

· 研究简报 ·

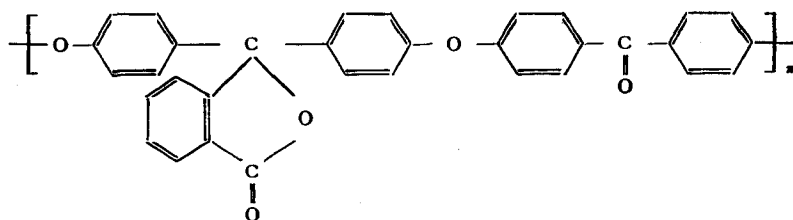
辐照温度对聚芳醚酮辐射交联行为的影响*

张万喜 徐俊

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

关键词 含酚酞侧基聚芳醚酮、聚合物辐射交联、辐照温度

可溶性含酚酞侧基聚芳醚酮 (PEK-C) 是一种新型的具有耐高温、耐水解、耐化学腐蚀、自润滑性能的工程塑料^[1], 它具有如下结构:



它可广泛地被应用于航空、航天、原子核工业。

通常, 辐照可以使高聚物产生交联和裂解反应。研究以哪种反应为主, 除取决于高分子链结构外, 辐照温度的影响也是十分重要的。某些在常温下难以交联的聚合物, 甚至是裂解型聚合物, 在高温下却能发生交联^[2]。显然, 辐照温度与高聚物的辐射交联或裂解反应的几率以及行为有着十分密切的关系。本文试图将辐照温度与聚合物的交联几率联系起来, 讨论辐照温度对含酚酞侧基聚芳醚酮 (PEK-C) 的辐射交联行为的影响。

将 PEK-C 样品装入玻璃试管中, 在真空 (0.133 Pa) 下, 用 ⁶⁰Co 辐射源进行辐照。准确称量 0.2 克辐照后的样品, 用三氯甲烷热抽提 48 小时, 再用丙酮洗涤、烘干、恒重称量, 计算溶胶分数。

通常, 用溶胶分数 (S) 与辐照剂量 (R) 间的关系表征聚合物的辐射交联行为。大量的实验结果已表明, Charlesby-Pinner^[3] 建立的关系式 (式 1) 和陈欣方^[4] 等人推导出的关系式 (式 2) 与一些聚合物的辐射交联实验结果不符^[5]。

$$S + \sqrt{S} = \frac{P_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 U_1 R} \quad (1)$$

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{q_0 U_1} + \frac{\alpha_0}{q_0} \sqrt{R} \quad (2)$$

我们曾根据 de Genne 标度理论, 将高分子结构参数与聚合物交联和裂解行为联系起来, 建立了一个关系通式^[6]

* 1990年9月25日收到。

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{q_0 U_1} + \frac{\alpha_0}{q_0} R^\beta \quad (3)$$

式中, S ——溶胶分数; R ——辐照剂量; q_0 ——单位剂量产生的交联度; U_1 ——高分子的起始数均聚合度; α_0 ——常数; β 是交联参数, 它表征了聚合物链结构与其交联行为间的关系, 其数值越小, 交联几率就越大。 β 与聚合物链结构参数间的关系为:

$$\beta = 0.0022 T_g + 0.206 \quad (4)$$

式中, T_g 为聚合物的玻璃化转变温度。

尽管式(3)的适用范围较式(1)和式(2)大, 一般聚合物的实验结果与其相符。 但还有某些分子链非常柔顺或僵硬的聚合物与其不符。 这些聚合物的 β 实验值与按式(4)计算出的 β 值相差较大。

PEK-C 的主链上含有很多苯环, 因此其分子链刚性较强, 分子链的活动能力较小, 显然在室温下是很难交联的。 提高辐照温度, 将会使聚合物分子链活动能力增加, 从而使其易于交联, 而式(4)没有考虑到辐照温度的影响。 根据 β 值的性质可见, 它除了与聚合物链结构有关外, 还应与辐照温度(T_c)与 T_g 的差值 (ΔT) 有关。 所以, 可以将 β 表示成 T_g 和 ΔT 的函数, 即 $\beta = f(T_g, \Delta T)$ 。

鉴于交联参数 β 与 T_g 间有线性关系, 故可用下式表示 β ,

$$\beta = 0.0022 T_g + 0.206 + b \Delta T \quad (5)$$

式中, b 为常数; $\Delta T = (T_g - T_c)$; T_c ——辐照温度。

将天然橡胶的 β 实验值(0.64)^[6]和 $T_c = 298(\text{K})$ $T_g = 210(\text{K})$ 代入式(5)中, 可得 b 值为 3×10^{-4} , 于是上式可写成:

$$\beta = 2.2 \times 10^{-3} T_g + 3 \times 10^{-4} (T_g - T_c) + 0.206 \quad (6)$$

式(6)中的 $3 \times 10^{-4} (T_g - T_c)$ 的物理意义就是辐照温度对交联几率的贡献, 当 $T_c >$

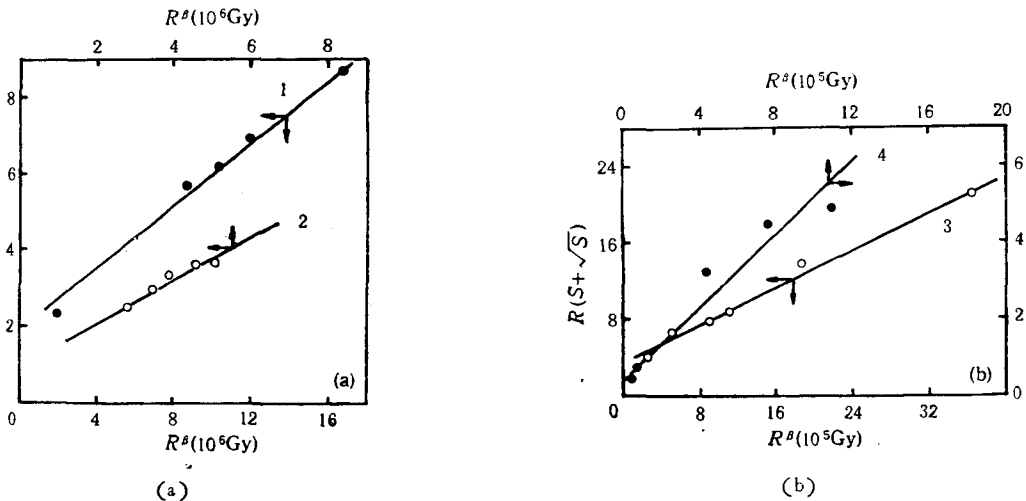


图1 PEK-C 的辐射交联

(1) $T_c = 25(\text{C})$, $\beta = 1.4$; (3) $T_c = 200(\text{C})$, $\beta = 1.30$

(2) $T_c = 120(\text{C})$, $\beta = 1.34$; (4) $T_c = 300(\text{C})$, $\beta = 1.20$

图(a)纵坐标与(b)相同。

T_g 时, 该项为负值, 这意味着提高辐照温度, 将会使 β 值变小, 交联几率增加。

将在不同温度下辐射交联的 PEK-C 的实验数据 S 和 R 代入式(3)中, 利用数学回归法, 可求得其 β 实验值 (图 1) 和符合式(3)的相关系数 (r)。由 PEK-C 的 T_g 值 (227°C)^[4], 按式(6)计算出 PEK-C 在不同辐照温度下的 β 值 (表 1), 结果表明 PEK-C 的 β 实验值与计算值基本吻合。由此说明 PEK-C 的辐射交联行为确实与辐照温度有关, 同时也证实了式(6)和式(3)的合理性。

表 1 PEK-C 的 β 值

T_c (K)	β 实验值 (符合式(3)的相关系数)	由式(6)计算出的 β 值
298	1.40 (0.997)	1.37
393	1.34 (0.977)	1.34
473	1.30 (0.995)	1.31
573	1.20 (0.964)	1.28

参 考 文 献

- [1] 陈天禄, 中国专利, 申请号 85108751.
- [2] 张月芳、张万喜、孙家珍, 辐射研究与辐射工艺学报 **1987**, 5(3), 6.
- [3] Charlesby, A. and Pinner, S.H., *Proc. Roy. Soc.*, **1959**, A249, 367.
- [4] 陈欣方、刘克静、唐敖庆, 吉林大学学报, **1977**, 4, 38.
- [5] 孙家珍, 辐射研究与辐射工艺学报, **1983**, 1(1), 8.
- [6] 张万喜、何天白、孙家珍、钱保功, 科学通报, **1986**, 3, 189.

EFFECT OF IRRADIATION TEMPERATURE ON RADIATION CROSSLINKING BEHAVIOR OF PEK-C

ZHANG Wanxi and XU Jun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

The effect of irradiation temperature on radiation crosslinking behavior of polyetherketone with cardo group (PEK-C) were studied. A expression calculating the crosslinking parameter (β) of PEK-C.

$$\beta = 0.0022T_g + 3 \times 10^{-4}(T_g - T_c) + 0.206$$

were established. β value obtained by this expression is in agreement with β experimental value.

Key words Polyetherketone with cardo group, Radiation crosslinking of polymer, Irradiation temperature