文男

(日本原子力研究所高崎研究所 高崎 370-1292)

关键词 聚琥珀酸丁二酯, 辐射交联, 耐热变形性, 熔融状态

近年来,塑料废弃物污染环境的问题日趋严重.对于环境的关心,已经使越来越多的科研人员对于研究环境友好化合物的发展产生了极大的兴趣.发达国家先后制订了限制或禁止某些场合使用非降解性塑料,因此,多种可生物降解性塑料已经发展起来.目前已经商业化的可生物降解性聚合物主要有脂肪族聚酯、聚醚、聚乙烯醇和聚多糖.其中,利用化学合成法开发的可生物降解性聚合物是非常重要的.脂肪族聚酯,例如聚乳酸(PLA)、聚乙二酸(PGA)等被广泛地用于药物的载体^[1],聚(ϵ -己内酯)(PCL)也已经被用作生产生物降解性薄膜.脂肪族聚酯是今后最有前途的可用于生产可生物降解的纤维和薄膜材料之一.

聚琥珀酸丁二酯(PBS),商品名 Bionolle,是通过二醇例如乙二醇和丁二醇与脂肪族二羧酸如琥珀酸和己二酸作为主要原料进行缩合反应得到的.日本昭和与高分子与昭和电工共同于1993年11月建成年产3000吨的这类脂肪族聚酯系的生物降解塑料的生产装置.

由于经济或加工工艺等原因限制了生物降解聚合物的应用和推广,经常是由于它们不良的耐热变形性.目前,脂肪族聚脂尚未能单独用作塑料制品,原因是它们的熔点大都低于100℃.在通常情况下,聚酯的熔点只有高于100℃,经过加工成型后,得到的塑料制品才具有使用价值.辐射交联技术是一种很好的用于提高聚合物某些性能的方法.通过辐射交联,电线电缆的耐热抗变形能力和耐溶剂性都已被提高了^[2];聚(ϵ -己内酯)通过过冷态(Supercooled state)下辐照,得到了较高的凝

胶含量和较好的耐热变形性^[3].本工作研究了聚琥珀酸丁二酯的辐射交联行为和它的热稳定行为.

1 原料及制样

PBS3001(PBS1),日本 Showa 高聚物公司产品,重均分子量 1.12×10^5 .熔点 91℃,熔融指数 1 g/10 min.聚合物使用前,在 50℃,真空烘箱中干燥 48 h.40 g PBS 粒子使用混炼机(Toyoseiki Laboplastomill 型号 50C150)在 120℃混炼 10 min,将样品在 120℃,压力 15 MPa 的条件下模压制成薄片,其厚度约为 0.5 mm,然后切成哑铃型片.

2 辐照

薄片在玻璃管中抽真空至 10^{-3} Pa,封管,放入温控设备中,在不同温度条件下用 Co^{60} - γ 射线源辐照,剂量率 10 kGy/h.

3 测试

3.1 分析测试 凝胶渗透色谱(GPC),以氯仿为溶剂,流动速率 1 mL/min,聚合物浓度 1 mg/mL.用 Perkin-Elmer DSC-7 型示差扫描量热计,以 10 K/min 的速度升温测定聚合物的熔融温度.熔融指数用熔融指数仪(Toyoseiki Co Ltd)在 190℃测定.

3.2 凝胶含量测试 辐照后的样品,用氯仿作为溶剂,用索氏抽提器在室温下抽提 48 h,然后在 50℃的真空烘箱中烘干至恒重,计算凝胶含量.

3.3 热变形性的测定 辐照的哑铃型片 0.3 cm $\times$ 2 cm,厚 0.05 cm.在不同温度下,给 0.667 MPa 的负载,悬挂在烘箱里,记录熔断所需的时间.

4 PBS1 在不同温度下的辐射交联

在室温(25℃)、80℃和 100℃下,PBS1 经辐射

交联所形成的凝胶含量与辐射剂量的关系如图 1. 可以看出, 随着辐照剂量的增加, 三种温度下的凝胶含量都随之逐渐增加. 而当辐照剂量相同时, 凝胶含量却随着辐照温度的升高而增加, 即室温下辐照, 凝胶含量最低, 而 100℃ 辐照凝胶含量最高. 这是由于在室温下, 聚合物含有结晶和非晶部分, 交联反应主要发生在聚合物的非晶部分. 当温度逐渐升高接近聚合物熔点时, 聚合物的结晶度逐渐减少, 非晶部分增加, 由于有更多的分子所具有的能量超过了束缚分子的活化能, 促进链分子的柔顺性和活动性, 从而有利于交联, 而使化学反应的程度增加, 这将会在聚合物中产生辐射诱导二级反应. 当温度升高到 100℃ (在 PBS1 熔点以上), 结晶聚合物转变为完全的无定形状态, 使得 PBS1 在 100℃ 产生了最高的交联反应.

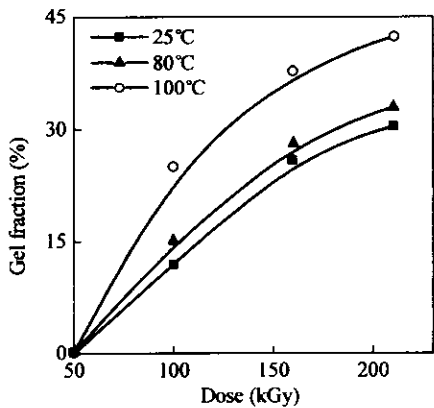


Fig. 1 Gel fraction of irradiated PBS1 against dose at different temperatures in vacuum

我们用 Charlesby-Pinner^[4] 公式处理上述溶胶量与剂量关系的数据, 得到了 $S + S^{1/2}$ 对 $1/r$ 的线性关系如图 2. 由曲线的斜率外推至 $S + S^{1/2} = 2$, 求得聚合物在 25℃、80℃ 和 100℃ 下的凝胶化剂量 r_g , 它们分别为 84、79 和 64 kGy. 对于已知重均分子量 M_w 的聚合物, 我们可以根据关系式:

$$r_g \times M_w = 0.48 \times 10^7 / G$$

其中 r_g 的单位为 kGy. 求得凝胶化剂量后, 即可求得此高聚物的交联 G 值. 再由 3 根直线外推至 $1/r = 0$, 得到三种条件下的裂解对交联的比率. 表 1 列出了 PBS1 在三种不同温度下辐照的凝胶化剂量 r_g 、交联 G 值和裂解对交联的比率 p_0/q_0 .

从表 1 中, 我们可以更清楚地看出, 在 100℃ (熔融状态下), PBS1 的凝胶化剂量 r_g 最低, 交联 G 值最高. 随着辐照温度的增加, 裂解-交联比值

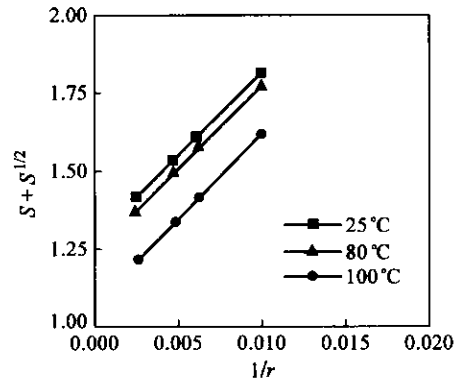


Fig. 2 Relationship between $S + S^{1/2}$ and $1/r$ of irradiated PBS1

Table 1 The G -value, ratio of degradation to crosslinking and r_g of crosslinking of PBS1 irradiated at different temperatures

Temperature (°C)	Gelation dose (kGy)	G values	Ratio of Degradation/Crosslinking (p_0/q_0)
25	84	0.53	1.28
80	79	0.56	1.24
100	64	0.69	1.08

减少, 即较室温下, 相对于裂解, 交联更占优势. 这是由于聚合物分子在不同状态下的聚集态结构不同所致, 聚合物的结晶度可显著影响交联 G 值. 图 3 是 PBS1 在两步法辐照 (即首先在室温下辐照交联, 然后在 100℃ 下辐照) 中, 凝胶含量与辐射剂量的关系. 从上面的结果, 可以发现在熔融状态 (100℃) 辐照, PBS1 得到了比室温和 80℃ 下辐照高的凝胶含量. 而 PBS1 在室温下经过 160 kGy 的辐照后, 又在 100℃ 辐照, 得到了较高的凝胶含量. 在同一剂量 210 kGy 下, 两步法辐照所得的凝胶分数比直接在熔融状态 (100℃) 辐照 (即一步

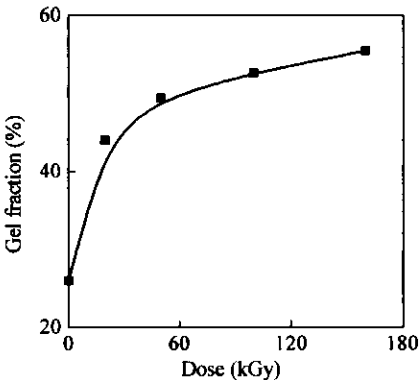


Fig. 3 Gel fraction of PBS1 irradiated in molten state after irradiation with a dose of 160 kGy at room temperature

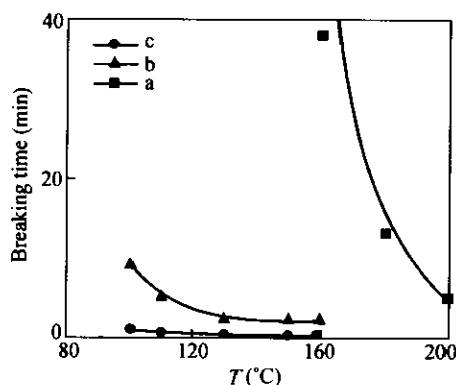


Fig. 4 Relationship between breaking time and temperature of irradiated PBS1 with applied stress of 65.4 N/cm²

- a) Gel fraction, 50% (irradiated at 100°C for 50 kGy after irradiation at room temperature for 160 kGy)
 b) Gel fraction, 33% (irradiated at 80°C for 210 kGy)
 c) Unirradiated sample

法),提高了17%。聚合物的物理状态,如无定形、结晶态、高弹态或粘弹态都依赖于温度,我们都知道,聚乙烯在高温或熔融状态下辐射交联,所得的凝胶分数高于室温状态。当PBS1提高温度至100°C时,增长了无定形区含量和聚合物链段的运

动,更有利于自由基之间的交联反应。因而通常提高温度,有利于提高聚合物的辐射交联程度。我们认为采用的两步法辐照,即预先在室温下辐照所形成的一定程度的交联结构,减少了聚合物的降解,因此,得到的样品含有较高的凝胶分数。

5 辐射交联 PBS1 的耐热变形性

被辐照的 PBS1 的耐热变形性试验是通过测量 PBS1 荷重试片在不同的温度下的断裂时间来考察的。带有一定负载(0.667 MPa)的试片被悬挂在一个烘箱里,结果如图4所示,没有辐照的样品在熔点以上(100°C),变成了一个粘稠流体,瞬间即熔断。在80°C下,210 kGy 剂量下(Gel fraction 33%),它的耐热变形性有一定的提高,在110°C保持了4.6 min。两步法辐照210 kGy 剂量下(Gel fraction 50%),得到了较高的耐热变形性,在130°C保持了200 min 没有断裂,在200°C,它保持了4.6 min。

综上所述,两步法辐照(预先在室温下辐照交联后,然后在100°C下辐照)PBS1,没有添加任何添加剂,和其它辐照条件相比,得到了较高的凝胶含量,而且,交联后的PBS1有较高的耐热变形性。

REFERENCES

- 1 Doi Y, Fukuda K. Biodegradable Plast Polymers. Amsterdam: Elsevier Science B V, 1994. 126 ~ 158
- 2 Ueno K, Uda I, Tada S. Radiat Phys Chem, 1991, 37: 89 ~ 91
- 3 Darwis D, Mitomo H, Enjoji T, Yoshii F. J Appl Polym Sci, 1995, 55: 1619 ~ 1625
- 4 Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers, Chapter 9. London: Pergamon Press, 1960. 134 ~ 158

RADIATION CROSSLINKING OF BIODEGRADABLE POLY(BUTYLENE SUCCINATE AND ITS HEAT DISTORTION BEHAVIOR

SONG ChunLei, JIANG Bingzheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

FUMIO Yoshii

(Takasaki Radiation Chemistry Research Institute, Japan Atomic Energy Research Institute, Watanuki-Machi, Takasaki-Shi, Gumma-Ken 370-1292)

Abstract Poly(butylene succinate), (PBS1) was irradiated with Co⁶⁰- γ radiation at various temperatures. The gel fraction of PBS1 irradiated at molten state (100°C) is higher than that of the samples irradiated at lower temperatures with the same dose. Two-step irradiation (irradiation at room temperature and then irradiation at 100°C) yielded the highest gel content as compared with other treatment conditions. It is due to the network structure formed by preirradiation at room temperature and further irradiation at molten state reduce degradation of PBS1. PBS1 prepared by the two-step irradiation was improved in heat distortion resistance because of its higher gel content. Unirradiated PBS1 sheets broke immediately at 110°C. On the other hand, for samples (gel fraction 50%) irradiated by using the two-step method, they did not break even at 130°C for 200 min.

Key words Poly(butylene succinate) (Bionolle), Irradiation crosslinking, Heat distortion, Molten state