

研究论文与科研成果报告

聚氟乙烯辐射效应研究

王中央 虞杏英 梁寅春 宋爱宝

(浙江省技术物理应用研究所, 杭州)

摘要 本文通过特性粘度、红外光谱和失重的测定,研究了聚氟乙烯的辐射效应。结果表明,聚氟乙烯的特性粘度和分子量随辐照剂量增加而下降、在辐照剂量 $1 \times 10^4 \text{Gy}$ 以上时,红外光谱有明显的变化,先后在 1750cm^{-1} 、 1640cm^{-1} 、 1845cm^{-1} 和 3440cm^{-1} 处有新峰出现,在热处理后 1750cm^{-1} 和 1845cm^{-1} 峰减弱, 1640cm^{-1} 峰加强。测得了羰基峰和羧基峰强度与辐射剂量的关系。聚氟乙烯辐照后先有增重现象,随后开始失重,最终恒定,失重程度与辐照剂量和温度有关。

关键词 聚氟乙烯; 辐射效应; 红外光谱; 特性粘度; 失重。

引言

聚氟乙烯(PVF)是一氟乙烯单体聚合而成,是氟塑料最轻者,它除了氟塑料共有的电、热、机械和化学等优良性能外,较其它氟塑料更具有耐候性和强韧性。它被广泛用于飞行器等器械的保护膜和防腐涂层,还可以通过辐射接枝改性制得性能优越的离子交换膜^[1]。在氟塑料实际应用中常遇到辐射稳定性问题。不同的氟塑料对辐射稳定性不尽相同,像聚四氟乙烯这类全氟碳聚合物,在射线作用下会迅速裂解^[2,3],而象 PVF 这类含氢氟碳聚合物,由于结构是交联型分子,所以耐辐射性能较好^[4]。那么它们在射线作用下到底会发生那些变化?了解和掌握这些变化,这对氟塑料实际应用和它们的辐射改性是很重要的。

关于 PVF 的辐射效应国外有所研究^[5~7],但资料不多。国内对它的研究未见有报道。本工作主要是通过特性粘度、红外光谱和失重的测定来观察 PVF 的辐射效应,以及用辐射方法来控制 PVF 特性粘度的可能性。

实验部分

1. 材料

PVF 粉料($\sim 5 \mu$)、薄膜(厚 $\sim 50 \mu$)由浙江省化工研究所实验厂提供。N,N-二甲基甲酰胺(DMF,上海试剂一厂产),溴化钠(上海泡化碱厂产)等化学试剂均为分析纯。

2. 实验方法

将 PVF 粉料或薄膜经 90°C 干燥恒重后置于玻璃辐照管中,在室温(25°C)空气下用 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线或电子束辐照,然后进行各项数据测定,需热处理的,则在一定温度下保持 2 小时后再进行数据测定。

3. 测定

特性粘度:将 PVF 用含 0.1mol/L NaBr 的 DMF 溶剂加热溶解,在 $90 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 下用乌氏粘度计测定流出时间 t ,并按一点法算出特性粘度 $[\eta]$ ^[8]。由特性粘度可按下列公式计算出相应的

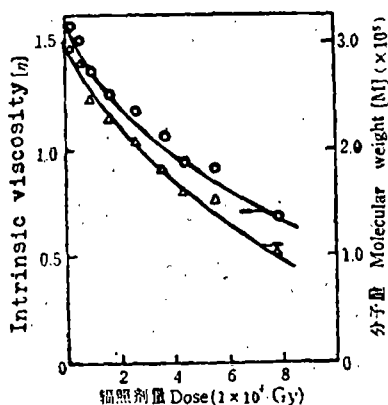


图1 PVF树脂特性粘度 $[\eta]$ 和分子量 $[M]$ 与 γ 辐照剂量的关系

辐照气氛: 空气; 温度: 25℃

Fig. 1. Relation of intrinsic viscosity $[\eta]$ and molecular weight $[M]$ of PVF to irradiation dose. Irradiation atmosphere: Air. Irradiation temperature: 25℃

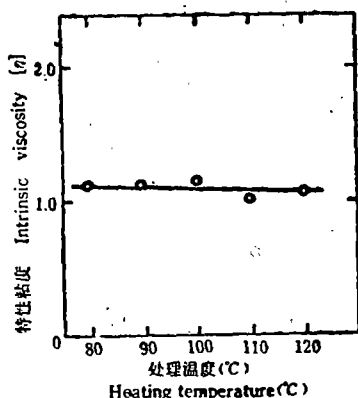


图2 γ 辐照后的PVF特性粘度与热处理温度的关系

辐照剂量: 2.69×10^4 Gy; 热处理时间: 2 h

Fig. 2 The effect of heating temperature on intrinsic viscosity of PVF after γ irradiation.

Irradiation dose: 2.69×10^4 Gy
Heating time: 2 h.

PVF分子量。

$$[\eta] = KM^a = 6.52 \times 10^{-5} \cdot M^{0.8}$$

红外光谱: 用PE 983红外分光光度测得。失重: 精确称量PVF辐照前后的重量变化测得。

结果和讨论

1. 特性粘度和分子量与辐照剂量的关系

溶液体系确定以后,在一定温度下聚合物的特性粘度 $[\eta]$ 只与它的分子量有关^[9],因此特性粘度的变化实质上是聚合物分子量的变化。另一方面,聚合物的交联和裂解辐射效应,从客观上说是分子量的增加和减小。因此通过特性粘度的测定可以反映出聚合物的辐射效应。我们测定了经 ^{60}Co 射线辐照过的PVF树脂特性粘度和分子量与辐照剂量的关系,结果见图1。

由图1可见,PVF特性粘度和分子量随辐照剂量增加而下降,其趋势与聚四氟乙烯辐射裂解情况相似。从分子结构看,PVF是交联型聚合物,耐辐射性能较好,在我们所研究的剂量范围内,发生象聚四氟乙烯那样主链直接断裂的裂解反应较难。其结果可能主要是由二个原因造成,(1)由于我们辐照是在空气中进行,发生了辐射氧化降解;(2)PVF在射线作用下,首先脱去HF,并形成双键,随后双键又遭射线破坏,接着发生主链断裂。下面结果进一步证实了这种看法。图2表示辐照过的PVF经热处理后的特性粘度与处理温度的关系。结果表明,低于120℃的热处理对PVF的特性粘度影响不明显,说明较低温度加热不会促进辐照过的PVF进一步降解和主链断裂。

目前在PVF树脂生产中很难控制其特性粘度,也不易获得特性粘度较低的PVF树脂,因而影响PVF涂料质量。通过研究表明用辐射降解方法可以较方便地调节和获得低特性粘度的PVF树脂,这将有助于改善PVF涂料的流平性能,降低涂料的溶剂比,提高含固量和附着力。

2. 红外光谱分析

图3是经不同剂量电子束辐照过的PVF红外光谱比较。由图3可见,在辐照剂量超过 1×10^4 Gy后,PVF的红外光谱发生明显的变化。首先在 1750 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,随着剂量的提高,又先后在 1640 cm^{-1} 、 1845 cm^{-1} 和 3440 cm^{-1} 处出现新峰。根据基团的红外光谱特征吸收峰的分析^[10],可以知道 1750 cm^{-1} 是羰基 >C=O 特征峰, 1845 cm^{-1} 是羧基 —COOH 特征峰,它们分别由于PVF分子在射线作用下发生侧链和主链断裂后与空气中氧作用

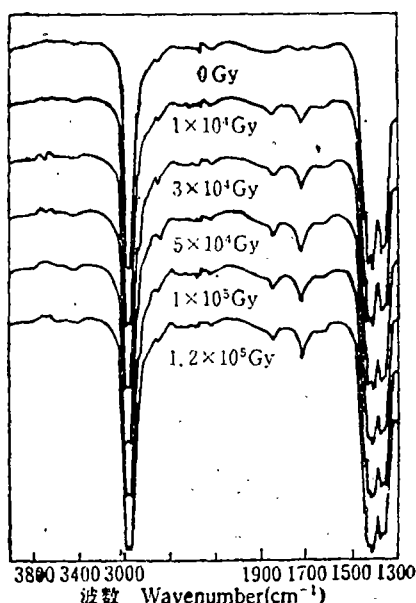


图3 经电子束辐照过的 PVF 红外光谱
辐照气氛: 空气; 辐照温度: 15℃

Fig. 3 IR spectra of PVF after electron beam irradiation

Irradiation atmosphere, Air; Irradiation temperature, 15℃

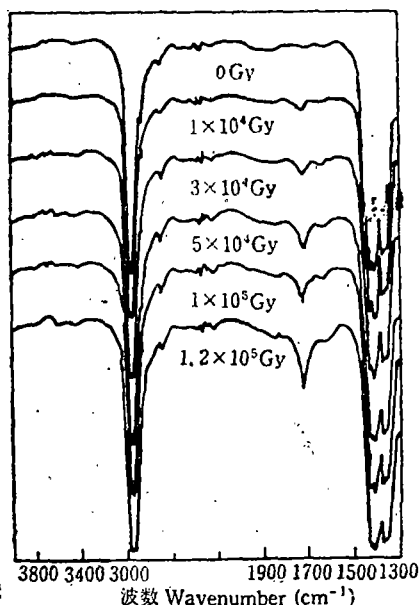


图4 经电子束辐照和热处理过的 PVF 红外光谱图
辐照气氛: 空气; 辐照温度: 15℃; 热处理: 120℃ 2 h

Fig. 4 IR spectra of PVF after electron beam irradiation and heating treatment.

Irradiation atmosphere, Air; Irradiation temperature, 15℃ Heating temperature, 120℃; Heating time, 2 h.

形成的。 1640 cm^{-1} 是 >C=C< 双键特征峰, 它是由于 PVF 分子在射线作用下脱 HF 所致, 3440 cm^{-1} 是羟基—OH 特征峰。

图4是辐照过的 PVF 经 120°C 热处理后的红外光谱。由图4与图3对比可见, 1845 cm^{-1} 羰基峰在热处理后消失或明显减弱, 这是因为在热处理时发生了脱羧反应, 由于 1750 cm^{-1} 的羰基峰是包括了羧基在内的总羰基量, 所以随着脱羧后 1845 cm^{-1} 峰的减弱, 1750 cm^{-1} 的羰基峰也相应减弱。热处理后, 1640 cm^{-1} 的 >C=C< 双键峰加强, 这是由于加热过程中促进了脱 HF 反应所致。

图5是羰基和羧基浓度(以 $10\text{-A}/\text{A}_{2960}$ 表示, A 为羰基峰或羧基峰面积, A_{2960} 为 2960 cm^{-1} 峰面积)与辐照剂量的关系。由图5可见, 1750 cm^{-1} 的羰基浓度随辐照剂量增加而增加

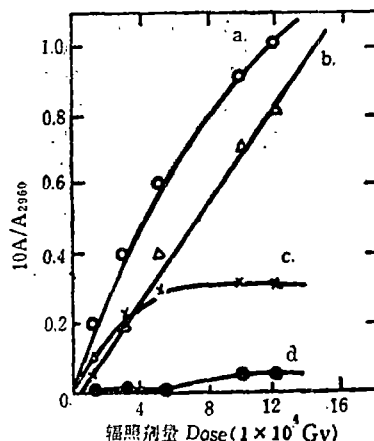


图5 羰基和羧基浓度($10\text{A}/\text{A}_{2960}$)与辐照剂量的关系

○: 羰基(未热处理); △: 羰基(热处理后); ×: 羧基(未热处理); ●: 羧基(热处理后)。

Fig. 5 The intensities of carbonyl and carboxyl peaks ($10\text{A}/\text{A}_{2960}$) as a function of dose in IR spectra of irradiated PVF.

○ Carbonyl (before heating)
△ Carbonyl (after heating)
× Carboxyl (before heating)
● Carboxyl (after heating)

(图5a), 而 1845 cm^{-1} 的羧基浓度则先随辐照剂量增加而增加, 随后趋于恒定(图5c), 这

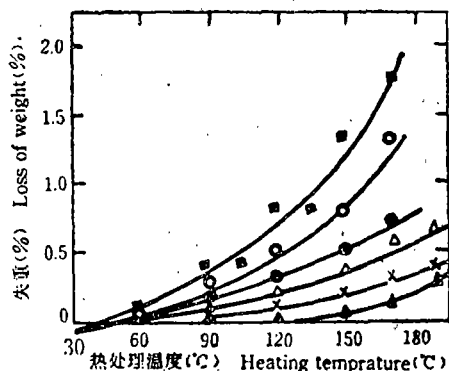


图6 电子束辐照后 PVF 失重与辐照剂量和温度的关系

▲: 0 Gy; ×: 1×10^4 Gy; △: 3×10^4 Gy; ●: 5×10^4 Gy; ○: 1×10^5 Gy; ■: 1.5×10^5 Gy.

辐照气氛: 空气, 辐照温度: 15°C

Fig. 6 Relation of PVF weight loss to dose and heating temperature after electron beam irradiation

Irradiation atmosphere: Air; Irradiation temperature: 15°C

与 Miyuki¹ Hagiwara 的结果^[7]相一致。热处理后, 1845 cm^{-1} 的羧基浓度明显下降(图 5 d), 1750 cm^{-1} 的羰基浓度中减少了 1845 cm^{-1} 的羧基成份, 所以与剂量关系由原来非直线关系变成近似直线关系(图 5 b)。

由红外光谱分析表明, (1) PVF 在射线作用下侧链和主链都会发生断裂, 而侧链断裂比主链更易发生; (2) 辐照后加热处理会引起已形成的羧基脱羧, 同时会促进脱 HF 形成双键; (3) PVF 经射线照射后有羰基、羧基和羟基等极性基团的形成, 这将有助于提高 PVF 的表面自由能, 改善它的粘结性能。

3. 失重与辐照剂量的关系^[6,7,11]

我们用定量称重的方法测定了 PVF 经电子束辐照后的重量变化。首先发现, 辐照后立即称重略有增重现象, 这可能是由于形成了含氧基团, 辐解产物又来不及挥发所致, 随着放置时间的增长, 辐解产物逐渐挥发, 所以重量

下降, 并开始失重。但在热处理前失重是很微弱的。这说明辐照直接生成的可挥发性辐解产物很少。图 6 是经不同剂量辐照过的 PVF 在不同温度热处理后失重情况。由图 6 可见, 热处理促进了辐照过的 PVF 失重, 这可能是因为脱羧和脱 HF 而引起的。其失重程度随着辐照剂量和热处理温度的增加而增加, 这说明经射线照射过的 PVF 热稳定性变差。

本工作得到本所加速器组, 浙江农科院原子能研究所源室和浙江化工所实验厂有关同志的帮助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 王中央, 虞杏英, 梁寅春, 核技术, 1.39 (1984).
- [2] V. T. Kagiya and M. Hagiwara, IAEA-SM-194/704, 601(1975).
- [3] A. Ferse and H. Grimm, Plaste Kautsch, 26(6), 318(1979).
- [4] V. T. Kagiya, K. Takemoto and M. Hagiwara, J. Applied Polymer Science, 35,95(1979).
- [5] B. K. Pasalskii, D. A. Sachuk, L. N. Gaichenko, Ya. I. Lavrentovich, Vysokomol. Soedin., Ser B, 22(2), 107(1980).
- [6] Т. С. Силибаев, Л. Л. Губарева, Х. У. Усманов, А. А. Юлчибаев, Узб. хим. ж. 18(33), 55 (1974).
- [7] Miyuki Hagiwara, Guido Ellinghorst and Pieter D. Hummel, Makromol. Chem, 178, 290(1977).
- [8] 北京大学化学系高分子教研室编著, 高分子物理实验, P 290, (北京大学出版社), (1983),
- [9] 潘鉴元, 席世平, 黄少慧, 高分子物理, P 60, (广东科技出版社), (1981).
- [10] D. O. Hummel, F. K. Scholl, Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives, an atlas. Wiley-Interscience, New York. 1, 105(1969).
- [11] Danial Raucher, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17(9), 2675(1979).

(稿件收到日期: 1986 年 6 月 9 日)

(下转第 7 页)

- [36] Vulpis, N. *Radiat. Res.*, 97,511(1984).
[37] 张秀珍, 国际“三致”讲习交流会议资料, (1983).
[38] Ikushima, T. *Intl. J. Radiat. Biol.*, 45,251 (1984).
[39] 周湘艳, 辐射防护, 3,170 (1986).

(稿件收到日期: 1986年11月20日)

PROGRESS IN THE STUDY ON BIOLOGICAL EFFECTS OF TRITIUM

Zou Shuai

(*Institute for Radiation Protection M.N.I.*)

ABSTRACT This paper is a recent review on biological effects of tritium on mammals, which covers the lethal effect on organisms and cells, tumour induction and malignant transformation of cells, the mean lifespan, changes in haemopoiesis, damage in germ cells, chromosome aberrations and sister chromatid exchanges.

KEY WORDS Tritium; Tritiated water; Biological effect; Relative biological effect

(上接第11页)

A RESEARCH OF RADIATION EFFECTS ON POLYVINYL FLUORIDE

Wang Zongyang Yu Xingying Liang Yinchun Song Aibao

(*Institute of Applied Technical Physics of Zhejiang Province, HangZhou*)

ABSTRACT A research of radiation effects on polyvinyl fluoride by means of measuring intrinsic viscosity, analysing infrared spectra and determining its loss of weight was described in this paper. A decrease of intrinsic viscosity and molecular weight of polyvinyl fluoride with the increase of irradiation doses was observed.

It was found that there were some new absorption peaks occurring in the IR spectra at 1640 cm^{-1} , 1750 cm^{-1} , 1845 cm^{-1} , and 3440 cm^{-1} when the irradiation doses reached more than $1 \times 10^4\text{ Gy}$, and intensity of the peaks corresponding to 1750 cm^{-1} and 1845 cm^{-1} was decreased by heating treatment and that of the another peak (1640 cm^{-1}) was increased at the same time. The relationship between the intensities of carbonyl and carboxyl peaks and the irradiation doses was determined.

At the beginning the weight of irradiated polyvinyl fluoride increased, then it decreased and at last reached constant level. It was concluded that the loss of weight was related to irradiation doses and temperature.

KEY WORDS Polyvinyl fluoride; Radiation effects; Infrared spectra; Intrinsic viscosity; Loss of weight.