

高分子辐射交联技术及研究进展

罗延龄 赵振兴

(中国石油兰州化学工业公司研究院, 兰州, 730060)

提要 介绍了辐射交联反应的机理; 讨论了影响辐射交联反应的因素及有关动力学问题; 报道了辐射交联对高分子材料性能的影响及应用技术进展; 比较了辐射交联与过氧化物交联的技术经济差异。

关键词 辐射交联, 聚合物, 技术进展, 应用, 化学交联

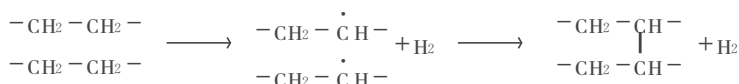
高分子辐射交联技术就是利用高能或电离辐射引发聚合物电离与激发, 从而产生一些次级反应, 进一步引起化学反应, 实现高分子间交联网络的形成, 是聚合物改性制备新型材料的有效手段之一。高分子辐射交联后, 不仅使其结构与性能发生相应变化, 而且拓宽了其应用范围。辐射交联中所使用的高能或电离辐射包括有高能电磁波(如 X 射线和 γ 射线)、高能荷电离子(如 β 粒子或电子、质子、 α 粒子和中子等以及核裂变碎片)。 γ 射线应用技术较成熟, Co-^{60} 射线源较普遍, 穿透力强, 辐射交联效果好, 其次是穿透力小于 γ 射线的电子束射线源, 它们的作用原理基本相似。辐射交联一般不需催化剂、引发剂、后处理简单, 可在常温常压下反应, 无污染, 除了辐射源之外, 不需特殊设备。在许多方面优于过氧化物交联技术。

自本世纪 50 年代发现高能电离辐射可以引发聚乙烯交联聚合反应^[1]后, 辐射化学急速发展起来。目前已有几十个辐射加工的产品投入工业化生产。这些产品不但广泛地用于各个工业部门, 而且有些产品已为人们日常生活所必需, 工业规模或批量生产的品种日益增多, 打破了过去传统上认为的辐射对聚合物材料只能起破坏作用的观点, 开辟了辐射改性聚合物的新方向。目前, 高分子辐射交联已成为辐射化工中应用发展最快、最早、最广泛的领域。全世界已有 30 多个国家近 100 家工厂实现了辐射交联生产技术, 年总产值数 10 亿美元, 并以每年 20%~30% 速度递增。各国用于辐射交联生产的加速器达 100 多台, 总功率 4000 kW 以上, 已成为世界经济发达国家不可忽视的高新技术产业化内容。

1 辐射交联反应机理

高聚物的辐射交联是一个复杂的过程, 既可能伴随着交联, 也可能有主链的降解。一般地, 高分子辐射交联的基本原理为: 聚合物大分子在高能或放射性同位素(Co-^{60} γ 射线)作用下发生电离和激发, 生成大分子游离基, 进行自由基反应; 并产生一些次级反应, 如正负离子的分解, 电荷的中和, 此外还有各种其它化学反应。高分子辐射交联时, 可按以下几种机制终止。

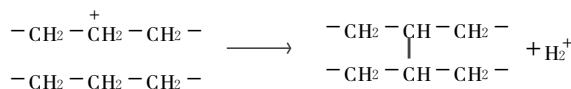
a 辐照产生的邻近分子间脱氢, 生成的两个自由基结合而交联



b 独立产生的两个可移动的自由基相结合产生交联



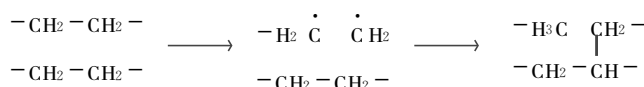
c 离子-分子反应直接导致交联



d 自由基与双键反应而交联



e 主链裂解产生的自由基复合反应实现交联



f 环化反应导致交联



对于不同尺寸及不同剂量率大小需要的样品,辐照的方式可以有多种多样^[2],最常用的有平面静止辐照、平面往返移动辐照及“8”字型绕线车双面辐照。可以有多台加速器不同方向的辐照,也可以一台加速器分束扫描辐照,以使高分子材料实现均匀剂量辐照,提高交联效率及高分子材料的性能。

3 影响交联效率的因素及反应动力学

高分子材料的化学结构不同,辐射交联的能力有很大差别,有的以降解为主(如PMMA、聚异丁烯),有的则以交联为主(如PEO、PE、聚硅氧烷分子、PS及乙丙橡胶)。即使交联型聚合物,也伴随着主链的断裂。Wall^[3]认为,主链中含有季碳原子的聚合物具有位阻效应,分子中存在较大张力而易断链;而聚合热大的高分子易发生交联。对于乙烯类聚合物,若其分子结构形式为 $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$ 或 $[-\text{CH}_2-\text{CRH}-]$,则交联反应占优势;若为 $[-\text{CH}_2-\text{CR}_1\text{R}_2-]$,则主链断裂占优势。高分子辐射交联后生成三维网状结构,不能完全溶解于原来的溶剂,凝胶含量大小表示出聚合物的交联程度,并用交联度表示这种交联行为,公式如下:

$$\text{交联度}(\%) = (W_g - W_0) / W_0 \times 100\%$$

式中 W_0 、 W_g 分别为交联前后聚合物试样重量(g)。

Charlesby-Pinner^[4]根据凝胶化理论推导出了用以预测反应倾向的关系式:

$$S + S^{0.5} = 0.5\lambda(2 - 0.5\lambda R_g/R)$$

式中 S 为溶胶质量分数, R 为辐照剂量, $\lambda = G(s)/G(x)$, $G(s)$ 和 $G(x)$ 分别是单位剂量产生的裂解度和交联度。

管蓉等^[5]认为,PE的分子结构(如PE的链长、分子量及其分布、双键含量等)影响其交联的程度及凝胶化剂量 R_g (即开始产生凝胶的辐照剂量)。PE的数均分子量提高,分子量分布窄及结晶度低,辐照剂量下降(即 R_g 小),长支链的LLDPE比一般PE的 R_g 大。Kumar^[6]发现,聚合物MI值愈低, R_g 愈高,但在高剂量下具有高的凝胶含量,并发现HDPE比LDPE具有更高的凝胶分数。许曼立^[7]认为,增加橡胶分子量、提高乙烯含量和增加第三单体(双烯)含量都能显著改善EPDM辐照交联效果;第三单体EBN(乙叉降冰片烯)比己二烯或双环戊二烯活性大,更有利于辐照。

张万喜等^[8]推导出了具有更广泛适用性的,与高分子结构因素有关的参数 β 相关联的式子:

$$R(S + S^{0.5}) = 1/G(x) [1/M + G(s)R^\beta]$$

其中 M 为高分子数均聚合度。

此式也适用于相容性好的聚合物共混物的辐射交联,但对于热力学不相容体系,则需对 β 值进行修正^[9]。这些工作成功地预测了一些共混体系辐射交联的规律。PMMA/PEO 体系中的凝胶含量远大于其中交联型 PEO 的总含量,除了 PEO 柔顺的分子链结构外,主要是二者之间较强的相互作用(分子水平相容体系)^[10]。共混物制备方法及共混时的条件对体系相容性有影响,从而引起交联效率的差别^[11]。如熔融共混物 LDPE/iPP,若在空气中缓冷辐照后,辐照剂量对断裂伸长无明显影响,若急冷样品辐照后,断裂伸长率随剂量增加而迅速下降。

共混体系相态结构(相畴大小及界面层厚度等)影响多相体系辐射交联效应^[12,13]。相容性差的体系,相畴较大,辐射交联或裂解反应主要按占优势聚合物的反应方式进行。互容度提高,则界面层会产生两组分间相互反应的接枝或交联产物,提高了组分间的粘合力。在多相体系的相倒转区(连续相和分散相的倒转)附近,体系具有特殊的相结构,辐照交联行为比较特殊。如在 PDMVS/EVA 体系中的相倒转区,凝胶化剂量突变, G (平均吸收 100eV 能量所发生的反应或生成的分子数) 值达最大^[14]。

辐照剂量大小及时间影响着交联效率。控制合适的辐照时间及剂量,可使交联臻于最佳状态,避免降解反应产生。一般地,对于交联型高分子,随辐照时间及剂量的提高,交联度提高^[15,16]。Kumer^[6]在研究室温下四种不同 PE 置于 Co^{60} γ 射线源下的辐照行为时发现,随辐射剂量提高,凝胶百分数上升。陈良^[17]在研究具有 PTC 特性的 PVDF/CB 导电复合体系电阻稳定性时发现,开始随辐照剂量增加,交联度提高;当剂量超过一定值时,交联度开始下降。他认为这是由于结晶性含氟树脂在高剂量时裂解加剧而致。PE/CB 导电复合体系具有同样规律。Cunha^[18]等在研究 25℃ 下 X 射线辐照对 P(VDF/TrFE) 共聚物结构的影响时亦发现,随共聚物样品吸收剂量的提高,凝胶分数线性增加。与 Charlesby 的理论预测一致。

溶剂种类及用量不同对辐射交联效应亦有不同影响^[19]。THF、二氯乙烷、环己酮等溶剂对 PVC 辐照交联十分有益。这是由于 PVC 在溶胀时的分子运动加强,增加了碰撞机会。PVA、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺等在高于 1% 的水溶液或固态下发生辐射交联,而在小于 0.3% 的水溶液中发生裂解。

辐照条件[如温度、压力、环境(真空、空气、惰性气体)等]对交联效率有一定的影响。提高温度及全面加压,可增加交联型高分子的交联度^[20]。在真空或惰性气体中的辐照可减少氧化降解,提高交联效率^[19]。空气中的氧对 PE 尼龙的辐射交联有一定阻碍作用^[21]。

高聚物分子中的增塑剂、阻燃剂、抗氧剂、填料等添加剂影响交联效率。增塑剂改变了聚合物的聚集状态,影响交联反应动力学。还有研究^[22]认为增塑剂象催化剂一样,可以吸收 γ 射线的能量,并转移给 PVC 链上的氢或氯,使其更易解离,从而可提高交联效率。随增塑剂含量的增加,辐照剂量上升,交联速度下降。Zahran^[23]研究了 DBP/PVC 体系的辐射效应发现,随 DBP 含量增加,凝胶含量提高。稳定剂能降低由辐照引起的对 PVC 的降解作用。朱光明^[24]研究了硬脂酸铅对 PVC 辐射交联的影响,发现加入硬脂酸铅生成的凝胶含量大于未加硬脂酸铅的样品,他还发现沸石和 CaO 、 MgO 等填料的加入对 PVC 辐射交联有敏化作用^[22]。加入多官能团单体(称交联敏化剂,将在下文作详细讨论)能显著提高辐照交联效率^[7]。姚占海等^[25]发现,对于含有 TAIC 的 PP/PE 共混物,随 TAIC 用量在 0~1 份范围增加,辐照剂量由 0~75kGy 增加,共混物的断裂能增大,拉伸强

度和断裂伸长率增大,发生分子间交联;而当辐照剂量大于 75kGy 时则导致分子链裂解。加入抗氧剂可使凝胶生成率下降 30%^[26]。

挤出工艺不同对辐照交联 PE 绝缘的物理机械性能产生影响^[27]。常温挤压式工艺,由于生胶粒子的存在,在辐照过程中会造成绝缘中有明显的两相界面,两相中的 PE 分子链彼此难以贯通,相距较远。同时生胶粒子的结晶度很高,大大束缚了链的运动,致使两相界面易发生交联作用。生胶粒子易成为应力集中体,使交联后产品力学性能未有明显改善。而若采用常温挤管式,120℃挤管式及 120℃挤压式工艺,由于为均相体系,辐照时高分子链段间可以很好地交联,从而提高其机械性能。预加热可以提高交联效率,如 PVC 复合体样品 150℃空气中加热 1.5 h 后进行 60kGy 辐照,凝胶含量达 97%,而没预热的只有 72%。

此外,还有其它一些因素影响辐射交联反应动力学。

4 辐射保护及敏化作用

在聚合物中添加某些物质往往使反应速度加快,此现象称为敏化作用,该添加剂称为敏化剂。添加另一些物质则可以减少聚合物的辐射损伤或降解。辐射交联的敏化及降解保护对于提高材料使用性能和应用范围都有重要价值。

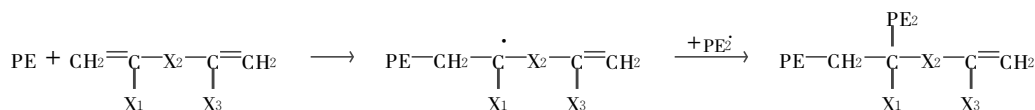
在敏化剂蒸汽或溶剂中浸泡,或者在聚合物加工成型以前,向其中掺混少量敏化剂,混合均匀以后成型,然后进行辐射交联处理的方法已得到了广泛的应用^[19]。如在乙炔或乙炔和四氟乙烯的混合气体,氯乙烯或氯乙烯和乙炔混合气体中辐照,能在较小剂量下完成交联。如果将聚合物浸泡在四氯乙烯、三氯乙烯或二氯化硫等液体中,如吸入 10% S_2Cl_2 的 PE 薄膜,不但辐射剂量降低到原来的 1/1000,而且强度也有所提高。PE 中加入 AMA(甲基丙烯酸丙烯酯)、一氯化硫、CB(炭黑)等可使辐照剂量降低 1/10 到 1/100。文献^[7]报道,AMA、DAM(顺丁烯二酸二烯丙酯)、DAP(邻苯二甲酸二烯丙酯)、EGDMA(乙二醇二甲基丙烯酸酯)、TAC(三聚氰酸三烯丙酯)、TAIC(三烯丙基异氰脲酸酯)、TMPTA(三丙烯酸三羟甲基丙酯)、PETRA(季戊四醇三丙烯酸酯)和 PETEA(季戊四醇四丙烯酸酯)等一些多官能团单体可以作为聚合物的交联敏化剂。其交联效率为三官能团>二官能团>单官能团。试验证明,TAC、TMPTA、PETRA 等都能显著提高 PE 的交联度,提高交联 G 值。炭黑等添加剂可以在 PE 交联中起敏化作用,它可使 PE 的交联剂量降低一半。以 TAIC 和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)为多官能团单体,与 PP、PE 共混制得共混体系,具有良好的相容性,且力学性能得到改善^[28]。

鉴于丙烯酸酯及其它不饱和聚合物在低辐射剂量下可以容易地聚合^[29],因而在聚合物中引入侧不饱和功能基团可得到高辐射敏感的聚合物。如已有在乙烯共聚物中引入通式为 $CH=CR-COO-(R=H \text{ 或 } CH_3)$ 的侧基的报道^[30,31]。Kenneth 等^[32]报道了含侧不饱和基的乙烯共聚物用于辐照交联,具有辐射敏化作用。含 1.2 mol% 侧不饱和基的功能化共聚物在 100kGy 剂量下辐照得 90%凝胶,非功能化共聚物相应的凝胶量为 25%。他们进一步发现含侧丙烯酸酯基和甲基丙烯酸酯基的乙烯共聚物 EVA 和 EAA 在 10 kGy 下就可获得高达 80%的凝胶含量。若再将含有甲基丙烯酸酯侧基的功能化 EVA 接上乙烯基或偏乙烯基的单体(如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯),得到一种既具有分散橡胶相,又具有良好的冲击强度、耐侯耐臭氧老化的热塑性树脂,则更易交联^[30]。此外,还有报道称,苯乙烯-异戊二烯-丁二烯嵌段共聚物经部分氢化,然后与过乙酸反应进行环氧化,得到的高聚物在 70kGy 下辐照可得 100%凝胶含量。目前这方面的研究还在进行中。

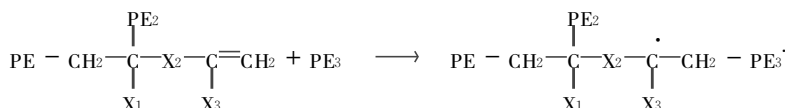
上述化合物都含有双键,容易和辐照产生的大分子游离基起反应,并引入一个或多个官能团,

进而与另一个大分子游离基反应,提高了交联效率。以 PE 为例,其反应机理大致为:

- (1) 高分子经辐照生成游离基 $\text{P}\dot{\text{E}}: \text{PE} \rightarrow \text{P}\dot{\text{E}}$
- (2) 多官能团单体接到游离基 PE 上,并引入反应基团:



- (3) 剩余双键进一步与游离基反应:



该游离基再与其它高聚物游离基按(3)式结合得到初步交联的初期低凝胶;

- (4) 按上述步骤得最终 PE 交联结构如图 1c

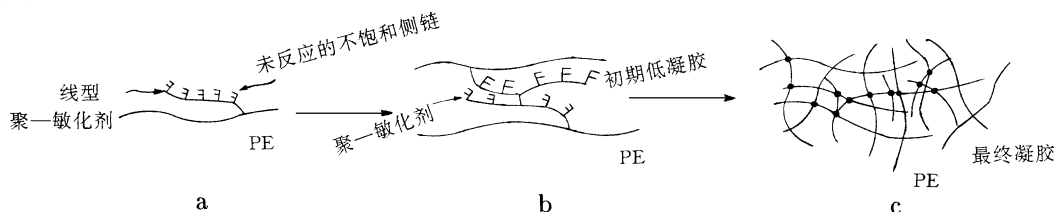


图 1 加敏化剂的体系辐射交联过程示意图

对于利用聚合物共混的手段进行敏化交联的研究也有报道。杨慧丽等^[33]认为,TAIC 对 PP/EVA 共混体系的辐射交联的敏化作用显著;EVA 对共混体系的凝胶生成有正的协同效应,改善了 TAIC 在体系中的分布,促进了其敏化交联;而 TAIC 的敏化交联效率与共混聚合物的相容性及 TAIC 在其中的分布有关。姚占海等^[25]研究了 PP/TAIC/PE 共混体系的辐射增强相界面反应发现,含 TAIC 的 PP/PE 共混物经 Co^{60} γ 射线辐照后无洞穴,两相间界面模糊,PP 与 PE 相容为一体,相间粘接较强,相容性得到改善,并提高了共混物力学性能,而不含 TAIC 的 PP/PE 共混物虽经 50kGy 辐照,仍可看到清晰的界面结构,且随 TAIC 用量增加,拉伸强度和断裂伸长均增加。Spenadel^[34]报道了 PE/EPDM(三元乙丙橡胶)、PP/EPDM 共混体系在辐照时,EPDM 对 PE、PP 交联有敏化作用。张月芳等^[14]发现,PDMVS(甲基乙烯基硅橡胶)对 EVA[(乙烯-醋酸乙烯)共聚物]辐射交联有敏化作用,体系的 R_g 随 PDMVS 含量的增加而降低。朱光明等^[35]则认为,PDMVS 对 EVA 无强化交联效应,随 PDMVS 含量增加,凝胶含量减少,共混物中的凝胶含量主要来自易交联的 EVA。EVA 能加快 PE 的辐射交联,并与 EVA 组分含量及 EVA 中 VA % 有关,且对 HDPE 的敏化作用强于 LDPE^[36]。Jubinsky^[37]则发现环氧氯丙烷可使 PMMA 的裂解反应敏化。

PS 是辐射稳定性最好的聚合物之一。当 PIB(聚异丁烯)与 St 共聚后,随 St 含量的增加,辐射降解速度下降^[19]。一般认为是由于辐射过程中,分子内能量的转移及侧链苯环的保护作用。添加某些酚、醌、胺类化合物,如甲氧基苯酚、二叔丁基苯二酚也可起到辐射稳定作用。在共混物中,要达到降解保护作用,相容性则是很重要的因素。如 PMMA/PS 为不相容体系,苯基的存在并没有对 PMMA 起到保护作用,而 PMMA/SAN[(苯乙烯-丙烯腈)共聚物]为相容体系,苯基在一定程度上阻碍了 PMMA 的辐射降解^[38,39]。在 PMMA/PVC 共混物中,PVC 对 PMMA 的裂解也有保护作用^[40],一般认为是由于一种协同效应,即 PVC 辐照脱 HCl 催化了 PMMA 的脱酯反应而生成交联

型的聚甲基丙烯酸或酸酐。陈金周等^[41]研究了玻璃纤维增强尼龙 1010 (GRPA 1010) 的力学行为受 γ 辐照工艺的影响发现, GRPA 1010 的拉伸强度受辐射剂量 R 的影响很小, 在 $R < 0.5 \text{ MGy}$ 时冲击强度和断裂伸长随 R 上升而降低; $R > 0.5 \text{ MGy}$ 后, GRPA 1010 的冲击强度不受 R 影响, 而 PA 1010 影响较大, 仍有下降趋势, 此时 PA 1010 已由未辐照时的韧性变化为脆性材料。因而认为, 玻璃纤维增强尼龙 1010 具有一定辐射稳定性。

5 辐射交联与有机过氧化物交联技术经济比较

传统的化学交联是将交联剂(过氧化物)加入到高分子材料中, 制品在适当的高压下经过一定时间的高温加热(如蒸汽管、微波/超声波、惰性气体(N_2)、长模具、盐浴槽、流动床)来完成交联。这种方法主要是用提高温度来加快交联速度, 一般需要电或蒸汽加热至 $(100 \sim 200)^\circ\text{C}$, 同时加压力 $(0.5 \sim 1.5) \text{ MPa}$ 。硅烷接枝温水交联为化学交联法的一种。其原理是把含有不饱和乙烯基与易于水解的烷氧基多官能团有机硅化合物接枝到高分子的主链上, 然后在水和催化剂(如二月桂酸二丁基锡)存在下, 进行水解和缩合, 再放置在温水槽进行交联反应。辐射交联技术作为一种聚合物改性新技术, 无论是从技术角度还是经济角度都构成了对有机过氧化物技术的严峻挑战^[42,43]。

5.1 交联条件及性能差异

过氧化物交联需在高温下进行, 而辐照反应则在常温常压下就可完成, 辐照反应便于控制(可精确控制交联度), 重现性好, 均匀性优于过氧化物交联。辐射交联产品用于电线电缆时, 质量好, 绝缘层交联均匀性佳, 无烧结, 无气泡, 绝缘层不粘导体, 易剥离, 消除了由于熔融造成的偏心和变色。具有极好的变形性, 易于挤出加工, 化合物的储存期限长。又如, 对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 无卤阻燃体系而言, 采用化学交联一般需高温, 从而使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 容易分解, 降低阻燃效果, 而辐射在常温下进行, 故可消除上述缺陷。

5.2 应用范围扩大

辐射交联不仅适合于小规模低压电缆的生产, 而且适用于一些用化学法无法交联的材料, 如 F-40、F-46、PVDF、PVC、橡胶、PP、HDPE 等。如 PVC 在其加工温度下, 大多数过氧化物都已分解, 因而难于用化学交联法进行。若用辐照交联, 采用合适的配方可获得较好的交联效果, 使 XLPVC 既具有原来柔性、难燃, 价廉的优点, 又有很高耐磨性、耐热性, 耐烙铁焊接性和耐切通性, 能与氟塑料导线相匹敌, 且成本低。又如 UL 3239 中 105°C 高压引出线, 采用辐照 XLPE 绝缘和辐照 XLPVC 护套, 充分利用二者长处, 使电线满足高性能要求, 这类交联结构用化学交联途径无法实现。此外, 辐射交联法在诸如回转模塑 PE 储藏罐的交联及 PE 水管中的树脂固化这样一些应用领域优于过氧化物体系。且对温度敏感的过氧化物既不适用于高剪切速率或高线速度所需的高温, 也不适合于薄壁产品或形状复杂的产品, 而电子束辐照技术可以适用于这些场合。

5.3 生产效率高

化学交联时, 由于过氧化物分解需要一定温度和时间, 并消耗大量热能, 热效率低, 反应时间长, 所以生产速率低。而辐照交联只需几秒钟就能使大分子交联, 生产速率很快。如小型电线在一般电子加速器上交联速率可达 900 m/min 。

5.4 辐照交联工艺成本低, 创效大

600V 4/0 PE 电线, 化学交联价格为 2.4 美分/kg, 辐照交联仅为 1.1 美分/kg。辐照交联虽然成本高, 但在大批量生产时, 其单位长度电线的生产费用最少, 产量最高, 一两年内就可回收投资费用, 表 1 为生产费用实例。当生产规模超过一定水平时, 辐照法更为优越。

日本东丽公司曾对以二聚过氧化物作交联剂的化学交联法和辐照交联法的费用作过比较。电子束辐照法的设备费为年约 2000 万~3125 万日元额定折旧,电力费为每公斤成品 1~2 日元,劳务费为约 1.67t/d 生产量时为 25 万日元/d。化学交联法设备费为年 125 万~375 万日元额定折旧,交联剂价格 2000 日元/kg,交联剂使用量 0.01~0.015 kg/kg 成品(20~30 日元/kg 成品)。每天 3.3 t 以上生产能力时,辐照法低于化学法价格;每天 5t 时,其价格比化学法生产约低 20%;每天 6.7t 时,约低 38%;每天 8.3t 时,约低 46%。所以,约 6.7t/d 以上时,电子束辐照交联具有很大竞争力。在化学交联法中,交联剂费用比例很大,即使提高产量,其费用也难以降低。相反,辐照法的设备投资虽高,但由于不采用交联剂,综合费用并不高于化学法。

5.5 辐照交联节能节材

辐射交联法因是在常温常压下进行,不象化学交联法消耗很大的能量,因而节约能源,其能耗指数比为 1:4。当生产品种、规格变化时,辐射法比化学法料头损失小,因而节约材料;此外,辐射法占地面积小,仅为化学交联法的一半。

表 1 两种交联工艺生产费用比较

费用项目	电子辐照(500keV,50mA)			化学交联
产量(km/d)	333	167	33	100
投资费用	2.0	1.4	1.0	1.0
总运行费用	3.0	1.9	0.7	1.0
能源费用	0.7	0.4	0.1	1.0
单位长度总运行费用	0.6	0.7	1.5	1.0
设备占地面积(m ²)	740	540	420	1300

1. 电子束辐照(500keV,50mA) 下有三栏(纵) 数据,表示不同生产量下电子束交联工艺费用比较。可以看出,随生产能力提高,单位长度总运行费用下降;
2. 这里的四种费用均为比较值。即以化学交联法为 1 份计算,电子束辐照与之相除而得比价,可不注明单位,“元,美元,日元”等均可用。

6 辐射交联对聚合物性能的影响

6.1 分子量及分子结构的改变

辐射作用于交联型聚合物时,聚合物大分子间形成交联键,使高分子平均分子量提高,溶解度下降。辐射达到一定剂量后,分子间则形成不溶解的交联网状结构。马宏伟等^[44]认为,材料性能受辐照剂量影响,因而要严格控制,掌握交联密度,以制备出具有结构上记忆效应的热缩材料。这种交联结构的材料当温度低于结晶熔点时,具有半结晶的热塑性能,而当温度高于结晶熔点时,则由于聚合物内的交联网络而具有橡胶弹性体特性。当施加外力并同时冷却时会再结晶,并使变形得以固定,若再将其加热到熔点以上,则外力消失,内在的变形会因结晶消失而收缩,恢复到原来的形状和大小。陈金周等^[41]还发现,辐射交联对 PE 尼龙的化学结构产生影响,使 PE 尼龙分子链上产生 C=C 及 C=N 双键结构。

6.2 改善相容性

高分子辐射交联改性不同于物理共混体系,后者各组分在其相界面往往存在缺陷而使性能受到影响,而辐射反应在相界面间发生,从而可改善组分间粘合力及相容性。如已有研究发现^[45],辐射交联 PE 不仅其力学性能改善幅度比过氧化物交联的大,而且能改善共混物的相界面。杨慧丽等^[33]研究了 PP/EVA 共混体系在 TAIC 存在下的敏化辐射交联,认为敏化交联改善了 PP/EVA

体系的相容性,使共混物相界面变厚,增强了相间粘附,提高了其力学性能。王庚超等^[46]研究了 Co^{60} γ 射线辐照制备 PU/P(St-An) IPNs 的微相分离及性能,发现辐照可以为 IPN 体系连续均匀地提供自由基,通过控制剂量率及总辐照剂量来控制体系中两网络的反应速率和反应程度,从而有效地减小 IPN 体系的微相分离。

6.3 对物理机械性能的影响

对辐射交联型聚合物,一般的材料拉伸强度、硬度或耐磨性、模量增加,而断裂伸长率下降。徐闻等^[47]采用电子束辐照在 HDPE 分子中引入羰基极性基团,提高了 HDPE 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的相容性,使 HDPE/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 体系拉伸强度提高。吴梅忠^[48]在研究高交联多相聚合物热收缩材料时发现,随辐射剂量增加,拉伸强度和收缩率增加,断裂伸长下降。Kumar 等^[6]研究了 PE 在 γ 射线辐照下的应力恢复,认为 PE 在 100kGy 剂量下比 50kGy 和 80kGy 时具有更高的应力恢复率,高温下具有更快的恢复速度。郭林敏等^[49]进行了紫外光辐照 XLPVC 的研究,发现辐照可大幅度提高 PVC 制品的硬度及拉伸强度。还有研究^[22]发现 PVC 辐照交联后,耐磨性为一般 PVC 的 10 倍,为尼龙的 5 倍,从而可使绝缘层减薄等。但剂量太大时聚合物的机械性能会变坏,有的则出现脆性。对结晶或半结晶聚合物,经辐照后结晶的完整性(或结晶度)会受到影响^[50],如结晶度下降,最后可能导致结晶态的不可逆转变,使模量等性能下降,最终的结果取决于二者中哪一个是主要的。因此,可选择适当的共混体系和辐射条件才能得到综合性能优良的高分子材料。

6.4 对聚合物热学性能及热机械性能的影响

辐照使交联型聚合物,如 PE、PS、PVC、PVDF(聚偏氟乙烯)等的交联密度提高,从而使热稳定性或耐热性有所提高。如 PE 的长期工作温度由原来(60~70)℃ 提高到(125~135)℃,短期温度由 140℃ 提高到(150~300)℃。PVDF 经辐照后使用温度由原来的 150℃ 提高到 175℃。交联还可使 PE 电线受热后绝缘层的收缩性得到改善,防止了端部导体裸露。又如 PVC 绝缘电线辐照后的耐烙铁焊接性由原来小于 2s(349℃) 提高到 500s 以上,耐切通性(105℃) 由原 5s 提高到 600s 以上。Sano 等^[51]通过辐射得到交联 PO 绝缘线的热变形率在 150℃、250g 下为 15%;可顺利通过 150℃、350g 耐切通实验;180℃、7 天热老化强度保留率为 99%,158℃、7 天热老化伸长率保留率为 90% 以上。

辐照往往对结晶共混物热学行为产生影响,主要表现为结晶重排受到阻碍,结晶度下降,从而使结晶熔化温度降低。但也有研究表明,辐射会诱发有序相区的结晶重排,使低温熔融峰的位置随辐照时间的增加移向高温方向^[52]。陈金周等^[53~55]研究报道了 γ 辐射对 PE 尼龙及 PF 尼龙 II[#](PF 原意“酚醛树脂”;这里为“石油发酵”之意,PF 尼龙 II[#]即指石油发酵尼龙 II[#]) 结晶熔融行为、结晶形态及热稳定性的影响,发现随着吸收剂量的增加,PF 尼龙 II[#] 的结晶和熔融温度范围渐宽,PF 尼龙 II[#] 的结晶温度与熔点均与辐照剂量 R 成线性关系。在 R 达到 R_g 前, R 对结晶形态影响甚微;当 $R > R_g$ 时,则结晶能力下降,结晶形态,如球晶受 R 影响较大。PE 尼龙的熔融热、结晶热、结晶温度和熔融温度随辐照剂量增加而降低。并发现当在 0.5 MGy(凝胶化剂量)时, γ 辐射 PF 尼龙 II[#] 热稳定性最好。Cunha^[18]认为,辐照使 P(VDF-TrFE) [聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)共聚物] 熔融温度、熔融热和居里温度降低。他认为这与晶区的部分破坏有关,并发现由于辐射产生自由基形成,从而诱导产生导电性。

6.5 对高分子材料阻燃性的影响

与化学交联法相比,辐照交联在常温常压下进行,交联时间短,控制适当剂量可降低内部分解物浓度,提高交联密度(化学法一般为 40% 以下,而辐照交联度可达 70% 以上)。这种交联结构可以

有效地提高高分子材料燃烧时的气体扩散,从而提高耐热性,降低散烟性及减少熔融物滴落。Sano^[5]在研究辐照交联聚烯烃绝缘线时,发现无卤体系样品辐射交联后可以容易的通过垂直燃烧试验,火苗在 10s 内就可熄灭,其氧指数为 34,最大烟密度为 0.15。张志勇^[56]发现,对 PE/EVA/无卤阻燃体系,随着辐照剂量由(0~500) kGy 提高,氧指数(OI)提高,当 OI 达到一定范围将不再增加。但在 PE/含氯阻燃剂/Sb₂O₃ 体系中,辐照剂量超过 200kGy,则 OI 下降,这是由于分子结构的降解所致。

6.6 改善电性能

蒸汽交联的 PE 电缆在高压蒸汽下不可避免会渗入 PE 层,造成许多微孔,且沾污物浓度高,电缆在使用中易发生游离和树枝老化,而交联剂的引入使材料的高频特性受到损失。采用辐射交联则可避免或消除这些微孔、污秽或鼓突,并消除水树及电树现象,保证绝缘层的均匀性和高纯度,从而使其具有更好的高频特性及长期性能^[57,58]。

7 辐射交联技术的应用进展概况

辐射交联电线电缆可以说是辐射交联技术开发应用最早的领域,辐照后的电缆可提高耐热性、阻燃性及绝缘性。严永昌等^[59]采用辐照手段研制的 125℃ 耐热阻燃型交联 PO(聚烯烃)绝缘料,具有很好的耐热性,经 158℃、168h 加速老化试验,老化系数几乎不变,机械强度高,断裂伸长好,OI 可达 30,具有良好低温性能及耐环境应力开裂性。将 PVC(或 PE)电线电缆辐照交联可用于代替价格昂贵的聚四氟乙烯电线,应用于一些特殊场合,如排气扇、空调器、汽车引擎装置、湿式复印机的引接线等。目前,开发的辐照交联电线电缆包括 PVC、PE、F-46、F-40 等不同聚合物品种及耐热阻燃型聚烯烃绝缘和护套料,具体应用见表 2。

表 2 辐照交联电线电缆应用实例

类号	产 品	应用实例	可用聚合物
1	小尺寸电线	1, 电器设备和电子仪器, 声像设备, 计算机等; 2, 汽车、飞机等用电缆	聚乙烯、乙烯共聚物、聚氯乙烯, 氟聚合物
2	中、大型尺寸线缆	1, 电力电缆, 控制电缆; 2, 工厂、建筑物交通运输工具等布线	PE、乙烯共聚物、三元乙丙胶、氯磺化 PE、氯化 PE
3	专用电缆	自限性加热带	聚烯烃, 氟聚合物

利用辐照交联聚合物制备各种具有形状记忆效应的材料也是受到广泛关注的领域。如利用 PE 经过轻度辐照而产生的记忆效应制备具有热收缩特性的吹胀管、薄膜等包装材料。用高交联的多相聚合物热收缩材料作电缆护套^[48]。PVC 在 TMPTM、TMPTA 等多官能团单体存在下,经低于 10kGy 剂量辐照,性能有很大提高,可作为导电绝缘材料和多种管件(如制备耐热 105℃ 的阻燃电缆),也可制备泡沫塑料。用含氟聚合物(如氟橡胶,聚偏氟乙烯)共混物辐照交联制备特殊耐高温材料、发泡材料等。蔡鹤琴等^[60]报道,辐射交联热收缩管在邮电通信、输电线路、电器设备,石化管道领域应用广阔,具有优异的密封、防腐、耐磨及绝缘性,使用方便。马宏伟等^[44]报道,采用 EPS 电子加速器辐射交联制备 PE 热缩片,具有机械强度高、抗热老化、耐化学腐蚀和耐紫外线辐射,使用寿命长。用于油田、化工、城建、海洋等领域埋地钢质管道上的接头焊口和弯头处的密封与防腐补口。有关用辐射交联制备发泡材料的报道也很多^[61,62],将 PE 与发泡剂共混,150℃ 下挤出,80kGy 下电子束辐照交联发泡,可制得耐热性好且柔软的 PE 泡沫。

辐照技术也可用于橡胶的辐射硫化,不需化学硫化剂,不必在高温、高压下进行,且辐射硫化的

橡胶热稳定性和机械性能较好,耐老化性能有所提高。如天然胶乳的辐射硫化产品由于耐老化性好、透明度高、无毒无味,故可应用于医疗事业。

辐射交联水凝胶,如聚乙烯醇(PVA)、聚氧化乙烯(PEO),有良好的生物相容性,高的水渗透性,故可作为酶的载体和控制药物释放的理想材料,医学上可用于人工软骨,人工肾透析膜,眼球玻璃体等。从而使生物功能和医用高分子材料得到了迅速发展。

交联网状结构在PTC(正电阻温度系数)导电体系中对于提高材料性能有极重要的意义^[17,63]。例如在复合型PTC导电高分子材料中,利用辐射交联反应来提高其热电稳定性。其原理一般认为是网络结构的形成可使炭黑粒子被“定制”在网络中,限制其自由运动,因而其电阻变化相对较小。

此外,辐射交联PVC还可用于开发自熄性及无毒的透明热收缩包装薄膜,用于食品及高档商品的包装^[22]。辐照交联用于PE薄膜的加工改性,可提高其抗透湿性、硬度好,透明性大大改进^[64]。经过电子束辐照再吹塑的PE瓶,可提高透明性^[62]。交联PVC热变形小、耐磨耗,适宜用于高保真唱片基材等场合^[22]。

电子束辐射交联还用于PE纤维改性,可提高PE纤维的强度和降低断裂伸长率^[65]。此外,还有报道称^[66],用高能离子束辐照聚合物表面交联,可提高聚合物硬度、抗溶剂性,并可抗氧化降解,提高导电率。由于只有金属重量1/10的轻质聚合物材料的表面机械性能超过金属,故可在许多方面代替金属和陶瓷,用于汽车和航天飞机制造业。

8 结束语

高分子辐射交联技术是一门新兴的高新技术,积极开发应用这项技术对于高分子材料及其有关的应用科学将产生深远影响。目前这项技术不仅在高分子交联改性方面发展迅猛,而且在电线电缆及医用卫生等领域得到了工业化应用。人们期望,辐射交联技术将在工农业生产及日常生活的各个领域发挥愈来愈大的作用。

9 参考文献

- 1 Charlesby A·Proc Roy Soc,1952,A215,187
- 2 洪永安·电线电缆,1995,(4):1
- 3 Wall L A·J Polym Sci,1995,(17):141
- 4 Charlesby A·Atomic Radiation Polymers,Pergamon;Oxford,1960
- 5 管蓉,刘鹏波·塑料工业,1997,25(4):65
- 6 Kumer S·J of Appl Polym Sci,1997,64(5):823
- 7 许曼立·电线电缆,1986,(6):13
- 8 张万喜,何天白·科学通报,1986,(3):189
- 9 张万喜,吕英涛·高分子学报,1990,(4):473
- 10 Wanxi Z,Hong W·J Macromol Sci,Phys,1991,B30(1-2):41
- 11 赵文伟·高分子通报,1992,(3):129
- 12 Minkova L·Polym Degrad Stab,1987,(18):189
- 13 Thomas S·Radiat Phys Chem,1986,28(3):283
- 14 张月芳·辐射研究与辐射工艺学报,1985,(3):40
- 15 Wunsch K J·Radiat Phys Chem,1992,39(5):443
- 16 Yu D W·Polym Mater Sci Eng,1992,67:313
- 17 陈良·硕士学位论文,上海:华东理工大学,1993
- 18 Gunha H N·J of Polym Sci,Part B:Polym Phys,1997,35(8):1201

- 19 钱孟平·应用物理化学·辐射化学,上海:华东理工大学,1988
- 20 Baojun Q·Polym Eng & Sci,1995,35(14):1161
- 21 陈金周·高分子材料科学与工程,1994,10(4):92
- 22 朱光明·现代塑料加工应用,1995,7(6):60
- 23 Zahran A H·Radiat Phys Chem,1986,27(3):175
- 24 朱光明·中国塑料,1992,6(4):35
- 25 姚占海,杨慧丽·现代塑料加工应用,1998,10(1):11
- 26 肖为维·辐射研究与辐射工艺学报,1995,13(1):6
- 27 赵有伟·电线电缆,1996,(6):38
- 28 姚占海·中国塑料,1997,11(5):28
- 29 Holman R·UV & EB Curing Formation for Printing Inks Coatings & Paints,SIT A—Technology,London,1988,PP9—18
- 30 Toray Inds·GB Pat·1,282,120,1972
- 31 Koch H·DE,3,602,472A1,1987
- 32 Kenneth B E,Ekman H N·J of Appl Polym Sci,1993,48(1):167
- 33 杨慧丽,刘长海·现代塑料加工应用,1997,9(1):25
- 34 Spenadel L·Radiat Phys Chem,1979,(14):683
- 35 朱光明,施永勤·电线电缆,1997,(4):35
- 36 Gordiichuk T N·Polym Mater,1988,(38):33
- 37 Jubinsky T A·ACS Symp Ser,1987,(346):149
- 38 Nguyem T Q·J Appl Polym Sci,1984,(29):455
- 39 Daro A·Eur Polym J,1989,25(1):71
- 40 Hayward D·Polym Commun,1987,(28):344
- 41 陈金周,屈凌波·高分子材料科学与工程,1995,11(2):127
- 42 罗延龄·兰化科技信息,1996,(12):4
- 43 Alan M Z·Wire J International,1993,(4):34
- 44 马宏伟,王胜敏·塑料,1991,23(5):37
- 45 Yu D W·Polym Mater Sci Eng,1987,(56):282
- 46 王庚超,马敏生·高分子材料科学与工程,1993,9(4):81
- 47 徐闻,刘鹏波·高分子材料科学与工程,1997,13(1):103
- 48 吴梅忠·现代塑料加工应用,1992,4(3):36
- 49 郭林敏,寇开昌·现代塑料加工应用,1994,6(6):16
- 50 Sawatari C·Polymer J,1987,19(12):1365
- 51 Sano K·Radiat Phys Chem,1985,25(4—6):849
- 52 Trihian M·Polym Degrad Stab,1990,(28):275
- 53 陈金周,韩维成·高分子材料科学与工程,1995,11(3):80
- 54 陈金周,韩维成·现代塑料加工应用,1994,6(4):17
- 55 陈金周,屈凌波·高分子材料科学与工程,1994,10(4):92
- 56 张志勇·电线电缆,1990,(5):33
- 57 严永昌·电线电缆,1986,(6):10
- 58 Spenadel L J·Ind Irradiat Technol,1985,3(1):7
- 59 严永昌·电线电缆,1991,(6):39
- 60 蔡鹤琴,符素兰·现代塑料加工应用,1995,7(1):40
- 61 Suzuki Toshiaki·JP,03,143932.1991
- 62 Nakazato Toshikazu·JP,03,92,327.1990
- 63 Chen X F·JCSRC⁹⁴ The 6th Japan-China Bilateral Symp·on Radiat·Chemistry,Tokyo:1994,B⁹—8
- 64 Saitoh Keichiro·EP,307,195.1987
- 65 Dijkstra D J·Polym Bull,1988,20(16):557
- 66 李维贞·弹性体技术及经济信息,1995,(5):4

Radiation Cross-Linking of Ploymers & Its Progress

Luo Yanling, Zhao Zhenxing

(Institute of Lanzhou Chemical Industry Corporation of CNPC, Lanzhou 730060)

Summary The mechanism of polymer radiation cross-linking was simply described. Various kinds of factors affecting radiation cross-linking reaction and its dynamics were dealt with on the literatures. Technical developments in the influence of radiaton cross-linking on properties of polymers and its applications were also reported. The differences between radiation cross-linking and peroxide cross-linking were compared in the present paper.

Key words Radiation cross-linking, Polymer, Technical progress, Application, Chemistry cross-linking

(上接第70页)

6 Kuzuya M, Kamiya K, Kawaguchi T, et al. J Polym Sci: Polym Lett Ed, 1983, 21: 509
7 Simionescu B C, Loanca M, Ananiescuc, et al. Polym Bull, 1980, 3: 437
8 Akovail G, Orkan B, J Polym Sci: Polym Chem Ed, 1984, 22: 3351
9 Osada Y, Mizumoto A. Macromolecules, 1985, 18: 302
10 Polu C W, Bell A T, Soong D S. Macromolecules. 1985, 18: 2318
11 Iriyama Y, Yasuda H. Polym Mater Sci Eng, 1990, 62: 162
12 Poul C W, Bell A T, Soong D S. Macromolecules, 1985, 18: 2312
13 Poul C W, Bell A T, Song D S. Macromolecules, 1986, 19: 1431
14 Poul C W, Bell A T, Song D S. Macromolecules, 1986, 19: 1442
15 Simionescu B C, Loanca M, Ioan S, et al. Polym bull, 1981, 4: 415
16 Simionescu C I, Simionescu B C. Polym Bull, 1981, 5: 61
17 Simionescu C I, Petrovan S, Simionescu B C. Eur Polym J, 1983, 19(10~11): 1005
18 Simionescu C I, Simionescu B C. Makromol Chem Macromol Sump, 1992, 54~55: 595
19 Yang Meilin, Ma Yuguang, Shen Jincong. Polymer, 1992, 33(13): 2757
20 Osada Y, Takase M, Iriyama Y. Polym J, 1983, 5(1): 81
21 Kuzuya M, Kawaguchi T, Yanagihara Y, et al. J Polym Sci: Polym Chem Ed, 1986, 24: 707
22 Osada Y, Takase M. J Am Chem Soc, 1982, 104: 2925

Proposal Mechanisms of Plasma-Initiated Polymerization

Wen Guian, Zhang Wengong, Lin Cuiying

(Institute of Polymer Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Summary There are some differences between plasma-initiated polymerization (PIP) and classical radical polymerization. As far as some peculiar phenomena of PIP, such as strong solvent effect, formation of ultra-high molecular weight polymer, high monomer selectivity are concerned, this paper summarizes some proposal mechanisms of PIP on the basis of other's researches.

Key words Low-Temperature plasma, Plasma-Initiated polymerization, Mechanism