

十氢化萘和四氯化碳溶胀的聚乙烯 辐射交联与热性质的研究

哈 鸿 飞

(北京大学, 北京)

摘要 测定凝胶含量研究了在氮气氛下, 溶胀在高密度聚乙烯(HDPE)与低密度聚乙烯(LDPE)中十氢化萘和四氯化碳分子对聚乙烯辐射交联的影响。结果表明, 两种自由基辐解产额相差较大的有机分子对聚乙烯辐射交联有相近的抑制作用。初步讨论了这种抑制作用的机理。利用示差扫描量热技术(DSC)测定了在空气条件下, 溶胀有十氢化萘或四氯化碳的HDPE的热性质(T_m 和 ΔH_f), 结果 ΔH_f 随剂量增加无大变化, T_m 稍有下降, 熔融吸热的双峰消失了。表明剂量不太大时, 溶剂分子对聚合物自由基与氧的反应有保护作用。

关键词 聚乙烯; 溶胀; 辐射交联; 示差扫描量热技术(DSC)。

引 言

近三十年来人们对聚乙烯的辐射效应做了十分广泛而深入的研究^[1~3], 其中绝大部分的研究对象是固态高密度聚乙烯(HDPE)和低密度聚乙烯(LDPE)。聚乙烯辐射交联产额高而辐射降解则是微不足道的。较低的吸收剂量就能使聚乙烯耐热、绝缘和机械性能得到明显的提高, 多方面扩大了它的实际应用范围。

聚合物溶液的辐解在研究这些体系的能量转移, 聚合物分子与溶剂或添加剂之间的相互作用等方面具有重要意义^[4]。由于聚乙烯在室温下几乎不溶解于任何有机溶剂, 所以聚乙烯溶液的辐射研究则很少见报道。

为研究沸点较低的有机分子对聚乙烯辐射交联的影响及探讨聚乙烯辐射交联机理, 我们曾将具有端基双键的十六碳烯-1和十六碳烷分别溶胀在聚乙烯中观察了这两种溶剂对聚乙烯交联和不饱和度的影响^[5]。

本文分别将聚乙烯在自由基辐射产额相差较大的十氢化萘和四氯化碳中溶胀, 测定其凝胶含量和热性质的变化。结果表明, 分别溶胀在聚乙烯中的两种有机分子对聚乙烯辐射交联均有抑制作用; 对HDPE辐解的热性质亦有明显的影响。初步讨论了这一效应的机理。

实 验 部 分

1. 试剂

(1) LDPE为Boltaron ETH-5000型号, 美国通用轮胎公司产品。密度0.92, 结晶度45.5%; HDPE为Marlex EMN-6030型号, 美国菲力普石油公司产品。密度0.963, 结晶度74.5%, 重均分子量 $\overline{M}_w = 100,000$, 数均分子量 $\overline{M}_n = 12,000$ 。

(2) 十氢化萘和四氯化碳两次重蒸纯化。其他试剂皆分析纯, 未经纯化处理。

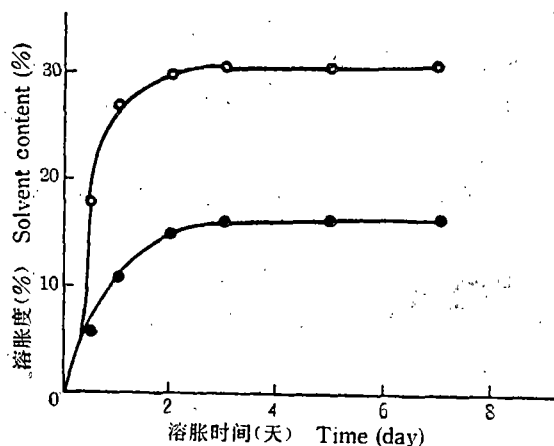


图1 HDPE中溶剂含量与溶胀时间的关系

Fig. 1 Dependence of solvent content in HDPE on the swelling time in solvent
● 十氢化萘 ○ CCl₄
● decalin, ○ CCl₄

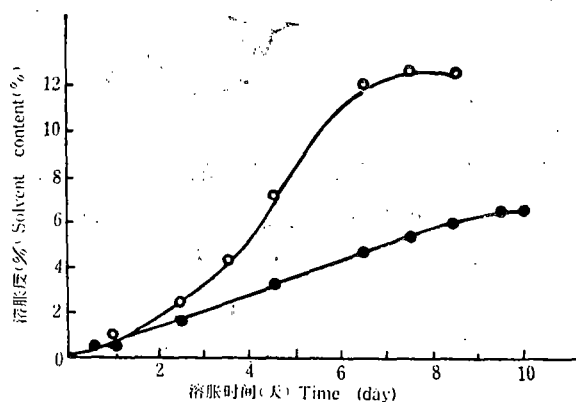


图2 LDPE溶剂含量与溶胀时间的关系

Fig. 2 Dependence of solvent content in LDPE on the swelling time in solvent.
● 十氢化萘 ○ CCl₄
● decalin, ○ CCl₄

从图1、2可以看出:

(1) CCl₄分子较小, 比较容易进入聚乙烯分子结构中。它在LDPE和HDPE中达到饱和吸附量的时间, 在室温下分别为2天和6天, 而十氢化萘则需较长时间, 分别为3天和8天。CCl₄在LDPE和HDPE中的饱和吸附量分别为30%和12.5%, 而十氢化萘则分别为17%和6%。溶胀时溶剂分子主要进入聚乙烯无定形区, 而LDPE的无定形区比HDPE大约一倍。所以, 上述两种溶剂在两种聚乙烯中的饱和含量也大体维持2:1。

(2) 由于溶剂在聚乙烯中含量已足够大, 射线对溶剂分子的直接效应必须考虑。在计算吸收剂量时要区别聚乙烯单独吸收剂量和整个体系的吸收剂量。本实验中所报剂量均已换算为聚乙烯本身的吸收剂量。

2. 样品的制备和测定法

(1) 凝胶含量: 0.5 cm厚的聚乙烯片, 用打孔器切成直径为0.7 cm的圆片。样品在辐照前先用上述溶剂溶胀至饱和。溶胀饱和的样品浸于该溶剂中备用。辐照前将溶胀饱和的样品用擦镜纸轻轻压干后放入玻璃管内, 通入高纯氮并在氮气氛下封管。凝胶含量采用重量法测定。索氏提取器中的回流液为二甲苯。辐照后经退火处理(~80℃下恒温放置48小时)的样品在氮气流保护下回流48小时。

(2) 第一熔融温度(T_m')和熔融吸热($\Delta H_f'$)的测定: T_m' 和 $\Delta H_f'$ 的测定用Perkin-Elmer DSC-2型示差扫描量热仪。程序升温控制在10 k/min(液氮冷却), 记录纸走速为20 mm/min。用氦气为洗气, 高纯铜为标准样品。样品厚0.4 mm, 用Pekin-Elmer AD-2 z自动天秤称3.0~3.5 mg样品, 经等温结晶处理后放入仪器配备的小铝盘中测量, 测量和计算方法详见文献[6]。

3. 辐照

样品是在 $2500 \times 3.7 \times 10^{10}$ Bq (25,000 Ci) 钴源装置中辐照的, 剂量率为11 kGy/h, 用硫酸亚铁剂量法测定, 取 $G_{Fe^{3+}} = 15.5$ 。

测定凝胶含量的样品是高纯氮除氧下照射的, DSC样品则是在空气中辐照的。

结果与讨论

1. 十氢化萘和四氯化碳在聚乙烯中的饱和溶胀度

十氢化萘和四氯化碳在聚乙烯中的饱和溶胀度与溶胀时间的关系见图1与图2。

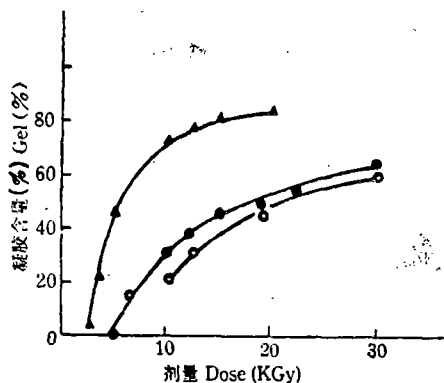


图3 溶胀 LDPE 的凝胶含量与剂量的关系

Fig. 3 Gel fraction of swollen LDPE as a function of dose.

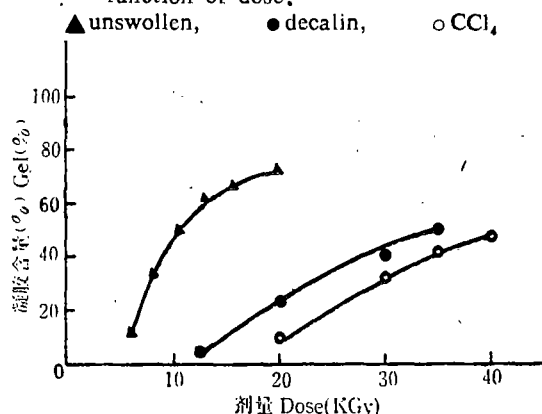


图4 溶胀 HDPE 凝胶含量与剂量的关系

Fig. 4 Gel fraction of swollen HDPE as a function of dose.

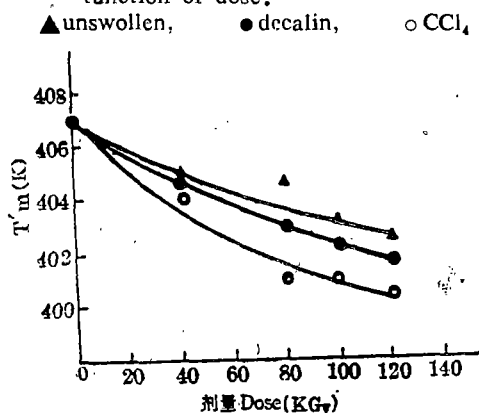


图5 空气中辐照 HDPE 第一熔点 T_m 与剂量的关系

Fig. 5 First melting temperature of HDPE irradiated in air as a function of dose.

▲ unswollen, ● decalin, ○ CCl_4

(3) CCl_4 和十氢化萘沸点较低,易于从聚乙烯中挥发出来。为整个辐照过程中溶剂保持不变的含量,实验中是用通入高纯氮气除氧并保持必要的溶剂气氛。

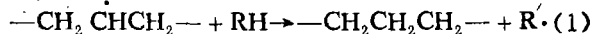
2. 溶胀在聚乙烯中的溶剂对聚乙烯辐射交联的影响:

图3、4分别给出溶胀在聚乙烯中的两种溶剂对 LDPE 和 HDPE 辐射交联的影响。

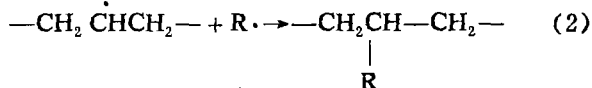
从图3、4看出在本实验的剂量范围内 CCl_4 和十氢化萘都能引起 LDPE 和 HDPE 中辐射凝胶含量下降,即它们对聚乙烯辐射交联都有抑制作用, CCl_4 的抑制作用稍大一些。

聚乙烯真空辐解的顺磁共振(ESR)谱中观察到三种自由基^[1],其中对交联反应起主要作用的是烷基自由基(Alky/radicals)— CH_2CHCH_2 —。这种自由基在有足够浓度的有机分子及其自由基存在时,可能发生如下几种反应:

(1) 与有机分子反应(如抽氢、抽氯)而本身被稳定化



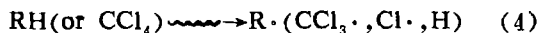
(2) 与溶剂自由基复合而去活



(3) 激发态聚合分子与溶剂分子发生能量转移而稳定化或相反过程



(4) 溶剂分子也可以直接接受辐射能而产生自由基



已知 CCl_4 自由基辐解产额($G_{R\cdot} = 25$)比十氢化萘($G_{R\cdot} = 7 \sim 8$)高三倍多。如果两种自由基复合过程(2)是抑制聚乙烯辐射交联的主要原因,则 CCl_4 的影响应比十氢化萘有效得多。然而实验结果表明差值并不悬殊。因此,上述三种过程可能都是重要的。

这一结果与我们在十六碳烯-1 和十六碳烷作为溶胀剂研究聚乙烯辐射交联的结果以及文献(8)中聚丙烯辐射交联的结果都是一致的。因此可

以认为, 正象所有多官能团添加剂都能强化聚合物辐射交联那样, 单官能团或碳氢化合物对聚合物的辐射交联都有不同程度的抑制作用。

3. 溶胀在聚乙烯中的 CCl_4 和十氢化萘对辐照聚乙烯热性质的影响:

曾使用过不同的方法, 如红外谱、紫外分光光度法, 测定凝胶含量等对电离辐射剂量与聚乙烯的熔点和结晶行为的关系进行过研究。示差扫描量热法(DSC)用来研究半结晶高聚物将这方面的研究水平提高了一大步^[9~11]。

一般认为在空气中辐照 HDPE, 其第一熔融温度(T_m')在剂量不很大时, 随剂量增加而降低,

在 2 MGy 前剂量对熔融吸热($\Delta H_f'$)无显著影响。

由于氧的存在从剂量为 0.6 MGy 开始熔融吸热峰变为双峰^[12]。

图 5 给出了本工作中测定空气中辐照 HDPE 的第一熔点(T_m')与剂量的关系。图 6 给出第一熔融温度的熔融吸热($\Delta H_f'$)随剂量的变化曲线。

图 5、6 表明, 有氧存在时 T_m' 随剂量的增加而稍有降低趋势, 剂量的变化却对 $\Delta H_f'$ 无显著影响。这一结果与文献报道是一致的。比较溶胀与未溶胀 HDPE 的 T_m' 和 $\Delta H_f'$, 溶胀的 HDPE T_m' 和 $\Delta H_f'$ 比未溶胀的略低一些, CCl_4 的影响更显著。

图 7 给出了不同剂量下空气中辐照 HDPE 熔融吸热图的变化。

由图 7 可以看出 0.6 MGy 以后出现了双峰, 这与文献报道是一致的。在空气存在下, 不同剂量时, 溶胀饱和 HDPE 的熔融吸热图却发生较大的变化。双峰消失了, 随剂量的增加峰的位置从 410 K 处稍向前移, 只有在较高的剂量(~ 1.2 MGy)时峰的位置又向未溶胀 HDPE 的正常位置处靠近, 同时又出现可分辨出的双峰。

关于空气存在下辐照 HDPE 双峰的出现的原因, 文献中说法不一^[10, 12, 13]。Silverman 认为最大的可能是链卷曲处自由基与

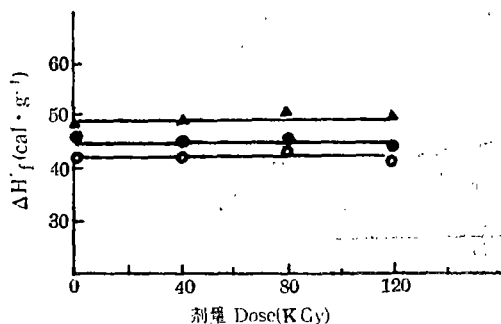


图 6 空气中辐照 HDPE 第一熔融吸热($\Delta H_f'$)与剂量的关系

Fig. 6 Heat of fusion obtained from first melting of HDPE irradiated in air as a function of dose,
 ▲ unswollen, ● decalin, ○ CCl_4

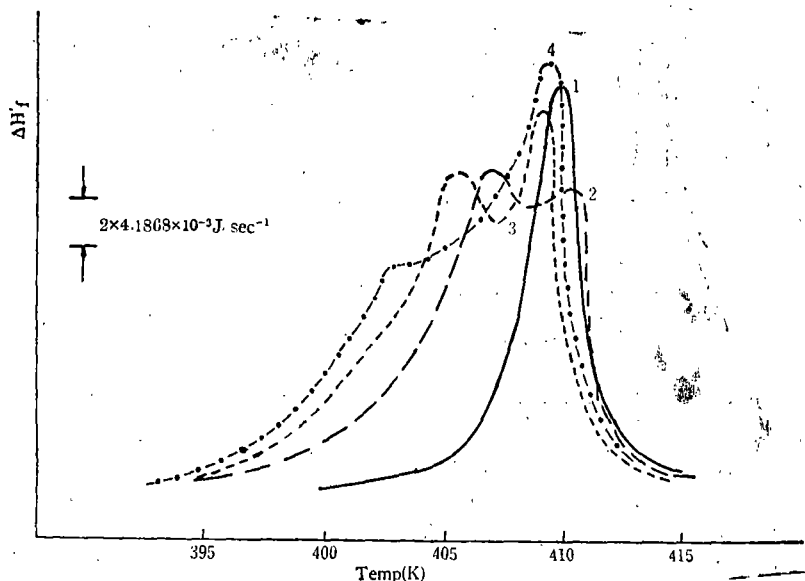


图 7 空气中辐照 HDPE 不同剂量下第一熔点吸热图。

1. 未辐照 2. 0.6 MGy 3. 0.8 MGy 4. 1.2 MGy

Fig. 7 Fusion endotherms obtained from first melting of unswollen HDPE irradiated in air with different doses.

1. unswollen. 2. 0.6 MGy 3. 0.8 MGy 4. 1.2 MGy

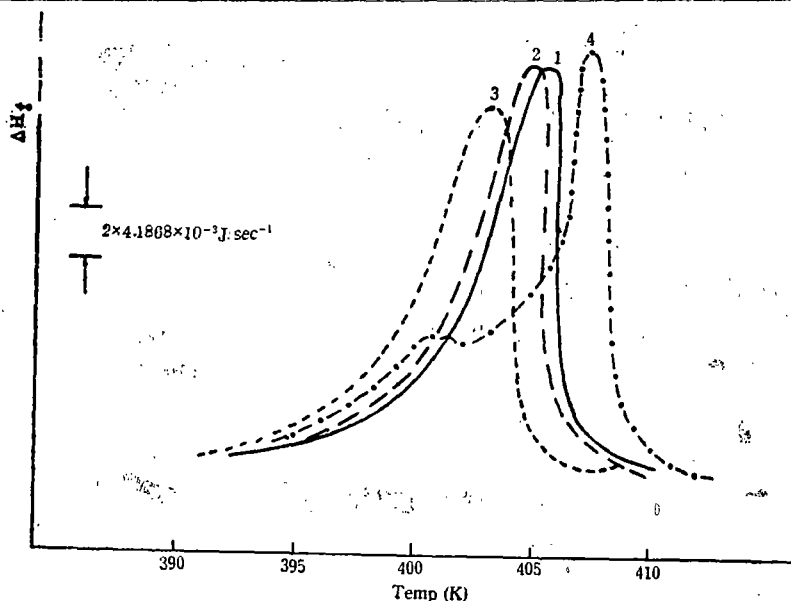


图 8 空气中辐照溶胀十氢化萘的 HDPE 不同剂量下的熔融吸热图

1. 未辐照 2. 0.6 MGy 3. 0.8 MGy 4. 1.2 MGy

Fig. 8 Fusion endotherms obtained from first melting of decalin swollen in air with different doses.

1. unswollen 2. 0.6 MGy 3. 0.8 MGy 4. 1.2 MGy

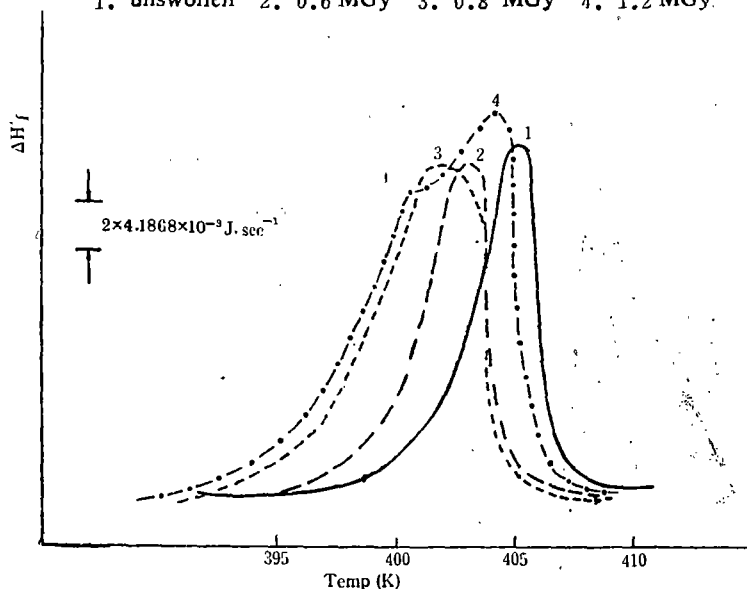


图 9 空气中辐照溶胀有 CCl₄ 的 HDPE 不同剂量下熔融吸热图

1. 未辐照 2. 0.6 MGy 3. 0.8 MGy 4. 1.3 MGy

Fig. 9 Fusion endotherms obtained from first melting of CCl₄ Swollen in air with different doses

1. unswollen 2. 0.6 MGy 3. 0.8 MGy 4. 1.3 MGy

氧作用的产物发生分解的结果。

氧同样难以进入聚乙烯的结晶区^[14], 无定形区中所含氧和辐照过程中扩散进的氧在链卷曲处可与自由基发生如下反应



氧化产物及氧 (5)

这些反应结果导致了双峰的生成。

在我们的实验中均匀分布在 HDPE 无定形区和链卷曲表面的溶剂分子隔离了氧与聚乙烯大分子的接触, 它们辐解或诱生的自由基首先与氧反应, 消耗了氧, 保护了聚乙烯自由基, 从而避免了双峰的出现。当剂量较大时, 由于溶剂分子的消耗, 氧的向内扩散以及聚乙烯自由基浓度的增长, 熔融吸热峰又向后移并开始出现双峰。

结 论

(1) 用饱和溶胀法研究了沸点较低、自由基辐解产额相差较大的两种有机分子——十氢化萘或四氯化碳对高密度聚乙烯和低密度聚乙烯辐射交联的影响。发现在真空条件下, 这两种有机分子对两

种聚乙烯辐射交联均有相近的抑制作用。(2) 利用 DSC 测定了在空气条件下, 饱和溶胀十氢化萘或四氯化碳的高密度聚乙烯的热性质。结果表明, 在剂量大于 0.6 MGy 时, 未溶胀 HDPE 在该剂量下辐解曾出现的双峰消失了。这是由于溶剂分子对聚合物自由基与氧的反应有保护作用。

致谢: 本文的主要实验工作是在美国马里兰大学完成的、J. Silverman 教授给予了热心帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] G. Ungar, *J. Material Science*, **16**, 2635 (1981).
- [2] M. Dole, *Polym-plast Technol. Eng.*, **13** (1), 61 (1979).
- [3] Walter J. Chappas and J. Silverman, *Radiat. phys. Chem.*, **16**, 437 (1980).
- [4] A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, pp 542-546, John Wiley and Sons, New York-London, (1962).
- [5] Ha Hongfei and J. Silverman, To be published in *Radiat. Phys. Chem.* (待发表).
- [6] V. Markovic and J. Silverman, *Radiat. Phys. Chem.*, **20** (2), 149 (1982).
- [7] E. J. Lawton et al, *J. Polym. Sci.*, **32**, 267 (1958).
- [8] 陈小毛, 硕士生毕业论文, (1985) 北京师范大学化学系.
- [9] F. J. Zoepfl, V. Markovic and J. Silverman, *J. Polym. Sci. Polymer Chemistry Edition*, **22**, 2017 (1984).
- [10] F. J. Zoepfl, V. Markovic and J. Silverman, *J. Polym. Sci. Polymer Chemistry Edition* **22**, 2033 (1984).
- [11] Zhan-Jun Liu, V. Markovic and J. Silverman, *Radiat. Phys. Chem.*, **25** (1-3), 367 (1985).
- [12] J. A. Currie, G. G. A. Bohm and M. Dole, *J. Polym. Sci. Part B*, **7**, 381 (1969).
- [13] R. C. Roberts, *J. Polym. Sci., Part B*, **8**, 38 (1970).
- [14] A. S. Michaels and H. J. Bixler, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **13**, 303 (1975).

(稿件收到日期: 1986年8月13日)

RADIATION-INDUCED CROSSLINKING AND CHANGE OF THERMODYNAMIC PROPERTIES IN POLYETHYLENE SWOLLEN IN DECALIN AND TETRACHLORO-METHANE

Ha Hongfei

(Dept. of Technical Physics, Beijing University)

ABSTRACT Radiation-induced crosslinking and change of thermodynamic properties in polyethylene swollen in decalin and CCl_4 at room temperature have been studied. There were marked decreases of crosslinking for the samples swollen in both solvent under irradiation in the absence of oxygen.

It is known that the first melting temperature of PE irradiated in air decreased with increasing absorbed dose and above 0.6 MGy bimodal endotherms were obtained for high density PE in DSC thermograph. It was found in this work that for the HDPE samples swollen in decalin and CCl_4 respectively after the same dose irradiation, the double peak disappeared. A possible mechanism was given.

KEY WORDS Polyethylene; Radiation-induced crosslinking Swollen; DSC thermograph.