

辐照聚酰胺 1010 的后效应

李宝忠 张利华

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130022)

于家艳

(吉林大学材料科学系 长春 130023)

摘要 用 DSC 以及凝胶含量测定的方法研究了辐照聚酰胺 1010 的后效应, 讨论了晶区分子运动与转变受辐射后效应的影响, 也探讨了结晶表面积对后效应的影响。结果表明辐射后效应主要来源于结晶表面内的俘陷自由基。

关键词 聚酰胺 1010, 辐射后效应, 凝胶含量, 结晶表面, 俘陷自由基

聚酰胺 1010(PA 1010) 是我国特产的工程塑料, 与其它聚酰胺相似, 它也是半结晶聚合物。它的玻璃化温度(T_g)约为 50°C , 在室温下其聚集态结构稳定。目前对 PA 1010 的辐射效应已有研究^[1~4], 辐照使之产生交联并且证明了交联主要产生于非晶区与结晶表面, 对辐照 PA 1010 的后效应也有报道^[5], 辐照后热处理使自由基偶联对 PA 1010 的熔融热焓和熔融温度都有影响。Bhateja^[6]研究辐照 PE 在放置一段时间后, 观察到结晶度有所增大, 并认为这是与自由基后效应有关, 俘陷自由基的后效应对结晶聚合物的辐射效应不可忽略。本文研究了辐照不同结晶表面积的试样的后效应。

1 实 验

1.1 材料及辐照方法

粉状 PA 1010 和混入 0.5% (wt/wt) 的异相成核剂(Nd_2O_3) 的 PA 1010, 分别于 50°C 减压干燥 10 h 后, 于 220°C 熔融压制成 0.3~0.5 mm 的试片, 于冷水中淬火, 再在 $185\sim 195^{\circ}\text{C}$ 下退火, 获得相近结晶度的试样 A 和 B (其物性参数列于表 1)。干燥后, 装入玻璃管中, 抽真空至 0.1 Pa 封管。在室温条件下用 ^{60}Co γ 射线辐照, 剂量率为 28.4 kGy/h 。

Tab 1. Some physical properties of specimens A and B

Specimen	$C_n/\%$ (wt/wt)	$W_c/\%$	$L_{100}/10^{-10}\text{m}$	$L_{010}/10^{-10}\text{m}$
A	0.0	47.5	196.6	85.5
B	0.5	46.8	187.5	81.4

C_n is the concentration of nucleating reagent, W_c is the crystallinity determined by the Ru'land method^[7], L_{100} and L_{010} calculated by the Scherrer equation^[8] are crystallite sizes.

1.2 DSC 谱记录及凝胶含量测定

用 Perkin-Elmer 公司的 DSC-2 C 型差示扫描量热计记录试样的 DSC 谱。具体方法是: 先以

国家自然科学基金项目

收稿日期: 初稿 1995-05-07, 修改稿 1995-12-30

10℃/min 升温速度获得第一次升温的 DSC 谱, 然后以同样的速度降至室温, 再用同样的速度升温得到第二次升温的 DSC 谱。

精确称取 50 mg 辐照试样, 用间甲酚浸提 6 d, 其间更换溶剂两次, 然后用无水乙醇清洗三次并浸泡 24 h, 自然干燥后, 减压干燥至恒重得凝胶量。辐照后试样加热至 220℃并保持恒温 15 min, 冷却至室温后, 再用同样方法测定它们的凝胶含量。

2 结果与讨论

在文献[7]中已讨论了成核剂对微晶尺寸的影响, 在结晶度相同或相近条件下, 微晶尺寸随着成核剂浓度的增大而减小, 相反结晶的表面积却随着成核剂的浓度的增加而增大。对于试样 A 与 B, B 的结晶表面积大于 A。

辐照 PA 1010 主要存在两种俘陷自由基^[4], 分别为 $-\text{CH}_2\text{CONH}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}=\text{O}$, 在 ESR 谱图上前者为四线谱, 俘陷于结晶-非晶界面内, 后者为单线谱, 俘陷于非晶区。在文献[7]中, 对于辐照试样 A 与 B 的两种俘陷自由基的相对含量也作了定量探讨(见表 2)。

Tab 2. The relative intensities of trapped radical in irradiated A and B

Dose /kGy	I _r of quartet line		I _r of singlet line	
	A	B	A	B
250	28.9	30.6	7.0	7.2
500	30.5	31.7	7.4	7.5

I_r refers to relative intensity, quartet line ESR spectrum belongs to radical $-\text{CH}_2\text{CONH}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2-$, singlet line ESR spectrum belongs to radical $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}=\text{O}$

从表 2 中, 可明显看到, 相同剂量辐照的试样 A 与 B 的俘陷自由基 $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}=\text{O}$ 的含量相近, 对后效应贡献相近; 而辐照 A 与 B 的俘陷自由基 $-\text{CH}_2\text{CONH}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2-$ 的含量却相差较大, 因此在后效应中发挥的作用也不同。从而初步推断辐照试样 B 的后效应明显。这可以从下面的讨论中得到证实。

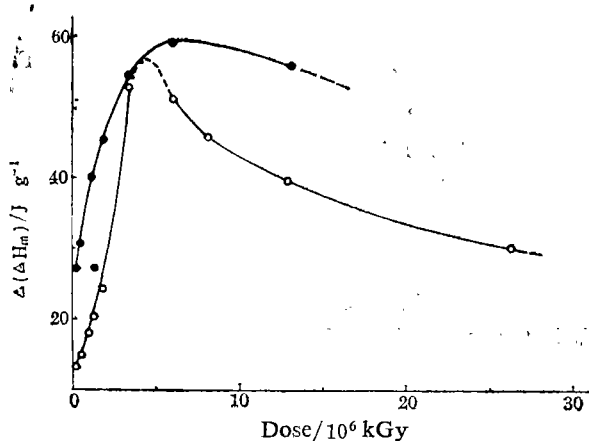


Fig 1. $\Delta(\Delta H_m)$ for irradiated A and B at different doses
(○) for A (●) for B

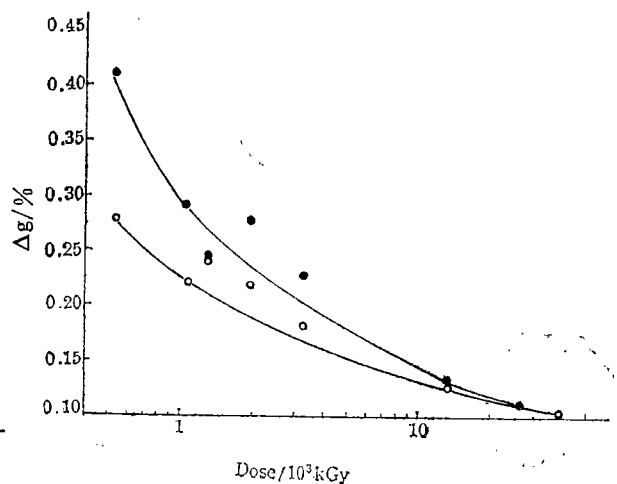


Fig 2. Δg of irradiated A, B at different doses
(○) for A (●) for B

俘陷自由基的后效应也影响着结晶相。为了直观反映结晶相受自由基的后效应的影响,不妨令第一次和第二次升温的熔融热焓的差值如式(1)所示。 ΔH_m 可以衡量结晶度, $\Delta(\Delta H_m)$ 表征第一次升温与第二次升温的结晶度的变化所示。

$$\Delta(\Delta H_m) = \Delta H_{m1} - \Delta H_{m2} \quad (1)$$

对于辐照 A 与 B, 它们的 $\Delta(\Delta H_m)$ 与剂量的关系如图 3 所示。可见, 辐照 B 的结晶度变化较明显。相同剂量下, 辐照 B 的后效应对结晶度的影响较大。

另外, 讨论加热处理前后辐照 A 与 B 的凝胶含量的变化, 定义下式(2)

$$\Delta g = g_2 - g_1 \quad (2)$$

其中 g_1 为辐照试样的凝胶含量, g_2 为辐照试样退火后的凝胶含量。凝胶含量与交联密度有关, Δg 能直接体现出加热过程中自由基偶合反应数目。图 2 是辐照 A 与 B 的 Δg 与剂量关系。显然, 相同辐照剂量下, 辐照 B 的 Δg 较大, 反映了辐照 B 加热过程中发生偶合反应自由基数目多。说明辐照 B 的后效应较明显。与上述结果相吻合。

辐照 A 与 B 热处理前后用 Charlesby-Pinner^[10] 方程(方程 3, 如下式所示)表征时, 辐照 B 交联度在热处理前后变化得较大, 参见图 3。

$$S + S^{0.5} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 u_1 D} \quad (3)$$

在方程 3 中, S 为溶胶分子数, p_0 和 q_0 分别为单位剂量的裂解度与交联度, u_1 为起始聚合物的数均聚合度, D 为剂量, 若已知 u_1 , 以 $S + S^{0.5}$ 与 $1/D$ 作图, 可得到交联度。本文只定性讨论交联度。从图 3 可知, 热处理前后, 辐照 B 的交联度变化较明显, 从而说明在热处理过程中, 自由基的双基偶合使得交联度大大提高, 表现为后效应较大。

3 结 论

辐照 PA 1010 的后效应对它的物理性质有显著的影响, 说明辐照 PA 1010 体系中存在大量的俘陷自由基, 这些自由基是后效应的来源, 因为俘陷自由基的不稳定性, 要获得结构与性能优异的产品, 必须对其进行后处理, 以消除体系中残余自由基。具有相近结晶度但不同结晶表面积的试样, 其后效应主要取决于结晶表面的俘陷自由基, 结晶表面积越大, 辐射的后效应就越明显。

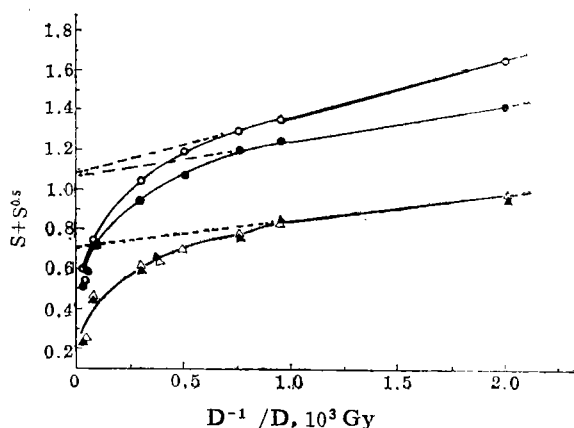


Fig 3. $S + S^{0.5}$ versus $1/D$ for irradiated specimens A and B ($\triangle$) irradiated A after heat treatment ($\blacktriangle$) B after heat treatment ($\circ$) A without heat treatment ($\bullet$) B without heat treatment)

参 考 文 献

- 1 Zhang Lihua, Zhou Maotang, Chen Donglin. Radiat. Phys. Chem., 1994, 44(3): 303
- 2 Zhang Lihua, Qi Yuchen, Yu Li et al. Radiat. Phys. Chem., 1990, 36(6): 743
- 3 Feng Jinhua, Zhang Lihua, Chen Donglin. Radiat. Phys. Chem., 1991, 38(1): 105
- 4 Zhou Maotang, Zhang Lihua, Liu Yayan et al. Chin. J. Polym. Sci., 1993, 11(1): 46
- 5 张利华, 蔡玉臣, 于力等. 应用化学, 1990, 7(2): 20

- 6 Bhateja S K. J. Appl. Polym. Sci., 1983, 28: 861
- 7 Ruland W. Acta Cryst., 1961, 14: 1180
- 8 Leroy E. Alexander, X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science, Wiley-Interscience, 1969. 423
- 9 Li Baozhong, Yu Jiayan, Zhang Lihua et al. Polym. Int, 1996, 39: 295
- 10 A Charlesby, Atomic Radiation and Polymers, Academic Press, New York, 1960

POST RADIATION EFFECTS ON POLYAMIDE 1010

Li Baozhong Zhang Lihua

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022,

Yu Jiayan

(Department of Material Sciences, Jilin University, Changchun 130023)

ABSTRACT Post radiation effects on polyamide 1010 were studied by DSC and the determination of gel fraction. The transition and relaxation of macromolecules in the crystalline phase imposed on by post radiation effects of polyamide 1010 were also investigated. Furthermore, the influence of the fold surface on post radiation effects was focused on. The results showed that the trapped radicals in the fold surface attributed to postradiation effects. The more the amount of the fold surface of the lamellae is, the more profound post radiation effects on polyamide 1010 show.

KEYWORDS Polyamide 1010, Post radiation effects, Gel fraction, Fold surface of the lamellae, Trapped radicals

(上接第161页 Continued from p 161)

- 4 余增亮, 霍裕平. 安徽农业大学学报, 1994, 21: 221
- 5 周立人, 黄玲, 程备究等. 安徽农业大学学报, 1994, 21: 269
- 6 江泽慧, 彭镇华. 安徽农业大学学报, 1994, 21: 295
- 7 鲁润龙, 朱学良. 安徽农学院学报, 1991, 18: 294
- 8 Shao Chunlin, Yu Zengliang. Radiat. Phys. Chem., 1994, 44: 651
- 9 邓建国. 博士论文, 中科院等离子体所, 1991
- 10 Fujita S. Int. J. Radiat. Biol., 1984, 45: 371
- 11 Scholes M L, Schuchmann M N, Von Sonntag C. Int. J. Radiat. Biol., 1992, 61: 443

STUDIES ON THE N⁺ ION BEAM IRRADIATION INDUCED DAMAGE TO ADENOSINE

Shao Chunlin Yu Zengliang

(Institute of Plasma Physics, Academia Sinica, Hefei 230031)

Li Bilin

(University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

ABSTRACT With HPLC, it was found that there was few free base A molecule being released from the solid adenosine (AR) irradiated by 20 keV N⁺ ion beam. But with UV-spectra, it was known that the yield of base A increased in the irradiated AR sample treated by 1 mol/L NaOH or pH 0.5 H₂SO₄, and about 15% of the damaged AR molecules was able to produce base A. With heat treatment, the UV spectra of the alkaline solution and the acid solution of irradiated AR samples and the yield of A were obviously changed. Besides, the G value of the damaged AR molecules and the produced A molecules were calculated, and it was found that the G values had a tendency of decreasing with increasing dose. In addition, The phenomenon of the yield of A increasing in alkaline and acid solutions was respectively explained by OH-attach mechanism and oxidization mechanism.

KEYWORDS Ion Beam, Adenosine, Irradiation damage