

· 研究简报 ·

PEO/PVAc 共混体系辐射交联反应 中溶胶分数与辐照剂量间的关系*

张万喜 吕英涛 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

关键词 聚合物共混体系辐射交联; 溶胶分数与剂量间关系; 共混体系相容性

交联度对由聚合物共混物辐射交联而制备出的材料的性能影响很大, 研究共混体系的辐射交联度和交联行为是十分重要的。通常, 用溶胶分数与辐照剂量间的关系表征聚合物的交联度和交联行为^[1]。文献[2]发现线性聚合物的溶胶分数与辐照剂量间的关系与高分子链结构参数有关。本文试图考察共混体系的辐射交联行为是否也与高分子链结构有关, 并将线性聚合物的关系式(1)推广应用到 PEO/PVAc 共混体系中。目前, 有关这方面的研究工作还未曾见文献详细报道。

1. 实验

分别将聚氧化乙烯(PEO)和聚醋酸乙烯酯(PVAc)溶于1, 2-二氯乙烷中, 制成2%的溶液, 然后混合均匀, 蒸发去溶剂, 烘干后用油压机压制成试片。将含有试片的玻璃管抽真空并密封, 用⁶⁰Co- γ 射线辐照。用1, 2-二氯乙烷回流抽提辐照后的样品, 并计算其凝胶含量^[2]。样品的 DSC 测定方法参见文献[3]。

2. 溶胶分数与剂量间的关系

线性高聚物的溶胶分数(S)与辐照剂量(R)间的关系可用下式表示^[2]:

$$R(S + \sqrt{S}) = 1/q_0 u_1 + \alpha'_0 R^\beta / q_0 \quad (1)$$

式中, u_1 为聚合物原始数均聚合度; q_0 为单位剂量产生的交联度; α'_0 为常数; β 是与高聚物分子链结构有关的参数, 可由下式计算^[4]。

$$\beta = 0.002T_g + 0.206 \quad (2)$$

式中, T_g —高聚物的玻璃化转变温度(°K)。对于共混体系而言, 若共混体系是热力学上相容体系, 则其体系的 T_g 值(T_{gb})可由 Kelley-Bueche^[5-7] 方程式来计算:

$$T_{gb} = [T_{g1} + (KT_{g2} - T_{g1})\phi_2] / [1 + (K - 1)\phi_2] \quad (3)$$

式中, T_{g1} 和 T_{g2} 分别为共混物中的组份1和组份2的玻璃化转变温度; ϕ_2 为组份2的体积分数; K 为共混物的组份2和1在玻璃化转变温度以上和以下热胀系数差值的比值($K = \Delta\alpha_2/\Delta\alpha_1$)。

由于聚合物的 β 值与 T_g 之间有线性关系, 因此, 可以认为共混物的 β 值(β_b)与组成(ϕ_2)的关系也可用 Kelley-Bueche 方程式的形式来表达:

* 1989年4月3日收到。

$$\beta_b = [\beta_1 + (K'\beta_2 - \beta_1)\phi_2]/[1 + (K' - 1)\phi_2] \quad (4)$$

式中, β_1 和 β_2 分别为共混物中的组份 1 和组份 2 的 β 值; K' 为参数, 它表征了组份 1 及 2 对 β_b 的贡献。

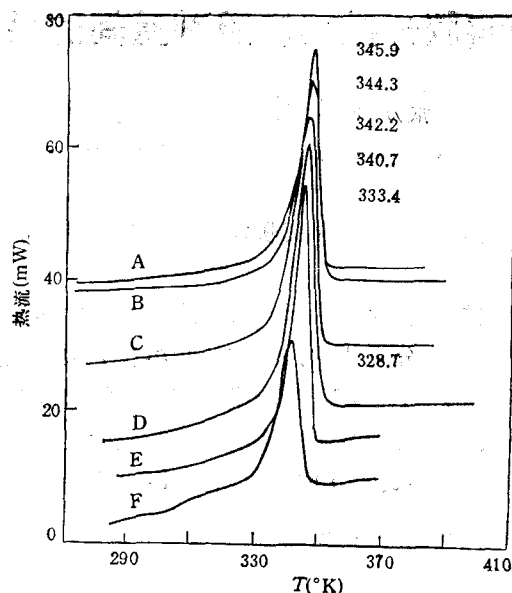


图 1 PEO/PVAc 共混物的 DSC 曲线

A: PEO 含量为 100%; B: PEO 含量为 85%;
C: PEO 含量为 69%; D: PEO 含量为 50%;
E: PEO 含量为 35%; F: PEO 含量为 10%

由 PEO/PVAc 共混样品的 DSC 曲线(图 1), 可得不同组成的 PEO/PVAc 共混物的熔点, 其熔点 (T_m) 与组成的关系示于图 2, 由图 2 可见, PEO 中加入 PVAc 以后, 熔点明显地下降。计算得共混体系的二组份之间的 Flory-Huggins 相互作用参数^[8] ($X_{1,2}$), 其数值为 $X_{1,2} = -0.35$, 可见分子间有强烈的相互作用。上述结果表明 PEO/PVAc 共混体系为热力学上的相容体系, 共混样品只有一个玻璃化转变温度^[9](图 3), 因此我们可以用式 (1) 和式 (4) 描述它们的交联行为。

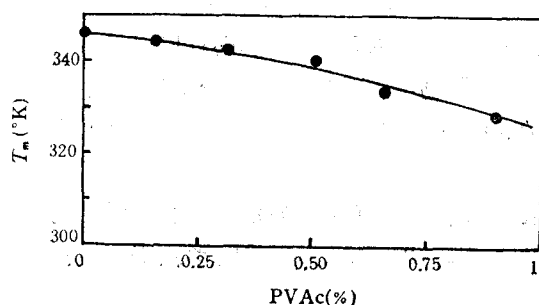


图 2 共混体系的 T_m 与组成的关系

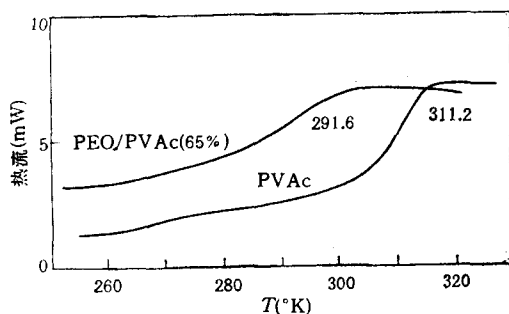
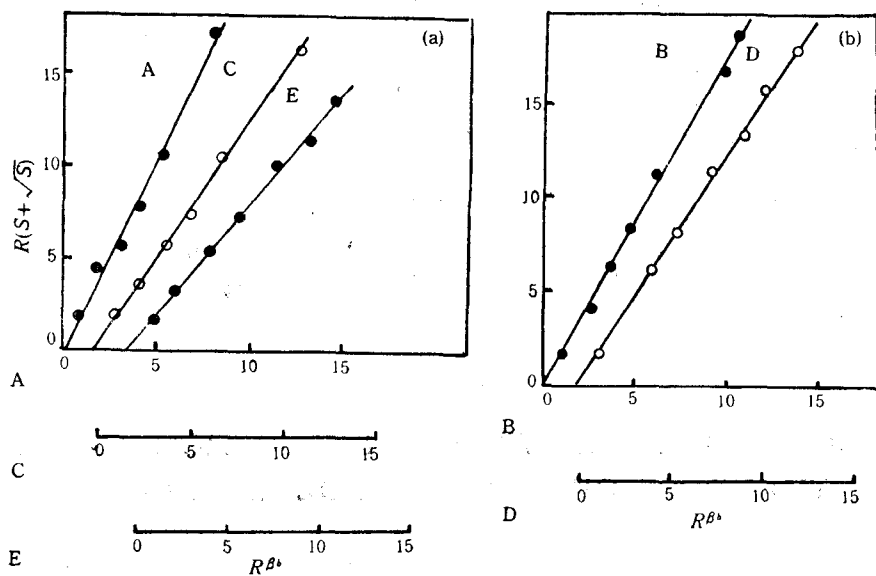


图3 PEO/PVAc 共混物的玻璃化转变行为 (DSC)

图4 PEO/PVAc 共混体系的 R 与 S 间的关系

PEO 含量: A = 85%; B = 69%;

C = 50%; D = 35%;

E = 10%

令 PVAc 为组份 1, PEO 为组份 2, 由 (2) 式求得 β_1 和 β_2 值^[3]. 将 PEO/PVAc 共混体系的实验数据 S 和 R 代入 (1) 式中, 利用数学回归法求得 β_b 实验值 (β_{bexp}) (见图 4).

将 β_{bexp} 及 β_1 和 β_2 代入式 (4) 中, 求得一系列 K' 值, 取其平均值 $\bar{K}' = 0.28$ 再将 $\bar{K}'$ 值代入式 (4) 中, 从而确定了 β_b 与组成 (ϕ_2) 的关系 (图 5). 由图 5 可见, 计算出的结果与实验结果较符合, 这表明可以用式 (1) 和式 (4) 表征 PEO/PVAc 共混体系的溶胶分数与辐照剂量间的关系.

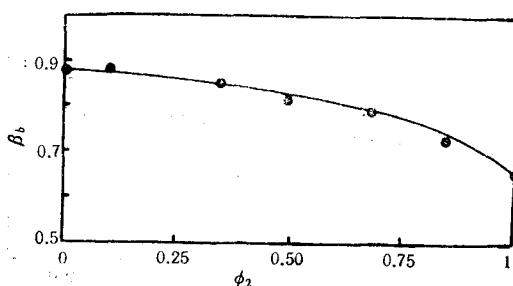


图5 PEO/PVAc 共混体系的 β_b 与组成间的关系

致谢 本工作曾得到联合国原子能机构的资助,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Charlesby, A. and Pinner, S. H., *Proc. Roy. Sci.*, **1959**, A249, 367.
- [2] 张万喜、孙家珍、钱保功,辐射研究与辐射工艺学报, **1984**, 2, 1.
- [3] 吕英涛、张万喜、孙家珍,辐射研究与辐射工艺学报, **1988**, 6(4), 5.
- [4] 张万喜、何天白、孙家珍、钱保功,科学通报, **1986**, 3, 189.
- [5] Kelley, F. N. and Bueche, F., *J. Polym. Sci.*, **1961**, 50, 549.
- [6] Noland, J. S., Hsu, N. N., Saxon, R. and Schmitt, J. M., *Adv. Chem. Ser.*, **1971**, 99, 15.
- [7] Prest, W. M. and Porter, R. S., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1972**, 10, 1639.
- [8] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, Cornell University Press, New York, **1953**.
- [9] 王盈康、杨扬、冉瑞成,高分子通讯, **1986**, 3, 23.

THE RELATIONSHIP BETWEEN SOL FRACTION AND RADIATION DOSE OF PEO/PVAc POLYMER BLEND

ZHANG Wanxi, LÜ Yingtao and SUN Jiazhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, the relationship between T_m and composition of PEO/PVAc blend were studied and the Flory-Huggins parameter of the blend system were calculated. The experimental results show that this blend system is compatible and have only one glass transition temperature (T_g), so we can extend the relationship between sol fraction (S) and radiation dose (R) of linear polymer to the PEO/PVAc system. The β_b value of PEO/PVAc system were calculated, which is in good agreement with the experimental value.

Key words Radiation crosslinking of polymer blend system, Relationship between sol fraction and dose, Compatibility of polymer blend system