

聚乙烯膜 γ 射线辐照生成自由基的 ESR 研究

俎建华¹ 刘新文¹ 周瑞敏¹ 屠铁城² 邱士龙²

¹ (上海大学射线应用研究所 上海 201800)

² (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 研究了几种类型的聚乙烯膜在不同辐照气氛下生成的自由基的电子自旋共振 (ESR) 谱。表征了高密度聚乙烯 (HDPE) 辐照生成的自由基在不同放置温度时的衰减情况, 为其预辐照后选择最佳放置时间及放置温度提供依据。辐照剂量在 10—100 kGy 范围内, HDPE 膜上自由基的生成量与辐照剂量呈线性关系。在相同的辐照剂量下, HDPE 膜自由基的生成量高于低密度聚乙烯 (LDPE), 所以预辐照接枝以 HDPE 基膜为好。HDPE 膜空气中辐照生成烷基过氧化物的速度受氧扩散量的控制。

关键词 聚乙烯, 辐照, 电子自旋共振

中图分类号 O631

电子束或 γ 射线作用于聚合物基体时, 产生大量自由基, 自由基与乙烯基单体反应可制得一些功能型聚合物, 用以富集离子或蛋白质等^[1-4]。这就是能赋予聚合物基体以新功能的辐射接枝共聚反应。辐射接枝共聚反应可由预辐照或共辐照手段实现, 相比而言, 预辐照接枝法具有均聚物生成量少、操作简单等优点。预辐照接枝的接枝率有两类制约因素, 一是反应温度、单体浓度等反应条件, 二是聚合物辐照时生成的自由基的类型、生成位置及存活寿命等。借助于 ESR 谱仪, 可对后者进行研究。

聚合物辐照时生成的基体自由基类型因气氛而异, 而参与接枝的自由基类型又与反应条件有关。在这方面, Ohnishi 等^[5]曾作过研究。他们认为: 聚合物在真空气氛下辐照, 然后不暴露于空气进行预辐照接枝时, 烯丙基自由基是接枝反应的主要参与者, 因为真空气氛下辐照时, 晶体表面上的烯丙自由基较烷基自由基稳定; 在空气气氛下预辐照接枝时, 从晶体内部迁移至晶体表面的烷基自由基以及烷基自由基与双键化合物在晶体表面反应生成的烯丙自由基都参与接枝反应。接枝温度较高时, 首先是过氧化物分解产生的自由基参与接枝反应。

本文对聚乙烯类型、辐照剂量、辐照气氛等条件与自由基生成浓度与类型间的对应关系进行了全面研究。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

高密度聚乙烯膜厚度 24.5 μm ; 低密度聚乙烯

膜厚度 24.5 μm , 均为中国科学院应用物理研究所世龙科技公司产品。重铬酸钾 (银) 剂量计 (剂量范围为 4—40 kGy; 测量误差为 $\pm 5\%$), 重铬酸银剂量计 (剂量范围为 0.4—4 kGy; 测量误差为 $\pm 5\%$), 世龙科技公司剂量部自制。

1.2 ESR 测试

采用 Varian-112 ESR 谱仪测定不同类型聚乙烯 γ 射线辐照生成自由基的 ESR 谱。将 2 cm $\times$ 5 cm 聚乙烯膜样品卷成圆柱状, 两端固定, 放入 ESR 测试专用的玻璃管中, 鼓入高纯氮气排空管中空气, 密封后置于钴源室中以已知剂量率辐照一定时间。辐照后将样品管退火, 消除该专用玻璃管中生成的自由基, 以免其干扰样品测试。退火后样品保存在液氮中待测。对照样品为空气气氛辐照聚乙烯膜, 将聚乙烯膜在充分接触空气的情况下辐照, 辐照后再卷成圆柱状并两端固定, 放入 ESR 测试专用的玻璃管中, 密封且储存在液氮中待测。ESR 实验中, 选用的微波能量为 1 mW, 微波频率为 100 kHz。ESR 谱吸收曲线下的面积与试样的未成对自旋电子的数目成正比, 采用积分法计算该面积, 并与已知未成对电子自旋数的标准试样 (Strong pitch) 的积分强度相比较, 按 $B \times A_1/A_0$ 算出样品自旋浓度。其中 A_0 为标准样 Pitch 的积分强度, A_1 为聚乙烯 ESR 谱的积分强度, B 为标准样 Pitch 的自旋浓度 (已知)。这种测试自由基浓度的方法目前还做不到很精确, 但所测出的不同剂量辐照后聚乙烯中自由基含量的相对大小基本是正确的。

国家自然科学基金 (50303009) 资助

第一作者: 俎建华, 女, 1972 年 8 月出生, 2002 年在中国科学院上海应用物理研究所获博士学位, 副研究员

收稿日期: 初稿 2003-09-26, 修回 2004-02-23

2 结果与讨论

2.1 不同类型的聚乙烯氮气或空气气氛辐照时生成自由基的 ESR 谱

图1中a为HDPE 100 kGy 空气气氛下辐照后生成自由基的 ESR 谱, a^* 为a的积分形式。此辐照条件下HDPE中共生成3种自由基^[6-9],分别为烷基自由基、烷氧自由基及烯丙自由基。烷基自由基及烯丙自由基的 ESR 谱是对称的,且 g 值相同。相反,烷氧自由基的 ESR 谱非对称,所以图 a^* 中左侧非对称部分 a_1 与烷氧自由基有关, a^* 图右侧 a_2 部分与烷基自由基相关,其 ESR 谱与烷氧自由基及烯丙自由基不叠加。图1中b与 b^* 为HDPE 氮气气氛 100 kGy 辐照后的 ESR 谱及其积分形式,这种条件下仅生成两种自由基,烷基自由基及烯丙自由基,其积分曲线完全对称。图1中c与 c^* 为LDPE 氮气气氛 100 kGy 辐照后生成自由基的 ESR 谱及其积分形式。同样生成两种类型自由基,即烷基自由基和烯丙自由基。经计算,LDPE 样品的自由基相对浓度为 1.7×10^{15} ,而同样的条件下,HDPE 样品的自由基的相对浓度为 2.8×10^{15} 。实验中我们选用的 LDPE 与

HDPE 的分子量相差不大,但结晶度相差甚大。LDPE 的结晶度为 38.1%,而 HDPE 为 63.2%。我们知道, γ 射线辐照时与聚乙烯结晶区和无定形区的分子均能发生作用而产生自由基。但是,它们的反应活性却有很大区别,在无定形区的自由基可以通过交联等反应,很快被消耗掉。由于结晶区的分子链作规整的紧密堆积,辐照时形成的自由基被牢固的陷落在其中,它的反应活性就会大大降低。

ESR 测试还表明,相同的辐照条件下 HDPE 中生成的自由基的浓度大于 LDPE。这一点可进一步从预辐照接枝时接枝率的大小上给出证明。将 LDPE 与 HDPE 样品在氮气气氛下预辐照 100 kGy,然后在相同的条件下进行接枝反应(接枝反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$,AA 与 SSS 总浓度 3 mol L⁻¹,AA 与 SSS 浓度比值为 2:1,接枝反应时间 40 h),HDPE 总接枝率达 96.2%,LDPE 仅为 47.5%。所以,当预辐照接枝反应在较低反应温度下(低于 50 $^{\circ}\text{C}$)进行时,主要是辐照时聚合物基体上产生的陷落自由基参与接枝反应,此时为提高接枝率,宜选用高结晶度的 HDPE 基膜进行氮气气氛预辐照。

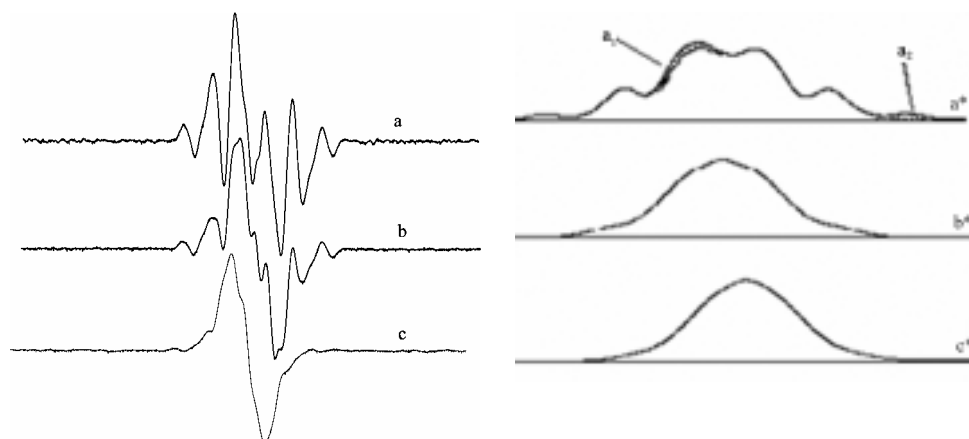


Fig.1 ESR spectra of polyethylene samples irradiated at different conditions
a. HDPE in ambient atmosphere, b. HDPE in N₂, c. LDPE in N₂

2.2 HDPE 辐照生成的自由基在不同温度时的稳定性

图2为空气和氮气气氛下 100 kGy 辐照 HDPE 样品在不同放置温度的自由基的衰减情况。图2(a)表明,HDPE 辐照样品在-196 $^{\circ}\text{C}$ 液氮保存一周期间,其自由基浓度保持恒定。该温度低于 HDPE 的玻璃转化温度(-70 $^{\circ}\text{C}$),聚合物链在玻璃转化温度以下无运动,也就不存在自由基相互复合而衰减的机会,故自由基浓度一直保持不变。而 20 $^{\circ}\text{C}$ 放置的 100 kGy 辐照 HDPE 样品,其自由基浓度衰减明显,开始时衰减速率稍快,随后趋缓而至基本恒定(见图

2(b))。其中,氮气气氛辐照样品的自由基浓度衰减为初始值的约 70%。温度更高,基体自由基浓度衰减速率更快,衰减恒定值也更低(见图 2(c))。在 20 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下放置辐照样品,简便易行,其自由基浓度损失也可接受,不失为一种较好的选择。

2.3 HDPE 膜不同气氛下辐照,自由基的生成浓度与辐照剂量的关系

图3为 HDPE 膜不同气氛下辐照生成自由基的相对浓度与辐照剂量的关系,它们均呈线性关系。比较图 3(a)与(b),相同的辐照剂量下,HDPE 样品

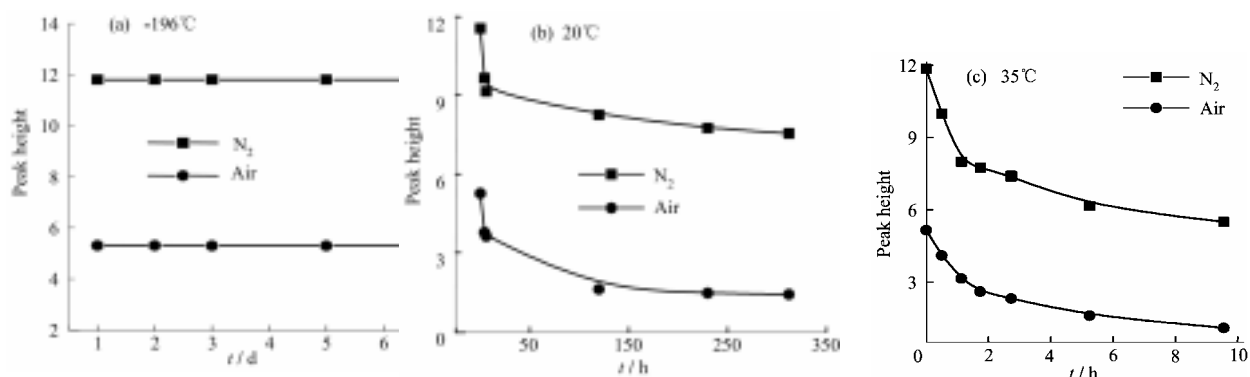


Fig.2 ESR peak heights at different temperatures for placing HDPE membrane samples irradiated in N_2 or in air

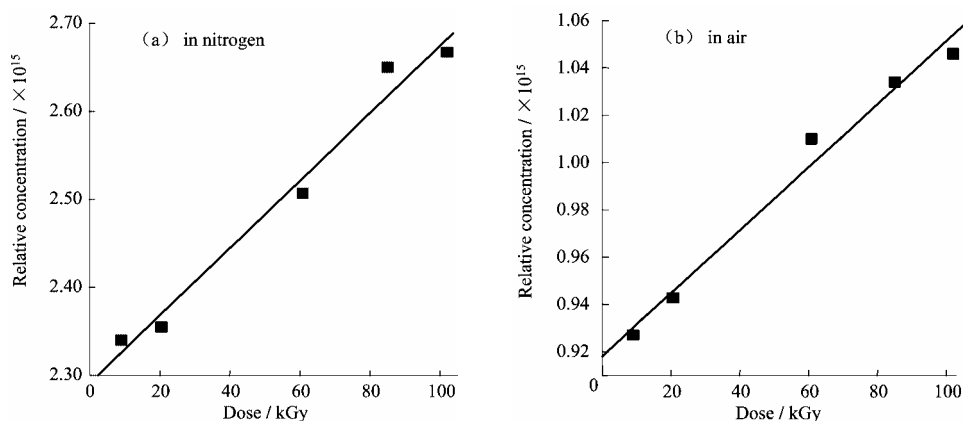
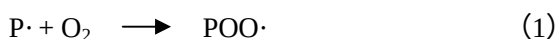


Fig.3 Relative radical concentrations of HDPE membrane samples irradiated to different doses

在空气中辐照时自由基的生成浓度远低于氮气气氛辐照样品。空气中辐照时, HDPE 上的烷基自由基很快与氧发生反应, 生成的烷基过氧自由基能从其它 HDPE 分子上夺取氢, 生成高分子氢过氧化物和另一个烷基自由基。具体反应过程如下:



(2) 式中的 $P\cdot$ 再按 (1) 式迅速与 O_2 反应, 又生成 $POO\cdot$ 。当 $POO\cdot$ 和 $P\cdot$ 达到一定浓度时, 彼此碰撞导致链终止, 生成不活泼产物, 反应过程如下:



2.4 聚乙烯辐照时生成的自由基与空气中的氧发生反应时的衰减情况

图 4 (a) 表示辐照 HDPE 样品与氧充分接触反应后的自由基衰减趋势。图 4 (b) 表示其与氧不充分接触反应后的自由基衰减趋势。将两组 HDPE 膜样品在氮气气氛下相同剂量辐照, 测得它们的初始自由基浓度。然后, 将一组样品从测试管中取出,

展开摊平, 充分暴露于空气中一定时间, 再卷好置于测试管中测量辐照时生成的自由基与氧气反应后的 ESR 谱, 如此反复, 按一定的时间间隔测定自由基 ESR 谱; 另一组样品, 则仅打开样品测试管, 让空气从测试管开口处进入, 暴露时间同前一半样品, 并按一定时间间隔测定其 ESR 谱。图 4 (a) 的自由基衰减趋势明显快于图 4 (b), 这说明, 上述 (1) — (4) 反应所示的烷基过氧化物或氢过氧化物的生成速度受氧扩散量控制。因此空气 (或氧气) 气氛预辐照接枝时, 为保障生成更多的过氧化物, HDPE 辐照时应尽可能做到充分接触空气。

图 5 为辐照 LDPE 样品与氧不充分接触反应后的自由基衰减曲线, 其自由基浓度快速降至很低, 并基本保持不变。与图 4(a) 相比较, 同样的条件下高结晶度 HDPE 样品的自由基浓度下降速率慢。这是因为 HDPE 晶区中存在的陷落自由基较多, 它需要氧气慢慢扩散入结晶区。文献[10]认为, 氧分子扩散进入结晶区, 可以与陷落自由基反应, 这一反应受氧分子扩散速度的限制。也有的观点认为, 氧分子不能扩散进入结晶区, 而是结晶区的自由基通过链

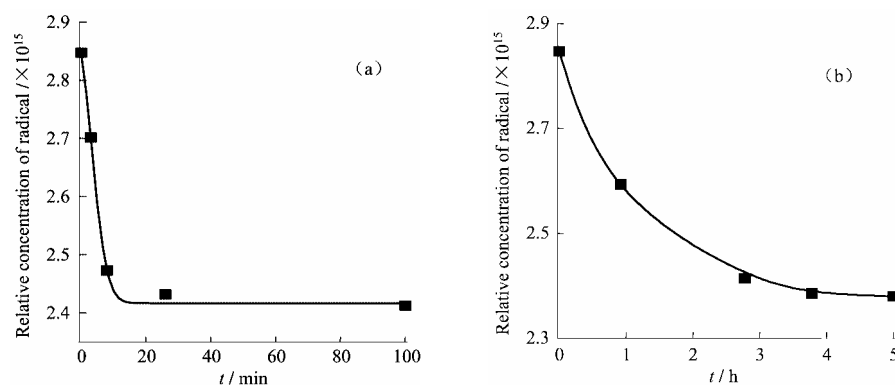


Fig.4 Relative radical concentration of HDPE membrane samples
(a) Reacted sufficiently with oxygen before the ESR measurement
(b) Reacted insufficiently with oxygen before the ESR measurement

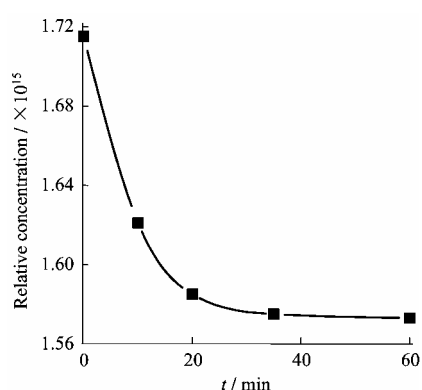


Fig.5 Relative radical concentration of an irradiated LDPE membrane sample, which reacted insufficiently with oxygen before the ESR measurement

转移反应迁移到晶体的表面，再和氧分子发生反应^[11]。

3 结论

各种聚乙烯在不同辐照气氛下生成的自由基的 ESR 谱表明，高结晶度的 HDPE 辐照后，自由基的存活寿命较长，它们可作为预辐照接枝反应的首选基膜。HDPE 辐照生成自由基的稳定性随放置温度的升高而减弱。结合不同放置温度时自由基浓度衰减曲线，从进一步方便且低成本制备接枝膜的目的出发，最佳放置温度宜选 20℃。在 10—100 kGy 的辐照剂量范围内，自由基的生成量与剂量呈线性关

系。HDPE 膜辐照产生的烷基自由基与氧反应生成烷基过氧化物或氢过氧化物的速度受氧扩散控制，所以 HDPE 空气气氛预辐照接枝时，辐照时让其充分接触空气是提高过氧化物生成量的关键制约因素。

参考文献

- 1 Nasef M M, saidi H. J Membr Sci, 2003, **216**(1-2): 27-38
- 2 Horsfall J A, Lovell K V. Euro Poly J, 2002, **38**(8): 1671-1682
- 3 Saito K, Ito M, Yamagishi H, *et al.* Ind Endng Chem Res, 1989, **28**(12): 1808-1813
- 4 Kim M, Satio K, Furusaki S, *et al.* J Chromatogr, 1991, **27**(4): 586-590
- 5 Ohnishi S, Sugimoto S, Nitta I. J Polym Sci, 1963, **1**(3): 605-610
- 6 Abraham R J, Whiffen D H. Trans Faraday Soc, 1958, **54**(8): 1291-1297
- 7 Ohnishi S, Ikeda Y, Kashiwagi M, *et al.* Polymer, 1961, **2**(1): 119-123
- 8 Kashiwabara H. Jap J Appl Phys, 1963, **2**(2): 523-529
- 9 Unger G. J Mater Sci, 1981, **16**(11): 2635-2641
- 10 Chapiro A. Radiation chemistry of polymeric system, London: Interscience Publishers, 1962(12-14)
- 11 Dunn T S, Willinm J L. J Indu Irradia Technol, 1983, **1**(1): 33-49

ESR study of radicals in irradiated LDPE and HDPE membranes

ZU Jianhua¹ LIU Xinwen¹ ZHOU Ruimin¹ TU Tiecheng² QIU Shilong²

¹(Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800)

²(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201800)

ABSTRACT Electron spin resonance (ESR) method was used for studying radicals generated in low and high density polyethylene (LDPE and HDPE) by gamma ray irradiation. Decay rate of the radicals were determined as a function of storage time at different temperatures, according to which, appropriate storage time and temperature could be choosed for the irradiated polyethylene. Identification and quantitative analysis of radicals originated from different types of polyethylene was done with the PE samples irradiated under ambient or N₂ atmosphere. For the relationship between radical concentration and irradiation dose, the results showed a nearly linear increasing of R•; (relative concentration of radicals) with doses in the range of 10-100 kGy. Under the same dose, R• of the HDPE samples was higher than LDPE, and HDPE was chosen for pre-irradiation grafting. In the case of irradiation HDPE under ambient atmosphere, decay rate of R• was dominated by quantity of oxygen diffusing into the HDPE matrix.

KEYWORDS Polyethylene, Irradiation, Electron spin resonance

CLC O631