

· 研究简报 ·

PMMA-PEO 共混体系的辐射交联*

张万喜 王 洪 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

关键词 聚甲基丙烯酸甲酯、聚合物共混物的辐射交联、辐射裂解、聚合物共混体系的相容性

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 是典型的辐射裂解型聚合物。经辐照后, PMMA 主链发生无规断裂。在聚合物共混体系中, PMMA 是否能发生交联, 这是辐射化学中一个非常重要的研究课题之一, 也是一项探索性工作。

PMMA-PEO 共混体系是可以分子水平共溶的体系^[1]。本文试图将共混体系的相容性与共混体系中的裂解型聚合物的辐射效应联系起来, 讨论 PMMA-PEO 共混体系的辐射交联。

实验所使用的 PEO 由无锡炼油厂提供, 其粘均分子量 ($\bar{M}_v$) 为 7.8×10^5 。PMMA 是市售商品, 其 $\bar{M}_n$ 约为 1×10^5 。样品的制备和辐照及凝胶含量的测定方法参见文献 [2]。

图 1 示出了 PMMA-PEO 共混体系的凝胶含量 (g) 与辐照剂量 (R) 间的关系。由图可见, 随辐照剂量增加, 体系的凝胶含量逐渐增加, 达一最大值后, 凝胶含量又逐渐减少。在一定的剂量 ($1-20 \times 10^4 \text{Gy}$) 和组成 (PMMA 含量为 40—75%) 范围内, 体系的凝胶含量超过 PEO 的总含量。显然, PMMA 发生了交联, 当辐照剂量超过 $20 \times 10^4 \text{Gy}$ 以后, 体系中的 PMMA 已明显发生裂解。

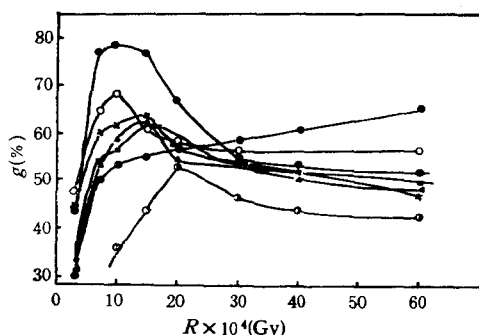


图 1 PMMA-PEO 共混体系的 g - R 关系
PMMA 含量(%):

—●—75; —●—70; —■—60; —▲—50; —×—40; —○—30; —⊗—0.

* 1990 年 4 月 10 日收到。

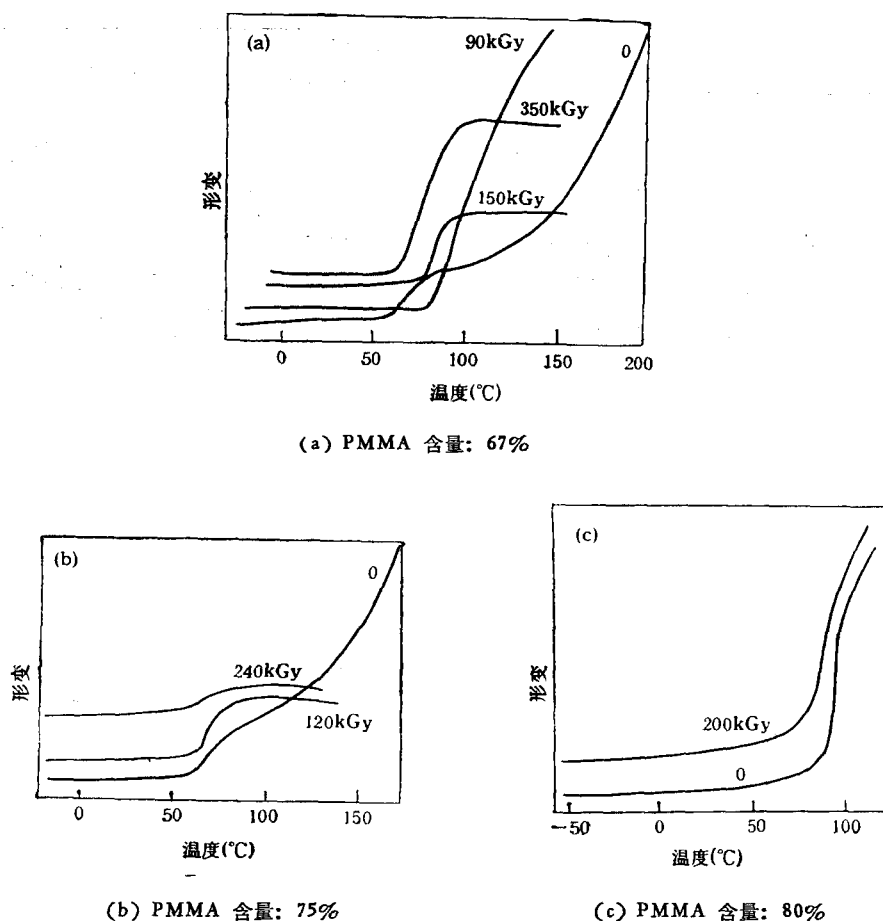


图2 PMMA-PEO 共混体系的热形变曲线

图2示出了PMMA-PEO共混体系的热形变曲线。由图可见,在PMMA含量为75%和67%时,当辐照到一定剂量后,粘流态全部消失,这表明体系发生了交联,当辐照剂量较高时(图2a中的曲线),热形变又增大,表明体系产生了裂解。当PMMA含量为80%时,体系中的PMMA不发生交联,而产生裂解。由此可见热形变测定结果和凝胶含量测定结果是完全一致的。

另一方面,PMMA交联后,由于酯基旋转运动受阻,其 β 转变^[3,4]会减弱或消失。图3给出了PMMA-PEO共混体系的动态力学粘弹谱图。由图可见,辐照后, β 转变肩峰消失, α 转变随交联度增加移向高峰位,同时峰面积减小。因交联后链段运动变得困难, $\lg \delta$ 减小,相应的峰位则向高温移动。

由图1已知,PMMA含量为70%时,共混体系中的PMMA交联程度最大。我们认为可能是由于此组成的共混体系正处在相倒转点附近^[5,6],PMMA和PEO都不占据优势,每一个PMMA分子链周围都分布着PEO分子链,当高能射线辐照PEO使其交联时,PMMA的交联也伴随发生了。所以,此组成的共混体系中的PMMA交联程度最大。而当PMMA含量大于80%时,连续相是PMMA,PEO分子链对其影响较小,因而PMMA不能发生交联。当PMMA含量小于60%,PEO能很好地结晶^[7],球晶贯穿

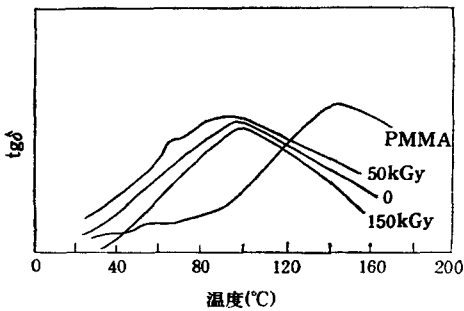


图3 PMMA-PEO 共混体系的粘弹谱图
PMMA 含量: 67%

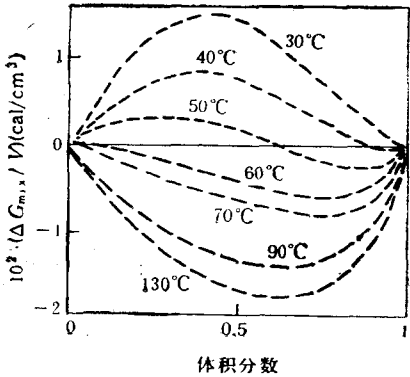


图4 PMMA-PEO 共混体系的单位体积
自由能与组成间的关系

整个共混体系,大的结晶区域影响了体系的均匀性。因此,这时 PMMA 的交联度也较低。

为了进一步证实体系的互容程度对 PMMA 交联的影响,我们研究了不同共容程度的 PMMA-PEO 共混体系的交联程度的差别,结果列于表 1 中。由表 1 可见,当共混温度为 60℃ 时,所制备出的样品的交联度比由常温下制备出的样品要高得多,这是由于共混温度 60℃ 时所制备出的共混物的均匀性较好,所有组成为分子水平共容^[1],即单位体积自由能 ($\Delta G_{mix}/V$) < 0 (图 4),因此两组份之间的共交联的可能性较大。

表 1 不同共混条件下制备出的共混物的 g-R 关系

PMMA (%)	共混温度 (°C)	R(10 ⁴ Gy)					
		3	10	15	20	40	60
70	25	36*	46.6	55.1	53.6	50.5	48.3
	60	43.7	78.1	76.5	67.2	52.7	51.5
40	25	37.5	59.7	60.0	50.5	—	44.0
	60	44.0	61.2	63.5	56.5	—	46.5

* 表中数据均为 g 值

综上所述,辐照后的 PMMA-PEO 共混体系的凝胶含量,动态力学粘弹谱和热形变曲线都证实体系中的 PMMA 发生了交联,而且交联程度与体系的相容性相关。这表明在裂解型-交联型聚合物共混体系中,裂解组分是否可能发生交联,体系的微观相容性是至关重要的。

参 考 文 献

[1] Martuscelli, E., Pracella, M. and Wang, P. Y., *Polymer*, 1984, 25, 1097.
[2] 王洪、张万喜、孙家珍,辐射研究与辐射工艺学报,1989,7(2),36.
[3] Heijboer, J., *Kolloid-Z.*, 1956, 148, 36.
[4] Mecrum, N. G., Rend, B. E. and Williams, G., *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley,

New York, 1967.

[5] Ramana, G., Castiglioni, C., Gussioni, M., Martuscelli, E. and Zerbi, G., *Polymer*, 1985, 26, 811.

RADIATION INDUCED CROSSLINKING OF PMMA/PEO BLEND

ZHANG Wanxi, WANG Hong and SUN Jiazhen

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

ABSTRACT

Radiation-induced crosslinking of poly (methyl methacrylate) (PMMA)-poly (ethylene oxide) (PEO) blend were studied. It was found that PMMA in the PMMA-PEO blend can be crosslinked in the ranges of certain dose ($1-20 \times 10^4 \text{Gy}$) and composition ($\text{PMMA}\% = 40-75$) under the absence of oxygen. Moreover, it was also found that the crosslinking degree of PMMA in the blend in which content of PMMA is 70% is the largest. The crosslinking degree of PMMA in the blend is in close relationship with the polymer compatibility. The crosslinking degree of the blend prepared at 60°C is much higher than that at 25°C .

Key words Poly (methyl methacrylate), Radiation-induced crosslinking of polymer blend, Degradation of polymer, Compatibility of Polymer blend