

辐照对不同形态聚乙烯形成的两种 交联链结构的定量影响

朱清仁

(中国科技大学结构中心, 合肥)

堀井文敬

(日本京都大学化学研究所, 京都)

摘要 本文用 ^{13}C 高分辨核磁共振方法表征并研究了两种高密度聚乙烯经 ^{60}Co γ 线辐射交联后的网络结构。首次直接观测到无论是固态或熔融态下聚乙烯经辐射后都形成具有 H-型和 Y-型两种网状结构的交联物。辐射过程中伴随的其他结构单元的变化也被检测到。定量分析的结果表明: 两种交联链的生成 G_{H} 和 G_{Y} 值与聚乙烯辐照时存在的形态有关, 在较高温度或熔融态下 H-型交联易于形成, 而室温附近 Y-型交联链的生成量为主要。这些实验结果对辐照聚乙烯的交联机制引入了新的看法, 同时也为今后研究其他高分子交联链结构提供了一种新的更直接的方法。

关键词 辐照交联, 聚乙烯, ^{13}C 液体高分辨核磁共振谱, H-型交联, Y-型交联

对不同形态的结晶 PE 的辐照效果, 交联结构的形成等基础方面的研究一直处于争议中^[1], 如交联效果与结晶度有关^[2], 与结晶度无关^[3], 只形成“Y”型交联网链结构^[4,5]等问题, 至今仍未得到统一的认识。其主要原因可能在于不同条件下 PE 的聚集态复杂多变, 且研究的手段多根据宏观的统计方法^[1,7]。本文报道用液体高分辨富里叶变换 ^{13}C NMR 方法, 对两种聚集态不同的高密度 PE 样品, 分别在不同温度下用 ^{60}Co γ 射线在凝胶化剂量以下辐射交联, 直接定量地观测了它们于不同形态时的辐照效果和形成的两种交联微观链结构。实验结果对研究辐射交联效果与 PE 的形态结构的关系以及考察辐射交联点的浓度分布、建立交联链结构与性能间的关系都将具有实际和理论意义。

实 验 部 分

1. 样品制备

(1) 稀溶液下结晶 PE: 日本昭和电工产高密度聚乙烯 ($\overline{M}_n = 2.32 \times 10^4$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3.7$) 以二甲苯-聚乙二醇体系用沉淀法除去分子量大小两端尾部。在 110°C 二甲苯中按浓度 0.17% (w_1) 投 PE 料, 充分溶解后, 急冷至 85°C 等温结晶。所得粉末结晶物用丙酮洗净。在 50°C 下真空干燥 48 h (本试样以下略称 SCFZ)。

(2) 吹塑成型 PE 膜 (FZ Film): 日本昭和电工产 ($\overline{M}_n = 2.84 \times 10^4$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 8.3$)。切成 $30 \times 5 \text{ mm}$ 片状, 用甲醇抽提 12 h 后, 在 50°C 下干燥 72 h。

上述两种样品的结晶相, 无定形橡胶相, 以及结晶-无定形界面相成分率在 JEOL FX-

200 型固体高分辨 ^{13}C NMR 装置上用 CP/DD/MAS 方法测定^[6]。结果列于表 3。

2. γ 线辐照交联

上述样品在直径 10 mm 的玻管中, 室温下真空度 $1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 脱气 24 h, 拟在 熔态下辐照的

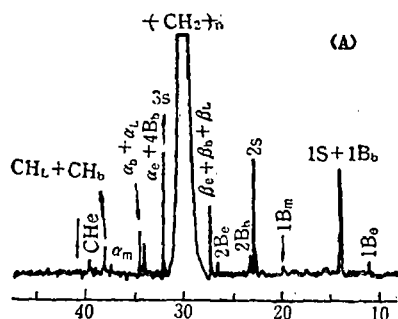


Fig 1-A. SCFZ unirradiated.

H: H-type crosslinks; Y: Y-type branches,
L: long branches S: saturated end groups
m: methyl e: ethyl
b: butyl B: Short branches

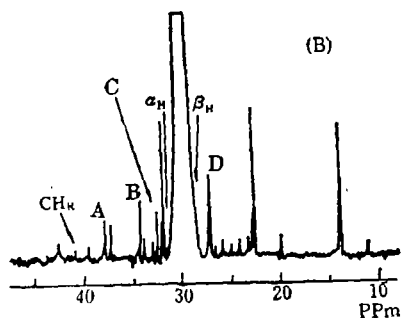


Fig 1-B. SCFZ irradiated to 250 kGy at room temperature.

A: $\text{CH}_L + \text{CH}_b + \text{CH}_T$; B: $\alpha_L + \alpha_Y + \alpha_b$;

C: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ at

D: $\beta_L + \beta_Y + \beta_b + \beta_e$

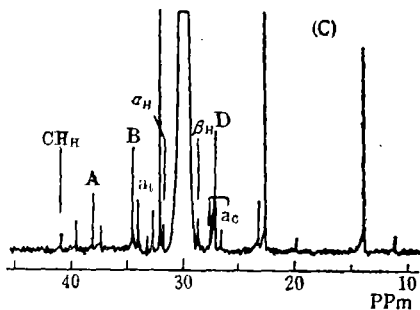


Fig 1-C. FZ irradiated to 200 kGy at 150°C;

A: $\text{CH}_L + \text{CH}_b + \text{CH}_Y$; B: $\alpha_L + \alpha_Y + \alpha_b$;

D: $\beta_L + \beta_Y + \beta_b + \beta_e$

样品再升温至 150°C 脱气 1 h 后封管, 作融态用的空白样品(FZ)在 150°C 进一步加热 30 h。辐照温度分别为室温 303 K, 373 K 和 融熔态 423 K。辐照剂量率为 7.27 kGy/h。

辐照剂量如表 1, 2 所示。为不产生凝胶, 在决定照射剂量前, 通过预备实验: 在一定的 γ 射线量下辐照样品后按本文后述方法求出交联 G 值, 然后假定达凝胶化点时每一 PE 分子链将出现一个交联点, 根据此时的交联点浓度估算出凝胶化剂量, SCFZ 和 FZ Film 的估计值分别约为 400 和 200 kGy。

3. ^{13}C NMR 谱测定

采用日本 JEOL GX-400 型超导核磁共振谱仪。用 1, 2, 4-三氯苯/氘代苯- d_6 (4:1) 混合溶剂, 重量浓度 20%, 内径为 10 mm 核磁管。样品溶液经冷冻、脱气、溶解反复三次去氧后充氩 $2.66 \times 10^4 \text{Pa}$ 封管。

^{13}C NMR 谱测定温度为 125°C, 共振频率 ^{13}C 核为 100.4 MHz。以六甲基二硅醚为内标, 接 TMS 基准换算成 $\delta = 2.03 \text{ ppm}$, 脉冲倒角 45°, 间隔设定为 10 s。

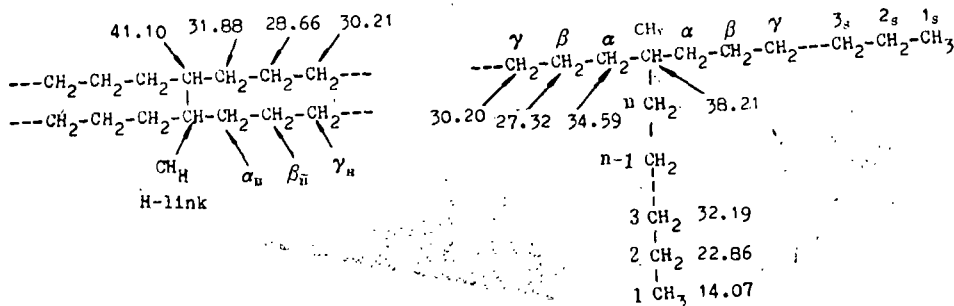
结果与讨论

1. 辐照前后 PE 的 ^{13}C NMR 谱与交联网络的微观链结构。

由于交联 PE 没出现凝胶, 分子内核间偶极——偶极相互作用因链的活动性被有效平均掉, 结果获得的 ^{13}C 高分辨 NMR 谱如图 1 所示。

图中(A)为未经照射的 PE 谱, 示出除占 90% 以上 30 ppm 处的主链反式亚甲碳外, 还含有 1—5 个碳的短支链和 6 个碳原子以上的长支化链, 以及末端双键等碳峰。各峰的指认按文献^[8,9]中所述。图(B)、(C)分别为固态和融熔态下辐照交联后的 ^{13}C NMR 谱。经辐照后的(B)、(C)谱中出现了新的结构单元的碳

峰。除了产生反式(α_t , 32.74 ppm)及顺式(α_c , 27.45 ppm)内双键外, 下面两种交联链结构也被观测到:

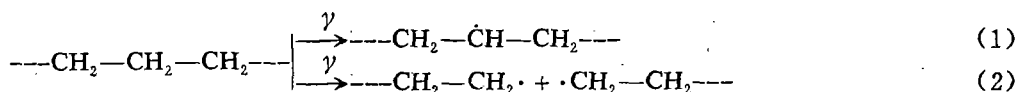


H-型交联链及 ^{13}C 化学位移 Y-型交联链及 ^{13}C 化学位移

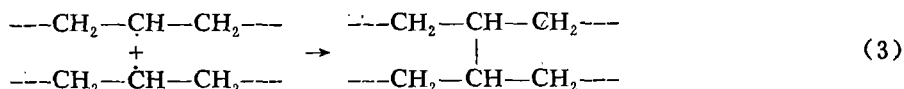
图 2 为两种交联链结构及 ^{13}C 化学位移

图 2 中两种交联结构相应 ^{13}C 特征峰的归属, 利用了文献^[4,9]中的方法及由 LA^[10]式的计算结果。应指出的是辐照产生的 Y 型交联链与原 PE 样品所含长支化链在 ^{13}C NMR 谱上表现一致, 所以 CH_Y , α_Y , β_Y 为原 PE 中 CH_L , α_L , β_L 各峰的增强部分。在辐照后的 PE 谱中, 41.10、31.80、及 28.59 ppm 处新出现了 CH_H , α_H , β_H 3 个特征 ^{13}C 原子的共振信号, 并且 α_H 和 β_H 的峰强度约为 CH_H 的 2 倍。因此 ^{13}C NMR 谱为 ^{60}Co γ 射线照射固态或熔融态 PE 后, 形成的 Y 型及 H-型交联链微观结构提供了直接的实验证据。

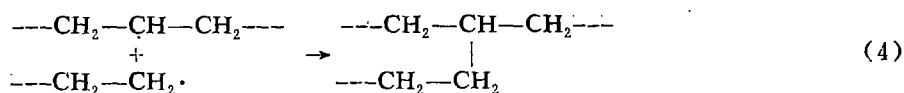
根据以上的观测结果, 试考察这两种交联的形成反应。一般认为 PE 经辐照后有如下自由基产生:



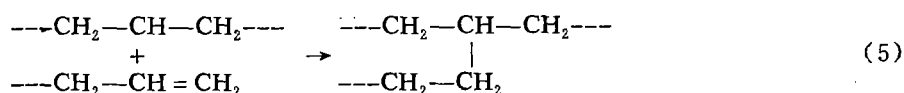
如果假定所产生的自由基直接单纯地参与两种交联链的生成, 则由实验结果可以认为辐照 PE 的交联反应如下: H-型交联由 2 级自由基相互结合形成。



而 Y 型交联链由 2 级自由基与末端自由基相互结合形成,



或由 Randall^[1]提出的末端双键与 2 级自由基反应形成,



Randall 根据随末端双键的消失, 只观测到 Y 型交联链形成的 ^{13}C NMR 实验结果, 认为(5)式是形成辐照交联的主要反应。本实验的结果表明: 原 PE 中末端双键浓度为 1.3—3.1/10000 C 原子(表 1、2), 辐照开始后或只延续在较低剂量下便很快消失为 0, 当继续辐照时, Y-型交联随剂量增加而增加, 同时 H-型交联也随之生成。因此(5)式不能说是形成 PE 交联的主要且唯一的反应。

2. 辐照后 PE 中各微结构单元的异变。

定量描述时, 假定全部 ^{13}C 核强度为 10000, 由 ^{13}C NMR 谱积分测得的各结构单元的浓度列于表 1 及 2。

Tab 1. Radiation yields of different structural units for polyethylene SCFZ.

Structural unit	Number of units per 10,000 carbon atoms					FZ*	
	Before irradiation	100 kGy RT, in vac.	150 kGy RT, in vac.	250 kGy RT, in vac.	213 kGy 373 K in vac.	Unirr.	Irr. to 200 kGy
Methyl branches	1.1	2.0	2.1	2.4	1.2	1.7	2.2
Ethyl branches	1.8	1.3	1.9	1.4	1.8	3.1	2.3
Butyl branches	3.6	3.0	2.3	1.2	3.2	5.4	5.6
Long-branches	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	5.4	6.2
Y-branches	0.0	1.2	1.7	2.5	0.7	0.0	0.8
Saturated end groups	16.0	18.0	19.0	18.0	18.0	24.7	25.6
Trans double bonds	0.0	3.0	5.7	8.0	5.5	4.3	4.6
Cis double bonds	trace	1.0	1.5	1.0	1.0	5.5	6.0
Vinyl end groups	1.3	0.0	0.0	0.0	trace	1.0	0.0
H-links	0.0	0.6	0.8	1.4	1.5	0.0	1.8

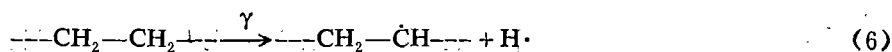
* Irradiated in the molten state.

Tab 2. Radiation yields of different structural units for FZ FILM.

Structural unit	Number of units per 10,000 carbon atoms				
	Before irradiation	30 kGy RT, in vac.	70 kGy RT, in vac.	100 kGy RT, in vac.	80 kGy 373 K in vac.
Methyl branches	1.5	1.6	2.3	3.4	1.5
Ethyl branches	3.5	2.9	3.6	4.5	3.5
Long-branches	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
Y-branches	0.0	0.7	1.1	1.4	0.4
Saturated end groups	39.0	37.0	37.0	38.0	37.0
Trans double bonds	0.0	2.0	3.4	3.8	3.4
Cis double bonds	0.0	1.5	trace	1.8	0.0
Vinyl end groups	3.1	0.9	1.5	0.0	0.0
H-links	0.0	~0.3	~0.4	0.7	1.2

表 1 和表 2 的结果示出饱和末端浓度在室温下随剂量的增加除 SCFZ 稍有增加外, 几乎无明显变化, 表明产生分子链裂解极少。反式及顺式双键浓度都随吸收剂量增大而增加, 室温下 SCFZ 生成的反式双键明显地大于 FZ Film, 经辐照产生的这些微量异种结构的变化, 可以认为与原 PE 样品的结晶度、结晶与非晶区分子链的排列有关。其结果表明反式双键易于在晶区生成, 而顺式双键却易在非晶区生成。

另外, 在短支化链中甲基支链浓度在 SCFZ 及 FZ Film 固态辐照时都显著地增加, 结合末端双键浓度降低或消失为 0, 推测在固态辐照 PE 中可能存在如下反应:



参 考 文 献

- [1] G. Unger, J. Mater. Sci., 16, 2635(1981).
- [2] L. Mandelkern, "Radiation Chemistry of Macromolecules", Vol. 1, M. Dole, Ed., Academic Press, New York and London, Chapter 12, 1972.
- [3] M. Dole, Polym. Plast. Technol. Eng., 13, 41(1979).
- [4] F. A. Bovey, F. C. Schilling and H. N. Cheng, in "Advances in Chemistry Series No. 169", edited by D. L. Allard and W. L. Hawkins, American Chemical Society, Washington, D. C. pp. 133—141, 1978.
- [5] R. L. Bennett, A. Keller, J. Stejny and M. Murray, J. polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 3027 (1976).
- [6] 朱清仁, 堀井文敬, 北九竜三, 中国科学技术大学学报, 17, 245(1987).
- [7] 钟晓光, 孙家珍, 辐射研究与辐射工艺学报, 2, 1(1987).
- [8] J. C. Randall, in "Polymer Characterization by ESR and NMR" edited by A. E. Woodward and F. A. Bovey, ACS Symposium Series No. 142, Am. Chem. Soc., Washington, D. C. pp. 93—118, 1980.
- [9] 朱清仁, 石油化工 18, 472(1989).
- [10] L. P. Lindeman and J. Q. Adams, Anal. Chem., 43, 1245(1971).
- [11] J. C. Randall, Makromol. Chem. Rapid Commun., 4, 149 (1983).

(稿件收到日期: 1988 年 9 月 16 日)

THE EFFECT OF IRRADIATION ON A CHANGE IN QUANTITY OF TWO TYPES OF RADIATION INDUCED CROSS-LINKS IN HDPE WITH DIFFERENT MORPHOLOGY.

Zhu Qingren

(Structural Center University of Science and Technology of China, Hefei)

Fumitaka Horri

(Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji City, Kyoto, Japan)

ABSTRACT High-resolution solution ^{13}C NMR spectra on radiation cross-linking in high density polyethylene by ^{60}Co γ -rays has been observed. Two of the cross-linking new structural units identified in the present study for irradiated polyethylene are H- and Y-type, which formed during irradiation of polyethylene in vacuum both in the solid state and in the molten state.

Other radiation induced structural changes in the samples have been also detected. It is show that the concentration of Y-type formed during irradiation in vacuum in the solid state is greater than that of H-type, while H-type formed during irradiation in vacuum in the molten state is greater than Y-type. The results of this study have led to new insights into mechanism of radiation induced linking of polyethylene, and provide means of characterization of irradiated polymer.

KEY WORDS Radiation, induced cross-link, polyethylene, ^{13}C NMR, H-type linking, Y-type linking