

聚 乙 烯 的 輻 射 交 联

(兼論 Charlesby 的工作)

江 元 生

(吉林大学化学系高分子教研室)

用高能射綫照射聚乙烯,使其改性的研究始于 1952 年。国外曾有 Charlesby^[1-11]、Kap-
ноб^[12-14]、Lawton^[15-20]、Dole^[21-24]以及其他学者^[25-35]进行过工作;国内則有錢保功^[36]、胡文澂^[37]、
唐敖庆^[38-40]等正在进行有关方面的研究。随着我国高分子及原子能科学的发展,高分子輻射
化学的研究工作也将与我国整个社会主义事业一样得到蓬勃的发展。

聚乙烯經高能射綫作用,产生一系列的变化。

物理性能的变化: 溶解度,熔点,机械性能,密度,状态方程式,介电性能;

化学变化: 气体的发生,表面层的氧化;

結構的变化: 結晶度降低,交联,裂解,双鍵的变化,环化。

与变化直接有关的因素是輻射剂量,輻照时試样的物理状态,分子量分布、温度等。而与輻照
后物理性能变化有关的最重要的結構因素是鍵的交联。研究聚乙烯輻射交联的規律,实践上

将有可能为我们提供优质的聚乙烯材料; 理论上将大大推动高分子化合物结构与性能关系的研究, 特别是那些与交联直接有关的溶解度、溶胀以及弹性理论。

一、高能射线作用下聚乙烯物理性能的变化

溶解度

未经高能射线作用过的聚乙烯溶于某些有机溶剂。低剂量辐照过的聚乙烯仍能全部溶解。但当剂量到达某一定值后, 产生不溶于任何溶剂的凝胶, 与凝胶最初出现相当的物理条件称为凝胶点。此后, 剂量增大, 凝胶亦增多, 直至全部(或接近全部)试样均变成凝胶(见图 1)。实验证明, 辐照聚乙烯溶解度与剂量的变化关系是与试样辐照时的物理状态直接有关的。起始分子量愈大, 凝胶点所需剂量愈小。Lawton^[16]曾研究过用 90°C 甲苯作为溶剂, 辐照聚乙烯凝胶点所需剂量 R_g 与起始分子量的关系, 得到 R_g 与 $\bar{M}_n^{1.32}$ 成比例($\bar{M}_n$ 是粘均分子量)。其次凝胶点以及凝胶点以后溶胶与凝胶数量随剂量的变化与辐照时试样的温度有关^[20], 见图 1。

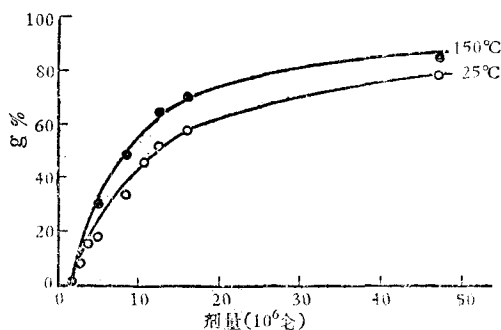


图 1 辐照聚乙烯凝胶发生量与剂量的关系^[20]

辐照聚乙烯凝胶化现象的产生是由于辐射使分子链交联, 导致分子量巨大网状结构大分子的形成。Flory^[11]与 Charlesby^[6-7]最先提出了辐射交联高聚物的凝胶化理论。若高聚物起始分布为 Poisson 分布, Charlesby 推得到了下列公式:

$$S = \frac{1}{(1 + \gamma - \gamma S)^2} \quad (1)$$

$$\gamma_g = 0.5$$

式中 S 为高聚物在溶胶中的重量百分数; γ 为交联指数, 定义为每一起始分子链所含交联单位的数目。 $\gamma_g = 0.5$, 表明当平均每两个分子链有一个交联单位时, 凝胶开始发生。当主链的断裂与交联同时发生时, 设断裂及交联与剂量均为线性关系:

$$p = p_0 + bR, \quad q = aR \quad (2)$$

(2) 式中 p 为经剂量为 R 照射后高聚物的裂解度, q 为交联度。按照 (1) 式 Charlesby 得到

$$S + \sqrt{S} = \frac{p_0}{a} \frac{1}{R} + \frac{b}{a} \quad (3)$$

$$\gamma_g = \frac{0.5}{1 - 0.5 \frac{b}{a}} \quad (4)$$

$\frac{b}{a}$ 为裂解与交联之比。Charlesby 用 (3) 式处理了辐照聚乙烯的溶解度数据^[11], 得到 $\frac{b}{a} = 0.3$;

而 $S + \sqrt{S}$ 与 $\frac{1}{R}$ 的直线关系实际上只在 S 较小或剂量较大时成立, 见图 2。与此同时, 河合鳞次郎^[35]所进行的实验, 用 Charlesby 的理论处理其数据时, 得到完全不合理的结果: $G^*(H_2) = 2.5$, 而 $G(\text{交联}) = 7.5$; 因交联时必有氢发生, 故交联的 G 值不可能大过氢的 G 值。这表明 Charlesby 的理论是不完善的。

* G : 辐射化学产率, 每吸收 100ev 能量, 产生某种产物的分子数。

唐敖庆^[38-40]指出 Charlesby 的理論从一开始就是錯誤的,錯誤在于忽略了交联后大分子整体不可分割的特点,而却把已經相互交联形成交联大分子的起始分子鏈当作独立行动的单位。

唐敖庆^[38]提出了正确的理論,若起始分布为 Flory 分布,其結果为

$$\begin{cases} S = \frac{1 - pt}{(1 - p)t^2} \\ \gamma = \frac{t^5 - t^4}{(1 - p)t^4 - (1 - pt)} \end{cases} \quad (4)$$

$$\gamma_g = \frac{1}{4 - 3p} \quad (t \geq 1)$$

若为 Poisson 分布,則(4)式簡化为

$$S = \frac{1}{(1 + \gamma - \gamma S^2)} \quad (5)$$

$$\gamma_g = 0.25$$

(5)与(1)式的差別除了 $S - \gamma$ 关系式不同外,凝胶点也相差一倍。当裂解同时发生时,假定裂解的效果仍較小,在剂量不接近无限大的区域,

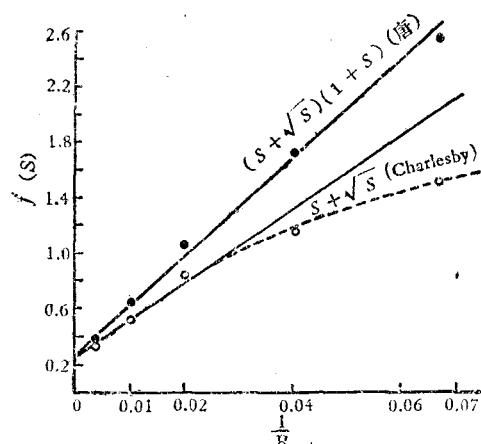


图 2 辐照聚乙烯溶解度^[11]. 用 Charlesby 理論与唐敖庆理論处理后的結果的比較

域,代替(3)与(4)式的正确形式为

$$(S + \sqrt{S})(1 + S) = \frac{p_0}{a} \frac{1}{R} + \frac{b}{a} \quad (6)$$

$$\gamma_g = \frac{1}{4 - (p_0 + bR_g)} \quad (7)$$

(6)式表明只有当 S 較小时, (5)式的結果才与(6)相接近。这在图 2 中表現得很明显: 即 $(S + \sqrt{S})(1 + S)$ 与 $\frac{1}{R}$ 的直綫关系几乎在全部区域均成立, 而 $S + \sqrt{S}$ 与 $\frac{1}{R}$ 的直綫关系

只有在 S 較小的区域内始成立。用唐敖庆理論分析 Charlesby 数据得到 $\frac{b}{a}$ 为 0.3 左右; 也消除了河合用 Charlesby 理論处理其数据所得到的完全矛盾的結論。有关这方面的全面工作目前正在进行中^[40]。

熔点

Charlesby^[8]对从 C_7H_{16} 至 $C_{36}H_{74}$ 的低級飽和烴及聚乙烯辐照后熔点随剂量的变化作过較系統的研究。其結果可归納为以下几点:

1. 低級飽和烴从 C_7H_{16} 至 $C_{36}H_{74}$ 辐照后熔点随剂量的变化情况是: 起始熔点随剂量增加而降低; 至某一定值后突然显著地上升, 见图 3。前一現象表明起始时裂解占优势; 后一現象則表明, 随着剂量的增大, 交联导致网状結構大分子的形成。

2. 聚乙烯的熔点当剂量較小时, 基本上停留在 115°C 左右, 表明主鏈断裂的效果是很小的。剂量超过 0.05P.R.^* 时, 升温至 300°C 亦不熔化。

3. 被辐照分子碳鏈愈长, 产生不熔化現象所需的剂量愈小。其次, 产生不熔化物所需的剂量与辐照时試样的状态即液态或固态有关。見表 1。

4. 不熔点与凝胶点相同。

* P.R. 反应堆剂量单位。

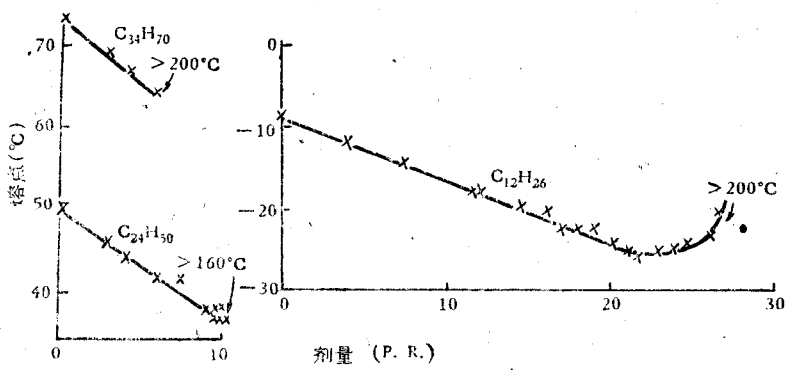


图 3 饱和烃的熔点随剂量的变化关系^[8]

表 1 饱和烃与聚乙烯不熔化时所需剂量^[8]

試 样 C_nH_{2n+2}	不熔时所需的最小剂量 $R(P.R.)$			R_n	$R_n\rho$	ΔT (熔点降低 最大值)
	液 体	固 体	平 均			
C_7	49.7	50.7	50.2	350	223	
C_{10}	28	30	29	290	200	
C_{12}	27, 26.7	28, 27.5	27.3	337	239	-15
C_{24}	10.52, 9.46, 10.26	11.6, 10.76, 11.02	10.64	255	192	-13
C_{26}	9.46, 9.52	11.6, 10.2	9.8	274	226	-10
C_{32}	7	7.4	7.2	230	180	
C_{34}	6, 6	7.5, 7	6.5	221	173	- 9
C_{36}	6.6, 6.8	7.0, 7.2	6.9	248	200	
聚乙烯 C_{2000}	0.045	0.055	0.05	100	90(~180)	

表 1 中 n 为试样碳链长度， R 为不熔化时的剂量。按照 Flory-Charlesby 理論， R 为使每个分子产生一个交联 C 原子(饱和烃)或 0.5 个交联 C 原子(聚乙烯)所需的剂量。假定交联与剂量为线性正比例关系，则 R_n 为全部交联(饱和烃)或 50% 交联(聚乙烯)所需的剂量。表中 R_n 数值表明全部 C 原子交联所需剂量随链的增长变化不大。由于剂量吸收还与密度有关，表中 $R_n\rho$ 代表单位密度或单位体积中全部 C 原子交联所需剂量；它与链的长度关系很小。应用唐敖庆的理論，仅需将全部交联改为 50% 交联；50% 交联改为 25% 交联，上述結論仍然成立。

Charlesby 根据他的凝胶化理論，計算了单位 P.R. 剂量产生的交联度。对于聚乙烯而言，剂量 100P.R. 导致一半的 C 原子交联，即交联度 1/2；故单位 P.R. 剂量使 0.5% 的 C 原子交联。与此同时，用唐敖庆的理論得到单位 P.R. 剂量使 0.25% 的 C 原子交联。Charlesby^[1] 假定 H_2 的产生只是由于交联的結果，根据 H_2 的产生量以及辐照后試样的微量分析，得到单位剂量所引起的交联度也是 0.5%。但正如 Карпов^[12]、Lawton^[19] 与 Dole^[24]所指出的， H_2 的产生有一半左右是由于双键的增加；即因交联所产生的 H_2 仅占氫总量的 1/2。因之根据 H_2 发生量或微量分析所計算得到的单位剂量所引起的交联度应为 0.25% 左右，这与唐敖庆理論的結論十分符合。

机械性能

Charlesby^[4]、Карпов^[12]、Lawton^[16] 与河合^[34]均曾研究过辐照聚乙烯机械性能的变化。现将 Charlesby 关于辐照聚乙烯楊氏模量与剂量关系的研究結果概括如下：

- 1. 温度一定，剂量小于 8P.R. 时，楊氏模量随剂量增加而减小；剂量大于 8P.R.，模量随剂量

迅速增加,且可超过起始模量值(图 4)。前一现象是由于辐射交联使聚乙烯结晶度降低,无定形结构增加;后一现象是由于交链的增多,使链节单位的活动受到限制,整个分子变得僵硬。

2. 經小于 40P.R. 剂量辐照过的聚乙烯, 115°C 以下模数随温度升高而减小; 115°C 以上模量随温度增加而增大(图 5)。后一现象表明 115°C 以上辐照聚乙烯具有类似橡胶弹性的特点。且应变与应力的变化关系与橡胶弹性理論公式甚为符合。

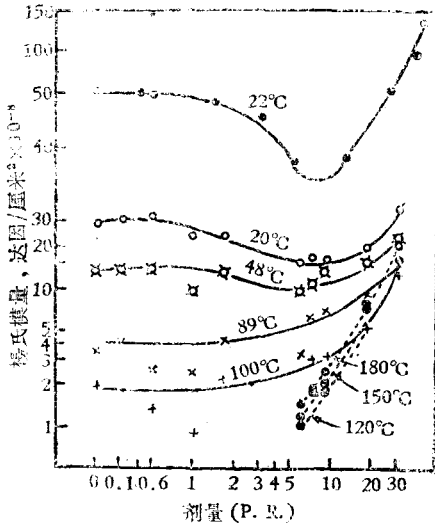


图 4 不同温度下, 聚乙烯杨氏模量与剂量的关系^[4]

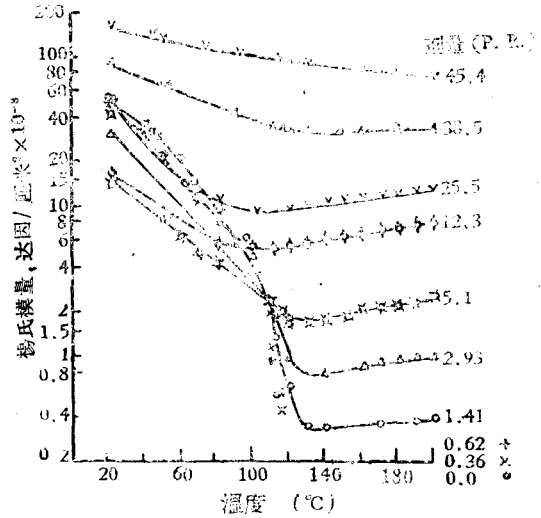


图 5 弹性模量与温度的变化关系^[4]

密度与状态方程式

交联使试样分子間距离縮短,故在所有的温度条件下辐射均导致聚乙烯密度的增加。一定剂量在转变温度(115°C)以上所引起的密度增加比转变温度以下所引起的大。这是因为转变温度以下聚乙烯是两相共存;辐射除引起交联以外,同时也使结晶度降低;前者使密度增加,

后者却使密度减小。Charlesby^[3]测定了不同剂量照射后聚乙烯的密度与温度的关系(图 6)。当剂量较小时,情况与未辐照试样基本相同。70°C 以下,密度随温度的变化近似为一直线;70—110°C 之間,升高温度使结晶度迅速降低,因之密度也剧烈地降低;110°C 以上,密度-温度重新又是近似直线关系。由于在转变点以下辐射使试样结晶度降低,故在转变温度附近,密度随温度变化的剧烈程度也随剂量的增大而下降。

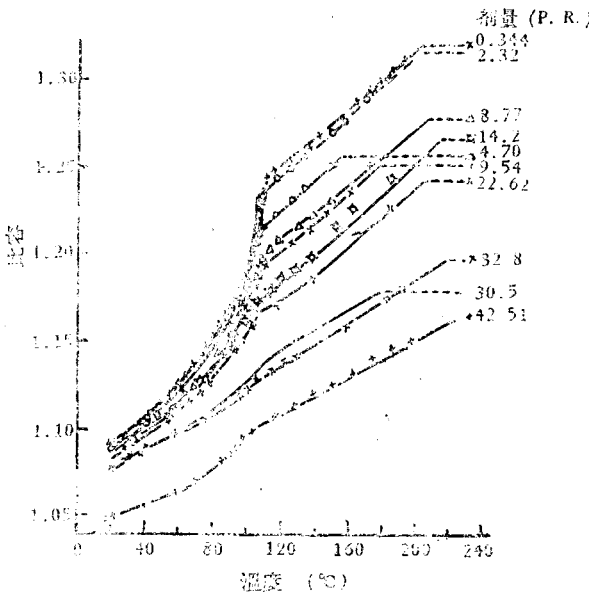


图 6 辐照聚乙烯的比容(密度的倒数)与温度的关系^[3]

Charlesby^[3,5]根据辐照聚乙烯的比容与膨胀系数数据的分析,推广了 Spencer 与 Gilmore^[42]的綫型聚乙烯的状态方程。得到无定形交联聚乙烯的状态方程式为

$$\left(p + \frac{p_0}{1 - \beta(c)}\right)(V(c) - V_0) = \frac{RT}{M} \quad (8)$$

式中 p_0 , V_0 为与温度无关的常数: $p_0 = 3.2 \times 10^9$ 达因/厘米², $V_0 = 0.88$ 厘米³/克; p 为压力; $V(c)$ 为交联度等于 c 时的比容; M 为 C_2H_4 的分子量; $\beta(c) \triangleq c$.

二、气体的发生与氧化作用

气体的发生是聚乙烯輻照过程中最基本的化学过程。如果輻照在空气中进行,则同时引起試样表面氧化层的形成。紅外光谱分析的结果^[1, 13, 26]表明氧化层中 $C=O$ 、 $COOH$ 、 OH 、 $C-O-C$ 等含氧基团的存在;氧化层的組成可近似地用实验式 $(C_3H_3O)_x$ 表示。此外,根据氧化輻照試样凝胶点的推后,以及溶解度曲线变化情况^[25],表明氧的存在使更多的主鏈断裂。

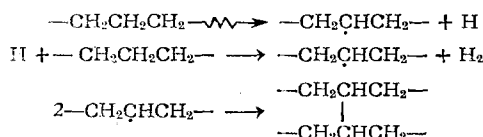
Charlesby^[1]、Карпов^[14]、Dole^[23] 与河合^[35] 分別用不同能源研究过聚乙烯輻照过程中所产生的气体的組成;发现絕大部分是氢,其余是低級挥发性碳氢化合物。前三位学者用反应堆作为能源,所得結果相似;其中氢占 95% 以上,碳氢化合物主要是含一个 C 至三个 C 的饱和烃。现将 Карпов 所进行的輻照聚乙烯所产生的气体的組成与剂量关系数据列于表 2:

表 2 聚乙烯輻照过程中所产生的气体^[14]

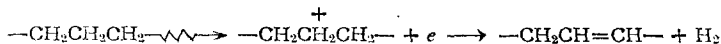
剂 量 (10^6 伦)	G(气体) (每吸收 100ev 的 能量产生的气体 分子数)	气体的組成(分子百分数)			
		H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
32	2.1	—	—	—	—
58	2.2	95.5	0.4	0.7	3.4
137	2.1	95.5	0.4	0.7	3.4
223	2.3	95.5	0.4	0.7	3.5
400	2.3	96	0.6	0.7	2.7

表 2 說明在剂量小于 4×10^8 伦时,气体的輻射化学产率 G 值近乎稳恆,气体的組成也不随剂量而变更。

氢的发生与分子間鏈的交联以及分子内反式次亚乙烯基($-CH=CH-$)的形成严格地相当。目前的实验数据表明^[9, 20, 24]:与交联相联系的氢的产生是自由基历程:



而与此相反,由于反式次亚乙烯基形成所产生的氢則亦有不用自由基历程加以解释的^[9, 20, 24]:



每产生一交鏈或增加一个双鏈的同时产生一个 H_2 分子。低級碳氢化合物的产生是由于 $C-C$ 鍵的断裂。但是断裂究竟是无規的或端基断裂(包括側鏈),目前仍有爭論^[49]。

輻照过程中所产生的气体可以通过試样而扩散,氧化則使試样吸收氧;两种过程在物理性能上的反映是試样重量随剂量的不断变化。Charlesby^[1] 用反应堆能源研究了在空气中輻照聚乙烯重量变化的規律,得到了下列經驗公式

$$\frac{\Delta M}{M} = \left(-0.7 + 0.17 \frac{A}{M} \right) R + \left(0.005 - 0.004 \frac{A}{M} \right) R^2 \quad (9)$$

式中 M 为試样重量(以克作单位), ΔM 为重量变化(以毫克作单位), A 为試样表面积(cm^2), R 为剂量(P.R.), 这个公式当比面积 $\frac{A}{M}$ 較大时,不再适用。

三、輻照过程中聚乙烯結構的变化

交联

从以上的討論容易看出,輻照聚乙烯性能发生变化的最重要的原因是交联。研究交联与剂量的数量关系,或交联与性能的关系具有重要的意义,但是正确的交联剂量关系目前仍不易得到。最直接的方法是根據 H_2 的产量計算,由此并不能得到单独的交联与剂量的关系,而是

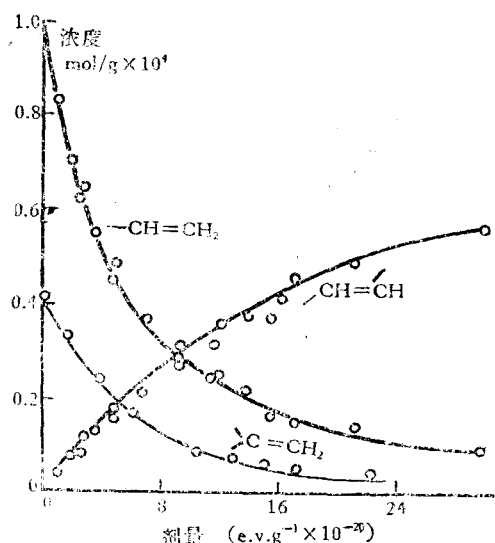


图 7 輻照聚乙烯双键随剂量的变化^[24]

交联与双键增加与剂量的关系。其次可以根据輻照聚乙烯的溶解度^[8]、溶胀以及应力-应变数据^[16,9] 来确定交联与剂量关系;其正确程度依赖于各項有关理論的正确程度。唐教庆的溶解度理論大大地推动了这一工作,这方面需要更多的实验与理論工作。

双键的变化

未輻照聚乙烯一般含有三种类型的双键:
 $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{>C}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 。高能射綫的作用使前二种双键迅速减少甚至全部消失^[19],而反式次亚乙烯基($-\text{CH}=\text{CH}-$)則随剂量而增加,图 7。Dole^[24]用紅外光譜分析法进行了动力学研究,发现 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 与 $\text{>C}=\text{CH}$ 随剂量减少在轉化 50% 以内为一级反应,

$$[V_i] = [V_i]_0 e^{-k_1 R} \quad (10)$$

$-\text{CH}=\text{CH}-$ 的增加符合下列規律

$$\frac{[V_i] - [V_i]_0}{[V_i]_\infty - [V_i]_0} = 1 - e^{-k_2 R} \quad (11)$$

[] 代表浓度, []₀, []_∞ 分别为剂量为零及无穷大时某种双键的浓度; k_1 , k_2 为速度常数。

Lawton^[19] 用紅外光譜及溴化加成分析法分析了反式次亚乙烯的产量与氢产量的关系,得到 $G(-\text{CH}=\text{CH}-) = 2.2$, $G(H_2) = 5.7$, $\frac{G(-\text{CH}=\text{CH}-)}{G(H_2)} = \frac{2.2}{5.7} = 0.4$ 。由于每产生一反式次亚乙烯基放出一 H_2 ,这說明与 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 增加相当所产生的氢占氢总量的 40%。

裂解

从聚乙烯輻照后性能的变化情况表明 C—C 断裂的效果比交联的效果小得多。关于裂解的机构, Charlesby^[1] 认为是无規断裂; Lawton^[19] 根据其所进行的 $C_{28}H_{58}$ 与聚亚甲基輻照实验所得到的 H_2 与碳氢化物的数量比例,认为至少对于直鏈饱和烴与聚亚甲基裂解是在端基上发生的。至于聚乙烯, Lawton 认为側鏈的断裂比主鏈更容易发生。

环化

Dole^[21] 最近所进行的实验表明,輻照的結果,聚乙烯結構中可能出现含五个碳的环。

参 考 文 献

- [1] A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., **A-215**, 187 (1952).
- [2] A. Charlesby, Nature, **171**, 167 (1953).
- [3] A. Charlesby, M. Ross, Proc. Roy. Soc., **A-217**, 122 (1953).

- [4] A. Charlesby, N. H. Hancock, Proc. Roy. Soc., **A-218**, 245 (1953).
- [5] A. Charlesby, Phil. Mag., **44**, 578 (1953).
- [6] A. Charlesby, J. Polymer Sci., **11**, 513 (1953).
- [7] A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., **A-222**, 542 (1954).
- [8] A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., **A-222**, 60 (1954).
- [9] A. Charlesby, W. H. T. Davison, Chem. & Ind., **8**, 232 (1957).
- [10] E. Butta, A. Charlesby, J. Polymer Sci., **33**, 119 (1958).
- [11] A. Charlesby, S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., **A-249**, 367 (1959).
- [12] Б. Л. Карпов, 苏联科学院和平利用原子能文集 (化学之部), **1** (1955).
- [13] Н. А. Словохтова, В. Л. Карпов, Сб. работ по рад. хим., Изд АН СССР, **196**, 260 (1955).
- [14] И. Я. Петров, В. Л. Карпов, Труды I Всесоюз. Сов. по рад. хим., Изд АН СССР, **279** (1955).
- [15] E. J. Lawton, A. M. Bucche, J. S. Balwit, Nature, **172**, 76 (1953).
- [16] E. J. Lawton, J. S. Balwit, A. M. Bucche, Ind. Eng. Chem., **48**, 1703 (1954).
- [17] E. J. Lawton, P. D. Zemany, J. S. Balwit, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3437 (1954).
- [18] A. A. Miller, E. J. Lawton, J. S. Balwit, J. Polymer Sci., **14**, 503 (1954).
- [19] A. A. Miller, E. J. Lawton, J. S. Balwit, J. Phys. Chem., **60**, 599 (1956).
- [20] E. J. Lawton, J. S. Balwit, R. S. Powell, J. Polymer Sci., **22**, 257, 265 (1958).
- [21] M. Dole, C. D. Keeling, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6082 (1953).
- [22] M. Dole, C. D. Keeling, D. G. Rose, Chem. Eng. New, **32**, 1342 (1954).
- [23] M. Dole, C. D. Keeling, D. G. Rose, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4304 (1954).
- [24] M. Dole, D. C. Milner, T. F. Williams, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1580 (1958).
- [25] P. Alexander, D. Toms, J. Polymer Sci., **22**, 343 (1956).
- [26] D. S. Ballantine, R. B. Mesrobian, G. J. Dienes, J. Polymer Sci., **13**, 410 (1954).
- [27] A. C. Baskett, C. W. Miller, Nature, **174**, 364 (1954).
- [28] A. C. Baskett, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Milan-Turin, M.-T., **379** (1955).
- [29] A. Chapiro, J. Chim. Phys., **52**, 246 (1955).
- [30] R. W. Pearson, J. Polymer Sci., **25**, 189 (1957).
- [31] H. Okamoto, A. Ishihara, J. Polymer Sci., **20**, 115 (1956).
- [32] А. Н. Праведников, С. С. Медведев Труды I Всесоюз. Сов. по рад. хим., Изд АН СССР, **269** (1958).
- [33] Л. Щеглин, Т. К. Сибирская, Действие Иониз. Изг. на Неорг. и Орг. Сяст., Изд АН СССР, **344** (1958).
- [34] 河合麟次郎等, 工业化学杂志 (日本), **60**, 844 (1957).
- [35] 河合麟次郎等, 高分子化学 (日本), **15**, 523 (1958).
- [36] 錢保功, 姜炳政, 侯恩鑑, 科学通报, **21**, 663 (1958); 合编, **1**, 635 (1959).
- [37] 胡文瀾等, 合成橡胶技术报告會論文提綱 (北京化工研究院, 1959).
- [38] 唐敖庆, 科学纪录, № 3 (1959).
- [39] 唐敖庆, 李旭先, 科学纪录, № 4 (1959).
- [40] 唐敖庆等 (即将发表).
- [41] P. J. Flory, J. Phys. Chem., **46**, 132 (1946).
- [42] Spencer, Gilmore, J. Appl. Phys., **20**, 502 (1949); **21**, 523 (1950).