



聚丙烯辐射效应的研究

张石玉 罗腊生 张世枚

(化工部晨光化工研究院)

摘要 本文研究了在不同温度下和不同介质存在时, γ 射线对等规立构聚丙烯的性能与结构的影响。实验结果表明, 聚丙烯的特性粘度随剂量的增加而减少, 而且初始下降相当大。当在室温下空气中辐照时, 聚丙烯的裂解稍占优势; 真空中辐照时则能使聚丙烯的交联效率增加。若提高辐照温度, 聚丙烯的凝胶点则向高剂量方向移动, 在 180°C 下真空辐照的聚丙烯就不再产生凝胶了。X射线和红外光谱测定结果指出, 聚丙烯的结晶度和等规度随辐照温度的增加而迅速下降。

关键词 等规立构聚丙烯; 交联; 裂解; 聚丙烯的性能与结构; γ 射线辐照。

前 言

等规立构聚丙烯(以下简称 PP)在射线作用下交联与裂解是同时发生的, 产额相近, 因此对 PP 辐射效应的研究, 许多作者所得结果因辐射方法不同, 说法不一^[1~6]。Black 认为 PP 属裂解型^[1]。Lawton 提出高温辐照时, PP 的交联效率最高^[2]。祖父江宽等则认为辐照温度增高时, 裂解能量降低, 因而可能发生裂解^[3]。本工作研究了 PP 在各种辐照因素下性能与结构的变化规律, 探讨了 PP 辐照改性的可能性。

实 验 部 分

1. 原料

PP 结晶度为 70% 左右, 数均分子量为 1.13×10^5 , 比重为 0.905。

2. 试样制备

将 PP 颗粒料热压成厚 10 mm 的薄板, 再加工成 $\phi = 13$ mm 的园柱体试样。将 PP 颗粒料热压成 0.5~0.8 mm 的薄片后分切成 3×1 mm 的薄片试样。薄膜试样采用流延法制得。

3. 试样辐照

用 ^{60}Co γ 射线, 剂量率为 290 rad/s 和 190 rad/s, 温度分别为室温、 110°C 、 140°C 和 180°C , 介质为空气或真空 ($1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ mmHg), 室温辐照试样取一半在 150°C 下热处理 2 小时。

4. 试样分析

- (1) 特性粘度 以四氢萘为溶剂, 于 135°C 恒温下用高温粘度计进行测定, 并用氮气饱和。
- (2) 凝胶量 试样于 120°C 的十氢萘中抽提 48 小时后用丙酮洗净, 60°C 下真空干燥恒重。
- (3) 热机械性能 用 Höppler 稠度计测定试样的形变与温度的依赖关系, 升温速度为 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。
- (4) 应力-应变曲线 采用 Höppler 稠度计, 在恒温变荷下测得。

(5) 结晶度 用 YPC-50u 型自动 X 射线衍射仪测定, 按 Natta^[7] 方法进行计算。

(6) 红外光谱 用 UR-10 型红外光谱仪测定。

结果与讨论

1. 特性粘度的变化

在真空($1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ mmHg)中室温下辐照的 PP, 其特性粘度随剂量的增加而急剧下降, 随后趋于缓和(见图 1)。这可能是由于二种因素引起的: 一是聚丙烯主链断裂; 二是分子间或分子内的交联形成支化点或环状结构^[1,5]。

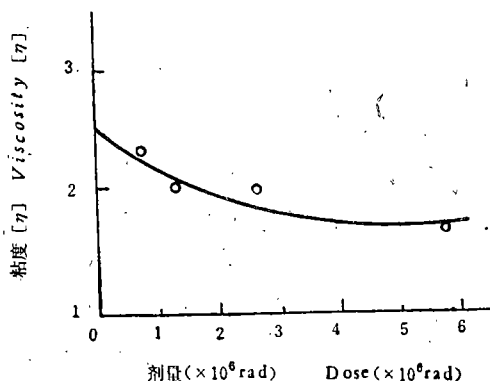


图 1 辐照聚丙烯的特性粘度与剂量的关系
Fig. 1 Intrinsic viscosity of polypropylene as a function of irradiation dose.

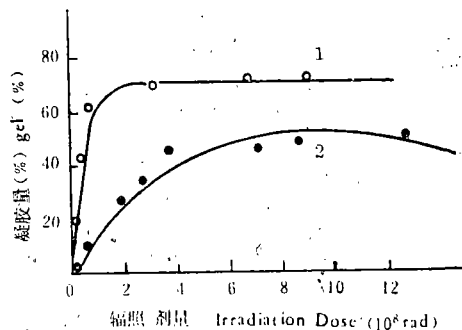


图 2 辐照介质对 PP 凝胶量的影响

1. 真空; 2. 空气;

Fig. 2 Effect of irradiated medium on gel content of polypropylene

1. Vacuum; 2. Air

2. 溶解性的变化

(1) 介质的影响 不同介质中辐照 PP, 其交联效率有较大差别(见图 2)。空气辐照 PP 的凝胶点剂量($\sim 4.2 \times 10^7$ rad)比真空的($\sim 1.2 \times 10^7$ rad)要高得多。其次, 在同一剂量下, 空气辐照样品, 其凝胶量比真空辐照时要低得多(约低 20% 以上)。当继续辐照至高剂量时, 凝胶量有下降趋势, 说明在空气中辐照时, PP 的交联效率比真空辐照时明显降低。这是由于氧对 PP 的辐照交联有明显的阻碍作用。

(2) 温度的影响 真空中不同温度下辐照 PP 的凝胶量(见图 3)。当辐照温度低于 PP 熔点时, PP 的凝胶化剂量随温度的增加而向高剂量方向推移。在低剂量范围内, PP 的交联效率随温度增加而降低, 当剂量高于 3×10^8 rad 时, 高温辐照试样(110℃及 140℃)的交联速度加快, 这与 Lawton^[2]的结果是一致的。当辐照温度高于 PP 的熔点时, 即使剂量高达 3×10^8 rad, PP 也不生成凝胶。将辐照的 PP 凝胶量已达 60% 的试样, 进而在 180℃下继续辐照, 累计剂量接近 3×10^8 rad 时, 样品由固态转变到熔融状态。这表明在熔点以上辐照时, PP 裂解占优势, 而且也能使已交联的结构遭到破坏。

(3) 辐照后处理的影响 将 PP 试样在室温中进行真空辐照后, 然后立即在 150℃热处理 2 小时, 其凝胶量比未处理的有明显增加(见图 4)。将热处理前后的试样于室温下放置不同时间, 结果表明热处理的试样, 凝胶量不随放置时间而变化, 而未热处理的试样放置几天后, 凝胶量显著下降, 这与无定形聚合物所得结果正好相反, 这可能是由于陷获在晶区的残余自由基因其自由度较小, 引起分子内反应从而促使主链断裂的机率增加。

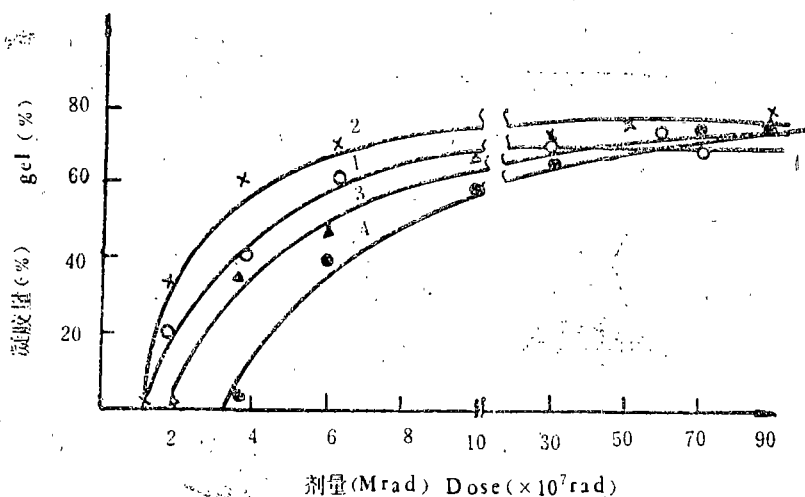


图3 辐照温度对PP凝胶量的影响(真空度 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$)

1. 室温辐照; 2. 室温辐照后热处理; 3. 110°C 辐照; 4. 140°C 辐照

Fig. 3 Effect of temperature on gel content of irradiated polypropylene (degree of a vacuum $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$)

Irradiated temperature; 1. Room temperature; 2. Room temperature followed by annealing; 3. 110°C; 4. 140°C.

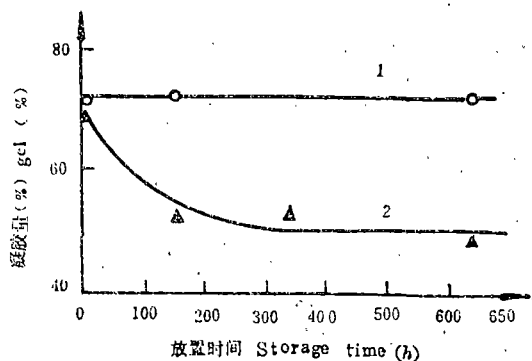


图4 真空辐照PP的凝胶量与放置时间的关系(剂量: $8 \times 10^7 \text{ rad}$)

1. 辐照后热处理; 2. 未热处理

Fig. 4 The change of gel content of polypropylene with laid time after irradiation (dose $8 \times 10^7 \text{ rad}$)

1. Annealed at 150°C for 2 h.
2. Not annealed.

用 Charlesby-Pinner^[8]式处理上述试验结果, 其关系式为

$$S + \sqrt{S} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 u r}$$

$S + \sqrt{S}$ 与 $1/r$ 呈很好的线性关系。 p_0/q_0 即断裂密度与交联密度之比, 空气中辐照的PP, 其 p_0/q_0 为 1.08, 真空辐照的为 0.75。

3. 热机械性能的变化

未辐照和低剂量辐照的试样, 当温度达到熔点即呈粘流态, 随着剂量的增加, 试样在一定温度下只软化而不熔融。同时可以看出, 聚丙烯的熔点随剂量的增加而明显下降, 高弹形变随剂量的增加亦减少。这是由于PP的结晶因辐照而被破坏, 交联过程也破坏了PP的结晶。在高剂量下, 结晶PP趋于无定形化, 其软化温度较未辐照的要低60°C左右。由于PP的结晶被部分破坏, 其机械性能下降,

试样在一定负荷下先被压碎而非熔融, 如果将负荷降为 1.32 kg/cm^2 , 对于剂量大于 $8.5 \times 10^7 \text{ rad}$ 的PP试样, 出现类似橡胶的高弹区。

4. 应力-应变曲线

在180°C下测定了室温辐照PP的压缩强度与相对压缩率之间的关系(见图5), 并求得了弹性模量E(亦称高弹平衡模数)。它与剂量呈直线关系, 表明弹性模量E与剂量的关系符合Flory^[9]的弹性理论。高温辐照(110°C)的PP在室温下的弹性形为主要取决于结晶度的变化, 随着剂量

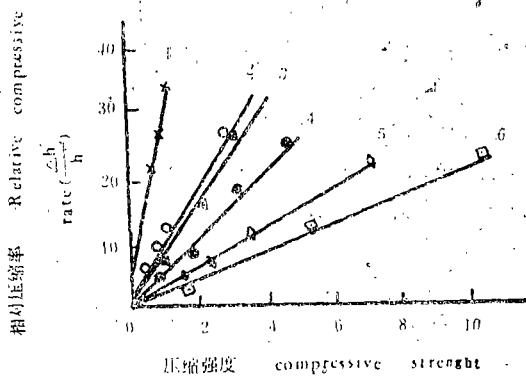


图5 辐照PP的压缩强度与相对压缩率的关系

1. $3.0 \times 10^8 \text{ rad}$
2. $4.3 \times 10^8 \text{ rad}$
3. $5.5 \times 10^8 \text{ rad}$
4. $6.8 \times 10^8 \text{ rad}$
5. $10.7 \times 10^8 \text{ rad}$
6. $15.3 \times 10^8 \text{ rad}$

Fig. 5 The dependence of compressive stress of polypropylene with relative compressive rate

的增加, 结晶度急剧下降, 而且结晶度所产生的影响大于交联密度增加的影响, 因此弹性增加。实验中发现, 110°C 辐照的样品, 剂量为 $8 \times 10^8 \text{ rad}$ 时, 室温下呈弹性, 剂量为 $1 \times 10^9 \text{ rad}$ 时, 室温下为橡胶弹性体。

5. 结构的变化

由PP的X衍射分析, 测得结晶度与剂量的关系(见图6)。辐照温度不同, 对PP的相态变化有不同的影响, 室温辐照试样, 其结晶度下降趋势缓慢; 经热处理的辐照试样, 结晶度下降趋势比前者为快, 这说明热处理使陷在晶区的自由基引起的后交联, 使结晶破坏。随着辐照温度的增加, 结晶度迅速下降。 110°C 辐照时, 结晶度的下降几乎与剂量呈直线关系, 当剂量近于 $1 \times 10^9 \text{ rad}$ 时, 样品已完全无定形化。 140°C 辐照的样品, 其结晶度随剂量增加而直

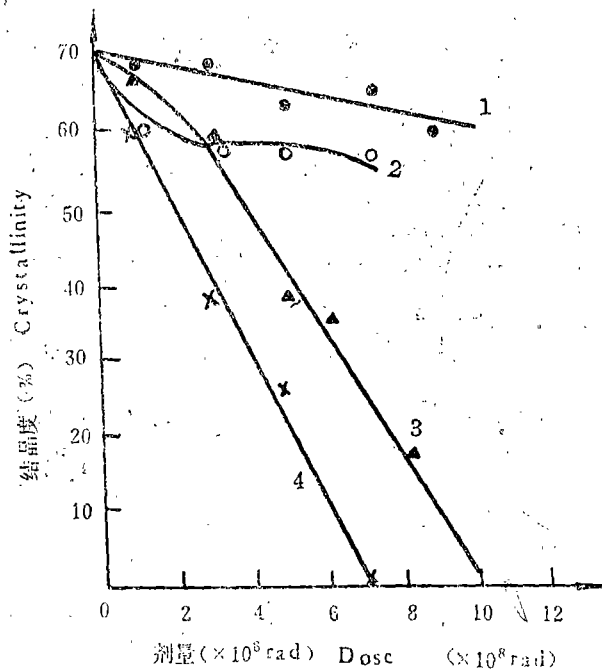


图6 不同温度下辐照的PP结晶度变化

辐照温度: 1. 室温; 2. 室温辐照后热处理; 3. 110°C 4. 140°C

Fig. 6 Effect of irradiation temperature on degree of crystallinity of polypropylene (irradiation in vacuum)

Radiation temperature: 1. Room temperature 2. Annealed after irradiation at room temperature 3. 110°C 4. 140°C

线下降, 至 $7 \times 10^8 \text{ rad}$ 时, 就完全无定形化了。

从PP的红外光谱分析看出, 室温真空辐照的样品, 842 、 998 cm^{-1} 峰的峰强不随剂量变化

而变化, 而 110°C 真空辐照的样品, 这两个峰的峰强度变化则较显著。按 Luong'o^[10] 的处理方法, 得到分子等规度与剂量之间的关系, 所得结果与 X 衍射测定的结晶度变化趋势相一致。由此可见, 辐照温度越高, 结晶度、等规度下降越快, 表明高温下辐照时对 PP 的晶体破坏更厉害, 有缺陷的晶体因交联有类似热处理的作用固定了这种无序状态, 使其在冷却后不能再恢复其结晶状态。由 PP 的红外光谱分析可进而看到, 辐照温度不同, 样品的一些特征吸收峰的变化亦不同, 室温辐照时, 亚乙烯基特征峰 (888 cm^{-1}) 的吸收峰强度, 随剂量的增加而增长, 110°C 辐照时, 888 cm^{-1} 峰的变化不显著。

结 论

(1) 空气辐照 PP, 裂解较占优势, p_0/q_0 为 1.08。真空辐照的 PP, 能提高交联效率, p_0/q_0 为 0.75。

(2) 室温下真空辐照的 PP, 剂量达 $6.8 \times 10^7\text{rad}$ 后, 在其熔点以上, PP 不再熔融而呈现高弹态。原在室温下是坚硬的固体 PP 材料, 经高温 110°C 真空辐照一定剂量 (10^6rad) 后, 可转变为类似橡胶的弹性体。

(3) 高温、真空辐照 PP 达一定剂量后, 不仅能提高其交联度, 而且能改变 PP 的等规度, 破坏结晶度, 并使其完全趋于无定形化, 这是辐照 PP 能在室温下变成弹性体的二个重要条件。

参 考 文 献

- [1] R. M. Blach, *Nature*, 180, 1346(1957).
- [2] E. J. Lawton, *Изв. АН СССР*, 2948666, 9, 08, 60.
- [3] 祖父江宽, 田畑米穗, 但马义夫, *工业化学*, 62, 11, 1777(1959).
- [4] W. Schnabel, M. Dole, *J. Phys. Chem.*, 67, 2, 295(1963).
- [5] R. Johnston, R. Clorke *U. S.* 3758273, 1973.
- [6] В. К. Мцлунчук, В. П. Кирюхци, Э. Р. Клцнционт, Гоклабн. Акабени. Наук СССР., 227, 1, 149(1976).
- [7] G. Natt, *A. Rend. Accad. Naz. Lincei*, 22, 11(1975).
- [8] A. Charlesby, "*Atomic Radiation and Polymer*", Pergamon Press, Oxford London-New York, Paris (1960).
- [9] J. Flory, "*Principles of polymer chemistry*", Cornell university. Press Ithaca, New York (1953).
- [10] J. P. Luong'o, *J. Appl. Polym. Sci.*, 3, 9, 302(1960).

(1984 年 11 月 24 日收到)

THE STUDIES ON RADIATION EFFECT OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE

Zhang Shiyu Luo Lasheng Zhang Shimei

(Chengang institute of chemical industry)

ABSTRACT The effects of γ -radiation on the properties and structures of isotactic polypropylene have been investigated in different medium and at different temperature.

The results showed that the intrinsic viscosity of polypropylene decreased with the increase of dose, and initial decrease in the intrinsic viscosity is considerable. When the polypropylene irradiated in air at room temperature, the degradation of polypropylene is predominate. The efficiency of cross-linking of polypropylene increased by irradiation in vacuum. When the temperature increased during irradiation, the gel point of polypropylene moved up to higher dose. Polypropylene irradiated in vacuum at 180°C does not produce gel.

It was found by the X-analysis and infrared spectrum measurement that the degree of crystallinity and tacticity of polypropylene decreased remarkably with increasing temperature during irradiation.

KEY WORDS Isotactic polypropylene; Cross-linking; Degradation; Properties and structures of polypropylene; γ -irradiation.