

卤化铜对尼龙 610 辐射效应的影响

张华明 杨克斌 熊瑞林 陈 川 徐嘉靖 李秀榕

(中国工程物理研究院应用技术中心 成都 610003)

摘要 在尼龙 610 中加入卤化铜,用 X 射线衍射法和 DSC 研究尼龙 610 结晶度的变化,并进行电子束辐照。结果表明:卤化铜能有效提高尼龙 610 的辐射交联效率。

关键词 尼龙 610, 卤化铜, 辐射效应

实现尼龙在高能电子束或 γ 射线辐照下的高度交联方法很多,张利华^[1,2],采用 Nd_2O_3 稀土氧化物作为聚癸二酰二胺(PA1010)的晶体成核剂,在溶剂中进行 PA1010 晶体的转换等研究,以发现利于辐照交联的 PA1010 晶体结构体系。本文试图从另一种途径来探讨 PA610 结晶度的变化对辐照效应的影响,即将极性的卤化铜(CuI_2)加入 PA610 中,采用 X 射线衍射法测试 PA610 结晶度的变化,测力学强度判断交联的效率,以提高 PA610 的交联效率和降低 PA610 的降解。通过在聚酰胺 610 中加入卤化铜和敏化剂来抑制尼龙 610 在辐照时的降解,提高尼龙 610 的交联效率。

1 实验材料和方法

1.1 主要材料和设备

尼龙 610(MFI=50g/10min, 275℃, 辽阳石化), 卤化铜(AR), 三烯丙基敏化剂(安徽化工院, 工业纯), PolyLab RC 300P/RTW100 双螺杆挤出机(Haake), X 射线衍射仪, DSC 仪(PE: DSC-II)。加速器(NHV, 3MeV, 10mA)。

1.2 材料共混及辐照

共混前所有物料在 85℃ 下烘 24h, 干燥, 配方 I(以下简称 PA1, 辐照后简称 PA1F)为 94.99 份 PA610、5 份 TAIC 和 0.01 份卤化铜; 配方 II(以下简称 PA2, 辐照后简称 PA2F)为 95 份 PA610 和 5 份 TAIC。在 Haake RTW100 型双螺杆挤出机内共混, 造好粒后仍需干燥, 按 GB1040-79 制样, 样条采用电子束辐照, 电子束能量 3MeV, 束流 10mA, 吸收剂量 75kGy。

1.3 X 射线衍射和 DSC

将 PA1 和 PA2 两配方的辐照和未辐照样品进行 X 射线衍射分析, X 射线衍射的扫描范围为 5°~45°, 扫描速度 0.03°S⁻¹; DSC 升温测试的升温速度 5℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 卤化铜对尼龙 610 结晶度的影响

Dasgupta 等^[3,4]介绍, 尼龙的晶体结构有 α 、 γ 两种类型, H: H 非成键距离 α 型为

中国工程物理研究院基金资助

收稿日期: 初稿, 1998-11-02, 修回 1999-03-08

0.2302nm, γ 型为 0.2468nm, 但 α 型的 O:H 氢键远较 γ 型的 O:H 键强, 因此, 常规条件下, 尼龙的晶体为 α 型。由于强氢键等极性键存在, 尼龙呈高度的结晶性, 在辐射时会发生一些降解或达不到预期的交联效率。文献[3]介绍加入交联敏化剂后能提高交联效率, 且能降低辐照的剂量, 从而减少了尼龙在辐照时的降解, 其推荐的辐照吸收剂量在 100kGy 以下。因此我们选择的吸收剂量为 75kGy。采用卤化铜等晶体诱变剂, 利用 I^- 的强极化作用去削弱 PA610 晶体内的氢键, 图 1 的结果说明卤化铜能降低 PA610 的结晶度。

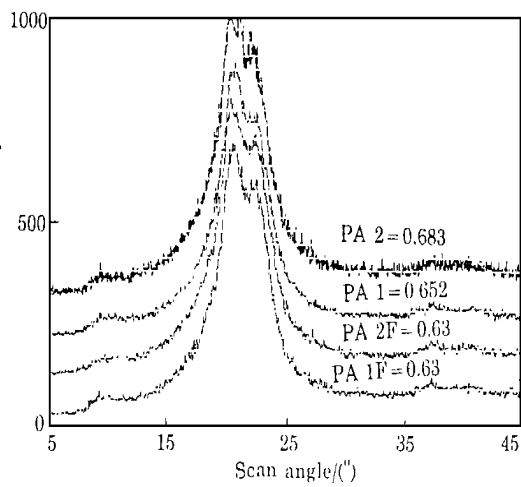


Fig.1 The X-ray diffraction of PA610

由表 1 可看出, 有卤化铜的 PA1 配方与未加卤化铜的 PA2 的配方拉伸强度在辐照后参数接近, PA1 的断裂伸长率较 PA2 有所下降, 而弯曲和冲击强度较后者高, 因此, 在 PA610 中加入卤化铜比未加卤化铜更能提高材料在辐照后的弯曲和冲击强度。

Tab.1 The influence of copper halogenide on radiation effect on PA610

Sample	$\Delta E/\%$	$\Delta B/\%$	$\Delta I/\%$	$\Delta G/\%$
PA1	25	64	8.7	-50
PA2	25	61	3.3	-46

Formulation 1:

$$\Delta X = [X_{\text{after radiation}} - X_{\text{before radiation}}] / [X_{\text{before radiation}}] \times 100\%$$

E: Elongation strengthat Break B: Bending strength I: Impact strength G: Elongation at break ΔB , ΔI , and ΔG Values are calculated byformulation 1

2.2 PA1 和 PA2 辐照样品 X 射线衍射和 DSC 分析

采用 X 射线衍射测定 PA1 和 PA2 在加入卤化铜后衍射峰面积的变化, 图 1 为 PA1 和 PA2 在辐照前后的 X 射线衍射图, 加入卤化铜的 PA1 的结晶峰面积为 0.652, 未加卤化铜的 PA2 结晶峰面积为 0.683, 两个配方经过电子束辐照后的 PA1F 和 PA2F 的结晶峰面积皆为 0.63。结果表明: 加入卤化铜降低了尼龙 610 的结晶度, 卤化铜的卤素如 I^- 或 Br^- 可极化而产生诱导偶极, 削弱了酰胺基所形成的 O:H、N:H 和 H:H 等氢键, 降低了 PA610 的结晶度, 未加卤化铜的 PA2 在辐照后结晶度下降较 PA1 高, 未加卤化铜的 PA2 由于强氢键的存在, 辐照时 H^+ 、 H^- 、H 等引起部分主链断裂和降解。由表 2 可看出, PA1 和 PA2 在辐照之后, 熔化峰值温度皆为 206℃, 但降解温度 T_{dec} 却不一样, PA1 在辐照之后降解温度起始点为 360℃, PA2 则为 310℃, 说明卤化铜的 PA1 配方较未加卤化铜的 PA2 有更好的交联, PA2 则有部分降解, 造成 PA610 的热失重起始温度降低。表 2 中加入卤化铜的 PA1 在辐照后结晶温度降低。结晶温度范围变宽, 结晶结束温度几乎不变, 说明卤化铜能有效降低 PA610 中的氢键, 增强了 PA610 分子的活动能力, 促进了 PA610 的交联; 而 PA2 未加卤化铜, 发生降解, 造成了结晶温度的降低; 另外从表 1 的各力学表征量也说明卤化铜对 PA610 的辐射交联具有促进作用。

Tab.2 DSC Analysis of irradiated PA610 and PA610

Smaple	T_m range/°C	T_{peak} /°C	T_{dec} /°C
PA1	196-226	220	343
PA1F	184-225	206	360
PA2	192-225	220	343
PA2F	192-216	206	310

3 结 论

提高聚酰胺在辐照时的交联除了加入多功能团敏化剂如 TAIC 降低辐照剂量外,也可采取改变聚酰胺的结晶度和表征来实现交联效率的提高。我们采用多功能团敏化剂 TAIC 与聚酰胺氢键形成抑制剂卤化铜(CuI₂)也能提高 PA610 的交联效率,从 PA610 辐照后的力学性能变化, X 射线谱图及热失重温度起始点可得到证明。

参 考 文 献

1 LI Yanzhong, YU Jiayan, ZHANG Lihua· Plast Ind (in chinese), 1996, **24**(4):87~89
2 ZHANG Lihua, ZHANG Wende, ZHANG ZiCheng *et al*· Radliat PhysChem, 1992, **40**(6):501~508
3 Dasgupta Siddharth, Willis B, Hammond and Willian A· GoddardⅢ· J Am Chem Soc, 1996, **118**:12291~12301
4 YANG J, Kestner N R J· Radiat Phys Chem, 1991, **95**:9214~9230
5 James A, Richards, Ronald L·Dieck U S Pat ed· Radiation Crosslinking of Polyamides., 1984, (4):444~816
6 ZHANG Lihua, ZHANG Y, SUN J *et al*· J Radiat Res Radiat Proc (in chinese), 1984, **2**(3):32~38

THE INFLUENCE OF COPPER HALOGENIDE ON RADIATION
EFFECT ON PA610

ZHANG Huaming YANG Keping XIONG Ruilin CHEN Chuan
XU Jiajing LI Xiourong

(*Applied Technology Research and Development Center, CAEP, Chengdu 610003*)

ABSTRACT Study was made on crystallinity change of PA610 in which copper halogenide was added and then irradiated by EB . The analyses of X-ray diffraction and DSC show that copper halogenide can improve the radiation crosslinking effectiveness of PA610.

KEYWORDS Polyamide 610, Copper halogenide, Radiation effect

The project was supported by The Science Foundation of CAEP