

酚酞型聚芳醚酮的辐射效应

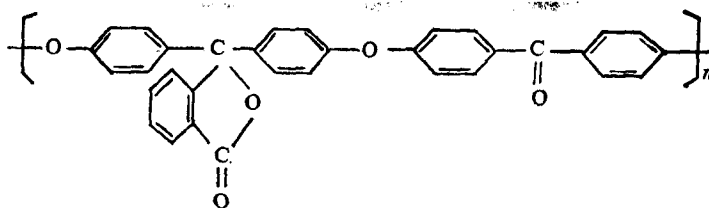
张万喜 徐 俊 阎美兰 薄淑琴 陈天禄

(中国科学院长春应用化学研究所)

关键词 酚酞型聚芳醚酮, 辐射交联, 辐射裂解。

一、前 言

可溶性含酚酞侧基聚芳醚酮 (PEK-C) 是我们近年来刚刚开发出的一种新型的 具有耐 高温、耐水解、耐化学、自润滑性能的工程塑料^[1]。它具有如下结构:



它可广泛地应用于航空、航天、机械等各个领域,是一种非常有发展前途的高分子材料。提 高它的使用温度将会进一步扩大其使用范围,特别是渴望在原子能工业中得到应用。而提高 高分子材料的使用温度的一个重要途径是进行辐射交联。

本文首次考察了它的辐射效应并尝试通过辐射交联的方法,提高聚芳醚酮的玻璃化转变 温度,从而提高它的使用温度。有关聚芳醚酮的辐射交联的研究,还未曾见文献报道。

二、实 验

1. 辐照和凝胶含量的测定

将聚芳醚酮样品装入玻璃试管中,在真空 (0.133Pa) 和空气下,用 $3.33 \times 10^{15} \text{ Bq } ^{60}\text{Co}$ 辐射源进行辐照。准确称量 0.2g 辐照后的样品,用三氯甲烷热抽提 48h ,再用丙酮洗涤、烘 干、恒重、称量。采用硫酸亚铁法测定吸收剂量, $G_{\text{Fe}^{3+}}$ 为 15.6 。

2. 粘度 (η_{sp}) 测定

用 LV-8 型旋转粘度计测定样品的粘度,测试温度为 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$,以 1,2-二氯乙烷为溶 剂。

1990年3月14日收到,1991年5月30日收到修改稿。

3. DSC测定

将样品在真空烘箱中加热至90℃, 恒温10min, 然后自然冷却至室温, 使用美国Perkin-Elmer DSC-2型差热扫描量热仪, 以每分钟20℃的升温速率进行测定。

三、结果和讨论

聚芳醚酮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, 按文献[2]的方法计算, 它的交联参数 β 为1.206。可以预料它在室温下是很难交联的。图1给出了在室温空气下, 聚芳醚酮辐照后的粘度(η_{sp})与辐照剂量间的关系。由图1可见, 随着辐照剂量的增加, 粘度下降。这表明聚芳醚酮在较大剂量下发生辐射裂解反应。图2给出了在不同辐照条件下, 聚芳醚酮的凝胶含量(g)与辐照剂量(R)间的关系。由图2可见, 在高温(300℃)条件下, 聚芳醚酮的交联程度比常温下的要大得多。这是因为高分子链的活动能力对交联反应影响较大, 而提高辐照温度可使高分子链的活动能力增加, 从而使交联 G 值变大^[3], 也将降低凝胶化剂量(R_g)。

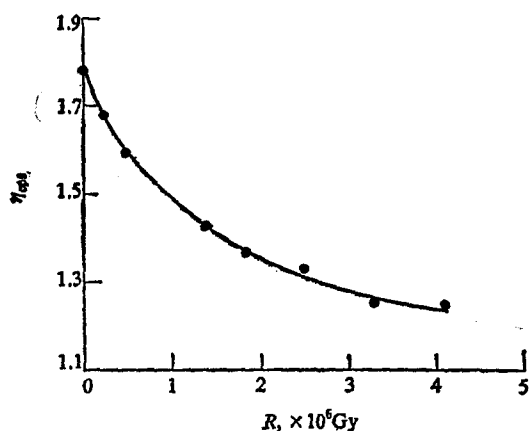


图1 在空气室温下聚芳醚酮的
粘度与辐照剂量间的关系

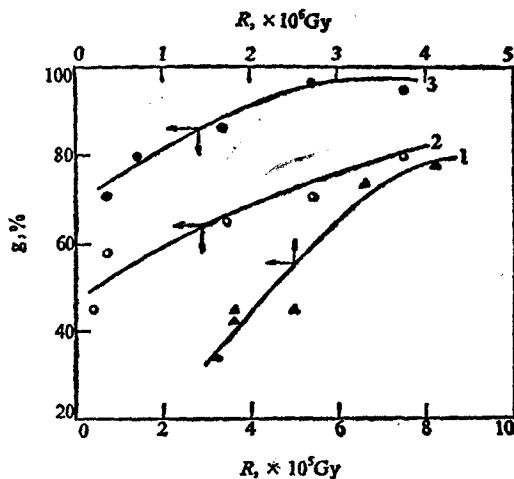
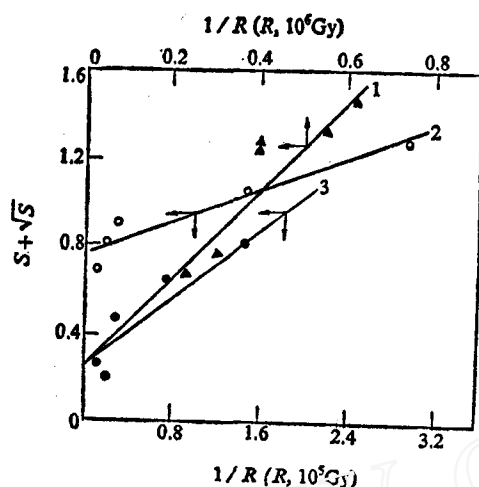


图2 在不同辐照条件下聚芳醚酮的
凝胶含量与辐照剂量间的关系
1——常温, 真空; 2——300℃, 真空;
3——300℃, 空气。

通常, 以溶胶分数 $S + \sqrt{S}$ 对 $1/R$ 作图(图3), 可得一直线, $S \rightarrow 1$ 时, 由直线斜率和截距可求得凝胶化剂量^[4](表1)。结果表明, 高温条件下聚芳醚酮的凝胶化剂量比常温下的低近百倍, 而常温下的 R_g 数值约比耐高温材料含氟聚酰亚胺的 R_g 值高一倍^[5]。这一结果具有非常重要的意义, 它表明提高交联温度可能会使许多在常温下发生辐射裂解的聚合物产生交联。

由图1可知, 在常温空气下, 聚芳醚酮发生辐射裂解, 而在高温空气下(图2)却发生交联, 而且交联的程度比常温真空下还要大。显然空气中的氧参与了交联反应。表2给出了从DSC曲线(图4)获得的不同辐照条件下聚芳醚酮的玻璃化转变温度(T_g)与凝胶分数(g)间的关系。

图3 聚芳醚酮的 $S + \sqrt{S}$ 与 $1/R$ 的关系

1——常温, 真空; 2——300℃, 真空;
3——300℃, 空气。

表2 聚芳醚酮的 T_g 与 g 间的关系

常温, 真空		300℃, 真空		300℃, 空气	
$g, \%$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$g, \%$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$g, \%$	$T_g, ^\circ\text{C}$
45	229.5	45	238.0	80	229.5
52	227.9	80	235.4	87	247.5
74	228.9	88	235.6	95	263.8
78	227.5	90	235.5	97	238.2

温度下的辐射交联反应的机理不同而造成的。

聚芳醚酮的高温裂解色谱^[6]已表明高温裂解产物主要有 CO_2 和苯等。这意味着在高温下, 聚芳醚酮可能是通过脱掉酚酞侧基而产生交联并发生主链稠环化反应。辐射无异会加速这个交联和稠环化反应, 因此玻璃化温度增加的较大。而在常温下, 交联反应主要是通过脱掉酚酞侧基苯环上的氢原子而进行的。显然这种交联方式不会使玻璃化温度增加太大, 因为聚芳醚酮的分子链已经比较僵硬。

综上所述, 含酚酞侧基的聚芳醚酮在常温下具有非常好的辐射稳定性, 同时在特定条件下, 辐射又可以使聚芳醚酮发生交联, 从而提高其使用温度。

参 考 文 献

- [1] 陈天禄, 中国专利, 申请号85108751。
- [2] 张万喜等, 科学通报, **3**, 189 (1986)。
- [3] Charlesby, A. and Davison, W.H.T., *Chem. Ind. (Rev.)*, 232 (1957)。
- [4] Charlesby, A. and Pinner, S.H., *Proc. R. Soc.*, A249, 367 (1959)。
- [5] 张月芳等, 辐射研究与辐射工艺学报, **5** (3), 6 (1987)。
- [6] 洪 维等, 色谱, **5** (5), 283 (1987)。

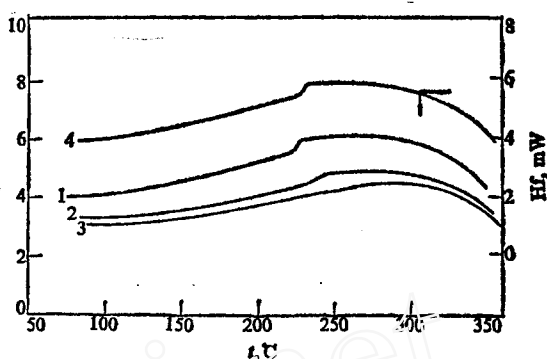


图4 聚芳醚酮的DSC曲线

1—— $K=0$; 2——300℃, 真空, $R=3.4 \times 10^4 \text{ Gy}$;
3——300℃, 空气, $R=7.48 \times 10^5 \text{ Gy}$;
4——室温, 真空, $R=4.1 \times 10^6 \text{ Gy}$ 。

表1 不同辐照条件下聚芳醚酮的凝胶化剂量

辐照条件	R_g, Gy
常 温, 真空	1.2×10^6
300℃, 真空	1.5×10^4
300℃, 空气	2.5×10^4

由表2可见, 在相同的凝胶含量条件下, 高温辐照下的聚芳醚酮的 T_g 值比常温下的高, 其 T_g 值比未辐照的样品的(227℃)增加了近20℃。这可能是由于聚芳醚酮在两种

(下转第248页, Continued on p.248)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TERNARY COMPLEX OF $\text{UO}_2(\text{PhenNO})(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

LIU WEISHENG TAN MINYU

(Department of Chemistry, Lanzhou University)

ABSTRACT

The ternary coordination compound of $\text{UO}_2(\text{PhenNO})(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PhenNO = 1,10-phenanthroline-N-oxide; acac = acetylacetonate anion) is prepared for the first time. The physical and chemical properties of the new compound are studied with elemental analyses, IR spectrum, UV spectrum, TG-DSC, molar conductance and solubility.

Key words Uranyl, 1,10-Phenanthroline-N-oxide, Acetylacetone, Ternary complex.

(上接第251页, Continued from p.251)

THE EFFECTS OF IRRADIATION ON THE POLYETHERKETONE WITH CARDO GROUP

ZHANG WANXI XU JUN YAN MEILAN BUO SHUQEN CHEN TIANLU

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, the effects of irradiation on the polyetherketone with cardo group (PEK-C) are studied. It is found that PEK-C can be crosslinked by irradiation under vacuum, while degradation reaction occurs in PEK-C at room temperature in the presence of air. It is also found that the crosslinking degree of PEK-C is far larger at high temperature (300 °C) than at room temperature. In the case of the same gel content, T_g value of the crosslinked PEK-C at high temperature is higher than that at room temperature and is about 20 °C higher than that of unirradiated PEK-C. Gelation dose of PEK-C at 300 °C under vacuum is 1.5×10^4 Gy.

Key words Polyetherketone with cardo group, Irradiation crosslinking, Irradiation degradation.