

质子和电子对薄膜聚合物改性的研究

王 广 厚

(南京大学物理系)

摘 要

用能量为 20 和 100keV 的质子及 8 和 12MeV 的电子辐照低密度聚乙烯和聚丙烯薄膜,发现其作用效果是不同的。一定剂量的质子束使聚丙烯应力强度和相对伸长增加,而使聚乙烯力学性质变坏;电子束可使聚乙烯发生交联,而使聚丙烯辐照降解。X 射线的结构研究表明,电子辐照聚丙烯,存在 α 和 β 相的转变,而聚乙烯则不存在这类相变。红外吸收谱的研究说明,在质子辐照聚丙烯时,随着剂量的增加,聚丙烯薄膜内部出现新的结构。这可能是两者根本不同的原因。

聚乙烯和聚丙烯是最常用的高分子聚合物,具有质量轻、透明度高,富有弹性、耐化学腐

蚀和易加工等优点,因而被广泛用于工业、农业、能源、国防和人民生活等各个方面。然而,它们都存在易老化、硬度差、刚性弱、不耐热等缺点,极大地限制了它们的应用范围。

长期以来,人们一直认为聚丙烯在辐射条件下严重降解,性能急剧变坏^[1]。最近, J. L. Williams 和 T. S. Dumn^[2] 利用某些添加剂可使聚丙烯的辐射裂解性能减缓,但是添加剂并不能阻止聚丙烯辐照降解。当 γ 射线辐照剂量达到 10Mrad 时,其断裂伸长不到原来的一半。

我们采用 20 和 100 keV 的质子以及 8 和 12 Mrad 的电子对低密度聚乙烯和全同立构式聚丙烯薄膜进行辐照试验。一方面研究其力学性能与辐照类型和剂量的关系;另一方面,用 X 射线衍射、正电子湮没寿命谱、红外吸收谱以及电子顺磁共振谱等方法研究辐照引起其结构的变化,得到一些重要的结果:

(1) 当能量为 20 keV 和剂量为 40.8 Mrad 的质子注入 $40\mu\text{m}$ 厚的聚丙烯薄膜时,其应力强度 $\sigma(\text{kg}/\text{cm}^2)$ 增加 51%,伸长 ϵ_r 增加 36%;而当用 8MeV 的电子辐照时,则薄膜迅速降解。8MeV 的电子束对 $38\mu\text{m}$ 厚的聚乙烯薄膜辐照结果是:当辐照剂量超过 16Mrad 时,力学性质

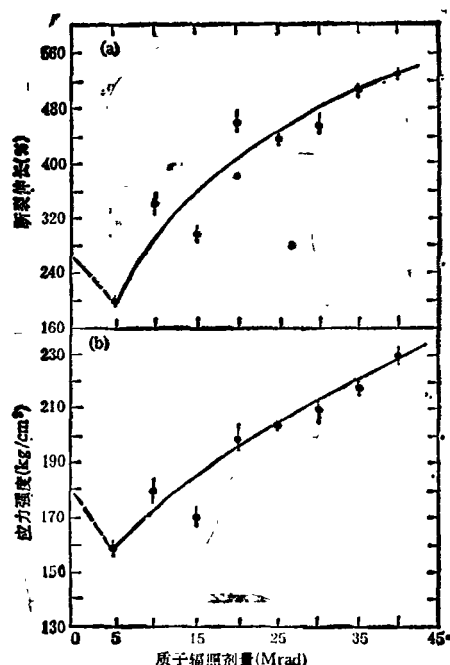


图 1 (a) 断裂伸长随辐照剂量的变化;
(b) 应力强度随辐照剂量的变化
(测量温度为 27°C, 拉伸速率 50mm/min)

显著地好于未辐照的聚乙烯。

(2) 用能量为 100keV、剂量分别为 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 和 40Mrad 的质子轰击聚丙烯薄膜时发现,当质子剂量较低(如 5, 10Mrad)时,聚丙烯以降解为主,而当剂量超过 20Mrad 时,聚丙烯以交联为主,并且随质子辐照剂量的增加,其性能显著改善,如图 1 所示。当质子剂量为 40Mrad 时,断裂伸长 ϵ_r 是未辐照的两倍,应力强度是原来的 1.3 倍,而且两者均随注入剂量的增加呈继续增加的趋势。与此相反,若用质子辐照聚乙烯薄膜,则其断裂伸长和应力强度均随质子剂量增加而减小。如表 1 所示。

表 1 用 100 keV 质子辐照前后聚乙烯力学性质的变化

样品编号	辐照剂量 (Mrad)	应力强度 σ (kg/cm ²)	断裂伸长 ϵ_r (%)
1	未辐照聚乙烯	129.7	460.0
2	5	86.1	120.0
3	10	83.3	188.0
4	15	86.8	172.0
5	20	105.4	120.0
6	25	78.1	88.0

(3) 红外吸收谱对质子辐照前后的聚丙烯薄膜进行的分析证明:未辐照的聚丙烯薄膜是高结晶度的,当辐照剂量为 5Mrad 时,在 400—1500 吸收带内,许多尖锐的吸收峰均有所减弱,这是由于质子辐照电离引起无序的增加造成的。不过,即使到 20 和 40Mrad 的辐照剂量,那些螺旋链状结构仍然存在,说明聚丙烯经质子辐照后仅是部分地非晶化。但这种无序程序却不随剂量增加而变化。另外,在质子辐照过聚丙烯红外谱中,出现了三个新的频带,位置在 1720, 1650 和 3350cm⁻¹,它们均随质子辐照剂量的增加而增长。1720cm⁻¹ 属于 C=O 群,为羰基,会使聚丙烯降解。3350cm⁻¹ 是质子注入

后产生的共振带,对应着一种新的组构。

(4) 用正电子湮没寿命谱和 X 射线衍射研究 12MeV 电子辐照聚丙烯和聚乙烯的结构特点,发现在高能电子辐照聚丙烯中,随着辐照剂量的增加,聚丙烯发生 α 和 β 相之间的转换。在 16Mrad 以内, β 相随着剂量的增加而增长, α 相相应减少。当剂量达到 32Mrad 时,其 α 相和 β 相的成分又与未辐照的情形相似,但总结晶度却不随剂量变化。电子辐照聚乙烯却不存在这类相变。这可能是电子辐照聚丙烯具有与电子辐照聚乙烯完全不同特性的根本原因。

上述研究结果表明:(1) 质子和电子使聚乙烯和聚丙烯辐射特性完全不同。证明辐射交联不仅与剂量有关,而且与入射粒子的种类有关。这为进一步利用多种类型辐射粒子使不同聚合物改性成为可能。(2) 质子和电子对聚丙烯大分子相互作用机制不同是造成辐射特性不同的根本原因。在质子作用的情况下,入射质子与聚丙烯叔碳原子上的氢原子发生弹性散射,并形成双链或 C—C 键横向连结,结果使聚丙烯结构发生变化,改善了力学性质。电子辐照聚丙烯产生大量的自由基,自由基氧化反应形成断链,结果使聚丙烯在电子辐照条件下迅速降解。(3) 根据质子辐照聚丙烯产生辐射交联,可以象电子辐照聚乙烯改性一样,用质子束辐照聚丙烯大规模地改变聚丙烯性能。建立合理的生产线,可以制造性能优良(无添加剂)的聚丙烯薄膜材料。同时,利用不同能量质子在聚丙烯中有不同射程,可以制造无粘合剂的多层结构材料,从而开辟辐射加工的新领域。

- [1] D. Babic, et al., *Radiat. Phys. Chem.*, 22(1983), 659.
- [2] J. L. Williams and T. S. Dunn, *Radiat. Phys. Chem.*, 22(1983), 209.
- [3] A. Charlesby, *Radiat. Phys. Chem.*, 18(1981), 59.

(上接第 703 页)

蒸发。该装置运用三个方向互相正交的平移、转动,构成满足这种要求的复合运动。全表面涂层厚度均匀度提高 10 倍以上,薄膜质量得到

了保证。该装置已通过扩大试验并取得了预想的效益,正在推广。

(北京有色金属研究总院 张学华)