

聚丙烯的 γ 辐射效应

吕 恭 序

(北京师范大学, 北京)

悦谷和夫 土家满明 今井正彦

(日本东京都立同位素综合研究所,)

摘要 本文研究了在室温下, 真空或空气存在时 γ 射线对等规聚丙烯片的辐照效应。其中包括物理、热性质以及红外光谱的变化。并通过红外光谱计算了结晶度的改变, 通过热溶解曲线计算了熔点的改变。还特别比较了上述两种条件下照射后的贮存时间效应。

计算了聚丙烯的辐射交联 G 值和裂解 G 值分别为 $G_{(\text{交联})} = 0.202$, $G_{(\text{裂解})} = 0.243$ 。

实验结果表明, 等规聚丙烯在空氧中辐照主要是裂解反应。当吸收剂量大于100 kGy时, 伸张强度完全丧失。当吸收剂量为25 kGy时, 存放三个月后则完全失去机械强度。而在真空条件下辐照的样品, 其机械强度的改变要小得多。

关键词 聚丙烯; γ 辐照; 伸张强度; 红外光谱; DSC; G 值。

前 言

近年来, 人们对聚丙烯辐射效应的研究与日俱增, 这一方面是因为从化学结构上看, 聚丙烯是介于辐射交联型聚合物——聚乙烯和辐射裂解型聚合物——聚异丁烯之间, 所以, 研究聚丙烯的辐射效应对于建立高分子辐射化学的基础理论具有十分重要的意义。另一方面还因为聚丙烯是一个相当重要的高分子材料。它无嗅、无毒, 其硬度和透明度都远比聚乙烯为佳。在化工、轻工、医疗用品及日常生活用品上有广泛的用途。特别是一次性使用的医疗用品, 近来有用辐射灭菌取代环氧乙烷灭菌的趋势。因此研究聚丙烯的辐射效应从而研究增强聚丙烯的辐射稳定性是十分重要的。

聚丙烯在真空条件下辐照的效应, 大约是一半交联一半裂解^[1~2], 但在空气条件下辐照则裂解反应占优势。其辐射交联和裂解的主要机制是

自由基反应^[3~5]。在氧的存在下, 通过链反应进行氧化裂解。

本文研究了在两种不同条件下辐照的结果。诸如物理性质、热性能等的变化, 以及时间贮存效应。

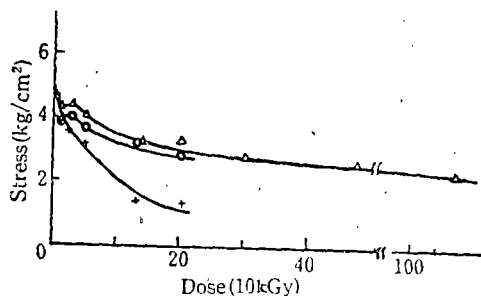


图1 断裂伸张强度与吸收剂量的关系

+ A-在空气中照射的样品; o V-在真空中照射的样品

△VH-在真空中照射后, 在85℃下加热2小时的样品。(该图例以下各图均同)

Fig. 1 Stress at break versus dose in PP irradiated

实 验

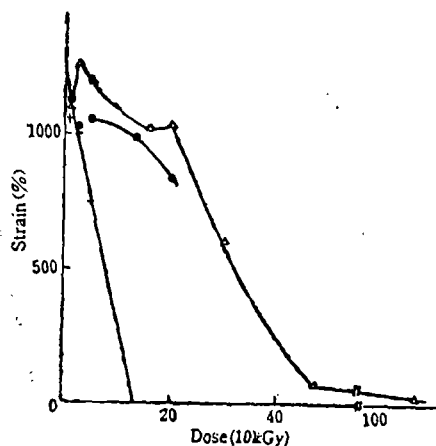


图 2 断裂伸长率与吸收剂量的关系
Fig. 2 Strain at break versus dose
in PP irradiated
+ A, ● V, △ VH,

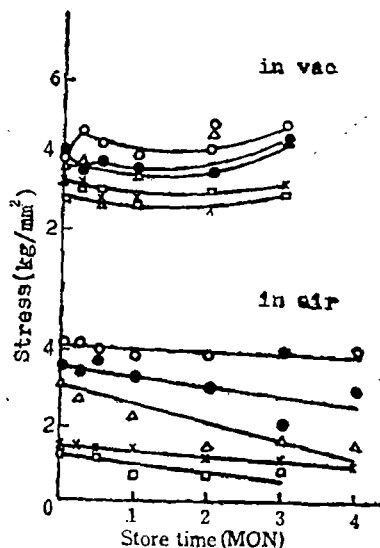


图 3 断裂伸长强度与贮存时间的关系
○ 10kGy, ● 25 kGy, △ 50 kGy,
× 130kGy, □ 200 kGy.
Fig. 3 Stress at break versus store
time in PP irradiated

3. 伸张强度测定(室温下测定)

AG-100 万能测试机、日本岛津(株)。

4. 红外光谱测定(室温下测定)

IRA-2 红外光谱仪, 日本理光(株)。

5. 热力学测定

示差扫描扫描分析仪, 日本理科(株), 加热速率 10℃/min。

1. 材料

等规聚丙烯片: 日本三井石油化学公司产品, 开发研究中心提供。重均分子量: $\overline{M}_w 3 \times 10^5$; 数均分子量: $\overline{M}_n 6.5 \times 10^4$; 厚度: 0.17~0.22 mm; 样品尺寸: 30 mm × 60 mm。辐照前在苯中浸泡 55~60 小时(室温), 然后在真空、80℃烘干 48 小时至恒重。

2. 辐照

$18.5 \times 10^{13} \text{Bq}(5000 \text{Ci})^{60}\text{Co} \gamma$ 源(东京都立同位素综合研究所)。

剂量率 $8 \times 10^3 \text{Gy/h}$ 。分别用电离室, Fricke 及 PMMA 剂量计标定。

在真空中辐照的样品, 辐照前在 $1.33 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 中不少于 24 小时。

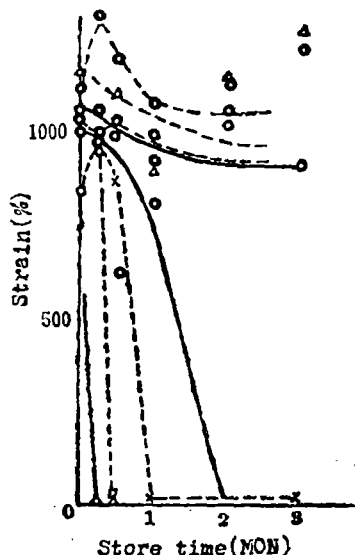


图 4 断裂伸长强度与贮存时间的关系
Fig. 4 Strain at break versus store
time in PP irradiated
—in air, ----in vac, ○ 10 kGy ● 25 kGy,
△ 50 kGy, × 130 kGy, □ 200 kGy.

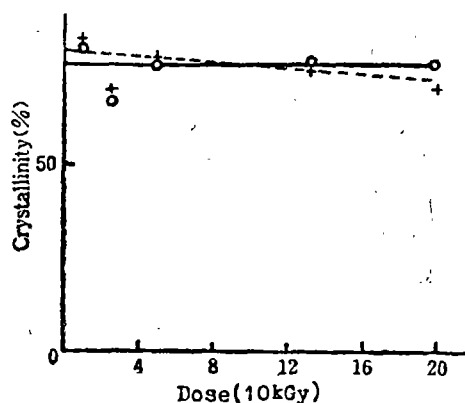


图5 结晶度与吸收剂量的关系

Fig. 5 Crystallinity versus dose in PP irradiated for A and V samples

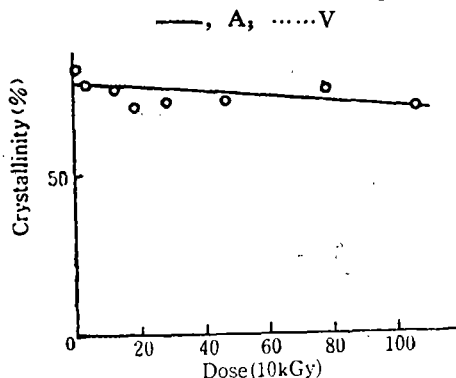
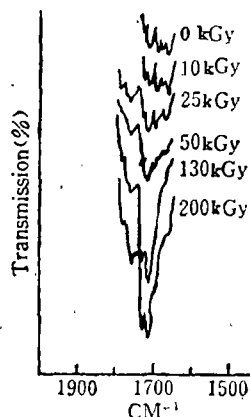


图6 结晶度与吸收剂量的关系(对VH样品)

Fig. 6 Crystallinity versus dose in PP irradiated for VH samples

图7 红外光谱1640~1740 cm^{-1} 处吸收与吸收剂量的关系Fig. 7 Absorption at 1640~1740 cm^{-1} band of IR with dose in PP irradiated

1708 cm^{-1} 处的红外吸收与吸收剂量的关系, 以及该峰值随贮存时间的变化。在红外吸收谱 1700~1750 cm^{-1} 处显示为典型的羰基($\text{C}=\text{O}$)吸收峰, 而在 1708 cm^{-1} 处为羰基中的羰基吸收峰^[11]。

6. 凝胶分数测定

沸腾的二甲苯内含 0.5% (重量) 丁基-羟基-甲苯抗氧剂在索提器中抽提 72 小时, 然后真空 80℃ 干燥 48 小时, 恒重。

结果和讨论

1. 伸张强度

图 1, 图 2 分别表示聚丙烯片的应力及应变对剂量的变化曲线, 由图中可看出, 当聚丙烯在真空条件下辐照时, 其应力和应变在吸收剂量为 20 kGy~50 kGy 处有一个峰值。这一结果与 EL-Sayed, A. Hegazy^[8]等人的结果相近。原因可能是由于在真空中辐照低剂量时, 聚丙烯以辐射交联效应为主, 可以认为裂解现象极少。致使应力应变稍有增加。随着吸收剂量的增加, 虽然交联和裂解同时发生, 但裂解导致主链断裂, 低分子产物增多, 这是影响伸张强度的主要因素。所以总效果是随着吸收剂量的增加, 应力应变下降。在空气中辐照的聚丙烯, 其应力应变均随剂量的增加而迅速下降。说明主要发生裂解反应。

聚丙烯辐照后在空气中(室温)贮存的时间效应见图 3、图 4。从图中可看出, 样品的应力应变随贮存时间的下降速率, 在空气中辐照的样品远大于在真空中辐照的样品。而高剂量辐照的样品又大于低剂量辐照的样品。在室气中辐照 25 kGy 的样品, 贮存两个月后其应变近于零。

2. 聚丙烯的红外光谱

Quynn 和其合作者们曾提出^[7]用聚丙烯红外光谱中的 997 cm^{-1} , 841 cm^{-1} 和 809 cm^{-1} 处吸收峰和 973 cm^{-1} 处的吸收峰的比值与聚丙烯样品的密度成线性关系。然后用得出的密度计算样品的结晶度^[8]。Chappell 等人^[4]认为聚丙烯辐照后结晶度逐渐下降。本工作中结晶度的改变不够明显。如图 5、6 所示。Gee 等人^[9~10]曾报告低剂量辐照聚丙烯其结晶度并不改变。

图 7 表示聚丙烯样品在 1640~1740 cm^{-1} 之间的红外吸收光谱, 图 8~9 表示聚丙烯样品在

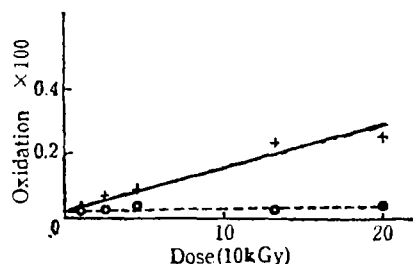


图 8 在 1708 cm^{-1} 的红外光谱与吸收剂量的关系

Fig. 8 Absorption at 1708 cm^{-1} band of IR with dose in PP irradiated,

—A, ...V

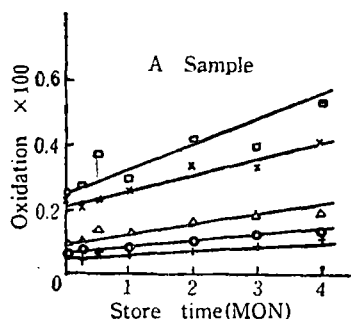


图 9 在 1708 cm^{-1} 处红外吸收光谱与贮存时间的关系

(对 A 样品) + 10 kGy, ● 25 kGy, △ 50 kGy, × 130 kGy, □ 200 kGy

Fig. 9 Absorption at 1708 cm^{-1} band of IR with storetime in PP irradiated

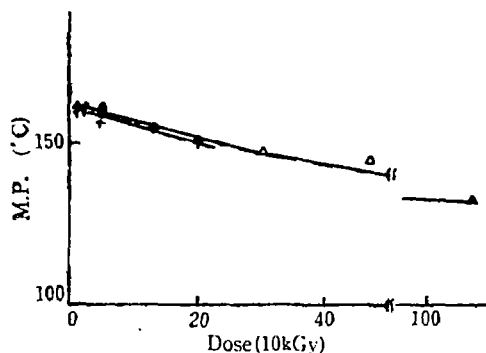


图 10 熔点和吸收剂量的关系曲线

+ : A, ● : V, △ : VH.

Fig. 10 The melting point of PP irradiated versus dose

从图 8、9 中可看出聚丙烯在辐照过程中和贮存期间形成了含羰基的产物。同样, 羧基产物在低剂量时即出现而且在辐照后逐渐增多, 说明羧基也是辐照聚丙烯的主要产物之一。其过程首先是聚丙烯经辐照生成了陷落自由基, 这些自由基在室温下会逐渐转化为过氧自由基 $\text{RO}_2\cdot$, $\text{RO}_2\cdot$ 再进一步反应生成 ROOH , ROOR 。这些产物再继续分解导致羰基的增加并再生成 $\text{R}\cdot$ 自由基。从而造成聚丙烯在有氧的情况下, 发生链式氧化降解。说明氧气在辐照过程中及辐照后对聚丙烯的降解起着非常重要的作用。因此为了抑制降解, 增强聚丙烯的辐射稳定性及延长贮存期就必须设法限制氧的存在或降低自由基的寿命。

3. 聚丙烯的热力学性质 用示差热扫描 (DSC) 的分析方法可以测定物质的熔融吸热峰, 根据峰的位置确定样品的熔点。还可根据峰的形状和峰的面积求得样品的熔融热, 以确定样品的结晶度、反应速率、反应量及样品的纯度等等^[12]。本工作测定了在不同条件下辐照过的聚丙烯的 DSC 曲线, 并确定了样品的熔点逐渐下降, 这主要是由于自由基的生成使聚丙烯的熔点。聚丙烯的熔点和吸收剂量的关系为图 10 所示。由图中可看出随吸收剂量的增加, 聚丙烯的熔点逐渐下降, 这主要是由于自由基的生成使聚丙烯的晶体产生晶格缺陷。此外还由于交联和降解使得微晶的大小有所改变, 因为小微晶通常较大微晶的熔化温度低, 再由于辐射降解生成低分子产物, 与低分子化合物相混, 引起熔点降低^[13]。总之由于晶格缺陷。晶体体积减小以及产生低分子产物等原因, 使得聚丙烯的熔点随剂量增加而降低。

4. G 值 对在真空中辐照的聚丙烯辐照后在 85°C 烘箱中加热两小时的样品, 测量了凝胶分数。如图 11 所示。所求得的凝胶化剂量略低于 Schnacke 等人的数据^[14]。这主要是由于在加热过程中, 已俘获的自由基的解离。这解离的自由基又引起了聚合物交联, 有人把这一现象称为“延迟交联效

也得到证实^[15]。他们所测量的辐照后的聚丙烯的应^[3]这一解释在田部井雅枝等人的研究工作中 ESR 谱表明, 辐照在 85°C 加热一小时后自由基就很快地消失了。图 12 是按照 Charlesby-Pinner^[16] 公式所作的关系曲线。对于聚合物同时发生辐射交联和辐射裂解及具有初级原子量随机分布的情

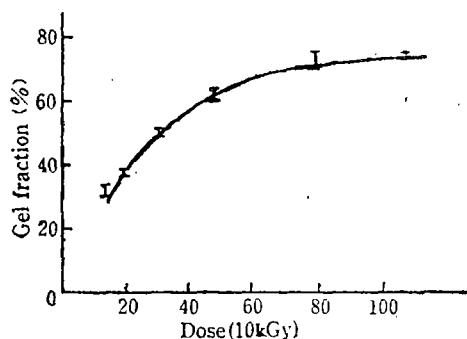


图 11 凝胶分数与吸收剂量的关系(VH 样品)
Fig. 11 Gel fraction versus dose in PP irradiated

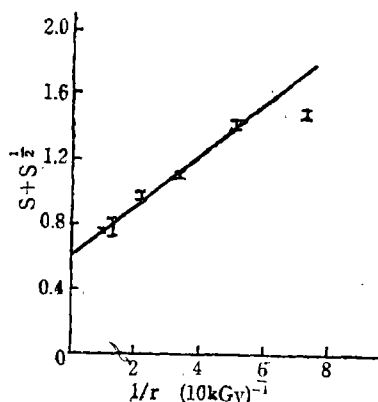


图 12 Charlesby-Pinner 公式曲线(VH 样品)
Fig. 12 Charlesby-Pinner plot of post-gelation solubility for VH sample

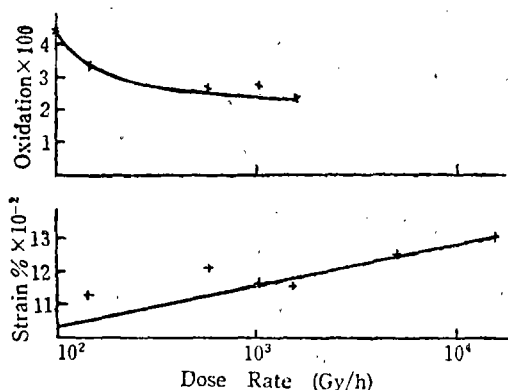


图 13 剂量率效应(对 A 样品)
Fig. 13 The effect of dose rate in PP for A sample

况, 则有 $S + S_1/2 = G_{(s)}/G_{(x)} + 100 NA/r M_w G_{(x)}$, 这里的单位是 $e. v. g^{-1}$. 其中 $r = 113.6$ (kGy), $M_w = 3 \times 10^5$ 图中直线截距 $= G_{(s)}/2G_{(x)} = 0.6$. 计算的 G 值分别为:

$$G_{(x)} = 0.202 (\text{交联}) \quad G_{(s)} = 0.243 (\text{降解})$$

$$\text{则 } G_{(s)}/G_{(x)} = 1.2$$

上述数据与有些作者相同^[1,5,12]. 当然 Veselovskü^[5]等人曾指出影响聚丙烯交联、降解的原因很多, 聚合物的分子量、结晶度、氧含量、聚合物链节的移动性及辐照条件等等都会影响它的 G 值. 不同的作者采用不同的聚丙烯样品, 上述各因素比例不同, 交联和降解和产额也不尽相同.

5. 剂量率的影响

有关剂量率的影响如图 13 所示. 总的吸收剂量为 25 kGy. 由图中可看出, 对于低剂量率辐照的样品有较高的氧化产额和较低的伸张强度. 这可能是因为高剂量率下, 同时会产生较多的自由基, 使部分自由基之间发生反应的几率增加, 另外还可能由于在高剂量照射时, 短时间需要较多的氧, 造成氧的局部不充分, 致使辐射降解反应减慢^[3].

结 论

聚丙烯在空气中 γ 射线照射时, 氧化引起主链断裂是占优势的反应. 其伸张强度在辐照吸收剂量达 100 kGy 及 25 kGy 后放置 3 个月后即完全失去. 其机械性能降低的速度比在真空中辐照的样品要快得多. 无论是在空气中辐照还是在真空中辐照的聚丙烯, 都使得熔点降低. 对于辐照加热处理的聚丙烯进行了 G 值测定, 得到了较低的凝胶化剂量.

氧对于聚丙烯的辐射裂解及辐照后老化起关键性的作用. 因此为了提高聚丙烯的辐照稳定性就必须设法限制氧的存在或限制氧的作用以及缩短自由基的寿命.

参 考 文 献

- [1] D. O. Geymer, Makromol. Chem., 99, 152~159 (1963).

- [2] R. Salovey, F. R. Dammont, J. Polym. Sci. A1, 2155~2162 (1963).
[3] D. J. Carlsson, J. P. Tovborg, Jensen and D. M. Wiles, American Chem. Sci, 85~86 (1984).
[4] S. E. Chappell, L. A. Sauer and A. E. Woodward, J. Polym. Sci., Part A 1, 2805~2818 (1963).
[5] R. A. Veselovskii, S. S. Leshchenko and V. L. Karpov, Vysokomol. Soyed. A10, No. 4, 760~770 (1968).
[6] EL-Sayed, A. Hgazy, T. Seguchi, K. Arakawa and S. Machi, J. Appl. Polym. Sci., 26, 1361~1372 (1981).
[7] R. G. Quynn, J. L. Riley, D. A. Young and H. P. Noerher, J. Appl. Polym. Sci., 11(5), 166~177 (1959).
[8] 高木谦行, 佐佐木平三, ポリプロピレン树脂, 日刊工业新闻社, 45 (1982).
[9] D. R. Gee and T. P. Melia, Polymer, 11, 178~190 (1970).
[10] J. P. Luongo, J. Appl. Polym. Sci., 11(9), 302~309 (1960).
[11] 田所宏行, 高分子の构造, 化学同人, 200 (1976).
[12] 神戸博太郎, 热分析, 化学工业出版社, (1982).
[13] 查理斯贝, 原子辐射与聚合物, 上海科技出版社, (1963).
[14] W. Schnakle and M. Dole, J. Phys. Chem. 67, 295~299 (1963).
[15] M. Tabei, M. sekiguchi, A. Minegishi, J. Antibact Antifung Agonts, 12(12), p 611~618 (1984).
[16] Charlesby, A. and Pinner, S. H., Proc. Royal. Sci. Ser. A. 249, 1346 (1959).

(稿件收到日期: 1986年8月6日)

THE EFFECT OF γ -IRRADIATION ON POLYPROPYLENE

Lü Gongxu

(Beijing Nomal University)

W. Ametani M. Tsuchiya M. Imai

(Tokyo Metropolitan Isotope Research Center Fukazawa, Setagaya-ku Tokyo, 158 Japan)

ABSTRACT Change of mechanical strength, thermal properties, and IR spectroscopy were studied for the γ ray irradiation of isotactic polypropylene under various conditions, such as vacuum or air or at room temperature.

The change of crystallinity was calculated from the IR spectroscopy and the change of melting point was measured too. And the effects of storage time were compared.

For irradiation under vacuum, the G value of crosslinking and scission were calculated by measuring gel fraction as follows,

for crosslinking $G_{(x)} = 0.202$

for scission $G_{(s)} = 0.243$

There was a significant decrease in the tensile break stress and strain of irradiated polypropylene in air for all doses but slight decrease in stress and strain of irradiated polypropylene in vacuum.

KEY WORDS Polypropylene; γ Irradiation; Stress; Strain; IR spectroscopy; DSC; G-Value.