

# 喇曼光谱法研究辐照聚合物的气体产值\*

赵永年 陈欣方\*\*

(吉林大学理论化学研究所)

张利华 李淑华 张自成

(中国科学院长春应用化学研究所)

**摘要** 本文研究了两种典型交联型聚合物在 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐照条件下放出的气体的激光喇曼光谱,通过波数 $2917\text{cm}^{-1}$ ,  $2954\text{cm}^{-1}$ 和 $4157\text{cm}^{-1}$ 三处特征谱峰高度与标准谱图的比较,测得辐照聚二甲基硅氧烷放出的各种气体产值: $G_{(\text{CH}_4)} = 1.05$ ,  $G_{(\text{C}_2\text{H}_6)} = 0.23$ ,  $G_{(\text{H}_2)} = 0.58$ , 气体总产值: $G_{(\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2)} = 1.86$ , 实验结果表明,在 $500\text{ Mrad}$ 剂量以下,辐照样品放出气体的总产值和各种气体的分产值不随剂量而变化,从而给予交联度与剂量成正比以直接证明。用同样方法测得辐照聚乙烯放出的气体产值( $G_{(\text{CH}_4)} = 2.7$ ),也与辐照剂量无关。

**关键词** 聚二甲基硅氧烷; 聚乙烯; 喇曼光谱; 气体产值; G值; 辐射交联。

## 引 言

聚合物在真空条件下经高能射线作用,常放出氢、甲烷等气体,确定这些气体总量和各气体组分的相对比例,是研究聚合物辐照效应的主要内容之一,也是研究辐射交联和裂解规律的一个重要途径。目前对辐照聚合物释放气体的鉴别和测定有三种方法:(1)分馏法;(2)气相色谱法;(3)质谱分析法。前两种方法由于操作上的困难,已很少应用于辐照聚合物的气体分析;至于第三种方法,由于仪器装置复杂、价格昂贵和不易维修,而且难以精确到定量的程度,故应用也受到一定的限制。在激光技术问世以前,喇曼光谱仪的分辨率较低,因此迄今为止用喇曼光谱法分析辐照聚合物放出气体的组分和产值,尚未见文献报导,激光技术的应用显著地提高了喇曼光谱的分辨率,为此,我们采用高分辨率激光喇曼光谱仪,系统研究了聚二甲基硅氧烷在 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线作用下释放的气体的喇曼光谱,通过诸特征谱峰高度与标准谱图的比较,测得了一定量辐照样品释放气体的总量和气体各组分的含量,由此计算得到辐照聚二甲基硅氧烷释放气体的总产值和甲烷、乙烷、氢的分产值。激光喇曼光谱实验可以直接在贮有辐照样品和释放气体的特制玻璃管中进行,获得的数据能精确而真实地反映样品的辐照效应,为定量研究辐照聚合物放出气体的产值建立了一种简便的新方法。我们还用此法研究了辐照聚乙烯等样品的气体产值,得到了令人满意的结果。

## 实 验

### 1. 原料及试剂

样品为国产聚二甲基硅氧烷经精制除去杂质而成,  $M_n = 184000$ ; 国产聚乙烯, 低密度,

\* 本文为中国科学院自然科学基金支助项目“聚合物的辐射交联与裂解”的一部份

\*\* 投稿联系人

$M_n = 46000$ ;  $H_2$ 、 $CH_4$  和  $C_2H_6$  三种标样气体的纯度都超过 99.9%。

## 2. 辐照条件

称取一定量的样品置于连通储气室的特制样品池中(图 1—*a*)，将贮样的样品管抽至  $10^{-3}$  mmHg 后封闭，在室温下用  $^{60}Co\gamma$  射线辐照，剂量率为 0.675 Mrad/h，经一定剂量辐照的贮样样品池置于 50℃ 处后处理一昼夜，以便使气体均匀扩散至储气室中，将储气室玻壁退火使呈无色透明。

## 3. 喇曼光谱测试条件

仪器为法国 J-Y 公司 HGZS 型激光喇曼光谱仪，分辨率在 5000 Å 时为  $0.5\text{ cm}^{-1}$ ，扫描精度为  $\pm 0.2\text{ cm}^{-1}$ ，接收器为 9658 B 光电倍增管和直流放大器。激光光源为美国光谱物理公司制 171 型氦离子激光器，激光波长 4880 Å，激光功率选用 3 W，光谱仪狭缝宽度在做高聚物在高能射线作用下气体的光谱时用  $12\text{ cm}^{-1}$ ，测试温度 20℃。

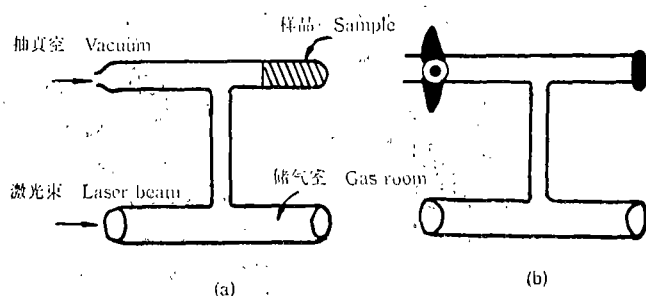


图 1 样品管及其模拟管示意图  
Fig. 1 Sample tube and its analogue

为测定一定量辐照样品在已知体积内释放出各种气体的绝对量，我们设计了形如图 1—*b* 的样品辐照管的模拟管，管内总体积为 50 ml (在 20℃ 条件下)，与样品管的体积相同，先抽至真空 ( $10^{-3}$  mmHg)，关闭活塞，从真空橡皮塞注入甲烷 2 ml，进行喇曼光谱测量；再注入甲烷 2 ml (总量 4 ml)，并测量喇曼光谱；类此进行多次实验，得到波数  $2917\text{ cm}^{-1}$  处谱峰高度与甲烷量的关系如图 2 线 1 所示。用相同的方法，分别对乙烷和氢进行实验，得到波数  $2954\text{ cm}^{-1}$  处谱峰高度与乙烷量的关系如图 2 线 2 所示， $4157\text{ cm}^{-1}$  处谱峰高度与氢含量的关系如图 2 线 3 所示。实验误差小于 1%。

图 2 的结果表明，三种气体的特征谱峰强度分别对甲烷、乙烷和氢含量作图呈良好线性关系；而且实验证明，在压力小于一个大气压时，其它气体的存在，对单一气体特征谱峰强度无影响，换言之，某气体的喇曼特征谱线强度，只与它在一定体积密闭容器中的绝对含量有关，而与其它气体的含量无关，这为精确分析辐照聚合物的气体各组分的产值提供了方便性。首先，我们无须考虑混合气体诸组分的相互影响；其次，我们无须对辐照样品放出气体的喇曼光谱图作一一对应的模拟实验，只要通过谱图中诸特征谱峰强度与图 2 中各标准线的比较，就可测得各辐照样品放出气体的组成及各组分的绝对含量。

## 2. 辐照聚二甲基硅氧烷的气体产值

在六个容积为 50 ml 的样品管内分别装入 2 g 样品 (考虑到样品所占的空间，样品管的实际体积略大于 50 ml)，辐照剂量分别为 50, 100, 200, 300, 400 和 500 Mrad。各辐照样品释放气体的喇曼光谱图如图 3 所示。

由图 3，根据  $2917\text{ cm}^{-1}$ 、 $2954\text{ cm}^{-1}$  和  $4157\text{ cm}^{-1}$  谱线强度与图 2 各标准线的比较，可定出各剂量辐照样品放出气体的总量和各组分的分量 (表 1)。

## 结果和讨论

### 1. 甲烷、乙烷和氢的特征谱线强度与其含量的关系

为测定一定量辐照样品在已知体积内释放出各种气体的绝对量，我们设计了形如图 1—*b* 的样品辐照管的模拟管，管内总体积为 50 ml (在 20℃ 条件下)，与样品管的体积相同，先抽至真空 ( $10^{-3}$  mmHg)，关闭活塞，从真空橡皮塞注入甲烷 2 ml，进行喇曼光谱测量；再注入甲烷 2 ml (总

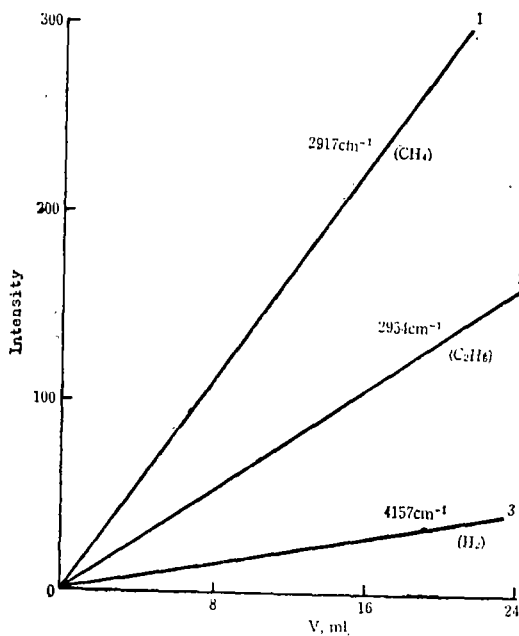


图 2 甲烷、乙烷和氢在模拟管中喇曼特征峰高度与含量的关系

Fig. 2 Dependence of the intensity of Raman spectra of methane, ethane and hydrogen on their contents in the analogue tube at 20 °C

根据定义(每重复单元吸收 100 eV 能量产生的气体分子数为辐照样品释放出该气体的 G 值),容易推导得到以下计算气体 G 值的公式:

$$G = \frac{42.86 VT_0}{WRT} \quad (1)$$

式中, V 表示常压下温度为 T 时放出气体的体积

表 1 辐照聚二甲基硅氧烷释放气体总量和各组分分量(2 g 样品于 50 ml 容器真空辐照)

Table 1 Amounts of methane, ethane and hydrogen gases evolved from polydimethylsiloxane irradiated at the various doses (two grams of sample in a 50 ml tube were irradiated in vacuo)

Dose (Mrad)	Contents(ml)			
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	total
50	2.9	0.6	1.3	4.8
100	5.2	1.1	2.8	9.1
200	9.8	2.4	5.6	17.8
300	16.0	3.5	9.3	28.8
400	21.4	4.9	12.0	38.8
500	23.9	5.4	15.3	44.6

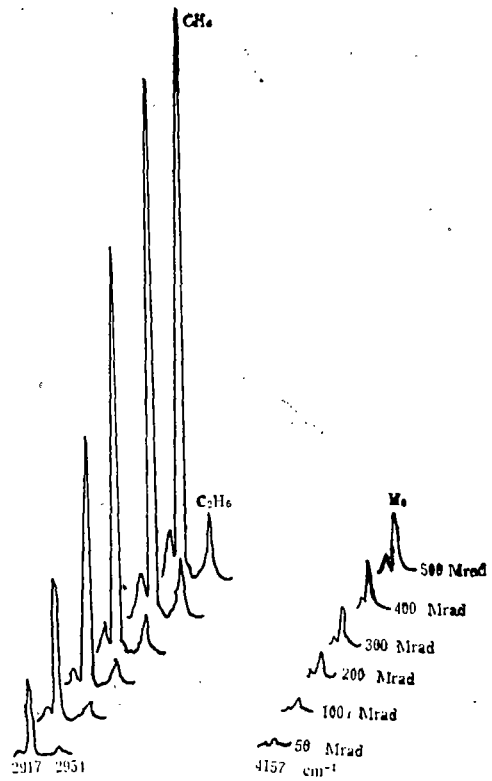


图 3 辐照聚二甲基硅氧烷释放气体的喇曼光谱(2 g 样品置于 50 ml 容器中真空辐照)

Fig. 3 Raman spectra of gaseous products formed in the irradiation of polydimethylsiloxane (two grams of polydimethylsiloxane in a 50 ml sample tube were irradiated in vacuo at doses of 50, 100, 200, 300, 400 and 500 megarads respectively)

(以毫升表示),  $W$  为辐照样品的重量(以克表示),  $R$  为吸收剂量(以 Mrad 表示),  $T_0$  和  $T$  分别表示标准状态和测试时的绝对温度。从表 1 所列数据和(1)式, 计算得到的各种剂量辐照聚二甲基硅氧烷释放气体的  $G$  值列于表 2 中, 结果表明, 气体的总  $G$  值和各组分的  $G$  值都不随剂量而变化。

表 2 中关于甲烷和氢百分含量的数据与 Chapiro 报道的一致<sup>[1]</sup>。关于  $G_{(H_2+CH_4+C_2H_6)}$  值的文献报道<sup>[1,2,3]</sup>, 其数值低至 1.2, 高达 3.0, 结果很不一致, 我们获得的辐照样品的总的气体  $G$  值为 1.86, Delides 和 Shepherd 曾指出, 当聚二甲基硅氧烷经 160 Mrad 以上剂量辐照时, 释放气体的  $G$  值减小, 并将此现象归因于“饱和效应”。从表 2 所列结果中没有发现这一效应。作者确信, 获得本文结果凭籍的方法较 Delides 的方法更为直接, 因此, 关于聚合物在 160 Mrad 剂量以上辐照时存在“饱和效应”的说法尚待用更多的实验结果去证明。

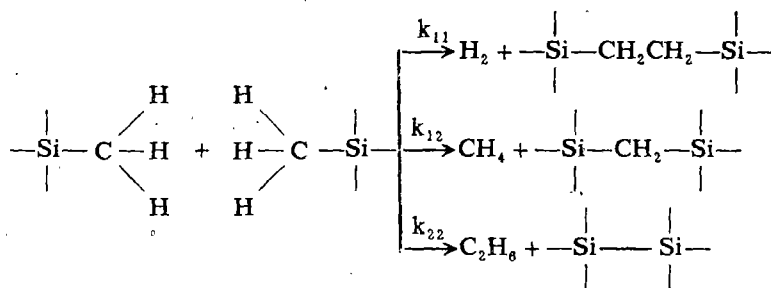
表 2 辐照样聚二甲基硅氧烷放出气体的  $G$  值

Table 2 Radiation-Chemical yields of gaseous products formed in the radiolysis of polydimethylsiloxane

剂量 Dose (Mrad)	G Values			
	$G(CH_4)$	$G(C_2H_6)$	$G(H_2)$	$G(CH_4 + C_2H_6 + H_2)$
50	1.16	0.24	0.52	1.92
100	1.04	0.22	0.56	1.82
200	0.98	0.24	0.56	1.78
300	1.07	0.23	0.62	1.92
400	1.07	0.24	0.60	1.91
500	0.96	0.22	0.61	1.79
平均值 (Average)	1.05	0.23	0.58	1.86
百分数(%) Percentage(%)	56.4	12.4	31.2	100

### 3. 聚二甲基硅氧烷的辐射交联与气体生成机理

为了从理论上解释表 1 和表 2 的实验结果, 设聚二甲基硅氧烷在辐照时产生如下反应:



由此写出氢、甲烷和乙烷的生成速度:

$$\frac{d[H_2]}{dR} = 9 k_{11} [M]^2 \quad (2)$$

$$\frac{d[CH_4]}{dR} = 6 k_{12} [M]^2 \quad (3)$$

$$\frac{d[C_2H_6]}{dR} = k_{22} [M]^2 \quad (4)$$

这里,  $[M]$ 表示二甲基硅氧烷链节的克分子浓度(物质B的浓度),  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ 和 $k_{22}$ 分别表示生成 $H_2$ ,  $CH_4$ 和 $C_2H_6$ 的反应速度常数。由(4)除以(3)和(3)除以(2)得到

$$\frac{d[C_2H_6]}{d[CH_4]} = \frac{k_{22}}{6k_{12}} \quad (5)$$

$$\frac{d[CH_4]}{d[H_2]} = \frac{2k_{12}}{3k_{11}} \quad (6)$$

解以上微分方程式, 并利用表2的结果, 可以得到三种气体生成速度常数的比例关系:

$$k_{22}:k_{12}:k_{11} = 3.57:2.72:1 \quad (7)$$

这一结果表明, Si—C键较C—H键容易断裂, 这是合理的, 因为前者具有较小的键能和较长的键长, 在高能粒子轰击下就易于断裂。初看起来, (7)式的结果似乎难以解释表2的规律, 然而只要细致地分析各种气体的生成过程, 就完全论证了表2所列结果的合理性, 例如,  $C_2H_6$ 和 $H_2$ 的生成量取决于三个因素: (1) Si—C和C—H键的断裂速度; (2) 体系中Si—C和C—H键的浓度; (3) 断裂产物 $H\cdot$ 和 $CH_3\cdot$ 的扩散速度。第一个因素有利于 $C_2H_6$ 的生成, 第二和第三个因素有利于 $H_2$ 的生成。综合以上三方面的因素, 因为体系中C—H键的数目是Si—C键的三倍, 相邻分子间两个Si— $CH_3$ 基上的六个氢原子相互碰撞(不考虑同一甲基上氢原子间的碰撞)的方式数九倍于两个甲基相互碰撞的方式数, 所以 $H_2$ 的最终产值大于 $C_2H_6$ 的产值。因为三个因素都有利于甲烷的生成, 故甲烷的产值最高。

表3 Si—C和C—H键的键能和键长

Table 3 Bond lengths and energies of Si—C and C—H bonds

键 Bond	化合物 Compound	键能 Dissociation energy (Kcal/mole)	键长(Å) Bond length, (Å)
Si—C	—Si—CH <sub>3</sub>	69	1.87
C—H	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{—Si—C—H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	99	1.09

利用(2), (3)和(4)式和以上化学反应方程式, 得到

$$\frac{d[H_2 + CH_4 + C_2H_6]}{dR} = (9k_{11} + 6k_{12} + k_{22})[M]^2 \quad (8)$$

$$-\frac{d[M]}{dR} = 9k_{11}[M]^2 + 6k_{12}[M]^2 + k_{22}[M]^2 \quad (9)$$

解以上微分方程, 并作一级近似, 得到气体总产量与剂量的关系式:

$$\frac{[H_2 + CH_4 + C_2H_6]}{M_0} = KM_0R \quad (10)$$

$$K = 9k_{11} + 6k_{12} + k_{22} \quad (11)$$

式中,  $M_0$ 表示辐照前样品中包含的二甲基硅氧烷的克分子数。(10)式从理论上表明, 每克分子单体链节在辐照时产生的气体总量与吸收剂量成正比。这一理论预测与实验结果很好地符合(图4), 证明气体的产生符合双分子反应机理。

从图4的V-R线的斜率计算得到:

$$K = 5.3 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{Mrad}^{-1}$$

将此值代入(11)式, 并利用(7)式, 计算得到

$$k_{11} = 1.83 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{Mrad}^{-1}$$

$$k_{12} = 4.99 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{Mrad}^{-1}$$

$$k_{22} = 6.54 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{Mrad}^{-1}$$

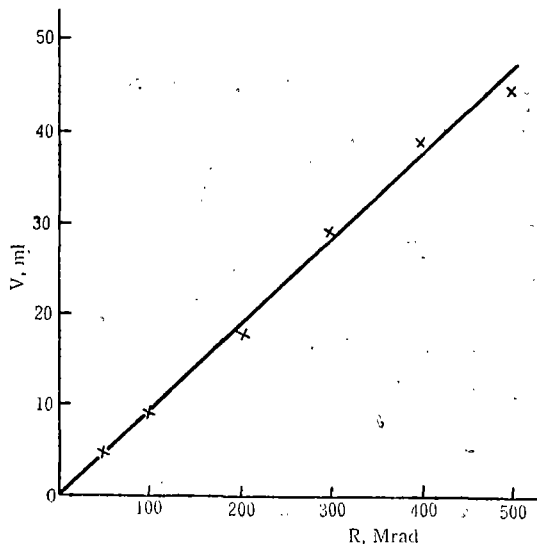


图4 辐照聚二甲基硅氧烷释放气体量与吸收剂量的关系

Fig. 4 Influence of the dose of gamma-rays on the amounts of total gaseous products formed in the radiolysis of polydimethylsiloxane

从以上反应方程式可以看出, 每逸出一气体分子, 伴随着形成一个交联桥。这样交联产率  $G_c = G_{(H_2 + CH_4 + C_2H_6)} = 1.86$ , 这一结果和我们从溶胶分数计算得到的  $G_c = 1.6$  较接近<sup>[4]</sup>。

#### 4. 辐照高压聚乙烯的氢气产值

用与测定辐照聚二甲基硅氧烷的气体产值相同的方法, 测定了辐照聚乙烯释放气体的喇曼光谱, 根据  $4157 \text{ cm}^{-1}$  谱线强度, 定得各剂量辐照样品放出氢气的产值(表4)

表4 辐照聚乙烯释放氢气的G值

Table 4. Radiation-chemical yield of hydrogen produced in the radiolysis of polyethylene

剂量 Dose Mrad	$G(H_2)$
100	2.7
200	2.8
300	2.7
400	2.7
500	2.6
平均值 (Average)	
	2.7

关于聚乙烯在辐照过程中放出氢气的G值, 文献值为  $2.5 \sim 2.7$ <sup>[1]</sup>, 我们的结果与 Schumacher 报道的结果非常一致<sup>[5]</sup>。表4的结果表明,  $G_{(H_2)}$  与剂量无关, 这与作者之一早先获得的结论完全一致, 即辐照聚乙烯的交联度与剂量成线性关系<sup>[6]</sup>。

## 结 论

- (1) 激光喇曼光谱分析法可以定量研究辐照聚二甲基硅氧烷、聚乙烯等辐照聚合物释放的气体产值;
- (2) 辐照聚二甲基硅氧烷的气体总产值和各组分(氢、甲烷、乙烷)的分产值在  $0 \sim 500 \text{ Mrad}$  剂量范围内保持常数。对于辐照高压聚乙烯, 其释放氢气的产值也不随剂量而变化;
- (3) 对于辐照聚二甲基硅氧烷,  $G_{(CH_4)} > G_{(H_2)} > G_{(C_2H_6)}$ 。

## 参 考 文 献

- [1] A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, p. 473. Wiley (Interscience), New York, 1962.
- [2] M. Dole (ed), Radiation Chemistry of Macromolecules, Academic, New York, Vol 11, 1973.

- [3] C. G. Delides and J. W. Shepherd, *Radiat Phys. Chem.*, 10, 376 (1977).  
[4] 陈欣方, 唐小辉, 姜洪涛, 张自成, 张利华, 李淑华, 张加炳, 张以群, *辐射研究与辐射工艺学报*, 3(3), 8~13 (1985).  
[5] K. Schumacher, *Kolloid -Z.*, 157, 16(1958).  
[6] 陈欣方, 刘克静, 唐敬庆, *吉林大学自然科学学报*, 4, 39 (1977).

(1985年6月18日收到)

## RAMAN SPECTROSCOPIC STUDIES ON GASEOUS YIELD IN IRRADIATION OF POLYMERS

Zhao Yongnian    Chen Xinfang

(*Institute of Theoretical Chemistretical, Jilin University*)

Zhang Lihua    Li Shuhua    Zhang Zicheng

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

**ABSTRACT** The Raman spectra of gaseous products formed in radiation of two polymers, polydimethylsiloxane (PDMS) and polyethylene (PE), have been studied in this paper. They are typical polymers which mainly crosslink during irradiation by  $^{60}\text{Co}$  gamma rays. At first, the Raman spectra of pure methane, ethane and hydrogen were detected in the 50 ml analogue tube (Fig. 1-b), and three spectrum peaks at  $2917\text{ cm}^{-1}$ ,  $2954\text{ cm}^{-1}$  and  $4157\text{ cm}^{-1}$  were obtained. Their intensities depending on contents of methane, ethane and hydrogen in the analogue tube are shown in Fig. 2. The results prove that intensity of Raman spectra of each gas is only related to its absolute content in the airtight vessel that has fixed volume and is not related to other gaseous contents in the same vessel. Then, two grams of PDMS are put in each of six 50 ml sample tube respectively (Fig. 1-b) and are radiated by various doses in vacuum. The Raman spectra of gaseous products formed in radiation of PDMS is shown in Fig. 3. After that, the intensities of Raman spectra at  $2917\text{ cm}^{-1}$ ,  $2954\text{ cm}^{-1}$  and  $4157\text{ cm}^{-1}$  were compared with each corresponding standard curve in Fig. 2 and the amount of each component and total amount of gaseous products produced in irradiation of PDMS were estimated (see Tab. 1). The radiation chemical yields (G Value) for gaseous products formed in radiolysis of PDMS at various doses can be calculated from equation (1) and are given in Tab. 2. The results indicate that the G values of total gaseous products and of each component are not changed with doses. The average values of G are  $G(\text{total}) = 1.86$ ;  $G(\text{CH}_4) = 1.05$ ;  $G(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.23$  and  $G(\text{H}_2) = 0.58$ . From the mechanism of dimolecular reaction, the results given in Tab. 2 and Fig. 4 were satisfactorily explained by using dynamic method. Finally, the radiation chemical yield of hydrogen produced in radiolysis of PE is also obtained,  $G(\text{H}_2) = 2.7$ .

**KEY WORDS** Polydimethylsiloxane; Polyethylene; Raman spectrum; Radiation chemical yields of gaseous products; Radiation crosslinking; G-values.