

辐照三聚甲醛及其聚合物的介电谱

李树忠 何忠达 张自成*

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要 本文报道了用介电谱法研究经 γ 射线辐照后固态三聚甲醛及其聚合物的分子运动和结构转变。发现三聚甲醛在45~52℃之间有一结构(晶格缺陷)变化。当温度升高时, 陷落在这一缺陷中辐照产生的活性粒子(R^+)发生释放和复合。由于极性和分子运动的减弱, 聚合后体系的介电损耗角正切值($\tan\delta$)远远低于未辐照的三聚甲醛的 $\tan\delta$ 。从 $\tan\delta$ 与温度(T)的关系谱图上观察到单体转变为聚合物以及聚甲醛(POM)发生辐射裂解导致的分子结构的变化。

关键词 三聚甲醛; 聚甲醛; 辐照; 后聚合; 介电谱; 介电损耗角正切值; 温度; 频率; 结构转变; 分子运动。

引言

Hayashi^[1]和Ishigaki^[2]等报道了三聚甲醛辐射后聚合制备聚甲醛的方法。本室张利华等^[3]研究了在微量载体敏化剂存在下固态三聚甲醛的辐射后聚合。他们发现55℃是三聚甲醛辐射后聚合最佳反应温度。目前固态三聚甲醛辐射后聚合已成为工业上制备工程塑料均聚甲醛的一条新途径。

关于辐照三聚甲醛及其聚合物的介电谱未见文献报道。本工作的目的在于用介电谱法研究辐照对三聚甲醛微观结构的影响, 跟踪三聚甲醛的辐射后聚合过程, 考察55℃附近辐射三聚甲醛介电转变。同时, 对三聚甲醛辐射后聚合产物的介电谱, 辐射降解对聚甲醛介电谱的影响也进行了研究。

实验部份

1. 试样

- (1) 三聚甲醛, 吉林市石井沟联合化工厂产品, 在室温下压成薄片。
- (2) 聚甲醛, 系由三聚甲醛辐射后聚合制得, 本室自制, 在183℃压成薄片。

2. 辐照

用本室 $3.7 \times 6 \times 10^{14} \text{ Bq} (6 \times 10^4 \text{ Ci})^{60}\text{Co}$ 射线源进行辐照。

3. 介电测量

用日本安藤电气株式会社制造的TRS-10 C型介电损耗测量装置测定。

结果和讨论

1. 辐射三聚甲醛的介电谱

在12~60℃范围内, 频率为3 kHz时测量了未经 γ 射线辐照的三聚甲醛的介电损耗角正切值 $\tan\delta$ 随温度 T 的变化, 见图1。从图1曲线1看到固态三聚甲醛的 $\tan\delta$ 随 T 的升高而增大, 在

* 参加本工作的还有王哲同志。

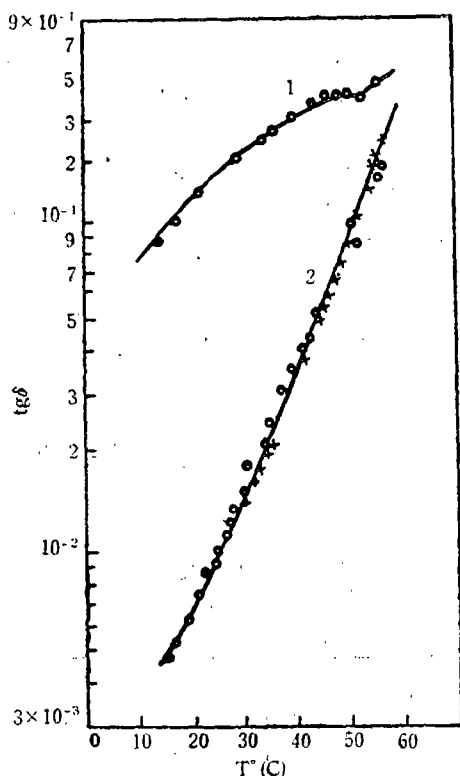


图1 三聚甲醛升温 and 降温的 $\text{tg}\delta$ - T 谱

Fig. 1 The dielectric spectra of trioxane

1. 第一次升温谱 Spectrum obtained at first heating operation of the sample;
2. 样品 1 降温($\times$)和再升温($\bullet$)谱, Spectra obtained during cooling of the sample after 1($\times$) and reheating of it ($\bullet$), 频率 $f = 3 \text{ kHz}$.

$\text{tg}\delta$ - T 曲线沿着一条新的路线而往返, 即降温 and 再升温的 $\text{tg}\delta$ - T 曲线相重合, 45~55°C 之间的平台消失了(见图 1 曲线 2), 而且 $\text{tg}\delta$ 与 T 的关系基本是线性的。

固态三聚甲醛经 ^{60}Co γ 射线辐照后, 在它的晶格中产生了活性粒子(R^+)^[3]。在它的 $\text{tg}\delta$ - T 谱图上 45°C 时出现一个峰, 52°C 附近出现一个谷, 见图 2 曲线 1, 在降温和再升温的谱图上这个谷消失了, 见图 2 曲线 2。

上述现象反映了在 45~55°C 之间三聚甲醛的微观结构(结晶缺陷)发生了变化。随着结晶缺陷的消失, 未辐照三聚甲醛的再升温 $\text{tg}\delta$ - T 曲线上不再出现 45~55°C 之间的平台。对辐照的三聚甲醛来说, 由于结晶缺陷的消失, 陷落在晶格中的活性粒子 R^+ 获得释放和复合, 导致 $\text{tg}\delta$ 的峰突然下降。结晶缺陷和陷落其中的活性粒子的消失, 必然表现在降温和再升温的 $\text{tg}\delta$ - T 曲线上 45~55°C 之间谷消失。介电谱方法敏感地揭露了这一微观变化过程。

2. 辐照三聚甲醛后聚合过程中体系的 $\text{tg}\delta$

55°C 是三聚甲醛辐照后聚合的最适温度。在此温度下, 三聚甲醛逐步转变为聚甲醛:

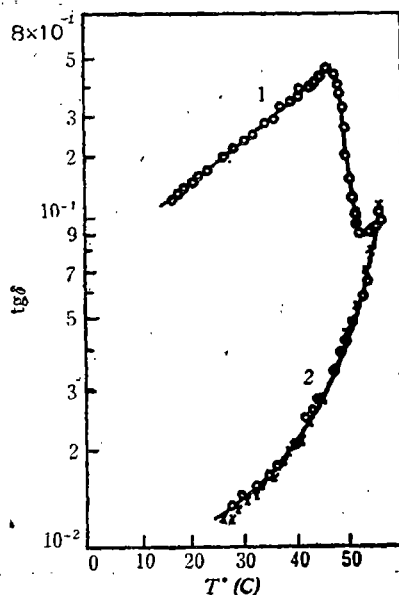


图2 辐照三聚甲醛的介电谱

Fig. 2 The dielectric spectra of irradiated trioxane

1. 第一次升温谱 The spectrum obtained at first heating operation of the sample;
2. 降温($\times$)和再升温($\bullet$)图 The spectra obtained during cooling of the sample after 1($\times$) and reheating of it ($\bullet$)

空气, 辐照剂量 $1.3 \times 10^4 \text{ Gy}$; Irradiation by ^{60}Co γ rays in air, dose: $1.3 \times 10^4 \text{ Gy}$; $f = 3 \text{ KHz}$,

45~55°C 之间 $\text{tg}\delta$ 基本保持不变, 出现一个平台区域。55°C 以后, $\text{tg}\delta$ 又继续增加。当降温和再升温来观测这一样品的 $\text{tg}\delta$ 和温度关系时, 发现

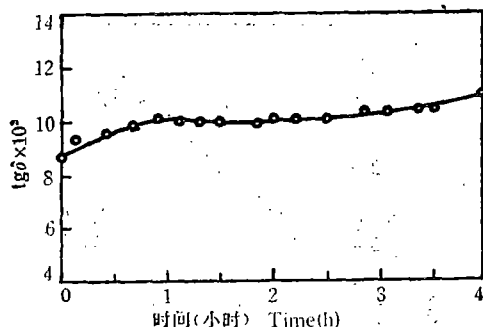


图3 三聚甲醛辐射后聚合过程中的 $\text{tg}\delta$
 Fig. 3 $\text{tg}\delta$ for radiation-induced postpolymerization of trioxane
 空气下辐照, 剂量 $1.3 \times 10^4 \text{ Gy}$
 Irradiated by ^{60}Co γ -rays in air, dose: $1.3 \times 10^4 \text{ Gy}$; $f = 3 \text{ kHz}$

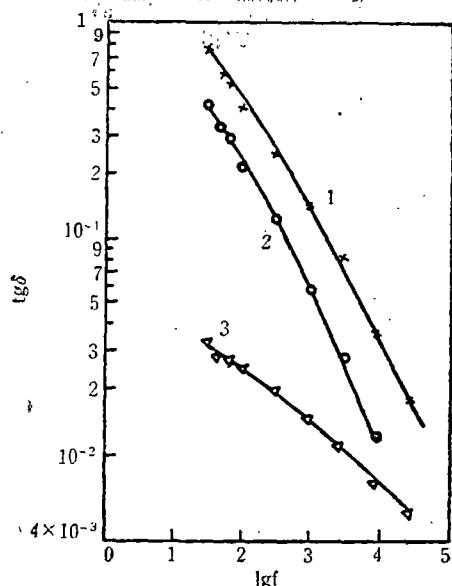
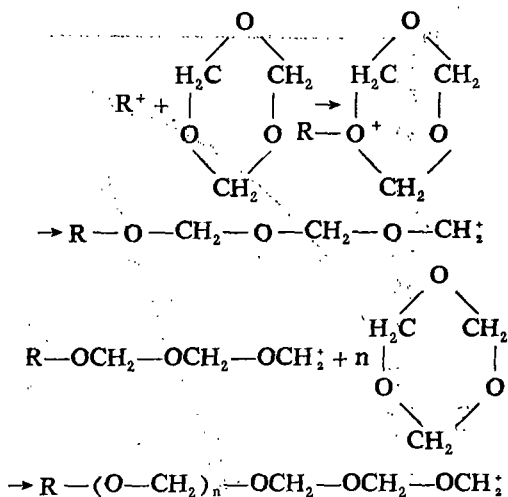


图4 三聚甲醛 $\text{tg}\delta$ 和频率(f)的关系
 Fig. 4 The relation between frequency and $\text{tg}\delta$ of trioxane
 1. 未辐照 unirradiated
 2. 辐照, 空气下, 剂量 $1.3 \times 10^4 \text{ Gy}$
 Irradiated by ^{60}Co γ -rays in air, dose: $1.3 \times 10^4 \text{ Gy}$
 3. 聚合后 After postpolymerization of 2.

3), 其原因在于残余单体的 $\text{tg}\delta$ 远远高于聚合物的 $\text{tg}\delta$, 因而 $\text{tg}\delta$ 显得恒定不变。

测定聚合前后两个体系的 $\text{tg}\delta$ 与频率(f)的关系时, 可以看出它们之间的差别(图4)。经过辐射后聚合的体系中, 聚合物为主要组份, 聚合物的极性和分子运动都小于单体, 所以在低频下



用 $\text{tg}\delta$ 的测定跟踪在 55°C 下三聚甲醛辐射后聚合, 没有看出 $\text{tg}\delta$ 随时间的变化, 即随着单体和聚合物的比例不断改变而发生明显的变化(见图

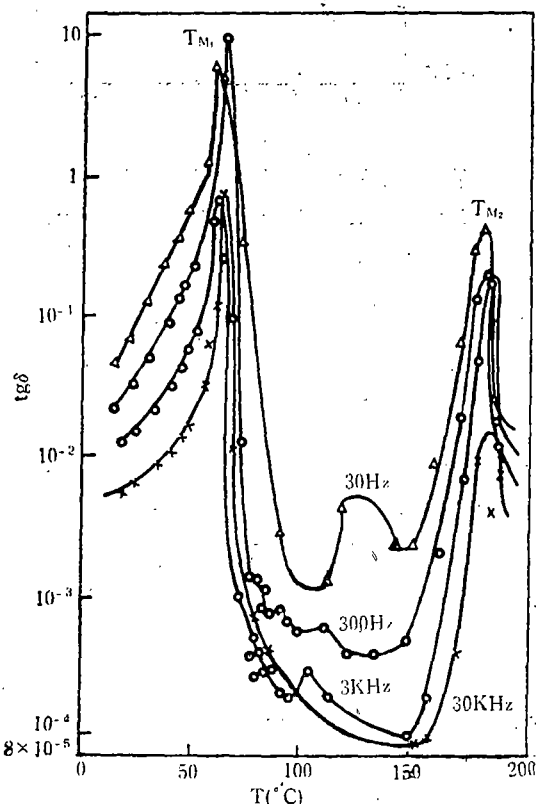


图5 三聚甲醛辐射后聚合体系的介电谱
 Fig. 5 The dielectric spectra of irradiated trioxane after postpolymerization at 55°C for 4 hrs
 空气下辐照, 剂量: $1.3 \times 10^4 \text{ Gy}$
 Irradiation by ^{60}Co γ rays in air, dose: $1.3 \times 10^4 \text{ Gy}$

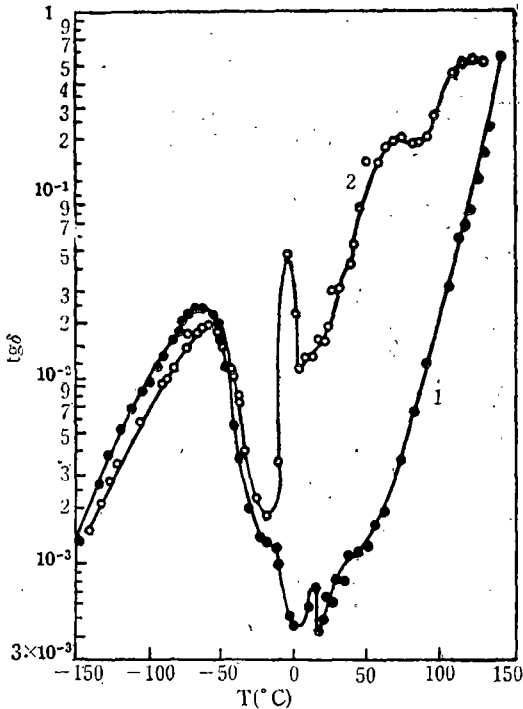


图6 聚甲醛的介电谱

Fig. 6 The dielectric spectra of polyoxymethylene

1. 未辐照 Unirradiated
2. 真空下辐照, 剂量: 3.2×10^4 Gy
Irradiated by ^{60}Co γ rays in vacuum,
dose: 3.2×10^4 Gy; $f = 1\text{kHz}$

后聚合体系的 $\text{tg}\delta$ 远远低于未辐照和辐照三聚甲醛(未聚合)的 $\text{tg}\delta$ 。

从聚合后体系的 $\text{tg}\delta$ -T 谱上, 可以看到两个明显的介电损耗峰, 见图 5。它们分别是三聚甲醛(62°C)和聚甲醛的(183°C)熔点。还可以观察到在 120°C 附近出现一个反映聚合物结晶松弛的介电损耗峰(α_c 峰)^[4]。

3. 辐照聚甲醛的介电谱

从图 6 曲线 1 可以看到, 未辐照的聚甲醛的 $\text{tg}\delta$ -T 谱上在 -65°C 出现一个 γ 峰, 它标志着聚甲醛的非晶的玻璃-橡胶态转变。在 0°C 附近有一个 $\beta(\alpha_s)$ 峰。

已知聚甲醛在 ^{60}Co γ 射线辐照下发生断链^[5]。经过辐射裂解的聚甲醛的 $\text{tg}\delta$ -T 谱上(图 6 曲线 2)、 γ 峰受辐射影响较小, β 峰向低温转移, 峰高显著增加。显然, 这是由于聚甲醛受 γ 射线照射, 结晶受到破坏, 分子链变短, 链的堆砌程度降低, 链的微布朗运动增加所致。聚甲醛在 100°C 以上, 熔点以下的转变是结晶转变。辐照以后, 这个晶体结构的转变也发生了变化。

结 论

(1) 从三聚甲醛辐照前后 $\text{tg}\delta$ -T 谱上发现三聚甲醛微观结构(晶格缺陷)的变化。升温到 52°C 附近, 陷落在这一缺陷中辐照产生的活性粒子(R^+)发生复合而消失, 表现在 $\text{tg}\delta$ -T 曲线出现转折。

(2) 辐照三聚甲醛在 55°C 后聚合过程中 $\text{tg}\delta$ 不变。经过后聚合, 由于大部份单体转变为聚合物, 体系的极性和分子运动减弱, 从 $\text{tg}\delta$ -f 谱上观察到聚合后体系的 $\text{tg}\delta$ 远远低于未辐照和辐照的三聚甲醛的 $\text{tg}\delta$ 。在聚合后体系的 $\text{tg}\delta$ -T 谱上出现单体和聚合物的熔点峰(T_{M1} 和 T_{M2})及一个反映聚合物结晶松弛的介电损耗峰(120°C 附近)。

(3) 未辐照的聚甲醛(POM)和辐照的 POM 的 $\text{tg}\delta$ -T 谱显示了 POM 分子结构的多种转变。POM 在 -65°C 有一 γ 转变, 在 0°C 左右有一 β 转变, 在 100°C 以上和熔点以下有一个 α 转变。经过辐照 POM 的 γ 、 β 、 α 转变峰发生了不同程度的变化, 反映了 POM 的结晶和分子链受到 γ 射线的破坏。

参 考 文 献

- [1] K. Hayashi, H. Ochi, S. Okamura, J. Polymer Sci., A2, 2929 (1964).
- [2] I. Ishigaki, A. Ito, T. Twai, K. Hayashi, J. Polymer Sci., Part A-1, 9, 2511 (1971).
- [3] 张利华, 李淑华, 王世才, 杨文襄, 应用化学(高分子化学专辑) 3, 63 (1980).
- [4] P. Hedvig, Dielectric Spectroscopy of Polymers, Adam Hilger Ltd, Budapest 1977.
- [5] 张利华, 李淑华, 何忠达, 李树忠, 张自成, 全国辐射研究与辐射工艺学会第一次学术报告会论文选编, 1981.

(稿件收到日期: 1986 年 7 月 18 日)

(下转第 20 页)

diation by γ rays at dose rate $1 \times 10^4 \text{ Gy/h}$. The space charge peak's value and peak temperature are dramatically decreased with doses below $1 \times 10^3 \text{ Gy}$ and then tend to a certain value respectively. The mechanism of decreasing the trap depth has been investigated by means of the comparing with TSC spectra of amorphous PET electret. It has been confirmed that the main species of charge carriers of amorphous PET are the holes.

KEY WORDS Thermally Stimulated Current Electret; Trapping; Space charge; Species of charge carriers; Initial density of charge carriers.

(上接第 27 页)

DIELECTRIC SPECTRA OF IRRADIATED TRIOXANE AND ITS POLYMER

Li Shuzhong He Zhongda Zhang Zicheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT The molecular motion and structure transitions of γ -irradiated trioxane and its polymer have been studied by the dielectric measurement. It was found that there was a change of microstructure (crystal lattice defect) in trioxane between 45°C and 55°C . Release from defect and recombination of active species (R^+) produced by radiation took place with rise of the temperature of the system. Since the polarity and the molecule motion lessened after postpolymerization of irradiated trioxane, the dielectric loss tangent ($\text{tg}\delta$) was decreased. The transition from trioxane to polyoxymethylene has been observed from the dielectric spectra. The structure change of polyoxymethylene resulted from radiation degradation has been discussed by means of the dielectric spectrum.

KEY WORDS Trioxane; Polyoxymethylene; Irradiation; Postpolymerization; Dielectric loss tangent; Temperature; Frequency; Structure transition; Molecular motion.

我国著名放射生物学家朱壬葆教授在京逝世

辐射研究与辐射工艺学会名誉理事,我国著名的医学教育家、放射生物学家、生理学家、中科院生物学部委员、一级研究员朱壬葆教授因病于1987年10月24日在北京逝世,终年78岁。

半个世纪以来,朱壬葆教授为发展我国的医学科学和教育事业,呕心沥血,终日操劳。他领导研制成我国第一代抗辐射药物,完成了我国放射病的第一个药物预防方案,为保证部队的需要作出了重要贡献,并在1985年获国家级科学技术进步奖特等奖。五十年来,他先后在国内外发表著作和论文80余篇,为祖国的科学事业付出了心血,做出了重大贡献。

红烛燃尽光犹在,朱壬葆教授一生对祖国无限的热爱,对事业执着的追求,将永远激励着我们努力工作。

朱壬葆教授的逝世是我国医学界、放射生物学界的一大损失。

(本刊讯)