

辐射增感交联的某些影响因素研究

黄光琳 陈泽芳 李云飞 宗跃强 熊文树 周伟

(四川大学化学系, 成都)

摘要 本文研究多官能团单体对聚烯烃辐射交联增感的某些影响因素。首先研究了原料中不饱和结构的特征和数量对辐射增感交联的影响, 结果表明, 聚乙烯中亚乙烯基($RR'-CH_2$)双键有加速交联的作用, 对此种双键含量较高的聚乙烯, 多官能团单体增感辐射交联的作用很小。其次探讨了抗氧化剂对辐射交联的影响, 选用阻位酚类(1010和3114)和小分子酚类(PG)抗氧化剂进行实验, 结果发现1010和3114在抗氧化降解的同时, 阻滞聚乙烯的辐射交联反应, 推迟凝胶化。而PG则相反, 既有抗氧化降解的作用, 又能促进聚乙烯的辐射交联。质谱分析给出, PG的辐射解中间体为活泼自由基 $\dot{O}H$, 它可以引发链自由基的产生, 从而起到促进交联的作用。当加入多官能团单体时, 观察到对含阻位酚类抗氧化剂的聚乙烯有增感作用, 而对含PG的聚乙烯则基本上不起作用, 其原因可能与二者对链分子竞争反应有关。

关键词 聚乙烯, 辐射交联, 增感剂(敏化剂), 不饱和结构, 抗氧化剂

前人已对辐射应用进行了大量研究, 涉及了广泛的内容。与辐射聚合相比, 辐射交联一般为非链式反应, G值较低, 达到实用要求的辐射剂量较高, 以致使产品成本偏高, 限制了推广应用, 如何加速交联已成为热门课题。

加速交联的方法很多, 诸如加入多官能团单体^[1-6], 于乙炔和四氟乙烯气体中辐照^[9-10], 加入活泼小分子^[11-12], 全面加压辐照等^[13]。对纯聚乙烯而言, 上述措施能取得一些效果。然而在实际生产中, 由于聚合物的多种分散性以及各种助剂的添加, 使常规方法往往不能取得预期效果。因此必须对辐射增感交联的实际影响因素进行深入研究, 才能找到有实用价值的合适方法, 以达到加速交联的目的。

本文以多官能团单体增感低密度聚乙烯辐射交联为例, 着重考察了两种影响因素。一是所含不饱和结构的特征和数量对辐射交联的影响, 以及其对增感剂的效应差别。二是含抗氧化剂的聚乙烯的辐射交联以及其与增感剂的相互影响。

实 验 部 分

原料和试剂 本实验采用几种低密度聚乙烯, 它们分别为兰州、北京、日本和巴西产品。多官能团单体为本实验室合成的DAM和瑞士进口TAC。抗氧化剂1010和3114均为国产, PG由四川大学有机实验室合成。

试样加工 上述各种聚乙烯粒料单独或加入相应的添加剂于密炼机上混炼软化, 于平板硫化机上压制成2 mm厚片, 冲成哑铃形试样备用。

辐照条件 以2 MeV电子静电加速器为能源, 所用电子能量为1.5 MeV, 束流为20-50 μA 。

采用小车移动于室温空气中辐照。总剂量为 $0-4 \times 10^5 \text{Gy}$ 。

分析测试 二甲苯溶剂萃取法测定样品的凝胶分数。经油压机压成 $30-50 \mu\text{m}$ 薄膜样品, 使用傅立叶变换红外分光光度计进行不饱和双键含量测定。采用 Du Pout 1090 B 型热天平作样品热稳定性测试。在 MAT 4510 型质谱仪上作 PG 的质谱分析。

结果和讨论

1. 不饱和结构对辐射交联的影响

表 1 和表 2 分别给出了纯聚乙烯和加入 DAM 后的凝胶分数和辐照剂量的关系。

Tab 1. The relationship of dose and gel fraction of irradiated LDPE

Dose ($\times 10^4 \text{Gy}$)	Gel fraction (%)		
	Lanzhou sample	Brazil sample	Japan sample
0	0	0	0
3.7	39.5	4.9	0
5.2	45.5	22.1	12.1
7.3	54.0	40.2	27.7
8.7	55.5	44.9	35.2
12.1	63.4	54.5	46.9
15.6	66.7	61.5	55.8
20.8	70.5	66.5	62.5

从表 1、2 对照中可以看出, 日本样品中加入多官能团单体后, 相同剂量下的凝胶分数大大提高, 当接受 $5.2 \times 10^4 \text{Gy}$ 剂量时, 由纯料的 12.1% 增至含 DAM 的 58.4%, 约为纯料的 4.8 倍。但在相同剂量下, 兰州原料仅由 45.5% 增至 49.2%。

Tab 2. The relationship of dose and gel fraction of irradiated LDPE containing 2% DAM

Dose ($\times 10^4 \text{Gy}$)	Gel fraction (%)	
	Japan LDPE + 2% DAM	Lanzhou LDPE + 2% DAM
0	0	0
3.5	40.9	37.4
5.2	58.4	49.2
6.9	63.8	57.4
8.7	69.4	61.4
12.1	74.9	65.4
15.6	78.8	71.4

以溶胶含量对剂量作图, 得到如图 1 的几条直线, 由直线外推到溶胶含量 100% 时的辐照剂量即为凝胶化剂量 R_g 。实验数据表明, 由纯 PE 到加入 2% TAC 后, R_g 变化分别为: 兰州样品由 $1.62 \rightarrow 1.58 \times 10^4 \text{Gy}$, 巴西样品由 $3.16 \rightarrow 1.33 \times 10^4 \text{Gy}$, 而日本样品由 $4.89 \rightarrow 1.41 \times 10^4 \text{Gy}$ 。得出外加增感剂对日本原料加速交联的效果最好, 巴西次之, 而兰州原料的增感效果最差。

为了解释这种差异,作了红外光谱分析,并采用经验式定量计算了 965 cm^{-1} 表征的反式次亚乙烯基双键($\text{RCH}=\text{CHR}'$)和 888 cm^{-1} 表征的亚乙烯基双键($\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$)浓度的变化。计算式如下:

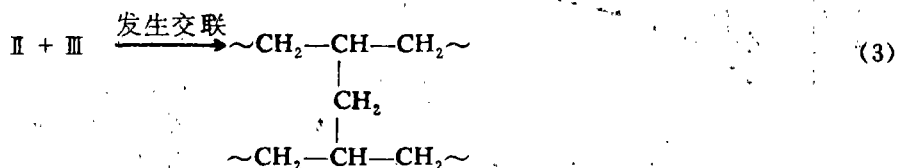
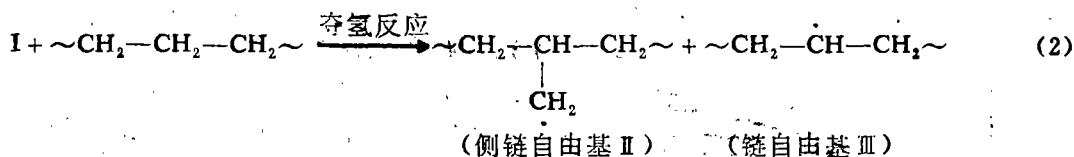
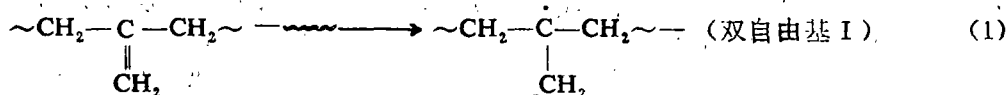
$$[\text{C}=\text{C}] = 12/\epsilon [1/\text{sd} \lg I/I_0]^{[14]}$$

式中: $[\text{C}=\text{C}]$ 为表每千个碳原子中的双键数, S 为试样厚度(cm), d 为试样密度(g/cm^3), ϵ 为红外吸收系数, $\lg I/I_0$ 为从基线测量的吸光度。计算结果列于表 3。

Tab 3. The relationship of dose and content of double bonds of samples

Dose ($\times 10^4$ Gy)	Content of double bonds (Double-bonds/1000 C atom)					
	PE(Lanzhou)		PE(Brizal)		PE(Janpan)	
	$\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{RCH}=\text{CHR}'$	$\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{RCH}=\text{CHR}'$	$\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{RCH}=\text{CHR}'$
0	0.390	0.050	0.257	0.024	0.180	0.0876
7.2	—	—	0.152	0.092	—	—
10.4	0.265	0.309	—	—	0.113	0.308
15.6	0.203	0.365	0.058	0.128	0.102	0.395
20.7	—	—	—	—	0.0967	0.467

从红外光谱图示例(图 2)和表 3 所列数据可以看出,在所有样品中, $\text{RCH}=\text{CHR}'$ 浓度随剂量增大而增多,这是由于辐照下主链脱 H_2 所致。而 $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ 则随剂量增大而减小,因贡献于交联而消失。因为 $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ 在辐照下打开双键形成双自由基(1),继而和链分子进行夺氢反应形成侧链自由基(2),最后由两个自由基偶合而产生交联(3)。有人计算过, $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ 在辐照下分解的 $1/4$ 贡献于交联。三种原料中以兰州样品含这种双键最多,因而最易交联,显示出悬挂双键有加速交联的作用。由于它的敏化作用和外加增感剂竞争,而使后者的作用减小。



高压下聚乙烯辐射交联的研究^[13]表明,由于压力大大加快了辐射交联的速率,与此同时,亚乙烯基双键的消失速率也相应加快。作者因此推论全面压缩下的交联为链式特征,而链增长主要由双自由基 $\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{CH}_2\sim$ 传递。这种说法与本文结果相呼应。



表4给出三种LDPE的一些物理参数测定结果。

Tab 4. The relationship of R_g and properties of samples

Properties	Japon PE	Brizal PE	Lanzhou PE
Density (g/cm ³)	0.921	0.921	0.914
Index of fusion (g/10min)	2.24	2.20	2.44
RR'C-CH ₂ , [C=C] Content of double-bonds	0.180	0.257	0.390
R_g (PE)($\times 10^4$ Gy)	4.89	8.16	1.62
R_g (PE+2% DAM)($\times 10^4$ Gy)	1.41	1.33	1.58

由表4数据看出,三种原料的密度、融熔指数都很接近,红外光谱结果表明,支链却不明显。由此进一步说明,三种聚乙烯自身交联的难易,以及增感剂的效果差异,均是由于其链化学结构的不同,主要是RR'C=CH₂这种对交联贡献大的双键含量不同而引起。

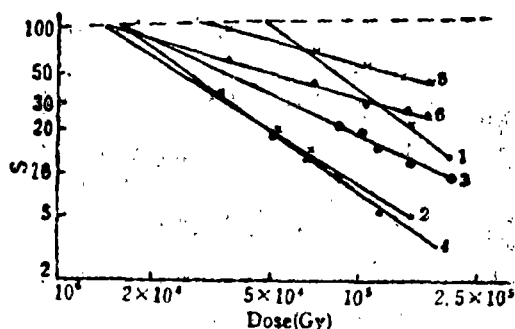


Fig 1. The relationship of Sol fraction and dose

1. Japon PE; 2. Japon PE+2% TAC;
3. Lanzhou PE; 4. Lanzhou PE+2% TAC;
5. Brizal PE; 6. Brizal PE+2% TAC

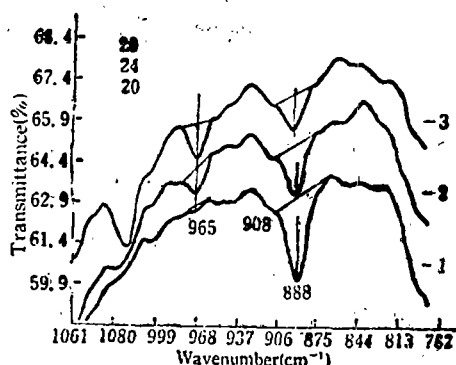


Fig 2. Infraspctra of Brizal PE

1. Unirradiated;
2. Irradiation 7.2×10^4 Gy;
3. Irradiation 1.56×10^5 Gy

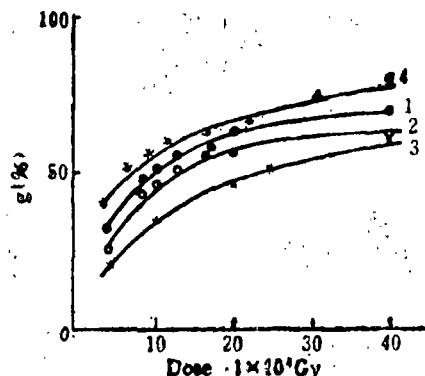


Fig 3. The relation between dose and Gel content of irradiated samples

1. pure PE; 2. PE+1% 1010
3. PE+1% 3114; 4. PE+1% PG

2. 抗氧剂对辐射交联的影响

将纯聚乙烯和添加抗氧剂的聚乙烯样品分别用快电子束辐照,并测定了辐照样品的凝胶分数,图3给出了实验结果。

由图可以看出,加入1% 1010和1% 3114的样品,在相同辐照剂量下,凝胶分数低于纯聚乙烯;反之,加入1% PG,则凝胶分数高于纯聚乙烯。例如辐照剂量为 4×10^4 Gy 时,凝胶含量按下列顺序递减: 40% (PE+1% PG) > 32.5% (纯 PE) > 25.5% (PE+1% 1010) > 20% (PE+3114)。对于常用抗氧剂 1010 和 3114,结果与前人工作^[15-17]相一致,即在抗氧化降解的同时阻滞交联的进行;而新抗氧剂 PG 则得到相反的结果,即在抗氧化降解的同时有促进交联作用。对上述结果,作者尝试作如下初步解释。抗氧剂 1010 和 3114 都是

阻位酚类化合物, 具有较大分子量和较复杂的结构。

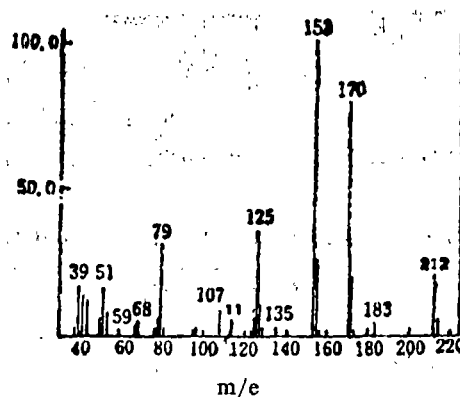
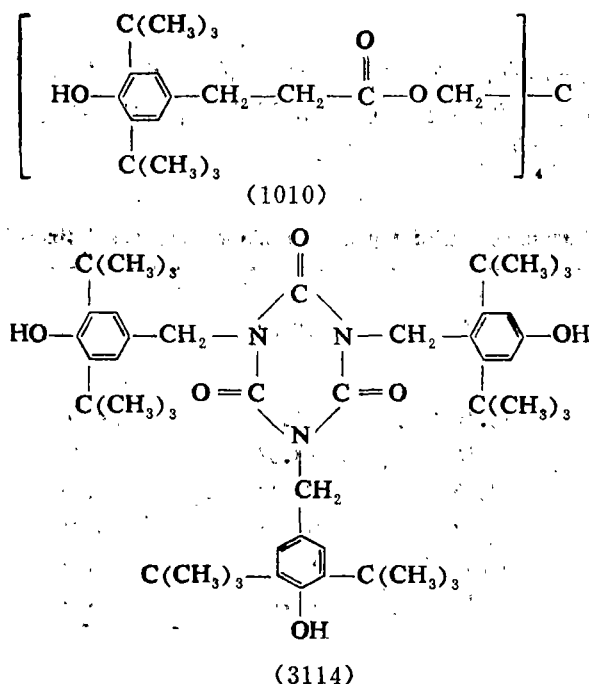
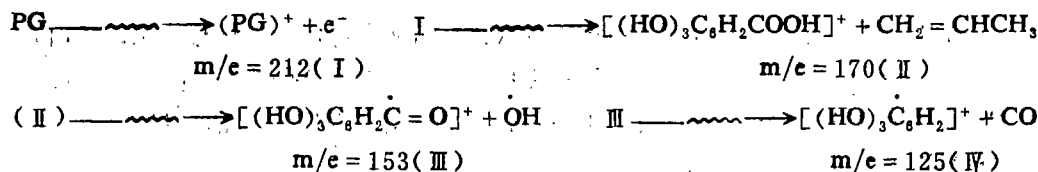


Fig 4. Mass spectra of PG (70 eV)

二者均含有反应性的 OH 基团, 能与聚合物争夺自动氧化中形成的过氧化自由基, 通过氢原子的转移, 形成 ROOH 和一个稳定自由基, 后者具有捕获活性基的能力, 可以终止链式氧化的第二个动力学链。同时也可和辐照聚合物产生的初始自由基作用, 因而抑制交联。PG 与它

们不同, 它的质谱结果表明(见图 4), 在电子轰击下, 有如下反应发生:



由质谱图上可以看出, 相对丰度较大的离子碎片为 II 和 III, 它们属多元酚类, 都可以作为氢给予体抑制氧化链式过程, 也可能捕获初始自由基而妨碍交联。但 PG 在电子轰击下, 产生了丙烯小分子和 OH 自由基, 后者可以通过夺氢反应而增多链自由基, 因而也有促进交联作用。

为了比较三种抗氧剂的稳定作用, 表 5 给出了含抗氧剂样品辐照前后的热失重实验数据。由表可以看出, 未辐照时, 它们均能提高样品在空气中的热分解温度, 以 3114 效果最好。辐照后,

Tab 5. The results of thermal analysis

Samples	Dose ($\times 10^4$ Gy)	Range of Temp. $^{\circ}\text{C}$	Weight loss percent (%)
Pure LDPE	0	267.6—416.5	78.1
LDPE + 0.5% PG	0	327.9—387.0	62.1
LDPE + 1% 1010	0	293.2—448.3	90.2
LDPE + 1% 3114	0	363.6—421.4	87.8
Pure LDPE	10.07	345.8—450.0	84.7
LDPE + 0.5% PG	8.52	383.1—418.5	73.3
LDPE + 1% 1010	10.07	345.9—410.9	77.3
LDPE + 1% 3114	10.07	369.1—398.4	76.3

实验参数: 升温速率, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 气氛, 空气; 升温范围, 室温— 550°C

由于交联, 纯 PE 本身也提高了热稳定性, 这时各种抗氧剂的作用有了变化。以辐照剂量 $1 \times 10^5 \text{Gy}$ 为例, 则以 PG 的热稳定性效果最佳。

多官能团单体和抗氧剂同时加入于样品中, 经辐照后测定了凝胶分数, 下表列出实验结果。由表可见, TAC 对纯 PE 有加速交联的作用, 而当同时加入 1010(1%), 增感效果有所下降。但加入 PG(0.5%) 时, TAC 则表现出无增感作用, 其原因尚待深入研究。

Tab 6. The relationship of dose and Gel% of samples containing anti-oxidants and sensiblizers

gel(%) Samples	Dose ($\times 10^4$) Gy	4.26	8.52	12.78	17.05
Pure LDPE		32.58	48.16	54.69	58.06
LDPE + 2% TAC		50.12	61.15	68.52	75.36
LDPE + 1% 1010		25.80	43.70	51.16	54.09
LDPE + 2% TAC + 1% 1010		47.70	55.72	67.61	75.31
LDPE + 0.5% PG		37.13	51.80	60.43	61.78
LDPE + 2% TAC + 0.5% PG		40.27	50.48	56.38	60.24

结 论

(1) 亚乙烯基双键对聚乙烯辐射交联有较大贡献, 含量较多时产生自敏化作用, 这时, 外加增感剂对加速辐射交联的作用甚微。(2) 阻位酚类抗氧剂对辐射交联起阻滞作用, 而能在辐照下释放活泼自由基的某些抗氧剂, 能在抗氧化的同时对辐射交联起促进作用。(3) 增感剂效果视聚乙烯所含抗氧剂类型而定。

本工作辐照实验承本校 720 所 04 工号同志大力协助, 分析测试实验承测试中心红外光谱室, 热分析室和质谱室同志热情帮助。特此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] G. Odien, et al., 特许公告, 昭 35-13138.
- [2] 小林义男, 特许公告, 昭 45-14188.
- [3] A. B. Вайнштейн Модфик. полимер. материал. 9, 96(1980).
- [4] P. H. Chick, J. Koren Nacl Sol., 14(2), 70(1982).
- [5] Y. B. Mok, Polimo, 7(2), 115(1983).
- [6] H. T. Lorkoski, Ger (East), p. 160, 796.
- [7] D. E. Jr Mallony, Plast. Eng., 40(12), 33(1984).
- [8] Hitochi cable, Ltd., 特许公告, 昭 59140, 243.
- [9] H. Mitsui, Polymer, J., 3, 108(1972).
- [10] 四川省化学研究所辐化组, 辐射化学, 1975 年会议资料汇编.
- [11] T. A. Plessis, S-Affer, Tydskrs Naturmet Tenol., 3(1), 16(1984).
- [12] 包文生等, 上海科技大学学报, 1, 72(1985).
- [13] З. Р. Клишлонт Докд. Акад. Наук СССР, Т. 274, 4(1984).
- [14] M. Dole et al., J. Am. Chem. Soc., M 80, 1582(1958).
- [15] B. Sedlacek, et al., (Eds), Degradation and Stabilization of Polyolefins, J. Polymer Sci., Polym.

Symp., 57(1975).

[16] O. Gel, et al., Radiat. Phys. Chem., 26(3), 325(1985).

[17] D. Babic, et al., Radiat. Phys. Chem., 25(1-3), 343(1985).

(稿件收到日期: 1987 年 12 月 5 日)

A RESEARCH ON SOME FACTORS AFFECTING RADIATION SENSIBILIZED CROSS-LINKING

Huang Guanglin, Chen Zefang, Li Yunhui, Zhong Yaoqiong,
Xiong Wenshu and Zhou Wei
(Sichuan University, Chengdu)

ABSTRACT The influence of unsaturation of various polyethylene on the radiation cross-linking, with and without polyfunctional monomers, was investigated. The results showed, that the suspended double-bonds of vinylidene has higher contribution to the radiation cross-linking. The polyethylene contained a bit more double-bonds possessed auto-sensibilized cross-linking action. The sensibilizing agent added outside posses has very small influence on the acceleration of radiation cross-linking.

The effects of three antioxidants (1010, 3114 and PG) on the radiation cross-linking efficiency of LDPE were studied. Experimental results showed, both 1010 and 3114 decreased the amount of crosslinking at a given dose, contrarily, the PG increased it. PG decomposed by radiation and produced OH radical which could accelerate the radiation cross-linking.

When the polyfunctional monomer was added to the system, the radiation cross-linking of LDPE containing 1010 was accelerated. However, for sample cotaining PG the sensibilizer exhibited very small influence on the radiation cross-linking.

KEY WORDS Polythylene, Radiation cross-linking, Sensibilizer, Unsaturation, Antioxidant