

含添加剂的等规聚丙烯的辐射诱发 自由基转化和辐射交联效应

陈文琇 陈小毛 贾海顺

(北京师范大学)

摘要 由 ESR 方法观察到等规聚丙烯(PP) γ 辐射诱发自由基向多烯自由基的转化时间 ≤ 6 天, 而 6.8%APP 和 7.6%EPP(APP、EPP 分别表示含十六烷、十六烯-1 的 PP)的转化时间 >10 天。本实验还观察到这两种添加剂均抑制 PP 的辐射交联, 其中十六烯-1 的效果更为显著, 测得 PP、6.8%APP、4.0%EPP 和 7.6%EPP 的起始凝胶剂量分别为 12.6、20.7、30.5 和 >108 Mrad。本文认为, 十六烯-1 的烯丙位氢原子易于失去, 因而较十六烷更大程度地降低聚丙烯自由基产额和辐射交联。然而, 对添加剂影响自由基转化的机制还需进一步研究。

关键词 等规聚丙烯; 添加剂; 十六烷; 十六烯-1; 辐射效应; 自由基转化; 辐射交联。

引言

随着一次性使用聚丙烯针筒辐射消毒工艺的发展, 近年来, 国际上对等规聚丙烯(isotactic polypropylene, 简称聚丙烯或 PP)的辐射稳定性予以重视^[1~5]。Dunn 等人^[1~2]观察到, 加入游动剂(mobilizers, 即一些能增加聚合物非晶区自由体积的小分子添加剂如烃类、油脂和硅油等等)能够加速聚丙烯辐射后自由基的衰变, 并提高其辐射稳定性。我们前一工作^[6]研究了添加剂十六烷和十六烯-1 对聚丙烯的辐射诱发自由基起始浓度、自由基衰变动力学和机械性能的效应。结果表明: 两种添加剂均降低了辐射诱发自由基起始浓度 C_0 , 加速自由基衰变, 并使聚丙烯辐照后的机械性能得到一定程度的改善。其中十六烯-1 比十六烷更大程度地降低 C_0 , 而二者对聚丙烯自由基衰变速率和机械性能的影响则没有大的区别。本工作进一步研究了添加剂十六烷和十六烯-1 对聚丙烯体系中辐射诱发自由基品种转化和辐射交联的影响, 以期更深入地探讨游动剂影响聚丙烯辐射效应的机理。

实验方法

1. 制样

① 压片: 取北京向阳化工厂生产的 3700°PP 粉末(不含任何添加剂), 熔融指数 MI 为 13, 粘均分子量 $\bar{M}_v$ 为 1.7×10^5 , 于 $195 \sim 200^\circ\text{C}$, 140 kg/cm^2 下热压 3 min 成型, 然后在 20°C 水中淬火, 制得 1 mm 厚的 PP 片。

② 十六烷、十六烯-1 的浸入: 将如上 PP 片分别浸于液态十六烷(hexadecane, 简记为 A)、十六烯-1(hexadecene-1, 简记为 E)中, 称重计算 PP 中添加剂的含量, 分别制得含有十六烷的聚丙烯(APP)和含有十六烯-1 的聚丙烯(EPP)。

2. 辐照

将样品抽真空 24 h(小时), 气压低于 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, 封管后用 ^{60}Co - γ 射线辐照。用 Ce^{4+} -

Ce^{3+} 剂量计测得剂量率为 2.4 Mrad/h , 取 $G_{\text{Ce}^{3+}} = 2.4$ 。

3. 顺磁共振(ESR)谱的测定

取约 15 g 聚丙烯试样装于 5 mm 外径玻璃管中, 抽真空。辐照后立即置液氮中 (-196°C) 保存以防止自由基衰变。辐照过的玻璃管有强的 ESR 信号, 采用加热退火方法消除。

测量前约 2 min 将试样从液氮中取出, 在室温下用 JEOL 型 ESR 谱仪测定试样的 ESR 谱。仪器参数选为: 中心磁场 3350 G , 扫场范围 $\pm 250 \text{ G}$, 微波功率 0.1 mw , 时间常数 0.3 s , 扫描时间 4 min , 调制幅度 5 G 。

4. 凝胶率(Gel%)的测定

辐照后, 将试样置真空、 100°C 条件下热处理 24 小时 , 以消除聚丙烯中陷落自由基。

采用二甲苯加热回流抽提的方法^[7]测定试样的凝胶率(Gel%):

$$\text{Gel}\% = \frac{w_g}{w(1-a)} \times 100\% \quad (1)$$

式 1 中: w 为回流前试样总重; w_g 的凝胶重量; a 为试样中添加剂的重量分数(假设小分子添加剂不形成凝胶)。

结果与讨论

1. 自由基品种的转化

经高能射线照射后产生较长寿命的自由基是聚合物的一个通性^[3]。聚丙烯辐射诱发的自由基与其辐射交联、辐射氧化降解等辐射效应密切相关。许多工作表明^[9], 聚丙烯受辐照后的自由基品种依辐照条件(如辐照温度)和存放时间等因素而异, 因此研究聚丙烯辐照后自由基品种的转化将有助于了解其自由基衰变和自由基氧化降解的机制。业已证实^[10~12], 聚丙烯经辐照后置于室温下, 其 ESR 谱逐渐由 17 重线转变为对称单峰, 这一转变认为是对应着烷基自由基(alkyl radical, $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{CH}_2-$)



向多烯自由基(polyenyl radical, $-\dot{\text{C}}-(\text{CH}=\text{CH})_n-$)的转化。Dunn 等人发现^[12], 室温下该转化在 5 天内完成。图 1 示出了在 18°C 的室温下, PP、6.8%APP 和 7.6%EPP 在真空中 γ 辐照后的自由基 ESR 谱形随时间的变化。

由图 1 中看到, 6 天内 PP 的自由基 ESR 谱已由 17 重线转变为单重线, 即 PP 的烷基自由基向多烯自由基的转化在 6 天内已经完成; 而加入十六烷或十六烯-1 后, 10 天后烷基自由基仍未完全转变为多烯自由基。由于添加剂十六烷和十六烯-1 受辐照后产生的自由基在室温下寿命很短, 不能够观察到其自由基的 ESR 谱^[13], 因此在 APP 和 EPP 中只能观察到聚丙烯的自由基 ESR 谱。

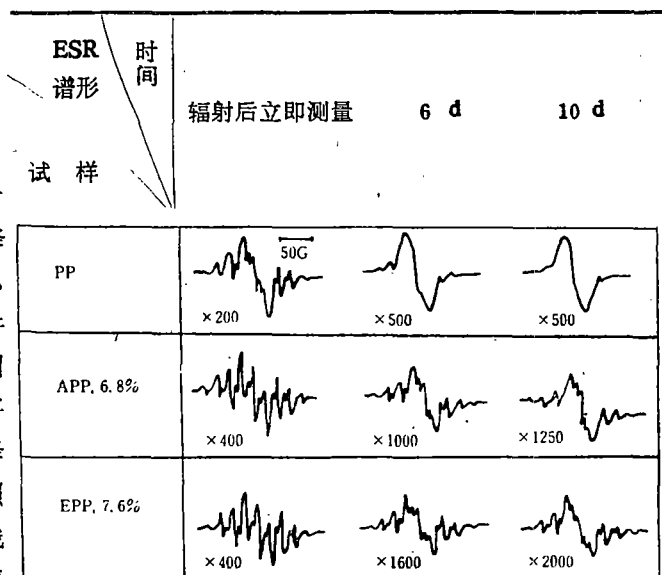


图 1 γ 辐照后各时刻的聚丙烯 ESR 谱形 (9.6 Mrad)

Fig. 1 The ESR spectra of polypropylene at various times after gamma-irradiation in vacuum (9.6 Mrad).

这样图1的结果表明,聚丙烯的自由基转化受到了添加剂十六烷和十六烯-1的显著抑制,其中十六烷和十六烯-1的效果相接近。

聚丙烯是半结晶聚合物。双键作为杂质,只能分布在非晶区^[1](非晶区包括晶区表面和无定形区),因此多烯自由基只能在非晶区形成;而烷基自由基在晶区和非晶区均可生成。另一方面,添加剂也只能分布在非晶区^[1]。我们前一工作^[6]证实,添加剂十六烷和十六烯-1能够加速聚丙烯辐射诱发自由基的衰变,即这两种添加剂增大了非晶区自由基的衰变速率。本工作观察到十六烷和十六烯-1抑制了聚丙烯的烷基自由基向多烯自由基的转化,表明添加剂会影响自由基的转化反应,对其机理还需进一步研究。

2. 辐射交联

表1列出了真空条件下 γ 辐照PP, 6.8%APP, 4.0%EPP和7.6%EPP的凝胶率Gel%与辐照剂量的关系。将表1中的数据示于图2。

由 Charlesby-Pinner 公式:

$$S + S^{1/2} = \frac{G(s)}{2 \cdot G(x)} + \frac{9.65 \times 10^5}{2 \cdot G(x) \bar{M}_n \cdot D} \quad (2)$$

式2中: S 为溶胶分数; G(s) 为断链产额; G(x): 为交联产额; D: 剂量, Mrad; $\bar{M}_n$: 数均分子量。

求得 PP、6.8%APP、4.0%EPP 和 7.6% EPP 的起始凝胶剂量分别为 12.6, 20.7, 30.5 和 >108 Mrad。可见此四种聚丙烯体系发生辐射交联的次序是: PP > 7.6% APP > 4.0%EPP > 7.6%EPP, 即添加剂十六烯-1比十六烷更强烈地抑制聚丙烯辐射交联。对于聚丙烯辐射交联, 虽然还不能完全排除离子机制或激发态机制的贡献, 但可以肯定自由基反应起了非常重要的作用^[9,14]。因此可以推测, 如果某种添加剂能够增加(或减少)聚丙烯自由基的产额, 那么将会促进(或抑制)其辐射交联。由于添加剂十六烯-1较十六烷更大程度地降低聚丙烯辐射诱发自由基起始浓度 Co^[8](Co 与产额存在一致的对应关系), 所以可以认为十六烯-1较十六烷更有效地降低聚丙烯的自由基产额, 因

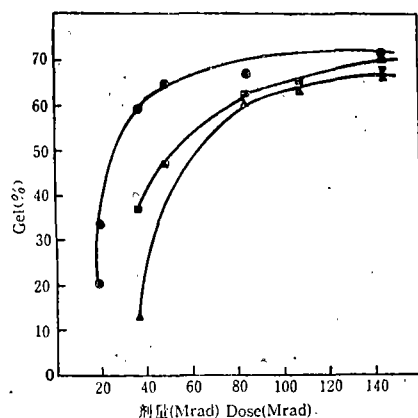


图2 γ 辐照聚丙烯的 Gel% 与 Dose 关系

● PP; ■ 6.8%APP; ▲ 4.0%; ▼ 7.6%EPP

Fig. 2 The Gel%-Dose relationship of gamma-irradiated polypropylene.

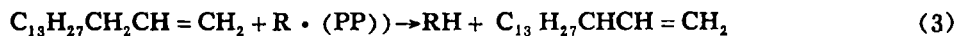
表1 真空中 γ 辐照聚丙烯试样的 Gel%-剂量关系

Table 1. The Gel%-Dose relation of gamma-irradiated polypropylene samples in vacuum.

Gel% 剂量 Mrad 试 样							
	18.0	19.2	36.0	48.0	84.0	108	144
PP	20.7	33.2	59.2	65.0	67.1	—	71.5
PP, 6.8%	0	0	36.8	46.8	62.4	65.0	69.6
EPP, 4.0%	0	0	13.2 (38.4 Mrad)	—	60.5	63.1	66.6
EPP, 7.6%	0	0	0	0	0	0	68.2

而更强烈地抑制辐射交联。本实验结果(如图2)很清楚地证实了这一点。

从十六烷和十六烯-1的结构看,十六烷作为小分子,辐解后生成的小分子自由基会很快地与聚丙烯大分子自由基复合,使聚丙烯的自由基产额下降;而对于十六烯-1,除了会发生这种复合反应之外,还会产生烯丙氢原子转移反应:



因此比十六烷更大程度地降低聚丙烯的自由基产额和辐射交联。

结 论

在前一工作^[6]研究添加剂十六烷和十六烯-1对聚丙烯辐射诱发自由基起始浓度、自由基衰变动力学和机械性能的效应的基础上,本工作继续研究了十六烷和十六烯-1对聚丙烯辐射诱发自由基种转化和辐射交联的效应,得出了如下两点结论:(1)十六烷和十六烯-1不仅会加速聚丙烯辐射诱发自由基的衰变,而且还会抑制聚丙烯辐射诱发的烷基自由基向多烯自由基的转化。

(2)十六烷和十六烯-1均能抑制聚丙烯辐射交联,其中十六烯-1的效果更为显著。这可能与十六烯-1的烯丙位氢原子易于失去而比十六烷更大程度地降低聚丙烯自由基产额有关。

致谢 向阳化工厂为我们提供了聚丙烯原料;中科院化学所潘江庆同志和生物物理所辐照室分别在压片和辐照方面给予了帮助;美国Maryland大学 Silverman 教授对本工作提过有益的建议。一并致谢

参 考 文 献

- [1] T. S., Dunn, and J. L., Williams, J. Ind. Irradn. Tech. 1(1), 32 (1983).
- [2] J. L., Williams, T. S. Dunn, and V. T., Stannett, Radiat. Phys. Chem. 19, 291 (1982).
- [3] J. L. Williams, and T. S. Dunn, Radiat. Phys. Chem. 22, 209(1983).
- [4] Eur. Patent 87294 (1983).
- [5] Eur. Patent 78603 (1982).
- [6] Chen Wenxiu, Jonathan, P. Golelman and J., Silverman, Radiat. Phys. Chem. 25, 317 (1985).
- [7] 陆相娣、包华影、吕恭序、贾海顺、陈文琇,北京师范大学学报(自然科学版), 4, 57(1982).
- [8] N. Dole, "The Radiation Chemistry of Macromolecules" Vol. I, Chapter 1, P 4, Academic Press, New York (1973).
- [9] D. O. Geymer, in "The Radiation Chemistry of Macromolecules" Vol. II, Chapter 1, P 10, Academic Press, New York (1973).
- [10] L. J. Forrestal, and W. H. Hodgson, J. Polym. Sci. A2, 1275 (1964).
- [11] S. Ohnishi, S. I. Sugimoto, and I. J. Nitta, Polym. Sci. A1, 625 (1963).
- [12] T. S. Dunn, B. J., Epperson, H. W. Sugg, V. T. Stannett, and J. L. Williams, Radiat. Phys. Chem. 14, 625(1979).
- [13] P. B. Ayscough, A. P. McCana, C. Thomason, and D. C. Walker, Trans. Faraday Soc. 57, 1478(1961).
- [14] D. O. Geymer, Makromol. Chem. 100, 86(1967).

(1986年3月25日收到)

RADICAL CONVERSION AND CROSSLINKING EFFECTS IN GAMMA IRRADIATED ISOTACTIC POLYPROPYLENE WITH SOME ADDITIVES

Chen Wenxiu Chen Xiaomao Jia Haishun

(*Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing, China.*)

ABSTRACT The period of conversion from alkyl radicals to polyenyl radicals in gamma-irradiated isotactic polypropylene (i.e. PP) is $\lesssim 6$ days; while in 6.8% APP and 7.6% EPP (APP and EPP are PP containing hexadecane and hexadecene-1, respectively). It was found to be more than 10 days. It was also measured that the initial gelation dose of PP, 6.8% APP, 4.0% EPP and 7.6% EPP are 12.6, 20.7, 30.5 and >108 Mrad, respectively. This indicates that both of the additives inhibit the radiation crosslinking of PP, and hexadecene-1 shows a stronger effect than hexadecane. It was assumed that hexadecene-1 offers its active allyl H atoms to reduce the radical yield of PP, and then inhibit the radiation crosslinking of PP more strongly than hexadecane. However, the whole mechanism related to the effect of the additives on PP radical conversion needs further research.

KEY WORDS Isotactic polypropylene, additives, hexadecane, hexadecene-1, radiation effect, radical conversion, radiation crosslinking.