

聚乙烯泡沫塑料的辐射效应

汤蓓琳

梶 加名子

吉沢 巖*

小原长二*

畑田元義

(中国原子能科学研究院核技术应用所, 北京) (日本原子力研究所大阪支所)(* 日本三和化工株式会社)

摘要 本文研究了电子束辐照对开孔型聚乙烯泡沫塑料的影响。测定了在氮气氛中和在空气中辐照试样的凝胶含量与吸收剂量的关系以及在室温下和高温下试样的抗张强度、断裂伸长率与吸收剂量的关系。测量了辐照试样在高温下的尺寸收缩率。结果表明, 在氮气氛中辐照直至 300 kGy 试样的抗张强度无显著变化, 凝胶含量随剂量的增加而增加; 而在空气中辐照时试样的抗张强度随剂量的增加而降低, 当辐照至 200 kGy 后凝胶含量严重降低。在氮气氛中辐照试样在高温下的尺寸变化率显著降低了。本文也给出了电子束辐照对开孔型 EVA 泡沫塑料影响的相应数据, 得到了与聚乙烯泡沫塑料相类似的结果。

关键词 聚乙烯, 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物, 泡沫塑料, 电子束辐照, 凝胶含量, 物理机械性能, 热尺寸稳定性

引言

开孔型聚乙烯泡沫塑料在许多方面如憎水性、抗化学性、耐候性等都优于其它品种的开孔型泡沫塑料(如聚氨酯), 因此在电子工业、民用和建筑工业上被广泛地用作密封、隔音和隔热材料。但是这种材料的耐温性较差, 在高温下使用时尺寸收缩率大且变形。因此, 改善它在高温下的尺寸稳定性是一个重要课题。

聚乙烯(PE)片材、膜、纤维的辐射交联^[1-3]已有很多学者研究过, 但辐射对聚乙烯泡沫塑料的效应未见文献报道。本文研究电子束辐射对此种材料的影响, 获取作为进行开孔型聚乙烯泡沫塑料辐射加工的基础数据。目的是为了了解对交联剂化学交联一定程度的聚乙烯泡沫塑料, 电子束辐照是否会使之发生附加的辐射化学交联以及研究此种效应对泡沫塑料的机械性能的影响, 同时为了了解聚乙烯泡沫塑料在高温下的尺寸稳定性是否会由于增加的辐射化学交联而得到改善。

由于本文所用的日本产开孔型聚乙烯泡沫塑料产品中, 含有一定量的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA), 所以本文也研究了电子束辐射对 EVA 泡沫塑料性能的影响。

实验

1: 材料和试剂

开孔型聚乙烯泡沫塑料试样由日本三和化工株式会社提供。发泡前成分: LDPE(YF-30型) 100, AC发泡剂 19, CaCO₃ 填料 15, 交联剂 0.5。泡沫试样厚度 0.5 mm, 表观密度 0.026 g/cm³, 孔平均直径 0.25 mm。

开孔型 EVA 泡沫塑料试样也由三和化工株式会社提供。添加剂基本上同聚乙烯泡沫试样。

对-二甲苯为保证级试剂, 日本 Nacalai Fesque Inc. 产品

2. 辐射源和剂量率

辐照在日本原子力研究所大阪支所的 Van de Graaff 加速器(2 MeV, 0.25 mA)上进行。试

样置于距钛窗口 10 cm 处的传送机上。电子能量 1.5 MeV, 束流 50 μ A, 扫描宽度 30 cm, 传送机传送速度 0.8 cm/s, 在这样条件下剂量率为 5 kGy/pass。

3. 测试方法和仪器

(1) 凝胶含量测定 将 $20 \times 80 \times 7$ mm³ 的试样置于复合塑料袋(Cupac)中充氮除氧后封口辐照。如在空气中辐照, 试样直接置于敞口塑料袋中。辐照后将试样放入 Soxhlet 萃取器中用沸腾二甲苯回流萃取 24 h^[4-5]。用下式计算凝胶含量(考虑到发泡剂残渣及填料对凝胶含量计算的影响):

$$\text{凝胶分数} = \frac{W_r - W_c - W_b}{W_o - W_c - W_b} \times 100\%$$

式中 W_o 为回流萃取前试样的重量(g), W_r 为回流萃取后试样的重量(g), W_c 为试样中填料 CaCO_3 的重量(g), W_b 为试样中发泡剂残渣的重量(g)。

(2) 抗张强度和断裂伸长率的测定 用 Instron 试验机测定抗张强度和断裂时伸长率。试样尺寸为 $10 \times 50 \times 5$ mm³。拉伸速度 2 cm/min, 记录纸速度 5 cm/min, 每个剂量点数据为 10 个试样的平均值。

在 70℃ 和在 100℃ 下测量抗张强度和断裂伸长率时, 首先把试样置于恒温箱中, 待温度升至设定值时保持两分钟后进行拉伸。

(3) 热尺寸变化率的测定 在 $150 \times 150 \times 5$ mm³ 的试样上精确作出三条相互间距离为 50 mm 的线段, 再作三条相互间距离为 50 mm 的并且与上述平行线相垂直的三条平行线。

用电子束辐照后的试样, 被分别置于热空气循环下 70℃ 和 110℃ 的烘箱中各 22 h, 然后取出试样, 在标准条件下放置 1 h, 量出热处理后各线段的长度, 每一剂量点做三个平行样品。根据下式计算热尺寸变化率^[6]:

$$S = \frac{\bar{l} - l_o}{l_o} \times 100\%$$

式中 l_o 热处理前的尺寸, $l_o = 100.0$ mm, $\bar{l}$ 热处理后的尺寸(mm)六条线段的平均值。

结果与讨论

1. 凝胶含量与剂量关系

图 1 给出聚乙烯泡沫塑料试样在 N_2 气氛中和在空气中辐照时凝胶含量与剂量的关系。从图中可以看到, 试样的吸收剂量在 20×10^4 Gy 以下时在两种气氛中辐照测得的凝胶含量相近, 但剂量高于 20×10^4 Gy 时在空气中辐照的试样其凝胶含量则大大下降了。这是因为此时大量的过氧化自由基产生, 致使高分子主链断裂, 分子量降低的缘故。

图 2 给出 EVA 泡沫塑料试样在 N_2 气氛中辐照, 凝胶含量与吸收剂量之间的关系。随剂量的增加其凝胶含量显著增加, 表明用化学交联过的 EVA 泡沫塑料比用化学交联过的聚乙烯泡沫塑料更易发生辐射化学交联。

2. 辐照气氛对试样的物理机械性能的影响

图 3 和图 4 分别表示聚乙烯泡沫塑料试样在 N_2 气氛中和在空气中辐照后室温下的抗张强度和断裂伸长率。从图 3 可以看到, 当试样在 N_2 气氛中照射直至 30×10^4 Gy 时, 抗张强度略有增加, 但曲线平缓, 并没有随凝胶含量的显著增加而增加(见图 1)。这是因为交联和结晶度对聚合物的力学性能都有重大影响。附加的辐射化学交联使聚合物分子量增加, 高分子结构更加三维网

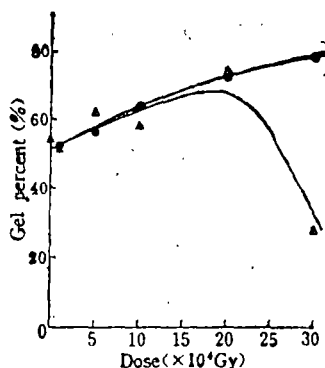


Fig 1. Gel percent of polyethylene foam irradiated in nitrogen and air as a function of dose
(○) in N_2 (△) in air

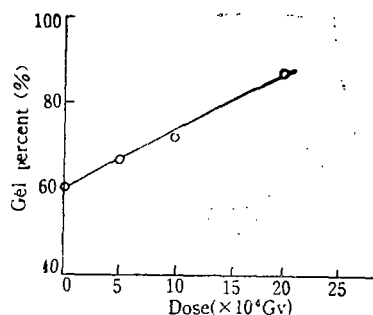


Fig 2. Gel percent of EVA foam irradiated in nitrogen atmosphere as a function of dose

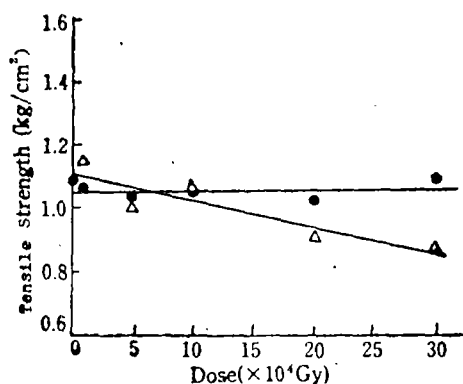


Fig 3. Strength of polyethylene foam as a function of dose
(●) irradiated in nitrogen (△) in air
temperature of measurement: 22°C

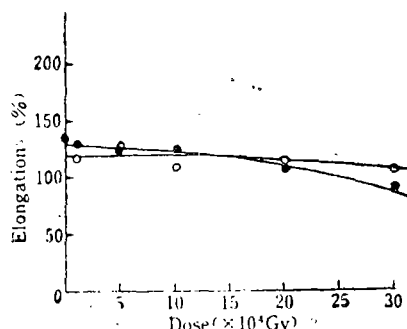


Fig 4. Elongation of polyethylene foam as a function of dose
temperature of measurement: 22°C
(○) in N_2 (●) in air

状化(这由凝胶含量增加得到证明)。此效应使聚合物机械强度增加。但强烈交联同时也破坏了聚乙烯的部分结晶区,从而使其机械强度下降。这两种作用对抗张强度均有贡献。另一个原因可能是因为在高剂量下辐射对聚乙烯作用除发生辐射交联外,在网状分子的内部同时也发生了辐射裂解作用。此作用尽管不被凝胶含量所反映,但它会减弱抗张强度。

在空气中辐照时试样的抗张强度明显下降,虽然乃氧的存在产生辐射裂解作用所致。

照射气氛对试样的断裂伸长率影响不甚显著。仅高剂量(30×10^4 Gy)下空气中辐照试样的伸长率低于在氮气中辐照的伸长率(见图4)。

3. 温度对辐照试样的物理机械性能的影响

温度对聚乙烯泡沫塑料的机械性能影响很大。图5给出了测量温度为70°C和100°C时抗张强度与剂量关系。为比较起见,图中也示出了室温(22°C)下测定的抗张强度曲线。图6给出相应的断裂伸长率。在室温下试样的吸收剂量对伸长率影响不大,而在高温下试样伸长率随剂量增加而显著降低。当试样吸收剂量为 30×10^4 Gy时,温度对伸长率的影响很小,这是因为在此剂量下凝胶含量已高达80%,高度交联的聚合物由于三维空间的网状结构使分子链即使在高温下也不

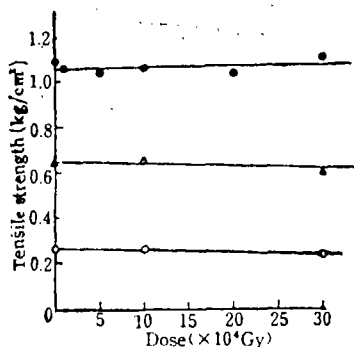


Fig 5. Strength of polyethylene foam irradiated in nitrogen as a function of dose temperature of measurement; (●) 22°C (△) 70°C (○) 100°C

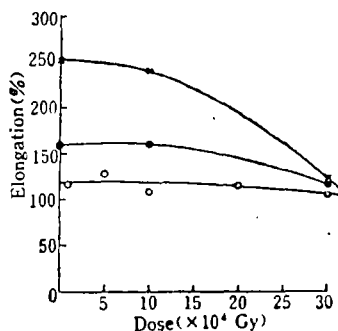


Fig 6. Elongation of polyethylene foam irradiated in nitrogen as a function of dose temperature of measurement: (○) 22°C (●) 70°C and (×) 100°C

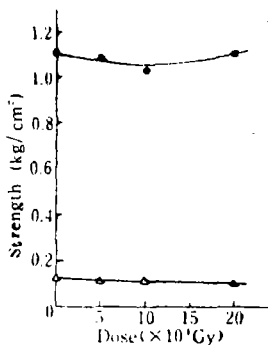


Fig 7. Strength of EVA foam irradiated in nitrogen as a function of dose temperature of measurement; (○) 22°C, (△) 100°C

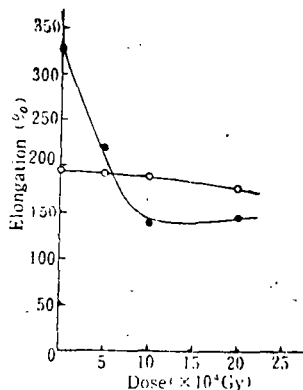


Fig 8. Elongation of EVA foam irradiated in nitrogen as a function of dose temperature of measurement; (○) 22°C (●) 100°C

能发生相对位移而失去流动性。图7给出在22°C和100°C下测定的EVA泡沫塑料试样的抗张强度与吸收剂量关系。图8给出在22°C和100°C下测定的EVA泡沫塑料试样的断裂伸长率与剂量的关系。

4. 开孔型聚乙烯泡沫塑料和开孔型EVA泡沫塑料辐照前后热尺寸稳定性比较

在N₂气氛和在空气中辐照过及未辐照的聚乙烯泡沫塑料试样, 分别置于70°C和110°C热空气循环下的烘箱内22h, 然后在标准条件下放置1h后测定它们的热尺寸变化率S。S值表征该试样的热尺寸稳定性, 负值表示尺寸缩小。对EVA泡沫塑料只测定了在氮气中辐照剂量为10 × 10⁴Gy的试样。表1列出了上述试样的热尺寸变化率的数据。

数据表明无论是开孔型聚乙烯泡沫塑料还是开孔型EVA泡沫塑料, 随着试样的吸收剂量的增加热尺寸变化率明显减小。尤其在110°C条件下未辐照的聚乙烯泡沫试样经热处理后尺寸变化率高达-15.9%, 厚度也收缩为原厚度的一半, 发生形变, 而且弹性很差。而吸收剂量为30 × 10⁴Gy的PE泡沫试样变化率降为-8.4%, 厚度变化仅-1.9%, 弹性依然很好, 无形变。同样, 在N₂气氛中照射仅10 × 10⁴Gy的EVA泡沫试样, 经110°C热处理后尺寸变化率和厚度变化均明显降

Tab 1. Dimensional stability at elevated temperature of irradiated PE foam and EVA foam

Name of sample	Irradiation atmosphere	Dose (10 ⁴ Gy)	Temperature of the oven (°C)	The rate of dimensional change on heating (%)	The rate of thickness change on heating (%)
PE-O-70		0	70	-0.7	0
PE-N-10-70	N ₂	10	70	0	0
PE-N-20-70	N ₂	20	70	0	-4.0
PE-N-30-70	N ₂	30	70	0	-0.8
PE-O-110		0	110	-15.9	-44.3
PE-N-10-110	N ₂	10	110	-10.8	-25.8
PE-N-20-110	N ₂	20	110	-7.4	-6.9
PE-N-30-110	N ₂	30	110	-8.4	-1.9
PE-A-10-110	Air	10	110	-8.3	-39.9
EVA-O-70		0	70	-2.4	0
EVA-N-10-70	N ₂	10	70	-1.7	-4.8
EVA-O-110		0	110	-20.9	-53.9
EVA-N-10-110	N ₂	10	110	-12.4	-25.1

低, 弹性也好于同样条件下未辐照过的试样。

尤其须指出的是在 N₂ 气氛下辐照经过 70 °C、22 h 热处理后的聚乙烯泡沫塑料试样的物理机械性能得到了提高, 如图 9 所示。

曾用 ESR 法观察到辐照过的聚乙烯泡沫塑料试样中的自由基。经实验证明辐照过的聚乙烯分子产生了 polyenyl 型自由基, 并且测定了该种自由基的相对量, 结果表明自由基的数量随着退火温度的增加和时间的延长而减少^[7]。这表明随着温度的升高自由基发生反应形成了额外的交联。这可能是引起辐照后的试样经热处理后其尺寸稳定性得以提高和机械强度略有增加的原因。

结 论

1. 在 N₂ 气氛中用电子束辐照化学交联法制成的开孔型聚乙烯泡沫塑料和 EVA 泡沫塑料后, 两者均发生了附加的辐射交联作用。试样的凝胶含量随吸收剂量的增加而增加。若试样在空气中高剂量下辐照, 由于氧的作用产生辐射裂解作用而使凝胶含量剧烈降低。

2. 附加的辐射交联对这两种材料的抗张强度均无显著影响。如对 PE 泡沫试样在 N₂ 气氛中

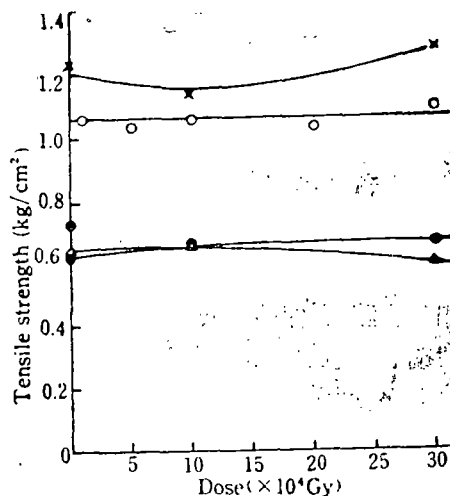


Fig 9. Effect of heat-treatment on strength of polyethylene foam irradiated in nitrogen as a function of dose temperature of measurement; (○)(×) 22°C (●)(△) 70°C (×)(●) were heat-treated at 70°C for 22 h

辐照直至 $30 \times 10^4 \text{Gy}$ 时,在室温下的抗张强度略有增加,在高温下(70°C 和 100°C)测定其抗张强度也没有降低;对 EVA 泡沫试样在 N_2 气氛下辐照直至 $20 \times 10^4 \text{Gy}$,抗张强度没有明显变化。但辐射交联作用对试样的断裂伸长率(尤其对高温下的断裂伸长率)影响较大,如在 N_2 气氛下辐照至 $30 \times 10^4 \text{Gy}$ 时 PE 泡沫试样在室温下断裂伸长率仅降低 20%,但在 100°C 下其断裂伸长率随剂量增加而急剧减少。

3. 由于增加了辐射交联,使上述两种材料在高温下的尺寸稳定性得到了提高。在 N_2 气氛下辐照至 10、20、 $30(\times 10^4 \text{Gy})$ 后,在 70°C 烘箱中放置 22 h 后的 PE 泡沫试样均得到很好的结果,尺寸稳定、弹性好、厚度无变化,而且抗张强度也略有增加。在 110°C 烘箱中放置 22 h 后的试样的热尺寸稳定性明显得到改善,热尺寸变化率随剂量的增加而改善。 $30 \times 10^4 \text{Gy}$ 时 PE 泡沫试样的结果最好, $20 \times 10^4 \text{Gy}$ 时的结果也较满意,而未辐照过的对照试样在同样条件下尺寸收缩率很大。在 N_2 气氛中辐照的 EVA 泡沫试样的热尺寸稳定性也好于未辐照过的 EVA 泡沫试样。

本文的实验工作是在日本原子力研究所大阪支所完成的。大阪支所的松田光司·课长、杉本俊一副主任研究员、铃木伸武博士和河西俊一博士以及三和化工株式会社的村上文男常务给予了热情帮助和指导,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] B. J. Lyons, Radiat. Phys. Chem., 22, 135 (1983).
- [2] A. Keller and G. Ungar, Radiat. Phys. Chem., 22, 155 (1983).
- [3] Liu Dongyuan, Zhang Lianshui, Wang Yaqi and Chen Wenxiu, Radiat. Phys. Chem., 29, 175 (1987).
- [4] W. J. Chappas and J. Silverman, J. Polymer Sci. Polymer Letters, Ed., 17, 5 (1979).
- [5] W. Burlant, J. Hirsch and C. Tayler, J. Polymer Sci., part A, 2, 57 (1964).
- [6] Japanese industrial standard testing method for Polyethylene foam K 6767-1976, p 11-12.
- [7] 汤蓓琳,梶 加名子,吉沢 巖,小原長二,畑田元義,ホリエチレン・フォームに対する放射線照射効果,JAERI-M, (1990). (稿件收到日期:1990年9月25日)

RADIATION EFFECTS ON POLYETHYLENE FOAM OF OPEN CELL TYPE

Tang Beilin

(Department of Nuclear Techniques, China Institute of Atomic Energy, Beijing, China)

Kanako Kaji, Iwao Yoshizawa*, Choji Kohara* and Motoyoshi Hatada

(Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, JAERI, Osaka, Japan)

(*R & D Department, Sanwa Kako Co., Ltd., Kyoto, Japan)

ABSTRACT The effects of electron beam irradiation on polyethylene foam of open cell type have been studied. Experiments for determining of gel fraction and physical-mechanical properties of irradiated polyethylene foam of open cell type as a function of dose, respectively, were carried out. The dimensional stability of irradiated specimens at elevated temperatures also was measured. It was found that tensile strength did not change and gel fraction increased when the specimen was irradiated in nitrogen atmosphere with increasing dose up to 300kGy . The result shows that dimensional stability of polyethylene foam of open cell type after being kept in an oven at 70°C and 110°C for 22 h is improved by irradiation in nitrogen atmosphere. The similar results of irradiated EVA foam of open cell type to irradiated PE foam of open cell type were obtained.

KEYWORDS PE, EVA Foam, EB irradiation, Gel fraction, Physical-mechanical properties, Dimensional stability at elevated temperature