

电子束辐照乙烯-四氟乙烯共聚物的化学稳定性

李建喜¹ 单永东² 张聪³ 陈涛³ 李林繁³

¹(中广核三角洲(江苏)塑化有限公司 苏州 215400)

²(中广核三角洲(苏州)新材料研发有限公司 苏州 215400)

³(中国科学院上海应用物理研究所 嘉定园区 上海 201800)

摘要 采用剂量率为 20 kGy/h 的电子束在空气氛围中对乙烯-四氟乙烯共聚物(Ethylene tetra-fluoro-ethylene-copolymer, ETFE)片材进行辐照, 剂量范围 0–1600 kGy, 研究了 ETFE 片材在低剂量率电子束辐照下的化学稳定性。通过机械性能、红外光谱、拉曼光谱和扫描量热仪(DSC)等对辐照前后的样品进行了测试和表征。机械性能测试结果表明, 随着吸收剂量的增加, 断裂伸长率和断裂强度在 0–200 kGy 内缓慢下降, 超过 400 kGy 则急剧下降; 红外光谱分析表明, 随着吸收剂量的增加, 羰基指数增加, 样品表面氧化程度严重; 拉曼光谱分析结果显示低剂量率电子束的辐照破坏了 ETFE 分子链结构的对称性; DSC 测试结果表明, 随着吸收剂量的增加, ETFE 的结晶度和熔点逐渐下降, 结晶度从 43.2%下降到 12.6%, 熔点从 261.3 °C 下降到 233.3 °C。

关键词 乙烯-四氟乙烯共聚物, 低剂量率, 电子束, 辐照, 化学稳定性

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2015.rj.33.060301

Chemical stability of ethylene-tetra-fluoro-ethylene irradiated by electron beam

LI Jianxi¹ SHAN Yongdong² ZHANG Cong³ CHEN Tao³ LI Linfan³

¹(CGN DELTA (Jiangsu) Plastic & Chemical Co., Ltd., Suzhou 215400, China)

²(CGN DELTA (Suzhou) New Materials R & D Co., Ltd., Suzhou 215400, China)

³(Jiading Campus, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

ABSTRACT The ethylene tetra-fluoro-ethylene-copolymer (ETFE) sheets were irradiated by electron beam at low dose rate of 20 kGy/h in the air. The absorbed dose range was 0–1600 kGy. The samples irradiated with different absorbed doses were tested and characterized by mechanical properties, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and DSC (differential scanning calorimetry). The results showed that elongation and tensile strength decreased slowly within the dose range of 0–200 kGy, however, it dropped sharply when the dose was higher than 400 kGy. The results of infrared spectra showed that the carbonyl index increased with absorbed dose, which indicated that the surface of sample was severely oxidized during irradiation. The results of Raman spectroscopy analysis showed that low dose rate irradiation of electron beam disrupted ETFE molecular chain. DSC test results showed that, with the increasing of the absorbed dose of ETFE, crystallinity and melting point decreased gradually; the crystallinity decreased from 43.2% to 12.6%; and the melting point decreased from 261.3 °C to 233.3 °C.

KEYWORDS Ethylene-tetra-fluoro-ethylene, Low dose rate, Electron beam, Irradiation, Chemical stability

CLC TL13

第一作者: 李建喜, 男, 1983 年 10 月出生, 2015 年于中国科学院上海应用物理研究所获得博士学位, 现任研发工程师, 主要从事高分子材料的辐射加工, E-mail: lijianxi@cgnam.cn

收稿日期: 初稿 2015-09-15; 修回 2015-10-12

First author: LI Jianxi, male, was born in October 1983; graduated with a doctor's degree from Shanghai Institute of Applied Physics, CAS, in 2015; now works as an engineer, and is mainly engaged in radiation processing of polymers. E-mail: lijianxi@cgnam.cn

Received 15 September 2015; accepted 12 October 2015

乙烯-四氟乙烯共聚物(Ethylene tetra-fluoro-ethylene-copolymer, ETFE)具有优秀的耐化学腐蚀性能、热性能、电性能、阻燃性能和表面性能。它是最重要的含氟聚合物之一,在工业上有着广泛的应用,如电线电缆^[1-2]、膜材料^[3-4]、离子交换树脂^[5-6]和高性能复合材料^[7-8]等。由于其性能优越,自问世以来,倍受科研人员及工程人员们的关注。Taningami^[9]和Funaki等^[10]系统性地研究了ETFE固态时的结构、物理和化学性质等。Nasef等^[11-12]研究了在100–1200 kGy电子束辐照下ETFE膜的化学结构、热性能和结晶性能并与同样辐照条件下的聚偏氟乙烯(PVDF)膜相比较。杨静等^[13]利用正电子谱学研究了ETFE的20–500 kGy吸收剂量范围内 γ 射线的辐照影响,从自由体积的角度研究了ETFE的辐照前后的性能。

近些年,低剂量率电子束的辐照得到了很大的发展,它主要用来评价材料裂解和食品包装等^[14-15]。由于ETFE有一定的耐辐射性,有望应用在具有辐射的环境中,因此本文采用剂量率为20 kGy/h,能量为1.2 MeV的电子束在空气氛围中对1 mm厚的ETFE片材进行辐照,以考察低剂量率的电子束对ETFE材料的辐照影响。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

ETFE, (C88AXP, MI=10.9 g/10 min)日本旭硝子公司生产;压片机, YST-100T型, 东莞市锡检测仪器有限公司;电子万能试验机, ETM-A型, 深圳万测试验设备有限公司;傅里叶红外光谱仪, VERTEX 70型, 德国布鲁克公司;激光显微拉曼光谱仪, RM-1000型, 英国Renishaw公司;差示扫描量热仪, DSC822e型, 瑞士梅特勒—托利多公司;电子顺磁共振谱仪, JES-FA型, 日本电子株式会社;电子加速器, 1.2 MeV, 中国科学院上海应用物理研究所。

1.2 实验条件

ETFE颗粒经280 °C挤出后于290 °C压成1 mm厚的片材。在1.2 MeV电子加速器上以20 kGy/h的剂量率在空气氛围中进行辐照, 剂量范围为0–1 600 kGy。

1.3 测试与表征

1.3.1 机械性能测试

样品制成4 mm × 7.5 mm的哑铃型, 按照GB/T 1040-1992进行测试。

1.3.2 红外光谱(FTIR)分析

样品放到傅里叶红外变换光谱仪上, 采用反射法进行测试。

1.3.3 拉曼分析

剪取适当大小的片状样品置于拉曼分析仪上进行扫描。扫描激光波长514.5 nm, 输出功率4 mW, 积分时间10 s, 光斑直径10 μ m。

1.3.4 差热扫描量热(DSC)分析

称取约10 mg样品置于铝坩埚中, 在氮气氛围中测试, 升温到300 °C, 保温5 min再降温到30 °C, 然后再升温至300 °C, 升降温速率均为10 °C/min; 取第二次升温数据, 结晶度(X_c)按式(1)计算^[16]。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m 是实测熔融焓; ΔH_{100} 是结晶度为100%的结晶焓, 本实验采用 $\Delta H_{100}=113.4$ J/g。

1.3.5 单电子自旋(ESR)测试

ETFE片剪碎, 装入测量管中, 测试条件为微波频率9 078.292 MHz, 微波功率0.998 00 mW, 中心磁场325.413 mT, 调制频率100.00 kHz。

2 结果与讨论

2.1 机械性能

图1是不同吸收剂量下ETFE的断裂伸长率和抗张强度变化曲线图。从图1中可知, 断裂伸长率和抗张强度随着吸收剂量的增加, 在0–200 kGy范围内均变化缓慢, 这是因为ETFE具有一定的抗电子束辐射能力。而当吸收剂量增大到400–1600 kGy时, 断裂伸长率和抗张强度随着吸收剂量的增加而急剧下降, 这是由在电子束辐照过程中ETFE分子链受到辐射氧化而发生断裂所导致的。而文献^[11-12]报道, ETFE的强度随着吸收剂量的增加先上升后降低的, 文献认为ETFE在吸收剂量为200 kGy以内是交联为主的。本实验是在低剂量率(20 kGy/h)下进行的辐照, 与高剂量率相比, 辐照过程中有更多的氧气参与, 而氧气的参与阻碍了分子链的交联。

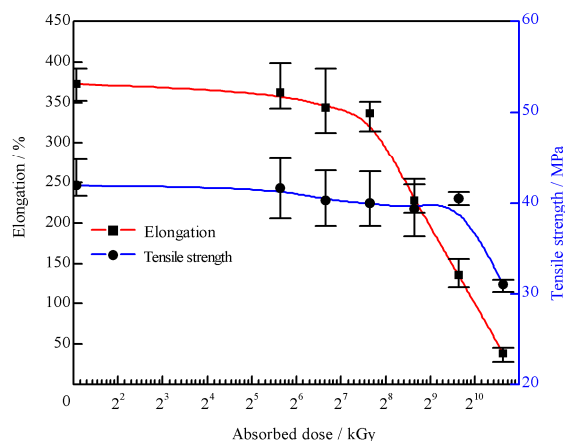


图1 不同吸收剂量下的断裂伸长率和抗张强度
Fig.1 Elongation and tensile strength of ETFE at different absorbed doses

2.2 红外表征

图2(a)是不同吸收剂量下 ETFE 的红外光谱图

线图。在 ETFE 的红外光谱曲线中,1000–1400 cm^{-1} 内出现较强的吸收振动峰,可归为 $-\text{C}-\text{F}_2$ 基团的红外特征峰^[17]。而 2926 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 处两个非常弱的峰,分别是 $-\text{C}-\text{H}_2$ 的对称和非对称伸缩振动吸收峰,1452 cm^{-1} 是 $-\text{C}-\text{H}$ 的变形振动吸收峰。随着吸收剂量的增加,在 1720 cm^{-1} 处出现一个新的峰,可归为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,且其强度随着吸收剂量的增大而增大^[18]。这是因为剂量越大辐照时间越久,ETFE 表面氧化越严重,生成的 $\text{C}=\text{O}$ 越多。这里,把 $\text{C}=\text{O}$ 的峰面积与 $-\text{C}-\text{H}$ 的峰面积的百分比作为羰基指数(CI)如式(2),得到的数值绘于图 2(b)中。从图 2(b)中可以看到羰基指数随着吸收剂量的增加呈直线上升的趋势。

$$CI = \frac{A_{\text{C}=\text{O}}}{A_{\text{CH}_2}} \times 100\% \quad (2)$$

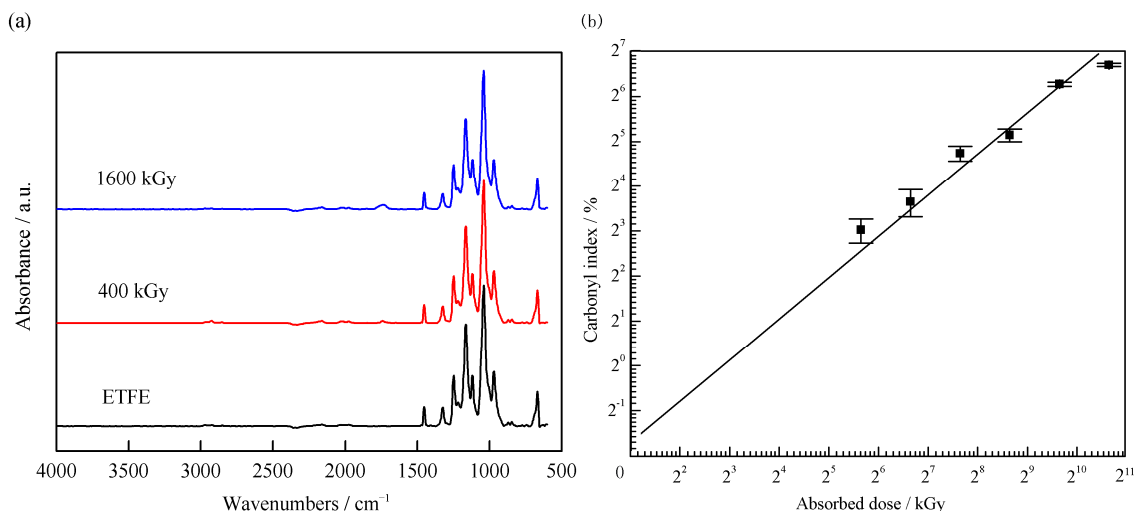


图2 不同吸收剂量下的红外光谱(a)及羰基指数(b)
Fig.2 FTIR spectra (a) and carbonyl index (b) of ETFE at different absorbed doses

2.3 拉曼光谱分析

图 3(a)是不同吸收剂量下样品的拉曼光谱图。图中出现了 4 个强的吸收峰,其中 2996 cm^{-1} 和 2967 cm^{-1} 分别是 $-\text{CH}_2-$ 的对称和反对称伸缩振动吸收峰。而随着吸收剂量的增大,拉曼光谱上出现大的碳化包,这是因为高吸收剂量下分子量降低,拉曼测试时激光打在样品上面易碳化。拉曼光谱能通过峰的位置和峰的形状表达出分子的运动信息。

放大 2900–3100 cm^{-1} 之间的拉曼光谱如图 3(b)

所示,并分别计算了 2996 cm^{-1} 和 2967 cm^{-1} 处峰的半峰宽与吸收剂量的关系列于图 3(c)中。从图 3(c)可以看到 2967 cm^{-1} 处峰的半峰宽随着吸收剂量的增加,当吸收剂量大于 400 kGy 时,半峰宽下降,而 2996 cm^{-1} 处峰的半峰宽并没有随着吸收剂量的变化而变化,这是因为引起亚甲基反对称峰半峰宽的主要因素有低频率下分子的刚性旋转运动、扭转运动^[19]; ETFE 分子在吸收剂量大于 400 kGy 时分子链受辐照氧化裂解,分子的刚性旋转运动、扭转运动降低,从而 2967 cm^{-1} 处峰的半峰宽降低。

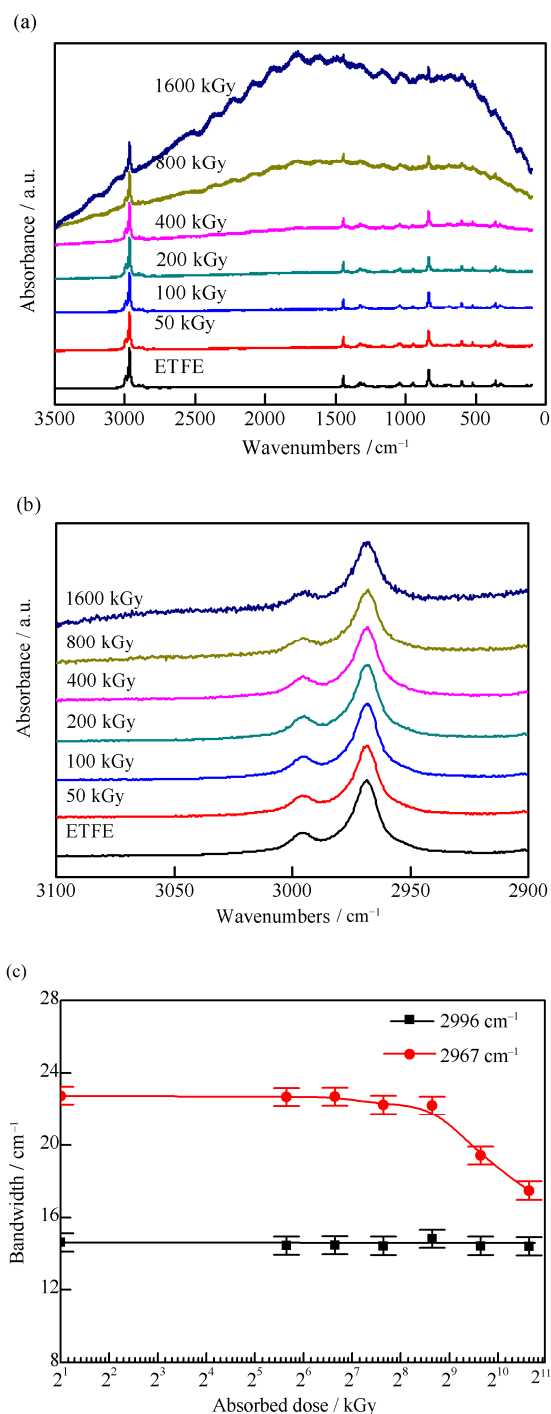


图3 不同吸收剂量下 ETFE 的拉曼光谱
Fig.3 Raman spectra of ETFE at different absorbed doses:
(a) 100–3500 cm^{-1} ; (b) 2900–3100 cm^{-1} ; (c) bandwidth

2.4 DSC 测试

采用 DSC 表征了不同吸收剂量下 ETFE 的热性能和结晶性能。图4是不同吸收剂量样品的升温 4(a) 和降温 4(b) 的 DSC 曲线。曲线图显示, 随着吸收剂量的增大, 熔融峰和结晶峰逐渐变得平缓, 这是由于结晶度下降的原因。

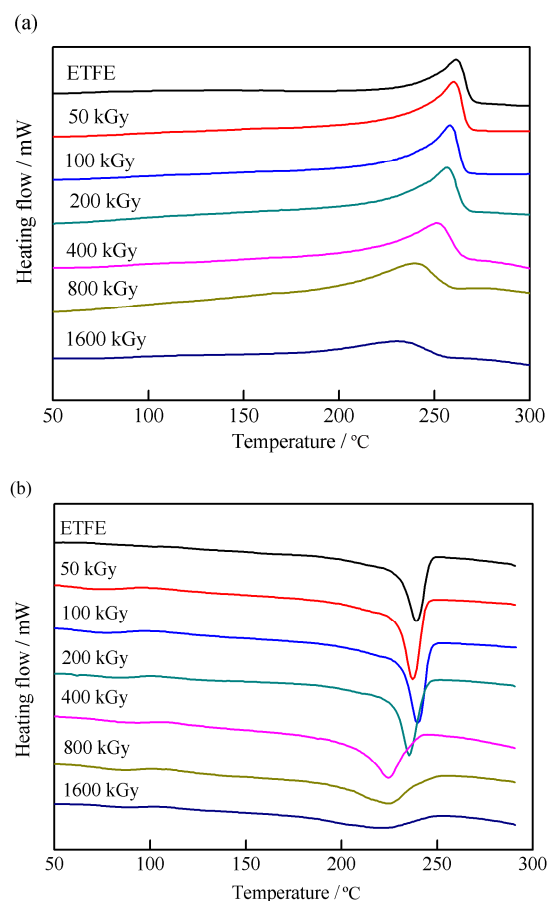


图4 不同吸收剂量下 ETFE 的 DSC 图谱
(a)升温; (b)降温
Fig.4 DSC curves of ETFE at different absorbed doses
(a) heating; (b) cooling

从曲线图谱中分析得到的数据列于表1中。从表1中可以看出, 随着吸收剂量的增加, 样品的初始熔融温度(Onset)从 239.1 $^{\circ}\text{C}$ 降低到 202.2 $^{\circ}\text{C}$, 熔点(Peak)从 261.3 $^{\circ}\text{C}$ 降低到 233.3 $^{\circ}\text{C}$, 结晶温度(T_c)从 239.3 $^{\circ}\text{C}$ 降低到 221.6 $^{\circ}\text{C}$, 结晶度(X_c)从 43.2% 降低到 12.6%。这是因为 ETFE 分子链在辐照过程中氧化裂解, 降低了 ETFE 的分子量, 且吸收剂量越高氧化裂解越严重, 同时氧化裂解破坏了 ETFE 的晶体结构, 故随着吸收剂量的增加 ETFE 样品的初始熔融温度、熔点、结晶温度和结晶度逐渐降低。

表1 DSC 分析数据
Table 1 Data from DSC

样品 Sample	初始熔 融温度 Onset / $^{\circ}\text{C}$	熔点 Peak / $^{\circ}\text{C}$	结晶 温度 T_c / $^{\circ}\text{C}$	焓值 ΔH / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	结晶度 X_c / %
ETFE	239.1	261.3	239.3	49.1	43.2
50 kGy	238.6	259.9	237.7	48.3	42.6
100 kGy	236.4	257.8	237.2	46.2	40.7
200 kGy	233.9	256.7	234.9	37.9	33.4
400 kGy	226.8	251.5	225.1	24.8	21.9
800 kGy	210.4	240.2	223.7	22.5	19.8
1600 kGy	202.2	233.3	221.6	14.3	12.6

2.5 ESR 测试

对辐照样品的自由基进行了测试,从图 5a 中可以看到辐照过程中 ETFE 主要产生了陷落自由基和过氧自由基,而且自由基浓度随着吸收剂量的增大而增加。

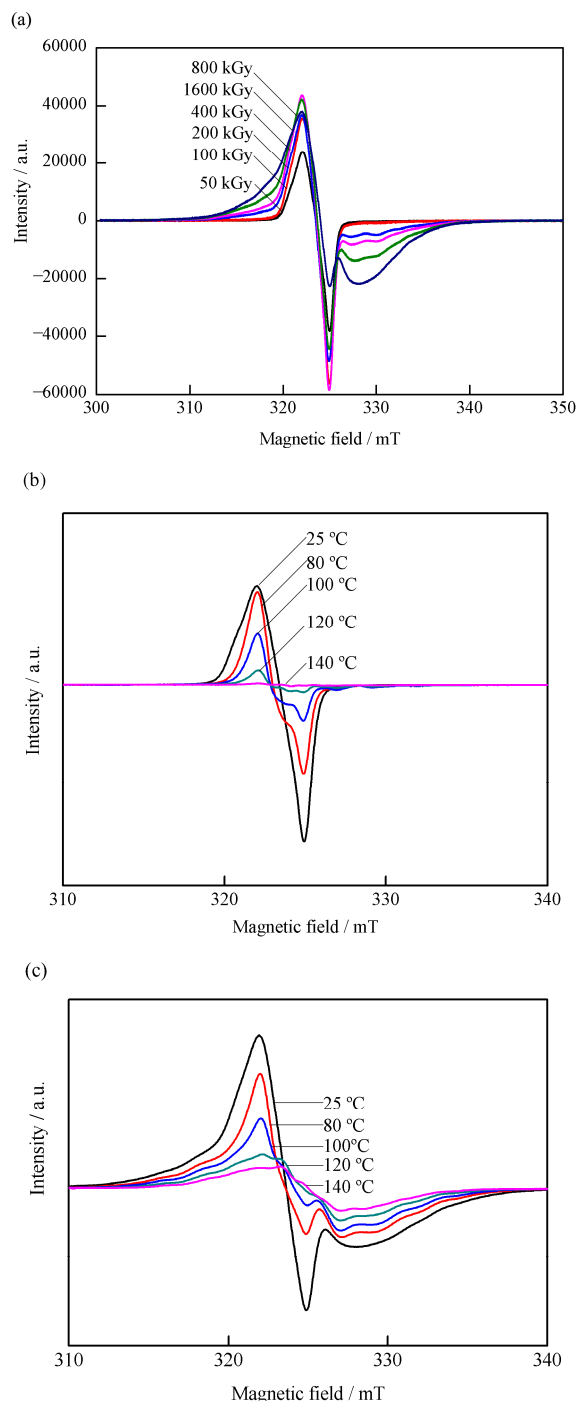


图 5 不同吸收剂量(a)和不同温度(b) (100 kGy)、(c) (1600 kGy)下 ETFE 的 ESR 图谱

Fig.5 ESR spectra of ETFE at different absorbed doses (a) and different temperatures (b) (100 kGy), (c) (1600 kGy)

从图 5 中可以看出,在吸收剂量为 50–100 kGy 时主要是陷落自由基,只有少量的过氧自由基,而在 200–1600 kGy 时,过氧自由基逐渐增多。过氧自由基随着吸收剂量增加而逐渐增多,说明 ETFE 样品被辐照氧化越来越严重。由于陷落自由由容易受热熄灭^[20],通过退火的方法证明了 ETFE 在辐照时同时产生陷落自由基和过氧自由基,如图 5(b)和图 5(c)。从图 5(b)和图 5(c)曲线可以看出,随着温度的升高,过氧自由基的信号峰越来越明显。

3 结论

以剂量率为 20 kGy/h 的电子束对 ETFE 片材在空气氛围中进行了辐照。通过机械性能、红外光谱、拉曼光谱和差热扫描等对辐照前后的样品进行了测试表征。结果表明,在吸收剂量超过 400 kGy 时,断裂伸长率和断裂强度急剧下降;红外光谱表明随着吸收剂量的增加,羰基指数呈直线上升,说明样品表面氧化程度严重;拉曼光谱分析结果显示了低剂量率电子束的辐照破坏了 ETFE 分子链结构;DSC 测试结果表明随着吸收剂量的增加 ETFE 的结晶度和熔点逐渐下降。

参考文献

- 1 Kotera S, Yamaguchi M. Rheological characterization on thermal degradation of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2014, **166**(10): 117-121. DOI:10.1016/j.jfluchem.2014.07.020.
- 2 Umemura A, Uchida M, Hirata T, *et al.* Physical model analysis of flame spreading along an electrical wire in microgravity [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2002, **29**(2): 2535-2543. DOI: 10.1016/S1540-7489(02)80309-1.
- 3 Gautam D, Gupta B, Ikram S. Radiation-induced graft copolymerization of α -methyl styrene and butyl acrylate mixture into polyetheretherketone films [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, **128**(3): 1854-1860. DOI: 10.1002/app.38365.
- 4 Bothe M, Schmidt-Naake G. Grafting of poly (styrene-co-acrylonitrile) onto pre-irradiated FEP and ETFE films [J]. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1999, **273**(4): 57-62. DOI: 10.1002/(SICI)1522-9505(19991201)273:1<57::AID-APMC57>3.0.CO;2-V.
- 5 Chen J H, Yoshida M, Yamaki T, *et al.* Preparation and characterization of chemically stable polymer electrolyte

- membranes by radiation-induced graft copolymerization of four monomers into ETFE films [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, **269**(1): 194-204. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.06.035.
- 6 John R V, Robert C T S. An electron-beam-grafted ETFE alkaline anion-exchange membrane in metal-cation-free solid-state alkaline fuel cells [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, **8**(5): 839-843. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.03.027.
- 7 Feng J Y, Chan C M. Compatibility and properties of alternating ethylene-tetrafluoroethylene copolymer and poly (methyl methacrylate) blends [J]. *Polymer*, 1997, **38**(26): 6371-6378. DOI: 10.1016/S0032-3861(97)00215-2.
- 8 Feng J Y, Chan C M. Effects of strain and temperature on the electrical properties of carbon black-filled alternating copolymer of ethylene-tetrafluoroethylene composites [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2003, **43**(5): 1064-1070. DOI:10.1002/pen.10090.
- 9 Tanigami T, Yamaura K, Matsuzawa S, *et al.* Structural studies on ethylene-tetrafluoroethylene copolymer: 2. transition from crystal phase to mesophase [J]. *Polymer*, 1986, **27**(10): 1521-1528. DOI: 10.1016/0032-3861(86)90098-4.
- 10 Funaki A, Arai K, Aid S, *et al.* Influence of third monomer on the crystal phase transition behavior of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer [J]. *Polymer*, 2008, **49**(25): 5497-5503. DOI:10.1016/j.polymer.2008.10.009.
- 11 Nasef M M, Dahlan K Z M. Electron irradiation effects on partially fluorinated polymer films: structure-property relationships [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, **201**(4): 604-614. DOI: 10.1016/S0168-583X(02)02068-2.
- 12 Nasef M M, Saidi H, Dahlan K Z M. Electron beam irradiation effects on ethylene-tetrafluoroethylene copolymer films [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, **68**(5): 875-883. DOI: 10.1016/S0969-806X(03)00209-3.
- 13 杨静. 典型聚合物中电子偶素湮没特性研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
YANG Jing. Study positron annihilation characteristics in some polymers [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015.
- 14 Buttafava A, Tavares A, Arimondi M, *et al.* Dose rate effects on the radiation induced oxidation of polyethylene [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2007, **265**(1): 221-226. DOI: 10.1016/j.nimb.2007.08.091.
- 15 Han J, Castell-Perez M E, Moreira R G. Effect of food characteristics, storage conditions, and electron beam irradiation on active agent release from polyamide-coated LDPE films [J]. *Journal of Food Science*, 2008, **73**(2): e37-e43. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2007.00616.x.
- 16 Gal'perin Y L, Tsvankin D Y. The melting temperature and the structure of fluorine containing polymers [J]. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1976, **18**(12): 3073-3083. DOI: 10.1016/0032-3950(76)90419-6.
- 17 Zen H A, Ribeiro G, Geraldes A N, *et al.* Effect of radiation induced crosslinking and degradation of ETFE films [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2013, **84**(1): 136-139. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.06.030.
- 18 John J M, Charles G F, Michael A G, *et al.* The thermal oxidative degradation of an ethylene-tetrafluoroethylene-copolymer-based electrical wire insulation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, **43**(3): 601-611. DOI: 10.1002/app.1991.070430322.
- 19 Radice S, Fanti N D, Zerbi G. Phase transition in ethylenetetrafluoroethylene (ETFE) alternating copolymer. A spectroscopic study [J]. *Polymer*, 1997, **38**(11): 2753-2758. DOI: 10.1016/S0032-3861(97)85611-X.
- 20 哈鸿飞, 吴季兰. 高分子辐射化学原理与应用[M]. 北京: 北京大学出版社, 2002: 148-150.
HA Hongfei, WU Jilan. Principle and application of polymer radiation chemistry [M]. Beijing: Peking University Press, 2002: 148-150.