

# 电子辐射对聚乙烯凝胶形成 和不饱和结构的影响\*

廖凯荣

Thomas C. Ward

(中山大学高分子研究所) (Virginia Polytechnic Institute  
and State University, USA)

## 摘 要

在 $N_2$ 气氛下用低能电子束辐射了4种类型聚乙烯样品(HDPE、LDPE、LLDPE、VLDPE)。结果表明,样品的分子结构和物理形态对凝胶点、交联与裂解的能量产率 $G(X)$ 和 $G(S)$ 均有很大的影响。电子辐射引起了分子中不饱和结构的变化。在所研究的辐射剂量范围内( $<26\text{Mrad}$ ),反式双键的增加符合零级反应动力学。在辐射剂量小于 $14\text{Mrad}$ 时,末端双键的衰减可用一级反应动力学来处理;但当辐射剂量进一步增加时,由于分子链裂解导致末端双键的增加,使衰减行为偏离一级反应动力学曲线。

**关键词** 电子束辐射, 聚乙烯, 凝胶形成, 不饱和结构

高能辐射会使聚合物结构产生很大的变化<sup>[1]</sup>。在有 $O_2$ 的情况下,辐射还会使聚合物产生不同程度的氧化。这些变化对聚乙烯(PE)的性质带来重大的影响<sup>[1~6]</sup>。实验上研究高能辐射的辐射源有 $Co-60$ 放射源( $\gamma$ -射线)和电子束(EB)。由于产生EB的设备技术成熟,操作容易、安全可靠,在聚合物的辐射物理化学研究中,已得到广泛的应用<sup>[7]</sup>。本文应用低能电子束对4种类型的PE进行了辐射,并就它们的凝胶化行为、能量产率以及不饱和结构的变化进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 辐射样品的制备

表1列出了本研究用的4种类型的PE样品有关数据。原料粒料样品在 $182\text{ }^\circ\text{C}$ 压制(恒温5分钟,然后以约 $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷致室温)成 $15\times 15\text{cm}^2$ ,厚度为 $0.10\sim 0.20\text{mm}$ 的薄膜。电子辐射在Electron Curtain System CB 150/15/10L装置(美国Energy Science Inc.)上进行。电子加速电压 $175\text{kV}$ (场强 $17.5\text{kV}/\text{cm}$ ),剂量速率 $260\sim 1067\text{Mrads}/\text{min}$ ,氮气流气氛。所有样品实际接收的剂量校正到在样品厚度范围内均有85%以上的剂量分布。

本文1989年4月21日收到

\* 本研究完成于美国Virginia Polytechnic Institute and State University化学系  
Thomas C. Ward教授实验室

表1 样品的分子量、支化度和结晶度

Tab. 1 Molecular weight, branched degree and crystallinity of samples

样品名称	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$ *	支化数/1000 CH <sub>2</sub>	结晶度%**
HDPE(Chemplex 5602)	22.0	1.6甲基***	64.0
LDPE(USI NA 151)	10.0	24.8甲基***	39.8
LLDPD(Dowlex 2008)	11.3	17.2己基****	40.2
VLDPE(Union Carbide 1137)	14.7	33.5乙基****	33.1

\* 粘度法, 135°C, 十氢化萘; \*\* 密度梯度管法; \*\*\* IR法; \*\*\*\* <sup>13</sup>CNMR法

### 1.2 凝胶含量的测定

取约0.5g样品放入指形滤纸筒内, 然后放入内部为蒸汽加热的Soxhlet抽提器(自制)中, 在N<sub>2</sub>保护下用甲苯连续抽提至恒重(24小时以上), 残留物(凝胶)连同滤纸筒一起在80°C真空干燥24小时。根据样品、残留物和滤纸筒的重量计算凝胶含量(g%)。

### 1.3 红外光谱分析

从辐射过的样品薄膜(在干燥器放置24小时以上)剪下小片样品, 在 NicoletMX-1 FTIR光谱仪上测定反式双键(Vt)和末端双键(Vi)的含量。计算用的消光系数  $\epsilon$  分别为  $\epsilon(Vt): 120 (965\text{cm}^{-1})$ ,  $\epsilon(Vi): 86 (909\text{cm}^{-1})$  [9]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PE的辐射剂量-凝胶行为

凝胶含量随辐射剂量的变化如图1所示, 得到各PE样品的凝胶点  $r_g$  列于表2。图2是根据 Charlesby-Pinner 方程 [4,9,10]

$$s + s^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}\lambda + (2 - \frac{1}{2}\lambda)r_g/r$$

而得到的各PE样品的Charlesby-Pinner曲线, 式中  $s$  为溶胶重量分数;  $r$  为辐射剂量 (Mrad);  $\lambda = G(S)/G(X)$ ,  $G(S)$  和  $G(X)$  分别表示每吸收单位辐射能量产生的裂解数和交联数, 即所谓能量产率。由此可见,

$\lambda$  值越小, 交联反应就越容易发生。对PE,  $\lambda < 1$ , 表示辐射时PE是以交联反应为主的。由于  $\lambda$  值是外推至  $1/r = 0$  (即无限大辐射剂量) 而求得的, 而截距通常又较小, 容易引入误差。为此, 我们又根据Inokuti方程 [11] 从最大凝胶值  $g_{max}$  计算了各PE样品的  $\lambda$  值

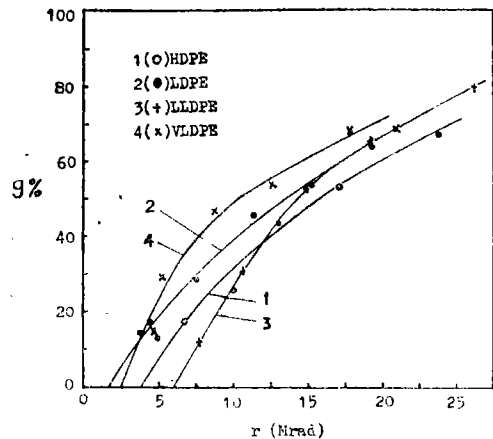


图1 凝胶含量-辐射剂量关系图  
Fig. 1 Plots of gel fraction vs. irradiation dose

$$g_{max} = \frac{1}{2} [1 - \lambda + (1 + 2\lambda)^{\frac{1}{2}}]$$

这里 $g_{max}$ 是以 $s$ 对 $1/r$ 作图, 外推至 $1/r=0$ 获得, 见图3。

表2 各种PE的凝胶化数据  
Tab. 2 Gelation data for various PEs

样品	$r_g(\text{Mrad})$	$g_{max}\%$	$\lambda$ 值*			$G(X)$	$G(S)$
			1	2	平均		
HDPE	3.7	97.5	0.40	0.366	0.38	0.654	0.249
LDPE	1.7	95.0	0.50	0.547	0.52	3.258	1.694
LLDPE	6.5	99.0	0.10	0.220	0.16	0.525	0.084
VLDPE	2.5	94.5	0.50	0.579	0.54	1.972	1.065

\* 1. 从Charlesby-Pinner图获得; 2. 从Ionkutti方程计算获得

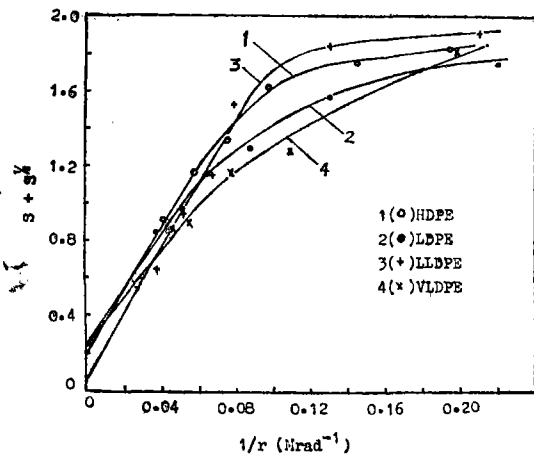


图2 辐射PE的Charlesby-Pinner曲线  
Fig. 2 Charlesby-Pinner plots for various PEs

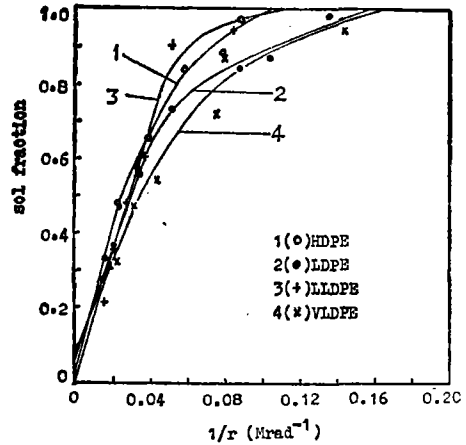


图3 溶胶分数-辐射剂量的倒数关系图  
Fig. 3 Plots of sol fraction vs. reciprocal of irradiation dose

表2列出了由上述两种方法得到的各PE样品的 $\lambda$ 值。两种方法得到的结果相近。在以下讨论中, 我们取它们的平均值。

另外, 为比较每吸收100eV辐射能量产生的能量产率, 各PE样品的 $G(X)$ 值按下式<sup>[10]</sup>计算

$$G(X) = \frac{100N}{M_w r_g} \cdot \frac{2}{4 - \lambda}$$

这里 $N$ 为Avogadro常数,  $M_w$ 为样品重均分子量。各样品的 $G(X)$ 和 $G(S)$ 也列于表2。

2.1.1 分子结构对 $r_g$ 的影响 通常分子量越大, 分子量分布宽度越窄,  $r_g$ 值越小。这里虽然没有样品的分子量分布数据, 但从PE的制备工艺看, 分子量分布都较宽。

实际上只要分子量足够大,对 $r_g$ 的影响很小。图1和表2结果表明,分子量最大的HDPE,它的 $r_g$ 值比分子量小近一倍的LDPE和VLDPE的大,而分子量与LDPE和VLDPE相近的LLDPE,其 $r_g$ 值又较HDPE的大。各PE样品的凝胶含量随辐射剂量的变化也有较大的差别。由此可见,除了上述因素外,PE的 $r_g$ 值和它的凝胶化行为还与分子结构和物理形态密切相关。由于晶区结构紧密,不易被电子辐射破坏;而分子链段在非晶区中有较大的活动性,辐射引起的化学反应主要是在非晶区和晶区的折迭表面发生。因此,尽管LDPE和VLDPE有较大的支化度,但它们的结晶度较低,因而有比HDPE要小的 $r_g$ 值。

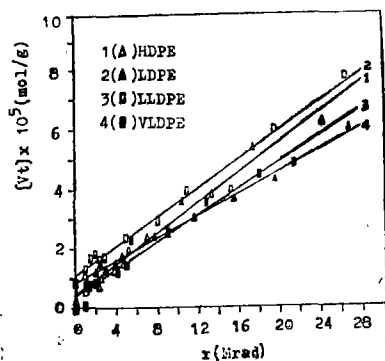
至于分子量和结晶度都与LDPE和VLDPE相近的LLDPE有较大的 $r_g$ 值,这可能与它的长支链(己基)结构有关。由于支链较长,辐射引起的交联反应除了在分子间进行外,还可在大分子链的支链与支链、支链与它的主链之间发生,使有效的交联反应(这里指能形成三维空间网络结构的反应)减少,从而使样品在较大的辐射剂量时才能形成三维空间网络(凝胶)。图1中LLDPE的曲线从 $r_g$ 至约15Mrad区间的斜率较LDPE和HDPE的大,说明象这样具有长支链结构的样品,一旦形成凝胶,凝胶含量随辐射剂量的增加速度更快。

**2.1.2 分子结构对 $\lambda$ 值和能量产率的影响** 如表2所示,支化度大的LDPE和VLDPE,它们的 $\lambda$ 值要比支化度极小的HDPE大;而具有长支链结构的LLDPE,其 $\lambda$ 值反而比HDPE的还小。由于大分子链中的支化点在结构上较为薄弱的,较容易被电子辐射破坏而裂解,因此支化度大的LDPE和VLDPE的 $\lambda$ 值要比HDPE的大。LLDPE的 $\lambda$ 值比HDPE的小的情况,已有文献<sup>[4]</sup>报道(Co-60为辐射源,LLDPE的支化度为18乙基/1000CH<sub>2</sub>),但没有作进一步的解释。由于长支化链可如主链一样,受辐射时可与大分子链和长支化链起交联反应。我们设想,在支化度不太高的情况下(如[4]和这里的LLDPE),支化度对 $\lambda$ 值的增大影响很小。至于HDPE有更大的 $\lambda$ 值,可能是晶区折迭表面上的链节在辐射断裂,而折迭表面离非晶区内部又较远,断裂后形成的活性端基未能有效地进一步与受激活的分子链段的活性中心起反应,至使凝胶值偏低造成的。应该指出,LDPE也有长支化链,但它的长支化链多具有二次或更多次的支化结构<sup>[12]</sup>,这种结构不会象上述直链支链那样发生交联反应,所以LDPE的 $\lambda$ 值仍然较大。

能量产率主要与样品的结晶度有关。如前述,由于辐射引起的化学反应主要是在非晶区中进行,因此结晶度较低的LDPE和VLDPE有较高的能量产率,它们的 $G(X)$ 值分别比HDPE的大4倍和2倍。LLDPE的结晶度虽然最小,但它的能量产率最低,这主要是它的 $r_g$ 值较大所致。关于 $r_g$ 与分子结构的关系已如上讨论。

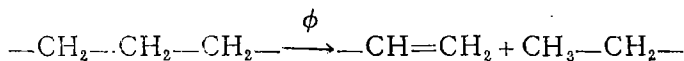
## 2.2 电子辐射对PE的不饱和结构的影响

**2.2.1 电子辐射对反式双键浓度 $[V_t]$ 的影响**  $V_t$ 主要是样品受辐射时分子链脱氢所致。用 $[V_i]$ 对辐射剂量作图表明,在所研究的辐射剂量范围,均有较好的线性关系(图4),符合零级反应动力学过程。用最小二乘法求得各种PE的 $V_t$ 增加速率常数 $k_0$ 。列于表3。除LDPE的 $k_0$ 值略小外,其它3种类型PE的 $k_0$ 值并没有显著差别,与 $[V_t]_0$ 及分子结构无关。

图4  $[Vt]$ 随辐射剂量的变化Fig. 4 Change of  $[Vt]$  with irradiation dose表3  $Vt$ 的增加速率常数 $K_0(Vt)$ 和 $Vi$ 衰减速率常数 $K_1(Vi)$ 和 $K_2(Vi)$ Tab. 3 Increasing rate constants  $K_0(Vt)$  of  $Vt$  and decay rate constants  $K_1(Vi)$  and  $K_2(Vi)$  of  $Vi$ 

样品	辐射源	$[Vt]_0 \times 10^4$ (mol/g)	$K_0(Vt) \times 10^{26}$ (mol/g)	$[Vi]_0 \times 10^4$ (mol/g)	$K_1(Vi) \times 10^{24}$ (g/eV)	$K_2(Vi) \times 10^{-4}$ (g/mol. Mrad)
HDPE	EB	0.021	4.16	0.74	0.896	0.098
LDPE	EB	0.086	3.08	0.24	0.553	0.176
LLDPE	EB	0.086	3.95	0.31	0.762	0.143
VLDPE	EB	0.00	3.66	0.06	0.0	0.0
HDPE <sup>[4]</sup> (Marlex-6002)	Co-60			0.800	1.90	
LLDPE <sup>[4]</sup>	Co-60			0.087	4.40	
HDPE <sup>[13]</sup> (Marlex-6009)	Co-60			0.65		0.267

2.2.2 末端双键浓度  $[Vi]$  随辐射剂量的变化 由图5可以看到, 在辐射剂量大约14 Mrad后, HDPE、LDPE、LLDPE的 $[Vi]$ 衰减速度有所减缓, 而VLDPE的 $[Vi]$ 则有增加的趋势。已有研究<sup>[9]</sup>指出, 辐射过的PE, 饱和端基(甲基)含量增加。这显然是由于辐射引起大分子链的断裂产生的:



这一反应的另一效果是产物中 $[Vi]$ 的增大。图6表明, 在辐射剂量小于14 Mrad时,  $Vi$ 衰减很好的符合一级反应动力学; 但当辐射剂量进一步增加后, 实验数据偏离动力学曲线。这是由于在较大的辐射剂量时, 链断裂对 $Vi$ 的衰减动力学的影响变得不可忽视。

Patel<sup>[13]</sup>认为 $Vi$ 的衰减可以用二级反应动力学来描述。二级反应衰减机理需要两个 $Vi$ 基在反应中同时消失, 这在 $[Vi]$ 很低的情况下是难以实现的。Basheer和Dole<sup>[4]</sup>按一级反应对 $Vi$ 的衰减作了动力学处理, 但没有提到由于链的断裂对动力学的影响。Lyons<sup>[14]</sup>把 $Vi$ 的消失归结为辐射活化了的 $Vi$ 与大分子链进行了反应。在辐射过的PE

中找到了Y-型长支链结构<sup>[6]</sup>支持这一假设。由此看来, Vi的衰减用一级反应动力学处是较为合理的。

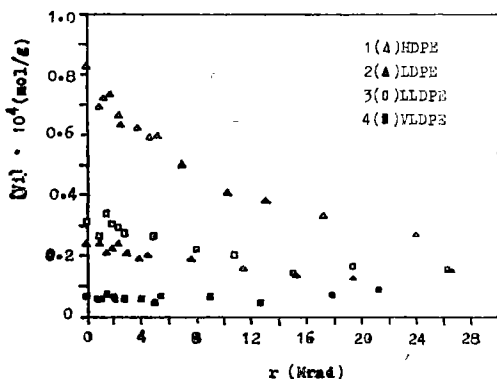


图 5 [Vi]随辐射剂量的变化

Fig. 5 Change of [Vi] with irradiation dose

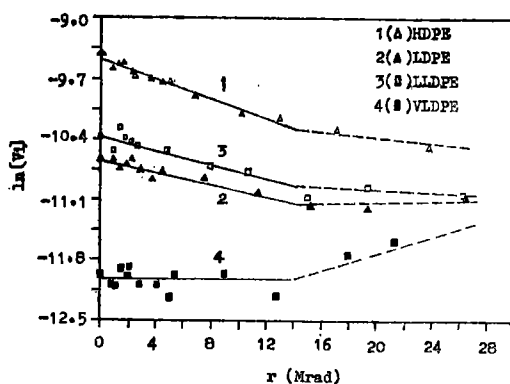


图 6 [Vi]衰减的一级动力学曲线

Fig. 6 First-order plots of [Vi] decay

表 3 列出了用最小二乘法求得的辐射剂量小于14Mrad时 Vi的衰减速率常数  $K_1$ 。VLDPE 的  $[Vi]_0$  很低, 辐射剂量增加对它的  $[Vi]$  影响很小, 可以近似认为它的  $K_1$  为零。作为比较, 表 3 中也列出了按二级反应动力学处理得到的  $K_2$ 。结果表明, 除 VLDPE外, 本研究的其它三种PE的  $K_1$  值比较接近, 基本上与  $[Vi]_0$  无关。与文献 [4, 13] 的数据相比, 同样类型的PE样品, 电子辐射得到的  $K_1$  和  $K_2$  值都较小。这可能与辐射粒子的能量有关。由于Co-60的 $\gamma$ -射线能量较高, 对大分子有较高离子化效率, 从而有利于Vi的衰减反应。

## 参 考 文 献

- [1] Chapiro A, *Radiation Chemistry of Polymer Systems*, Interscience, New York, 1962
- [2] Tabb D L et al., *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, 13(1985), 815
- [3] Dole M et al., *J. Phys. Chem.*, 70(1966), 62
- [4] Basheer R et al., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 21(1983), 949
- [5] Shinde A et al., *ibid.*, 23(1985), 1681
- [6] Randall J C et al., *ACS Symposium Series*, 247(1984), 246
- [7] George A S et al., *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C24(1984), 2, 239
- [8] Haslam J et al., *Identification and Analysis of Plastics*, London, Iliffe Books, 1972, 369
- [9] Charlesby A et al., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A249(1959), 367
- [10] Dole M, *Adv. Radiat. Chem.*, 4(1974), 326
- [11] Inokuti M, *J. Chem. Phys.*, 38(1963), 2999
- [12] Axelson D E et al., *Macromolecules*, 12(1979), 41
- [13] Patel G N, *J. Polym. Sci : Polym. Phys. Ed.*, 13(1975), 361
- [14] Lyons B J, in *International Conference on Radiation Processing for Plastics and Rubber*, The Plastics Institute, London(UK), 1981, Chapter 5

## Effects of Electron Beam Irradiation on the Gel Formation and Unsaturation of Polyethylenes

Liao Kairong\* Thomas C. Ward

### Abstract

Four types of polyethylenes(HDPE, LDPE, LLDPE, and VLDPE) were irradiated with low energy electron beam in  $N_2$  atmosphere. The results show that the molecular structure and physical morphology have great influence on the gel points and the energy yields  $G(X)$  and  $G(S)$  for crosslinks and scissions respectively. The irradiation causes changes of unsaturation structure of the samples. The increase of trans-vinylene obeys the zero-order reaction kinetics within the dose range studied here( $<26$  Mrads). In the case of dose less than 14 Mrads, the decay of terminal vinyl can be treated with the first-order reaction kinetics; however, its decay behavior diverges from the kinetic curves with further increasing dose for all samples because of the chain scissions, which lead to the increase of the vinyl

**Keywords** electron beam irradiation, polyethylene, gel formation, unsaturation

\* Institute of Polymer Science