

# 聚丙烯的辐射效应

马以正 张绿涯\*

(中国科学院上海原子核研究所)

**摘要** 本文研究了在室温下,真空、氮气或空气存在时, $\gamma$ 射线对聚丙烯毡和薄膜性能的影响(包括粘均分子量、等规度、机械强度和结晶度)。测定了辐照时产生的气体,并计算了它们的 $G$ 值,分别为 $G_{H_2} = 2.52 \sim 3.56$ ,  $G_{CH_4} = 0.11 \sim 0.21$ ,  $G_{C_2H_4} = 0.01 \sim 0.02$ ,  $G_{C_3H_6} = 0.13 \sim 0.21$ ,  $G_{C_4H_8} = 0.26 \sim 0.24$

实验结果表明,剂量率在 $2.78 \times 10^2$  rad/s时,辐照剂量小于 $5 \times 10^5$  rad,材料性能几乎没有变化,剂量继续增加,物理和机械性能逐渐下降,辐照剂量超过 $5 \times 10^6$  rad后,就产生大量低分子碳氢化合物,辐照剂量达到 $3 \times 10^7$  rad时,试样受到极大破坏,甚至可成粉末。

ESR光谱测定结果指出,在真空辐照时产生的陷落自由基,一旦暴露空气就转变成过氧化自由基,并可引起自氧化降解反应,使试样进一步裂解。因此,我们认为要提高聚丙烯的辐射稳定性,可添加某些抗氧化剂或做成多组份共聚物。

**关键词** 聚丙烯;  $\gamma$ 射线辐照;  $G$ 值; 物理和机械性质; ESR谱。

## 引言

聚丙烯材料廉价,易加工成型,已广泛地用于化工、轻工及制作医疗器械等方面。但是,它具有粘结性差、不透水气、在热蒸汽中易形变等缺点。为此,有人想用辐射接枝的方法进行改性,用辐射灭菌来代替高温消毒。因而近年来,人们对电离辐射作用于聚丙烯材料时的反应机制以及如何提高它的辐射稳定性等问题产生了兴趣,同时也发表了一些研究报告<sup>[1-4]</sup>。

本工作研究了<sup>60</sup>Co  $\gamma$ 射线对国产聚丙烯纤维毡及薄膜的作用。测定了不同剂量辐照下,试样的物理、机械性能的变化,辐解时产生的气体,同时还计算了它们的 $G$ 值。通过ESR光谱的研究,初步探讨了试样在 $\gamma$ 射线作用时产生的初级自由基及其转化过程。

## 实验

### 1. 原料

聚丙烯纤维毡:北京合成纤维厂生产,粘均分子量 $M_n = 1.1 \times 10^5$ ,等规度 $>95.5\%$

聚丙烯膜:北京向阳化工厂生产,熔融指数为 $10 \sim 12$ ,粘均分子量 $M_n = 2.7 \times 10^5$ 。

### 2. 辐射源和剂量

采用强度为 $10^5$ 克镭当量的钴源作为辐射源,用硫酸亚铁剂量计测定辐射剂量。

### 3. 测试方法及仪器

(1) 用1814型高温粘度计,在 $135 \pm 2^\circ\text{C}$ 的十氢萘溶液中测定聚丙烯的粘度,并根据下式计算分子量,  $[\eta] = 1 \times 10^{-4} M^{0.8}$ 。

(2) 用庚烷萃取法,测定聚丙烯的等规度。

\* 张绿涯同志系中国科技大学实习生。

- (3) 用 Z11—10 型纸张拉力机测定聚丙烯辐照前后的抗拉强度。
- (4) 用 103 型气相色谱仪, 氢火焰鉴定器和电离截面法测定辐解气体。
- (5) 用日本 JEOLFE-1X 型电子顺磁共振谱仪测定  $\gamma$  射线辐照聚丙烯后产生的自由基。
- (6) 用 Perkin-Elmer DSC- II 型差动热分析仪测定辐照后试样结晶区的变化。

## 结果与讨论

### 1. 聚丙烯在受 $\gamma$ 射线辐照后其分子量、等规度及晶区的变化

聚丙烯纤维和薄膜在常温下, 经受  $\gamma$  射线的辐照引起的结构变化, 可由分子量、机械强度、等规度的变化反映出来, 并且通过熔融曲线, 可探索微观晶区的变化情况。

图 1 和图 2 指出了常温下, 在  $N_2$  气氛中, 不同剂量的  $\gamma$  射线辐照后聚丙烯分子量及等规度的变化。由图 1 可知, 在剂量率为  $2.78 \times 10^2 \text{ rad/s}$  时, 辐照剂量小于  $5 \times 10^6 \text{ rad}$  时, 聚丙烯纤维和薄膜的分子量均无明显变化。当辐照剂量继续增加时, 二者的分子量均迅速下降, 以致当辐照剂量达  $1 \times 10^7 \text{ rad}$  后, 纤维毡的分子量由原始的  $11 \times 10^4$  下降为  $3 \times 10^4$ 。试样等规度的变化要比分子量缓慢一些。图 2 指出, 当辐照剂量大于  $1 \times 10^6 \text{ rad}$  时, 等规度仍有 70% 左右。这说明聚丙烯主链断裂时, 侧甲基的排列虽受到一定的影响, 但并不是整个结构完全破坏, 只有在高剂量辐照时, 分子构型的破坏才显示出来。这与试样熔点及熔融曲线的变化情况基本一致。这一点将在下面进一步讨论。

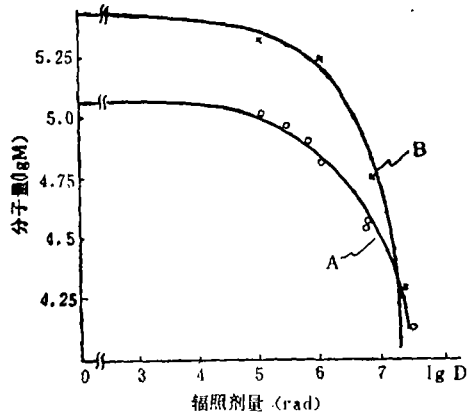


图 1 辐照剂量对分子量的影响  
剂量率为  $2.78 \times 10^2 \text{ rad/s}$ ;  $N_2$  气氛下辐照;  
A 为聚丙烯纤维毡; B 为聚丙烯膜

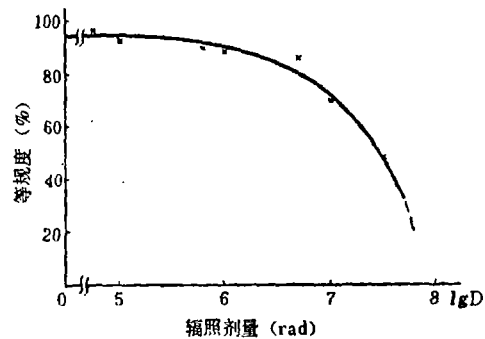


图 2 辐照剂量对等规度的影响  
剂量率为  $2.78 \times 10^2 \text{ rad/s}$ ;  
 $N_2$  气氛下辐照

经辐照后的试样进行 DSC 差动热分析, 实验结果表明, 在真空辐照下, 总剂量小于  $1 \times 10^6 \text{ rad}$  (剂量率为  $2.78 \times 10^2 \text{ rad/s}$ ) 试样的熔点和熔融曲线的峰面积与未辐照试样极为接近。辐照剂量继续增加时, 熔点开始有下降的趋势, 熔融曲线峰面积也变小。而当剂量达  $1 \times 10^7 \text{ rad}$  时, 熔点由  $165^\circ\text{C}$  下降到  $158^\circ\text{C}$ 。峰面积由  $1925 \text{ cal/g}$  下降到  $1561 \text{ cal/g}$ 。熔融曲线的峰面积是试样结晶度的函数<sup>[6]</sup>, 峰面积减小表明试样经辐照后, 晶区被破坏了, 大分子的构型也改变了。

### 2. 机械强度的变化

图 3 指出不同剂量及不同气氛辐照聚丙烯毡时, 其抗拉强度的变化。由图 3 可知随着辐照剂量的增加, 抗拉强度下降。当辐照剂量大于  $5 \times 10^6 \text{ rad}$  时, 试样的抗拉强度几乎是直线下降。当剂量达  $3 \times 10^7 \text{ rad}$  时, 触击试样时即可成碎片。实验还观察到试样辐照时所处的气氛不同, 其机

械强度的变化也是不同的。在真空或充氮情况下辐照试样, 剂量低于  $5 \times 10^5 \text{ rad}$  时, 抗拉强度几乎不变。如试样处在空气中经受  $\gamma$  辐照, 剂量达  $5 \times 10^4 \text{ rad}$  时, 抗拉强度就已逐渐下降, 如采用低剂量率辐照, 这一现象更为明显。我们曾选用  $7.8 \text{ rad/s}$  的剂量率辐照处于空气中的试样, 当辐照剂量达  $5 \times 10^6 \text{ rad}$  时, 试样就粉碎了。为了进一步证实氧参与降解反应, 我们把在真空中辐照的试样, 在室温空气中, 存放一个月后, 测定其抗拉强度。结果, 试样的机械强度又进一步降低, 特别是经高剂量辐照的试样, 这种变化更显著(见图3)。

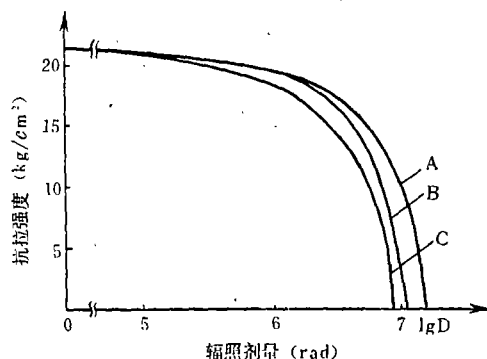


图3 不同剂量对机械强度的影响

剂量率为  $2.78 \times 10^2 \text{ rad/s}$ ;

A为真空辐照; B为(A)存放在空气中一个月; C为空气辐照

### 3. 辐解气体分析

聚丙烯在常温下, 真空时经受  $\gamma$  射线辐照产生的气体用气相色谱仪进行分析。实验结果(表1)指出, 在真空中辐照试样, 随着辐照剂量的增加, 辐解气体的组份逐渐增加, 产生气体的总量也不断增加。当剂量小于  $5 \times 10^5 \text{ rad}$  时, 只产生氢气和微量的甲烷。剂量大于  $5 \times 10^6 \text{ rad}$  时, 便出现  $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{C}_4\text{H}_8$  等低分子碳氢化合物。我们根据产生气体的量分别计算了它们的G值为:  $G_{\text{H}_2} = 2.52 \sim 3.56$ 、 $G_{\text{CH}_4} = 0.11 \sim 0.21$ 、 $G_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.01 \sim 0.02$ 、 $G_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0.13 \sim 0.21$ 、 $G_{\text{C}_4\text{H}_8} = 0.26 \sim 0.24$ 。这个结果与文献值基本相符<sup>[7-8]</sup>。

从以上几点可以看出, 在常温下,  $\gamma$  射线对聚丙烯材料的影响, 不仅取决于照射的剂量, 还与试样所处的环境气氛有关。低剂量率, 长时间的在空气中辐照, 损伤更为严重。因而辐射消毒如能在  $\text{N}_2$  中进行就不易影响材料性能。

表1 辐解气体分析

辐照剂量 (rad)	产生气体量	$\text{H}_2$ (%)	$\text{CH}_4$ (%)	$\text{C}_2\text{H}_4$ (%)	$\text{C}_2\text{H}_6$ (%)	$\text{C}_3\text{H}_6$ (%)	$\text{C}_4\text{H}_8$ (%)
$5.9 \times 10^5$	79.2	86.3	1.5	0	0	0	0
$6.0 \times 10^6$	559.0	80.0	2.9	0.3	0.7	1.8	0
$1 \times 10^7$	897.0	70.7	5.6	0.6	—	5.9	7.3
$5 \times 10^7$	3618.0	64.6	7.2	0.7	—	4.6	8.3

室温辐照; 剂量率为  $9.1 \text{ rad/s}$ ; 真空度为  $4.3 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ 。

### 4. 活性自由基的产生与特点:

我们在常温下, 测定了不同剂量辐照下, 试样产生的自由基。由图4可看出, 在真空辐照时, 剂量分别为  $1 \times 10^6 \text{ rad}$ 、 $5 \times 10^6 \text{ rad}$  及  $1 \times 10^7 \text{ rad}$  时, 其自由基的相对浓度比为 1:7:20。这一结果表明自由基的相对浓度随着辐照剂量的增加而迅速地增加。

实验结果还表明, 不同气氛下辐照的试样, 其 ESR 图谱是不同的。在空气存在下, 室温辐照的试样, 其 ESR 光谱图出现了不对称的较窄的谱线, 这是过氧化自由基的特征谱线。在真空( $1 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ )或充氮气氛下, 辐照试样, 观察到对称的较宽谱线的 ESR, 这是陷落碳自由基的特征谱线。我们还发现, 真空开管 3min 后, 对称的较宽谱线即转变成不对称的谱线, 到 23min 后这个转变趋于稳定(见图5)。这表明陷落自由基在空气中是不稳定的, 能迅速转变成过氧化自由基, 这也进一步证实氧不仅在辐照时可参与辐解反应, 而且在离开辐照场后, 仍能迅速地参与辐射后效应。

这种效应称为自-氧化降解反应, 其机理如下<sup>[8]</sup>:

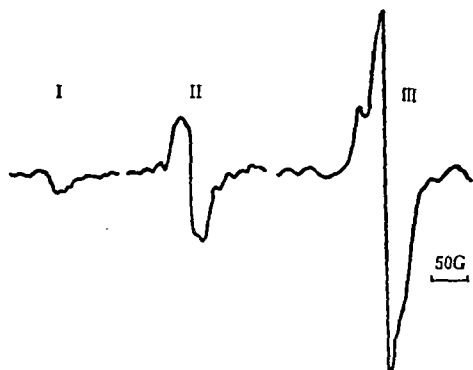
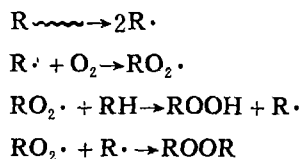


图4 不同剂量辐照试样的ESR谱  
剂量率为  $2.78 \times 10^2$  rad/s;  
I: 辐照剂量  $1 \times 10^6$  rad (充氮)  
II: 辐照剂量  $5 \times 10^6$  rad (充氮)  
III: 辐照剂量  $1 \times 10^7$  rad (充氮)

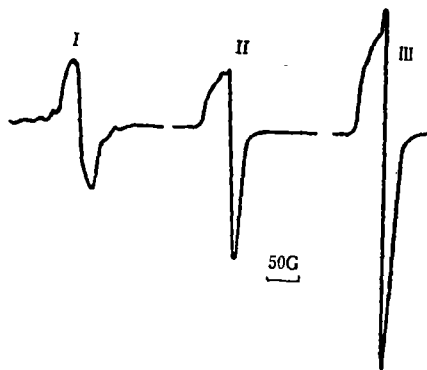


图5 ESR图谱的转化  
I: 辐照剂量  $5 \times 10^6$  rad (真空)  
II: I暴露在空气中3 min  
III: I暴露在空气中23 min

由于聚丙烯的碳自由基能迅速地被氧化, 而且在常温下, 这个反应继续不断地进行下去。因而聚丙烯在高剂量辐照后或接枝改性反应中没有耗尽的自由基都会进一步引发降解反应, 甚至试样在室温存放时也继续损伤。因而控制碳自由基将是提高聚丙烯辐射稳定性及合理进行聚丙烯辐射改性的重要手段。如能在制品中添加抗氧剂或做成多组份的复合材料以降低聚丙烯直接吸收的剂量, 以及研制丙烯与其他单体的共聚物, 都可提高聚丙烯的辐射稳定性。如要进行辐射消毒, 可采用真空或氮气氛中, 较高剂量率下短时间辐照。辐射接枝改性时, 选用被接枝单体“保护”下的低剂量共辐照工艺比预辐照工艺更为优越。

## 结 论

聚丙烯材料在常温下, 经受 $\gamma$ 射线辐照时, 当剂量率在  $2.78 \times 10^2$  rad/s, 总剂量小于  $5 \times 10^5$  rad 时, 对其性能几乎没有影响。如在消毒剂量(约为  $1 \sim 2 \times 10^6$  rad)时, 仅分子量下降, 机械强度与等规度均变化不大。继续升高剂量时, 其物理、机械性能全面下降, 并伴有大量的低分子碳氢化合物及氢气产生。辐照时氧气的存在, 加速了辐射损伤。试样的ESR图谱表明, 聚丙烯的陷落碳自由基有极强的被氧化的能力, 因而辐照时抑制氧的作用以及离开辐照场后隔绝空气或及时消除自由基, 将是提高聚丙烯辐射稳定性以及用 $\gamma$ 射线进行辐射接枝反应中的重要问题。

## 参 考 文 献

- [1] J. L. Williams, T. S. Dum, H. Sugg and V. Stannett Bacton, *Radiat. Phys. Chem.*, 9, 445~454 (1977).
- [2] F. Sundardi, *J. Appl. Polym. Sic.*, 22, 3163 (1978).
- [3] KHICHI, Nonome, *J. Appl. Polym.*, 18, 2711 (1974).

- [4] AERE-R-4725, (1964).
- [5] P. Parrini, *Makromol. Chem.*, 38, 27 (1960).
- [6] 川濑薰, 早川净, 日本化学会志, 18, 1432 (1972).
- [7] D. O. Geymer, in Malcolm. Dole. ed, "The Radiation Chemistry of Macromolecules". II, pp. 4~23, Academic Press. New York and London, 1973.
- [8] EL-SAYED A. HEGAZY, TADAO SEGUCHI, KAZUO ARAKAWA, and SUEO MACHI, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 1361~1372 (1981).

(1983年4月10日收到)

## RADIATION EFFECT OF POLYPROPYLENE

Ma Yizheng      Zhang Luya

(*INSTITUTE of Nuclear Research, Academia Sinica*)

**ABSTRACT** The Properties of polypropylene film and nonwoven, such as the viscosity average molecular weight, degree of tacticity and mechanical strength have been investigated by irradiation in vacuum, in nitrogen, and in air at room temperature.

The gases evolved during irradiation have been analyzed and measured, so that the G values were calculated as follows: 2.52~3.56 for H<sub>2</sub>, 0.11~0.12 for CH<sub>4</sub>, 0.01~0.02 for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 0.13~0.20 for C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, and 0.24~0.26 for C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.

The results showed that the physical and mechanical properties of polypropylene were not changed, when the dose of radiation was lower than  $5 \times 10^5$  rad, but decreased with further increasing doses (up to  $5 \times 10^6$  rad) and a large quantity of low molecular hydro-carbon compounds were produced. When the dose exceeded  $3 \times 10^7$  rad, the polypropylene sample could be damaged extremely and even changed into powder.

It was found by the ESR measurement that trapped free radical of polypropylene, irradiation in vacuum at room temperature, was converted into peroxy radical rapidly as the samples were exposed in air, obviously, this may cause auto-oxidation degradation of polypropylene.

The authors suggest that in order to improve the radiation stability of polypropylene it is necessary to add some anti-oxidants or to prepare polypropylene in the form of multi-component copolymers.

**KEY WORDS** Polypropylene;  $\gamma$ -Irradiation; G values; Physical and mechanical properties of polypropylene; ESR spectroscopy.