

辐射研究与辐射工艺

学术论文集

SYMPOSIUM OF RADIATION RESEARCH
AND RADIATION PROCESSING

辐射研究与辐射工艺学报编委会
主编 林念芸

上海医科大学出版社

辐射研究与辐射工艺
学术论文集

辐射研究与辐射工艺学报编委会

上海医科大学出版社

特邀编辑

梅周蕾

须泉弟

刘淑如

辐射研究与辐射工艺学术论文集

辐射研究与辐射工艺学报编委会

主编 林念芸

上海医科大学出版社出版发行

(上海市医学院路 138 号)

新华书店上海发行所 经销

中国科学院上海原子核研究所印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 8 字数: 200,000

1990 年 3 月第 1 版 1990 年 3 月第 1 次印刷

印数: 1-800

ISBN 7-5627-0066-4/R·57

定价: 4.50 元

内 容 提 要

“辐射研究与辐射工艺学术论文集”计收集论文27篇，内容包括辐射物理与辐射化学、辐射生物学、放射医学、辐射技术等有关交叉学科方面的应用及其国内外发展趋势，反映了本学科近年来在辐射基础研究、应用辐射科学与辐射工艺学及有关交叉分支领域中的新进展。本论文集可供从事辐射物理、辐射化学、辐射生物学、放射医学等方面的科学技术研究人员、大专院校师生以及和辐射有关的其他人员参考。

目 录

辐射物理与辐射化学

介电谱法研究低密度聚乙烯/乙丙共聚物共混物的辐射效应 I.

.....李树忠 刘海英 王利聪(1)

⁶⁰Co γ 射线辐射丁二烯在乙醇中聚合的研究...张建 张志平 应圣康 武一鸣 张泉(7)

酒的辐射化学III.化学发光法对辐照白酒的监测.....苏剑尘 田德群(12)

有机锡化物对氯化聚乙烯辐射效应的影响

.....李淑华 张利华 张延 张自成 潘华德 张耀刚(16)

三乙氧基乙基硅烷等离子体聚合动力学及聚合物结构与性能

.....王世才 陈捷 卢丽珍 周子霞(21)

辐照添加聚四氟乙烯微粉的低密度聚乙烯的物理性能

.....何忠达 刘海英 李树忠 裴玉兰 张自成(28)

不同等离子气体对辉光放电聚合反应速率的影响.....余自力 叶牧 陈捷(33)

辐照交联聚偏氟乙烯的X射线光电子能谱(XPS)研究.....许观藩 罗云霞(37)

辐照交联聚氯乙烯的玻璃化转变温度与剂量及性能之间的关系...王铭钧 殷明 石晓燕(42)

用辐射法制备高吸水性聚丙烯酸钠.....赵新 刘钧臣 陈芝平(48)

化学发光法测量咖啡酸和芥子酸胺盐衍生物清除O₂的作用

.....胡天喜 陈季武 黄振东 盛国立(52)

南安板鸭微波杀菌保鲜研究

.....周永昌 丁庆波 董开法 蒋艳 奚金文 王臣初 曹云骥 曹登伦 钟纪远(56)

⁶⁰Co γ 辐照对马尾松结构变化影响的研究

.....许洪林 李平宁 邓龙安 刘银春 王剑 林后松 黄挺俊(59)

辐射生物学与放射医学

快中子照射蓖麻蚕蛹引起不育的机制探讨.....周秀芳 王顺珍 杨国玲 陆瑶华(64)

过热的生物学效应及其与电离辐射的协同作用.....黄汉贤(70)

氟水诱发小鼠精母细胞染色体多价体相对生物学效应的研究.....姚素艳 沈文雅 张朝阳(75)

软X射线对血液有形成分表面电荷的影响III.细菌SOD对脾脏淋巴细胞表面电荷的保护作用

.....胡天喜 周小荣(80)

低剂量率 γ 射线照射离体人血淋巴细胞诱发染色体畸变的剂量效应关系

.....李云华 张连珍 邓志诚(85)

大鼠肺区间、肠道和皮肤吸收 ¹⁴⁷ Pm规律的研究·····	赵经涌	劳勤华(91)
小剂量X射线对人淋巴细胞LDH同工酶的影响·····	周德荣 孟全英	崔景润(96)
核反应堆周围工作人员外周血淋巴细胞微核率的观察·····	吕家本 王兰金	陶建新(99)
γ 射线离体照射后人淋巴细胞染色体随体联合与剂量的关系 ·····	张儒林 程国栋 刘锦文	田成惠(102)
γ 线照射对小鼠唾液腺细胞DNA、RNA及蛋白质合成效应的研究·····	孟紫强	张连珍(106)
氟水和 ⁶⁰ Coγ 射线诱发小鼠骨髓有核细胞微核细胞率的变化·····	董金婵	周湘艳(110)
小剂量X射线意外照射后外周血白细胞超微结构的变化 ·····	李敬君 冯 军 孙玉富 吴振铎 朱 萍	迟月明(114)
DNA对细胞膜、染色体及白细胞总数辐射损伤作用的影响 ·····	马寿祥 周明培 钟金颜	杨瑞琨(118)
⁶⁰ Coγ 射线小剂量照射后小鼠胸腺细胞电泳率的变化 ·····	谢国梁 么燕玉 齐 林 郝春风	肖佩新(122)

Contents

Radiation physics and Radiation chemistry

- Study on the radiation Effect of LDPE/EPDM by Dielectric Spectroscopy I
.....Li Shuzhong, Liu Haiying and Wang Licong(1)
- Study of γ - Ray Radiation Induced Polymerization of Butadiene in Ethanol
.....Zhang Jian, Zhang Zhiping, Yi Shengkang Zhang Quan and Wu Yiming(7)
- Radiation Chemistry of Liquors III . Monitoring of Irradiation Liquors
with chemiluminescence.....Su Jianchen and Tian Dexiang(12)
- Effect of tin organic Compounds on Radiation Stability of Chlorated Polyethylene
.....Li Shuhua, Zhang Lihuz, Zhang Yan, Zhang
Zicheng, Pan Huade and Zhang Yaogang(16)
- The Kinetics Ethyltriethoxylane Plasma Polymerization and the Structure
and Properties of Obtained Polymer
.....Wang shicai, Chen Jie, Lu Lizhen and Zhou Zisia(21)
- Physical Property of Irradiated Mixture of LDPE and PTFE Fine Powder
.....He Zhongda, Liu Haiying, Li Shuzhong, Pei Yulan and Zhang Zicheng(28)
- The Effect of Plasma Gases on the Rate of Glow Discharge Polymerization
.....Yu Zili, Ye Mu and Chen Jie(33)
- The Problem on the Evaluation of Radiation - Induced Crosslinking of Polyvinyl-
lidene Fluoride With X - Ray Photoelectron Spectroscopy Study
.....Xu Guangfan and Luo Yunxia(37)
- The Relationship Between Glass Transition Temperature and Dose and Properties
for Radiation Crosslinked Polyvinyl Chloride
.....Wang Mingjun, Yin Ming and shi xiaoyan(42)
- Preparation of Sodium Polyacrylate with High Water Retention by
Radiation Techniqu.....Zhao Xin, Liou Junchen and Chen Zhipin(48)
- Effects of Caffeic Acid and sinapic Acid on Antioxidation and Scavenging O_2
by Chemiluminescence.....Hu Tianxi, Chen Jiwu, Hang Zhentong and sheng Minli(52)
- Preservation of the Nan - an Pressed salted Duck with Microwave Killed Bacteria
.....Zhou Yongchang, Ding Qingbo, Dong Kaifa, Jiang
Yan, Xi Jinwen, Wang Chenchu, Cao Yunji, Cao Denglun and Zhong Jiyuan(56)
- The Study on the Structrue Changes of Irradiated Pinus Massoniana $^{60}Co\gamma$ - Ray
.....Jian, Xu Honglin, Li Pingyu, Deng Longan, Liu Yinchun, Wang
Lin Housong and Huang Tingjun(59)

Radiation biology and Radiation medicine

- Research for the Mechanism of Sterility Induced by Fast Neutrons Radiation
on Pupae of *Philosamia cynthia Ricini*,

-Zhou Xiufang, Wang shuenxhen, Yang Guoling and Lu Yaohuz(64)
 Biological effects of Hyperthermia and the synergism Between Hyperthermia
 and radiationHuang Hanxian(70)
- The RBE values of Chromosome Multivalents in Spermatocytes of Mice Exposed
 to Tritium Water.....Yao suyan, Shen Wenya and Zhang Chaoyang(75)
- The Effect of Soft X-Ray on Surface Charge of Human Blood Elements III .
 The Effects of Radiation Protection of Bacterogenous SOD of Mouse Spleen's
 Lymphocytes in Vivo and in Vitro.....Hu Tianxi and Zhou Xiaorong(80)
- The Relationship Between Chromosome Aberrations and Gamma Rays Irradiation
 to Human Lymphocytes at Low Dose-Rates
Li Yunhua, Zheng Lianzhen and Deng Zhicheng(85)
- A Study on the Law of Absorbing of ^{147}Pm by the Way of Pulmonary Compart-
 ment, Intestinal Tract and Skin in RatZhao Jingyong and Lao Jinhua(91)
- Effects of Low-Dose X-Ray on LDH Isoenzyme of Lymphocytes in Man
Zhou Derong, Meng Huiying and Cui Jingyun(96)
- Observation on Micronucleus Frequency of Lymphocytes in the Workers
 Around Nuclear ReactorLu Jiaben, Wang Lanjin and Tao Jinxin(99)
- The Relationship Between the Satellite Association of Human Chromosome and
 the Radiation Dose After γ -Ray Irradiation in Vitro
Zhang Rulin, Cheng Guodong, Liu Jinwen and Tian Chenghui(102)
- Effects of γ -Irradition on DNA, RNA and Proteins Synthesis in Salivary Gland
 Cells Isolated From Mice.....Meng Ziqiang and Zhang Lianzhen(106)
- Frequency of Micronuclei Cell in Nucleated Cell of Bone Marrow of Mice
 Induced with Tritium β -Rays and ^{60}Co γ -Rays
Dong Jinchan and Zhou Xiangyan(110)
- The Changes of Ultrastructure of Peripheral white Blood Cells in a Human
Li Jingjun, Feng Jun, Sun Yufu, Wu Zhenduo, Zhu Ping and Chi Yueming(114)
- The Effect of DNA on the Radiation Injury action of the Cell Membrance,
 The Chromosome and the Number of White Blood Cell Counts
Ma Shouxiang, Zhou Mingpei, Zhong Jinyan and Yang Ruikun(118)
- Changes of Thymocyte Mobility in Mice After Low Dose ^{60}Co γ -Ray Irradiation
Xie Guoliang, Yao Yanyu, Gi Lin, Hao Chunfong and Xiao Peixin(122)

介电谱法研究低密度聚乙烯/乙丙共聚物共混物的辐射效应 I *

李树忠 刘海英 王利聪**

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要 本文报道了用介电谱方法研究低密度聚乙烯(LDPE)与乙丙共聚物(EPDM)的共混物的辐射效应。结果表明, 经 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐照的LDPE/EPDM在频率为100kHz时, 介电损耗因子 ϵ'' 达到最大值, 而且 ϵ'' 随辐照剂量而变化。在-180—90℃范围内发现有两个转变峰, 分别为-120℃和30℃。前者为LDPE的 γ 转变, 后者为EPDM的T_g转变。研究了辐照剂量对转变峰频率和转变峰温度的影响, 计算了共混物中EPDM T_g转变的活化能。

关键词 介电谱, LDPE, EPDM, 辐射效应, 介电损耗因子, 转变温度, 频率

引言

低密度聚乙烯(LDPE)在 γ 射线作用下产生交联已有很多文献报道^[1-5]。近年来, 有些学者研究了二元和三元乙丙共聚物的辐射交联^[6-8]。Spenadel^[9]研究了LDPE/EPDM的辐射交联和力学性能。但是, 用介电谱法研究LDPE/EPDM共混物的辐射效应尚未见文献报道。

Hedvig^[10]在其专著中提出了用介电谱法研究交联、树脂的固化和聚合物辐射效应的可能性。钱保功等^[11]认为介电松弛法是研究高聚物转变与松弛及聚合物辐射效应的灵敏方法和重要手段。聚合物及其共混物在 γ 射线作用下产生交联或裂解, 使分子结构发生变化, 其结构的变化必然导致介电转变频率谱和温度谱的变化。

本工作的目的是在LDPE/EPDM共混物经 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐照后, 测定LDPE/EPDM介电松弛与转变谱的变化研究其辐射效应。从而为LDPE/EPDM用来制备热收缩材料和电线电缆的绝缘层提供理论根据。

实验部分

1. 原料

LDPE系北京燕山石油化学总公司前进化工厂生产, 牌号1F7B; EPDM系日本三井化学公司生产, 牌号EP4045; 第三单体为乙叉降冰片烯。

2. 试样的制备

Tab 1. Ratio of LDPE/EPDM

No.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ratio(LDPE/EPDM)	无/10	1/9	2/8	3/7	4/6	5/5	6/4	7/3	8/2	9/1	10/无

* 国家自然科学基金资助课题 ** 现在吉林市辐射化学研究所工作

按表1 LDPE/ EPDM的配比, 各不同配比总量均取50g, 在120℃用美富乐斯多公司制造的密炼机进行混料, 而后将混过的料热压成形。

3. 辐照

^{60}Co 射线源, 于室温限量空气中辐照。

4. 凝胶分数的测定

将辐照后的样品在70℃烘箱中热处理1h, 称取0.3g左右样品置于恒重的镍网袋中, 在氮气保护下用二甲苯热萃取30h, 然后用无水乙醇热回流萃取8h, 将镍网袋取出, 称取完全干燥的样品重量, 计算凝胶分数。

5. 介电测量

用日本安藤TRS-10C介电损耗测量装置测定介电谱。

结果与讨论

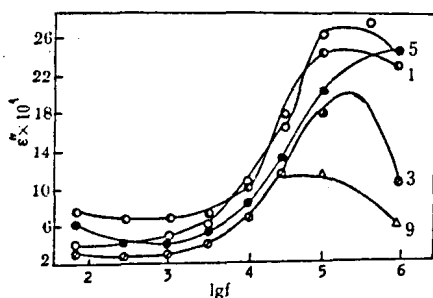


Fig 1. Relationship between ϵ'' and f of unirradiated LDPE/EPDM blends (at room temperature 20°C).

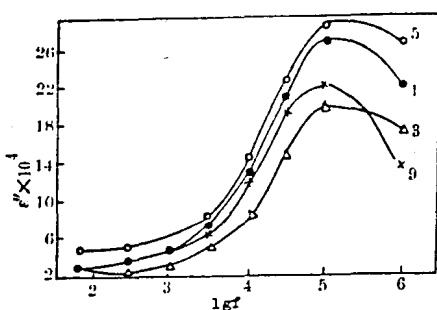


Fig 2. Relation between ϵ'' and f of γ irradiated LDPE/EPDM blends (Dose: 25.2kGy).

1. 辐照 LDPE/ EPDM的 ϵ'' , ϵ' 与频率的关系

高聚物在交变电场中的行为可以表示为:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1)$$

式中: ϵ^* 是复数介电常数; ϵ' 系通常所称的介电常数; ϵ'' 为介电损耗因子。 ϵ' 和 ϵ'' 都是频率和温度的函数。

首先讨论未辐照几个不同配比的 LDPE/ EPDM 介电损耗因子 ϵ'' 与频率 f 的关系, 如图1所示。从图1看到 ϵ'' 在低频下较小, 表明在这频率范围内, 运动单元, 例如偶极基团、分子链段等能跟上外电场的变化, 不产生损耗或损耗很小。当频率增加, 基团或链段不能完全跟上电场变化, 产生损耗, 即 ϵ'' 也增加。在图中表现出当频率为100kHz时 ϵ'' 达到最大值。频率继续增加, 偶极开始跟不上外电场变化, 当完全跟不上外电场变化时, 损耗变得最小。

经过 ^{60}Co 射线辐照后 LDPE/ EPDM 的 ϵ'' 有所增加(见图2), 这是因为经 γ 射线辐照后共混物产生极性炭基所致, 但是产生最大损耗峰的位置没有变化, 仍在100kHz附近。

选取3号试样经过不同剂量辐照, 测定了该样品 ϵ'' 随频率的变化(见图3)。

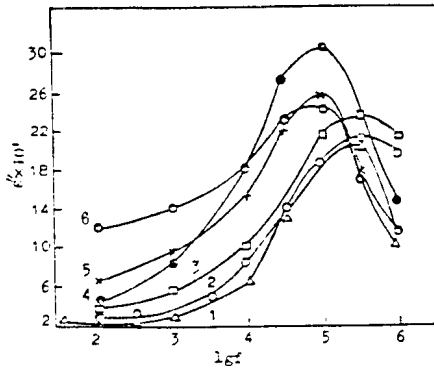


Fig 3. Frequency spectra at different dose for sample 3. Dose($\times 10^4$ Gy)

(1) 0; (2) 2.52; (3) 5.4; (4) 7.56; (5) 10.10; (6) 25.20.

从图3中我们还看到随着剂量的增加 ϵ'' 峰位置移向低频,这也与极性基团的运动被束缚有关,被束缚的运动单元在高频范围内其分子运动跟不上外电场的变化,无能量损失,不呈现损耗峰。只有当频率降到一定程度时,运动较慢较弱的基团才能随外电场而运动,但不是同步运动,存在一定相位差,产生损耗峰。在宏观上表现出如图3的结果,即随着剂量的增加产生最大损耗峰的位置移向低频。这与下面要讨论的 ϵ'' 峰随剂量的增加移向高温效果是等同的。表明辐射交联后LDPE/EPDM共混物仍具有松弛性质。

LDPE/EPDM的介电常数约等于2.20,受频率影响很小,辐照以后随剂量的变化不如 ϵ'' 敏感。

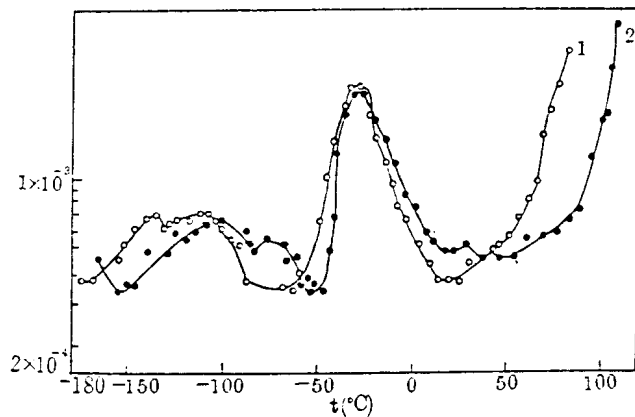


Fig 4. Plot of ϵ'' versus t °C for sample 3.

1. Unirradiated; 2. Irradiated with 25.2kGy.

2. LDPE/EPDM的 ϵ'' 、 ϵ' 与温度的关系

图4是3号研试样的 ϵ'' 与温度的关系。在-180°C—100°C范围内观察到两个转变峰。未辐

照的共混物(曲线1)一个峰温度约为 -120°C , 另一个大约是一 -30°C , 前者是LDPE的 γ 松弛峰, 来源于主链曲柄型局部运动^[9], 也认为是聚乙烯中非晶相部分的玻璃化转变温度 T_g , 后者是EPDM的 T_g 转变。在这种共混物的介电温度谱中, LDPE和EPDM的转变峰各自独立存在, 从聚合物本身特性来说, 表明二者是不相容或不完全相容体系。经 γ 射线辐照后(曲线2)这两个转变峰有不同程度的变化, 特别是EPDM的 T_g 转变峰明显地向高温移动。从图4中还发现 60°C 以后, ϵ'' 逐渐增加, 这是由于温度升高链段的活性增强所致。

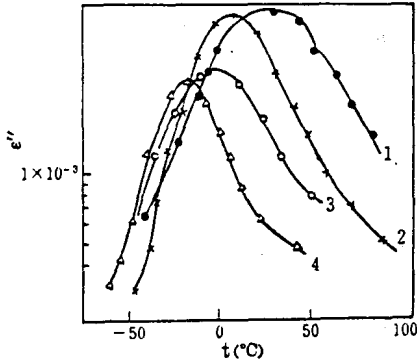


Fig 5. Effect of radiation dose on ϵ'' transition temperature (sample 7; 30kHz).
Dose ($\times 10^3\text{Gy}$): 1. 252; 2. 101; 3. 25.2; 4. 0

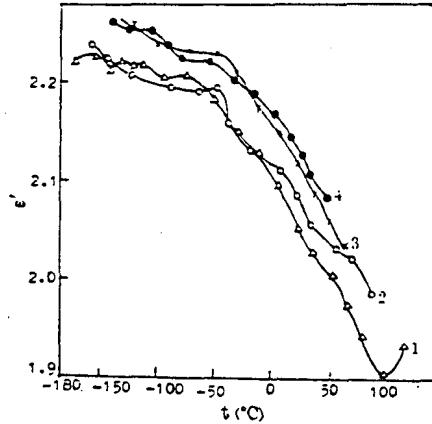


Fig 6. Effect of temperature on ϵ' at different dose (sample 7, 30kHz).
Dose ($\times 10^3\text{Gy}$): (1) 0; (2) 25.2; (3) 101; (4) 252.

我们着重观察了辐照剂量对共混中EPDM ϵ'' 转变温度即 T_g 的影响, 如图5所示。通过图3的讨论已清楚知道交联网络的形成对基团或链段运动的束缚作用, 这在图5中可得到进一步证实。从图5中看到, 随着剂量的增加, ϵ'' 峰位置移向高温。若使被束缚的基团能够开始运动必须具有一定动能。低温下能量较低, 分子运动较慢, 损耗较小。只有达到一定温度时, 分子运动需要的动能加大到一定程度, 才能使其运动。温度愈高, 运动愈强。所以, 随着剂量的增加 ϵ'' 转变峰向高温方向移动, 而且峰值较高。

从交联导致平均分子量增加的观点也可以解释 T_g 与辐照剂量的关系。当剂量较低, 轻度交联, 对分子链段的长度和基团的运动影响很小, 对 T_g 无明显影响。当剂量较高时, 分子量明显增大, 分子链缠结效应显著增强, 限制了链段的运动, 从而使 T_g 升高。

尽管辐照剂量对 ϵ' 影响不如 ϵ'' 明显, 但仔细研究结果发现, ϵ' 随剂量增加稍有增加(见图6)。

因为介电常数 ϵ' 是表征物质极化程度的量, 辐照过程中产生的极性基团必然对极化有影响。在 -180°C 至 100°C 范围内, 观察到在同一温度下剂量变化对 ϵ' 影响不明显, 这也充分说明因辐照产生的极性基团数目是有限的, 即氧化是次要的。从图6中还观察到 ϵ' 随温度增加而降低。在低于EPDM的 T_g 转变区域温度范围内, ϵ' 降低较缓慢, 而超过 T_g 转变区, ϵ' 显著降低。 ϵ' 随温度升高而降低的主要原因是由于介质密度随温度升高而减小引起的, 这是非极性

聚合物具有的一个显著特点。

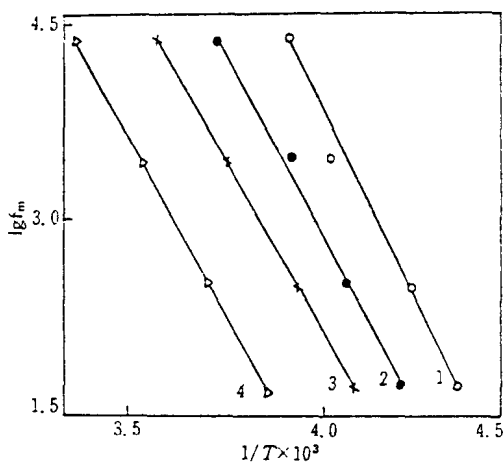


Fig 7. Plot of $\lg f_m$ versus $1/T$ (sample 7).
Dose (kGy): (1) 0; (2) 25.2; (3) 101;
(4) 252.

3. 辐照 LDPE/ EPDM 共混物 EPDM 的 T_g 转变活化能与剂量的关系

根据 Arrhenius 公

$$f_m = ke^{-E/RT} \quad (2)$$

式中: f_m 为产生最大损耗峰时的频率, E 为活化能, R 为气体常数, T 为出现最大损耗峰的温度 (K), K 为常数。

用 $\lg f_m$ 对 $1/T$ 作图 (见图 7)。从图 7 可见, 不同剂量下, $\lg f_m$ 与 $1/T$ 的关系均为直线, 说明 EPDM 的 T_g 转变符合 Arrhenius 公式。

用 $\lg f_m$ 对 $1/T$ 的关系, 求出四个配比的共混物在不同剂量下转变的活化能 (见表 2)。

Tab 2. Activation energy of EPDM T_g

No.	3			5			7			9		
Dose	25.2	101	252	25.2	101	252	25.2	101	252	25.2	101	252
E. 4186.8 J/mol	21	22	23	24	22	22	25	24	26	27	27	35

从表 2 可见 EPDM T_g 转变的活化能基本上不随剂量而变化。从活化能值判断 T_g 是属于链段的微布朗运动。这一结果表明 LDPE/ EPDM 共混物辐射交联后并不改变运动单元的大小, 但对运动单元的分子运动起束缚作用。从表 2 中还发现 9 号试样在 252 kGy 时活化能较大些, 为 $35 \times 4.1868 \text{ J/mol}$, 这可能是由于 9 号试样中 LDPE 含量高达 90%, 在高度剂量下交联度较大, 使 LDPE 与 EPDM 的网络相贯穿和缠结, 相对来说, 使链段的尺寸有所增大, 导致活化能增加, 但按其活化能大小来看仍属链段的微布朗运动。

结 论

经 ^{60}Co 射线辐照后, LDPE/ EPDM 共混物的介电谱发生了明显变化。在共混物的介电损耗因子频率谱上, 随着剂量的增大即交联程度增加, ϵ'' 峰位置向低频方向移动。在温度谱上, 随着剂量的增加 ϵ'' 峰位置移向高温方向。这反映出, 剂量的增加使交联增加, 导致转变温度向高温方向移动。通过分子运动理论的微观分析和介电谱图上表现的宏观现象的有机联系, 本文不仅揭示了 LDPE/ EPDM 共混物辐射交联后仍具有高聚物所特有的松弛性质, 而且充分说明介电谱法是研究聚合物辐射效应的灵敏方法和重要手段。介电转变及转变活化能的研究结果表明, 该共混物辐射交联后没有改变分子运动单元的大小, 只是随着剂量的增加, 三维交联网络相应增加, 对运动单元束缚力增强, 愈来愈多的运动单元被束缚。辐照对 LDPE/ EPDM 共混物的介电常数影响较小, 它仍具有非极性聚合物的特征。

参 考 文 献

- [1] M. Dole, Report of Symposium IV. Chemistry and Physics of Radiation Dosimetry (Army Chemical Center, Maryland) P.120, 1950.
- [2] A.C. Baskett and C.W. Miller, *Nature*, **174**, 364 (1954).
- [3] A. Charlesby and S.H. Pinner, *Proc. Roy. Soc.*, **A249**, 367 (1959).
- [4] Y. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 467 (1964).
- [5] V. Handlos, *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 721 (1979).
- [6] L. Spenadel, *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 683 (1979).
- [7] D.S. Pearson and W.W. Graessley, *Macromol.*, **13**, 1001 (1980).
- [8] 李树忠, 何忠达, 张自成, 陈欣方, 尹亨柱, *辐射研究与辐射工艺学报*, **5** (1), 21 (1987).
- [9] P. Hedvig, *Dielectric Spectroscopy of Polymers*, Budapest, 1977.
- [10] 钱保功, 许观藩, 余赋生等著, *高聚物的转变与松弛*, 科学出版社, 第12页, (1988).

STUDY ON THE RADIATION EFFECT OF LDPE/EPDM BY DIELECTRIC SPECTROSCOPY (I)

Li Shuzhong, Liu Haiying and Wang Licong

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

ABSTRACT The radiation crosslinking of the blends of low density polyethylene (LDPE) and terpolymer of ethylene propylene (EPDM) has been studied by dielectric spectroscopy. The results showed that the dielectric loss for unirradiated and irradiated specimens increased with increasing frequency at room temperature. There was a maximum of ϵ'' at 100kHz of frequency. Two transition peaks were observed over the temperature range from -180 to 100°C for the blends. The one was at -120°C , which was attributed to gamma transition of polyethylene. The other was at -30°C (300kHz), which was attributed to T_g transition of EPDM. Since LDPE/EPDM is an incompatible system, there were still two peaks after radiation crosslinking, but their positions changed. The transition temperature shifted to higher temperature position with increasing crosslinking extent. Crosslinking ties the moving unit, however the size of the unit remains unchanged. Dielectric constant increased with increasing radiation dose, but ϵ' increased only a little. Therefore, the radiation crosslinked LDPE/EPDM blends are still a kind of nonpolar polymer.

KEY WORDS Dielectric spectroscopy, LDPE, EPDM, Radiation effect, Dielectric loss factor, Transition temperature, Frequency

$^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐射丁二烯在乙醇中聚合的研究

张 建* 张志平 应圣康

武一鸣 张 泉

(华东化工学院, 上海)

(化工部黎明化工研究院, 洛阳)

摘要 用 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线分别引发丁二烯本体聚合和在乙醇中聚合, 测得了丁二烯本体聚合速率为0.012%/h, 与文献报道值接近。有关丁二烯在溶液中辐射聚合尚未见报道。本文对丁二烯在乙醇中聚合机理进行了研究, 并求出乙醇产生自由基速率为丁二烯的19倍。采用 H_2O_2 作添加剂使聚合速率提高, 并在30℃时得到双官能团产物, 采用红外和核磁共振定性和定量地分析了所得聚合物的微观结构。结果表明: 顺-1,4含量为10%左右, 反-1,4含量70%左右, 1,2结构约20%。

关键词 辐射聚合, 丁二烯, 端羟基聚合物

引 言

有关丁二烯本体辐射聚合, 1962年Chapiro曾进行过研究^[1]。Anderson在低温下辐照丁二烯聚合证明是通过阳离子进行的^[2]。曾有作者用 γ 射线辐照吸附在碳黑上的丁二烯, 得到具有良好吸附性能的GB-S类橡胶^[3]。关于丁二烯在溶液中聚合性质尚未见报道。本文对丁二烯在乙醇中的聚合机理进行了探讨, 并加入过氧化氢作添加剂, 得到端羟基聚丁二烯, 其顺式结构含量较低, 可作为低拉伸形变、高拉伸强度材料的预聚体。

实验部分

单体精制 采用常压蒸馏, 蒸馏温度5℃, 冷凝温度-8℃。

辐射 将装有不同比例的反应物的反应器置于 $7.4 \times 10^{14}\text{Bq}$ (2万Ci) ^{60}Co 辐射源中辐照, 至预定时间后取出, 将反应器内混合物倒入分液漏斗中静置6h, 吸出上层乙醇, 再用乙醇洗涤三次后, 于80℃下真空干燥, 称重。

性能测定 GPC为联邦德国产5050型, 紫外示差, 四氢呋喃作溶剂。红外仪为英国产SP-2500型。核磁共振仪为美国产VARTIAN FT-80型, 宽带探头, 噪音去偶, 累加次数氢谱64次, 碳谱500次。

结果与讨论

1. 丁二烯本体辐射聚合

在20℃、0.2Gy/s条件下测定了丁二烯聚合转化率与辐射聚合时间关系曲线(见图1)。在本文所研究的低转化率条件下, 转化率与时间呈线性关系, 由曲线的斜率可得到丁二烯聚合速率为0.012%/h。这表明丁二烯本体辐射聚合速率较慢。该数值与文献报道接近^[1]。

2. 在乙醇溶剂中丁二烯的辐射聚合

不同乙醇摩尔分数时丁二烯聚合转化率对聚合时间曲线(见图2)。乙醇在 γ 线下会产生自由基引发单体聚合^[5]。故当乙醇浓度较小时, 可看出丁二烯聚合转化速率随乙醇浓度的增加而

* 现在南京中国林业科学研究院林产化学工业研究所

增加, 随后当乙醇浓度再增加时, 稀释作用起主要影响, 故聚合速率达到最大值后逐渐减小。Chapiro曾推导出单体在溶剂中辐射聚合反应速率对单体聚合反应速率的相对速率公式^[1];

$$C/C_0 = [1/[m + (1-m)(V_s/V_m)]]^{1/2} [1 + \phi_{rel}(1-m)/m]^{1/2} m^{1/2} \dots (1)$$

其中m为单体的摩尔分数, V_s 和 V_m 为溶剂和单体的摩尔体积, ϕ_{rel} 代表溶剂和单体产生自由基速率相对大小的参数。图3为丁二烯在乙醇中的相对反应速率 C/C_0 与丁二烯的摩尔分数m关系曲线。由图3中的曲线按方程(1)用计算机模拟求得 $\phi_{rel} = 19$, 即乙醇产生自由基速率为丁二烯的19倍。

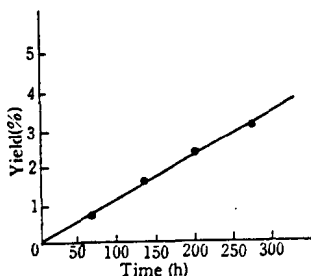


Fig 1. Effect of irradiation time on polymer yield.

Dose rate: 0.2Gy/s; Temperature: 20°C.

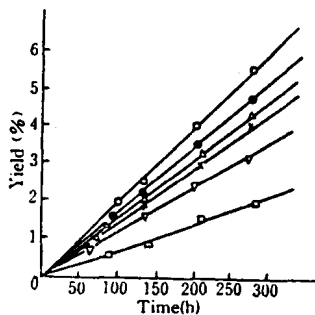


Fig 2. Polymer yield versus irradiation time

at different mole fractions of ethanol.

Dose rate: 0.2Gy/s Temperature: 20°C.

Mole fractions of ethanol: 0 (), 0.244 (×), 0.589 (△), 0.434 (●), 0.323 (○), 0.742 (□).

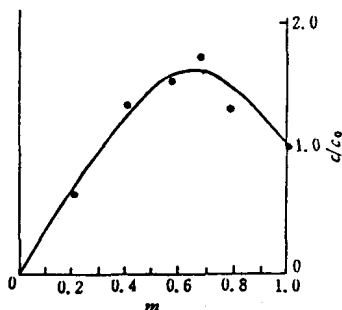


Fig 3. Relative rate C/C_0 of polymerization

versus the mole fraction of monomer.

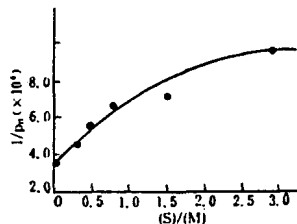


Fig 4. The curve of $1/P_n$ versus $[S]/[M]$.

用GPC测定了不同乙醇含量时聚丁二烯的分子量。以分子量倒数 $1/P_n$ 对溶剂浓度与单体浓度的比值 $[s]/[m]$ 作图, 得到曲线(见图4)。对溶液辐射聚合, 其数均分子量可由: $P_n = R_p / (R_i + R_{tr} + R_t)$ 导出公式:

$$1/P_n = K_t^{1/2}/K_p \cdot K [m]^{-1/2} (1 + \phi_{rel}[s]/[m])^{1/2} + K_{trm}/K_p + K_{tm}/K_p \cdot [s]/[m] \dots (2)$$

图4中曲线表明 $1/P_n$ 与 $[S]/[M]$ 的关系既不是线性也不是简单的平方关系, 按公式(2) $1/P_n$ 与

[S]/[M]的关系，此曲线可定性说明丁二烯的聚合既受乙醇引发作用影响，又受乙醇链转移作用的影响。曲线表明了引发、向溶剂链转移和向单体链转移三项影响的总和。

3. 加H₂O₂作添加剂后的丁二烯辐射聚合

加入H₂O₂添加剂后辐射聚合速率有所提高(见图5)。H₂O₂在γ射线会产生OH自由基，引发单体聚合，从而提高聚合速率，并使产生的聚合物分子链末端带上羟基基团。采用乙酰化法测定了不同反应温度时聚合物的羟基含量，同时也测定了它的分子量，结果见图6。当聚合反应温度升高时，产物的羟基含量和分子量都有所增加。在30℃时得到的聚丁二烯平均官能度f=1.94，接近于为双官能团聚合物。羟基含量的增加是由于温度升高，导致H₂O₂的分解速度加快而引起的，而分子量的增加则是由于温度升高，聚合速率常数K_p增加的缘故，尽管H₂O₂的分解速率也增加，但对分子量的影响不大。

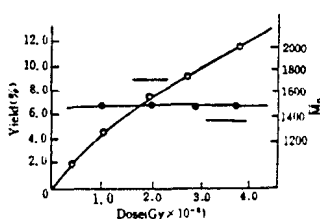


Fig 5. The effect of dose on polymer yield and molecular weight.

Dose rate: 0.2Gy/s;

Temperature: 20°C.

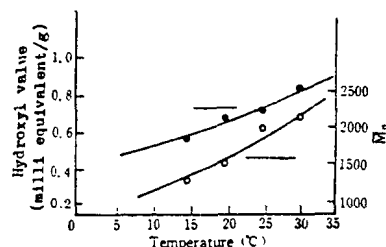
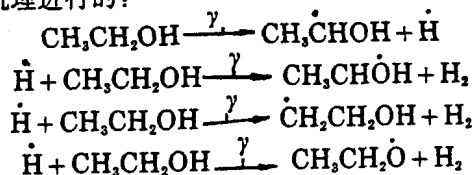


Fig 6. The effect of temperature on hydroxyl group content and molecular weight.

Dose rate: 0.2Gy/s.

4. 辐射法合成聚丁二烯的微观结构研究

(1) 红外谱图的研究 丁二烯本体辐射聚合和在乙醇中辐射聚合产物的红外图(见图7)，同本体辐射产物比较，在乙醇溶剂中丁二烯辐射聚合得到的产物分别在3400和1120cm⁻¹处多出现一个峰。3400cm⁻¹峰对应于OH羟基峰，1120cm⁻¹峰对应于C—O—C醚键峰。可以肯定，这两个峰是乙醇溶剂参与反应的结果。关于乙醇在γ射线下的反应机理，Burr^[5]增作过研究，认为乙醇主要反应是按下面机理进行的：



所产生的自由基分别参与聚合反应，使分子链带有羟基和醚键，这可以解释上述两个峰的形成