

剂量率对聚四氟乙烯辐射裂解的影响

王铭钧

(上海交通大学)

徐茂均 毛线青 刘钰铭

(上海科学技术大学)

摘要 本文研究了在以电子加速器的电子射线为辐射源时,剂量率对PTFE辐射裂解的影响。在剂量相同的条件下,剂量率从 $1.44 \times 10^4 \text{ rad/s}$ 增至 $5.75 \times 10^4 \text{ rad/s}$,裂解效率提高3.3倍。剂量率和各断裂参数(单位剂量裂解度 α_0 , $G_{(s)}$ 值等)均成线性关系。当裂解度一定时,剂量率与剂量成反变关系。

关键词 剂量率;聚四氟乙烯的辐射裂解;裂解参数。

前言

聚四氟乙烯(PTFE)是典型的辐射裂解型聚合物。以 γ 射线或电子射线辐照,可加工制得PTFE的超细粉^[1~2]。它是一种很好的乾性润滑材料,既可做润滑脂的稠化剂,也可作工程塑料的添加剂,以减低摩擦系数。PTFE加工所残剩的边角废料均可通过辐照方法,处理成有用的材料。这是辐射裂解方面很有实用意义的一个例子。

PTFE的辐射裂解工艺很简单,但为了提高裂解效率,缩短辐照时间,往往选择以大剂量率辐照为好。为此目的,本文探讨了剂量率对裂解的影响规律。

实验方法

以上海有机氟材料研究所生产的乳液法PTFE为原料。在室温,露置于空气的条件下,以1.3 MeV静电加速器为辐射源进行辐照。剂量率分别为 1.44×10^4 、 2.88×10^4 、 4.32×10^4 和 $5.75 \times 10^4 \text{ rad/s}$;剂量范围为 $5 \times 10^5 \sim 6 \times 10^7 \text{ rad}$ 。用DSC法测定在不同剂量率条件下,以各个不同剂量辐照的样品。测定时,以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为参比物,然后各试样根据分别测得的PTFE结晶热 ΔH_c ,按下式计算分子量^[3]:

$$\overline{M}_n = 2.1 \times 10^{10} \cdot \Delta H_c^{-5.16}$$

结果与讨论

关于辐射裂解问题,Charlesby曾用统计方法得到了表示式^[4]。他的出发点是假定裂解度与剂量成正比,即

$$p = p_i + p_0 R$$

但这个假定受聚合物的分子量起始分布,序态结构如链段性质,分子链的柔性和刚性,以及晶态与非晶态等等的影响而有争议,虽然最后得到的 $\frac{1}{\overline{M}_n(p)} \sim R$ 公式对聚合物无规裂解来说是对的。其推导的步骤如下:

辐照剂量以 Mrad 表示时, 则单位剂量相当每克物质吸收的能量为 $6.25 \times 10^{18} \text{ eV}$, 而分子量为 m 的每个链段单位吸收的能量应为 $6.25 \times 10^{18} \times m / 6.023 \times 10^{23} = 1.04 \times 10^{-4} \times m \text{ eV}$. p_0 为单位剂量的裂解度, 即单位剂量照射到物质上而吸收的能量使链段单位分子量为 m 的链段单位之间的联接键发生裂解的数目。每 1 eV 可裂解键数为 $p_0 / 1.04 \times 10^{-4} m$, 则吸收 100 eV 发生裂解的键数, 即 $G_{(s)}$ 为

$$G_{(s)} = 100 \times p_0 / 1.04 \times 10^{-4} m = 0.96 \times 10^6 p_0 / m$$

因此由 $p = p_i + p_0 R$ 可得

$$\frac{1}{\overline{M}_{n(p)}} = \frac{1}{\overline{M}_{n(0)}} + \frac{p_0}{m} R = \frac{1}{\overline{M}_{n(0)}} + 1.04 \times 10^{-6} G_{(s)} R$$

此即 Charlesby 所得无规辐射裂解公式。但从无规裂解动力学来推导, 因为, 不管对辐解或光解来说一般均为零级反应, 就用不着象 Charlesby 那样假定裂解度与剂量成正比, 从而避免了争论。

聚四氟乙烯的辐照是一个无规断裂过程, 所以可依无规裂解规律来讨论实验结果。如以 W 克 PTFE 进行辐照, 则初始含有一 CF_2-CF_2 键的数目应为:

$$n_{(0)} = \frac{W N_0}{m} \cdot \frac{\overline{P}_n^0 - 1}{\overline{P}_{n0}} \quad (1)$$

其中, $\overline{P}_n^0$ 为初始 PTFE 的数均聚合度, m 为单体的分子量, N_0 为 Avogadro 常数。

当辐照进行到裂解度为 p 时, 则体系还存在的 $\sim \text{CF}_2-\text{CF}_2$ 键数为:

$$n_{(p)} = \frac{W N_0}{m} \cdot \frac{\overline{P}_{n(p)} - 1}{\overline{P}_{n(p)}} \quad (2)$$

所谓裂解度是指发生断裂的键在体系总键数中所占的分数。对无规裂解而言, 聚合物主链中所有的键都能进行无规断裂, 而且每个键的强度也均相等, 则辐射裂解应为零级反应, 符合

$$dn_{(p)} / dt = \mu I_a \quad (3)$$

其中, μ 等于断裂键数/吸收的剂量, 也即等于每吸收单位剂量可断裂的键数, 剂量单位一般以 rad 表示。 I_a 为剂量率。将(3)式积分得到:

$$n_{(p)} = n_{(0)} - \mu I_a t \quad (4)$$

从(1), (2)和(4)式可得:

$$\frac{1}{\overline{P}_{n(p)}} = \frac{1}{\overline{P}_n^0} + \frac{m}{W N_0} \mu I_a t$$

或

$$\frac{1}{\overline{M}_{n(p)}} = \frac{1}{\overline{M}_n^0} + \frac{\mu}{W N_0} I_a t \quad (5)$$

而 $I_a t$ 就是辐照物质吸收的剂量, 则(5)式变为:

$$\frac{1}{\overline{M}_{n(p)}} = \frac{1}{\overline{M}_n^0} + \frac{\mu}{W N_0} R \quad (6)$$

一般, 剂量是以 rad 作单位的, 即指一克物质吸收 $6.25 \times 10^{18} \text{ eV}$ 能量, 这样(6)式中的 W 可作为 1 来考虑。以 $1/\overline{M}_{n(p)} \sim R$ 作图应为一一直线, PTFE 的辐射实验结果如图 1 所示。由图 1 可知, 剂量率愈高, 则 μ 愈大, 也就是裂解效率愈高。所以在使用相同的辐照剂量时, 以高剂量率辐照, 时间短而裂解效率高。根据图 1 中各个斜率可算出不同剂量率时的 μ , 从这些数值可得知: 在辐照剂量相同的情况下, 剂量率从 $1.44 \times 10^4 \text{ rad/s}$ 增至 $5.75 \times 10^4 \text{ rad/s}$, 裂解效率增大近 3.3 倍。由 μ 可求出裂解产额 $G_{(s)}$ 。另外, 对一个最可机分布的聚合物来讲, 经辐射无规裂解

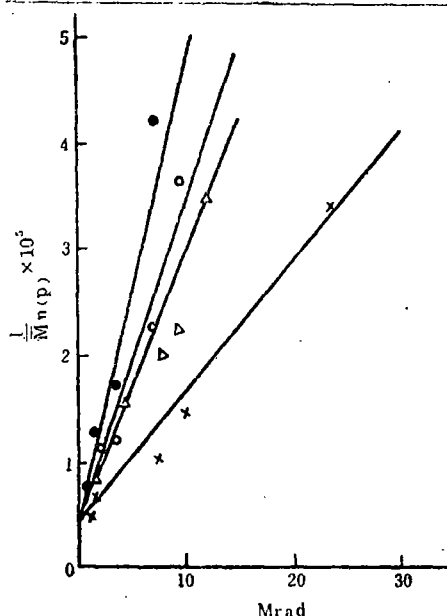


图1 剂量率对 $\frac{1}{M_n} \sim R$ 关系的影响

$\times$: 1.44×10^4 rad/s Δ : 2.88×10^4 rad/s $\circ$: 4.32×10^4 rad/s $\bullet$: 5.75×10^4 rad/s

Fig. 1 The effect of dose rate on $\frac{1}{M_n}$ VS R

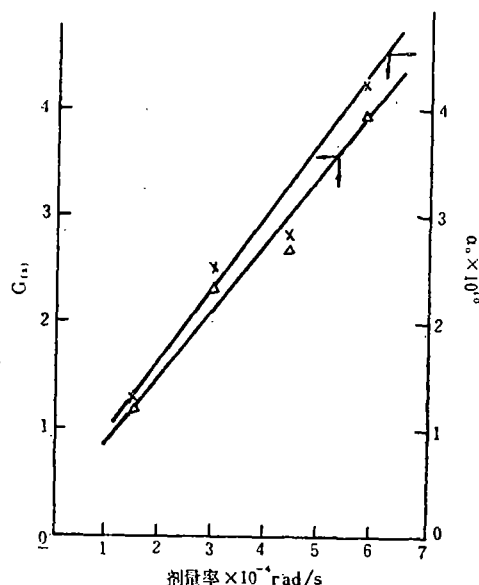


图2 PTFE 辐射裂解时, 剂量对 $G(s)$, α_0 的影响

Fig. 2 The effect of dose rate on $G(s)$ and α_0 for radiation degradation of PTFE

后, 其分布仍然是最可机分布, 因此,

$$\bar{P}_{n(p)} = \frac{\bar{P}_n^0}{1 + PP_n^0} \quad (7)$$

和

$$\bar{P}_{w(p)} = \frac{2 \bar{P}_n^0}{1 + PP_n^0} \quad (8)$$

据此, 裂解速率 $V = \frac{dp}{dt}$ 可被表示为

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{1}{\varphi(p)} \cdot \frac{1}{\bar{P}_{w(p)}} \cdot \frac{d\bar{P}_{w(p)}}{dt} \quad (9)$$

$\varphi(p)$ 是受分子量分布影响的因子, 当裂解后聚合物的分布仍然是最可机分布时, $\varphi(p) > \frac{1}{2}$, 进而可得

$$\frac{1}{\bar{P}_{w(p)}} = \frac{1}{\bar{P}_{w(0)}} + \frac{1}{2} p \quad (10)$$

或

$$\frac{1}{\bar{P}_{n(p)}} = \frac{1}{\bar{P}_{n(0)}} + p \quad (11)$$

将(11)式(5)式相比较, 可知

$$p = \frac{m}{W N_0} \mu I_s t = \frac{m}{W N_0} \mu R = \alpha_0 R \quad (12)$$

将此与 Charlesby 推导的关系式相比, 可知 $\frac{p_0}{m} = \frac{\mu}{W N_0} = 1.04 \times 10^{-6} G(s)$ 。应当注意, 此处剂量是以 rad 或 Mrad 作单位。如以 rad 作单位则 1.04×10^{-6} 应缩小 10^6 倍; 如以 Mrad 作单位, 本文算出的 α_0 值(原以 rad 作单位计算的)则应增大 10^6 倍。由 $\frac{1}{M_n(p)} \sim R$ 作图, 从斜率算出三个参数(α ,

μ 及 $G_{(s)}$) 中一种, 则其余两种即得。所得 PTFE 辐射裂解参数如下表所示:

表 1 PTFE 辐射裂解参数表
Table 1 Radiation degradation parameters of PTFE

$I_a \times 10^{-4}$ (rad/s)	$\mu \times 10^{-11}$ (每吸收 1rad 剂量可断裂的键数)。	断裂一个键所 需的 eV 数	$G_{(s)}$	$\alpha_0 \times 10^{10}$	$G_{(s)}^*$
1.44	7.47	83.66	1.20	1.29	1.24
2.88	14.64	42.69	2.34	2.53	2.43
4.32	16.56	37.74	2.65	2.86	2.75
5.75	24.69	25.31	3.95	4.26	4.09

* 此例 $G_{(s)}$ 值是根据 Charlesby 提出的 $G_{(s)} = 0.96 \times 10^6 \times \alpha_0 / m$ 计算的。

从表中数据, 可知 $G_{(s)}$ 和 α_0 等均与剂量率成线性关系, 如图 2 所示。在一定裂解度时, 剂量率与剂量成反变关系。这为辐射裂解法制备 PTFE 超细粉, 选用高剂量率进行辐照, 缩短辐照时间, 提高效率, 提供了依据。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院上海原子核研究所, 曲世新, 梅周蕾等, “聚四氟乙烯 γ -辐照效应及其应用”, (1979)。
- [2] 键谷勤, 横山夫, 上野彻, 日本化学誌, No 9, 1777 (1974)。
- [3] T. Suwa, M. Takenisa and S. Machi, J. Appl. Polymer Sci., 17(11), 3253(1973)。
- [4] A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers, Chap. 10, p. 163, Pergaman press, London (1960)。

(1985 年 4 月 16 日收到)

THE EFFECT OF DOSE RATE ON RADIATION DEGERADATION OF PTFE

Wang Mingjun

(Jiao tong University)

Xu Maojun Mao Xianqin Liu Yuming

(Shanghai University of Science and Technology)

ABSTRACT This paper has studied the effect of dose rate on radiation degradation of PTFE by electron beam irradiation. In the case of same dose, if dose rate increases from 1.44×10^4 to 5.75×10^4 rad/s, the degradation efficiency of the latter was about 3.3 times of the former. There are linear relationship between the dose rate and the scission parameters (e. g. degree of degradation per unit dose and $G_{(s)}$, etc). In the case of given degree of degradation, the dose rate will varied oppositely with irradiation dose.

KEY WORDS Dose rate; Radiation degradation of PTFE; Degradation parameter.