

2. 辐照 用国产 402 型静电电子加速器为辐射源, 在常温、常压下辐照, 剂量率为 5.8×10^4 拉德/秒。

吸收剂量采用输入能量法按下列公式计算而得^[5]:

$$D = \frac{fEI t}{M} \times 10^5.$$

式中, D 为吸收剂量, 拉德; E 为电子能量, 兆电子伏; I 为电子束流, 微安; t 为辐照时间, 秒; M 为被辐照物质量, 克; f 为能量利用效率。

3. 交联度测定(采用测凝胶量法) 准确称取干燥恒重聚乙烯试样 1 克, 剪成小片, 置于镍网袋(或滤纸袋)中, 在脂肪萃取器中以甲苯回流抽提 4 小时, 回流温度为 170°C 左右, 将抽提后残余物移入称量瓶中, 于 $55^\circ\sim 60^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥 24 小时至恒重。其交联度指标按下式计算:

$$g = \frac{W_1}{W_0} \times 100.$$

式中, g 为聚乙烯的凝胶含量百分数; W_0 为试样重量; W_1 为试样抽提干燥后的重量。

4. 结晶度测定 测定聚乙烯的结晶度有多种方法^[6], 本文采用 X 衍射法。所用仪器为 Geigerfix-2034 型自动 X 射线衍射仪。

测试方法——粉末旋转法: 利用 Cuka 单色 X 射线, 波长 1.54 \AA , 试样为薄片状多晶体聚乙烯(长 2 厘米, 宽 8 厘米, 厚 0.037 厘米), 由于试样中的小晶粒取向各不相同, 因此, 在许多小晶粒中总能满足一定掠射角 θ 的要求, 从而可以产生衍射作用。试样以 77 转/分的速度转动以消除择优取向。

5. 机械性能的测试 采用 Enstron-1122 型万用测试仪。试样恒温 4 小时后, 在温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, 相对湿度在 $(60 \pm 5)\%$ 条件下, 测定其抗张强度和断裂延伸率。

6. 薄膜冲击性能的测试 用薄镖法(锤高 66 英寸)测定聚乙烯薄膜的冲击性能。

7. 薄膜透气性的测定

仪器: Snick-6201 型透气性测试仪。

试样预处理: $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 恒温 4 小时。

条件和方法: 测试温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, 所用气体是空气。用压力法测定, 以每分钟渗透的气体量换算之。

8. 薄膜透湿性的测定 使用透湿杯, 按国家标准 GB 1037-70 塑料透湿性试验法测量之。

9. 耐老化性能的测试 使用 WH-2 型全自动万能试验机, 老化条件: 光源为紫外碳弧灯, 温度为 50°C , 人工降雨量 3 分钟/小时, 试验总时间 500 小时(以 216 小时相当于自然大气老化 1 年的时间)。

10. 电性能的测定 使用 2 G 36 型测试仪($10^{17} \Omega$ 超高阻, 10^{-14} A 微电流)。在温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, 相对湿度 $(60 \pm 5)\%$ 下测试。

试样预处理: 将 $\phi 10$ 厘米聚乙烯样品, 用乙醇擦洗干净, 恒温干燥 24 小时。

11. 热性能的测定

(1) 熔点: 聚乙烯试样剪成粉末, 在氮气流中用 DTA 差热分析仪上测得其熔融峰。升温速度为每分钟 10°C 。

(2) 分解温度：采用 TGR-1 型热天平，升温速度每分钟 2°C ，测定不同温度下聚乙烯的重量，从重量与温度曲线，求得分解温度。

(3) 热态机械强度：用日本东亚新机制作所热态拉伸测试仪，测定 80°C 下聚乙烯的抗张强度。

三、结果与讨论

1. 交联度与吸收剂量的关系 聚乙烯经过辐射交联后形成网状结构，不同剂量下测得的几种牌号聚乙烯的交联度指标绘于图 1 和图 2。

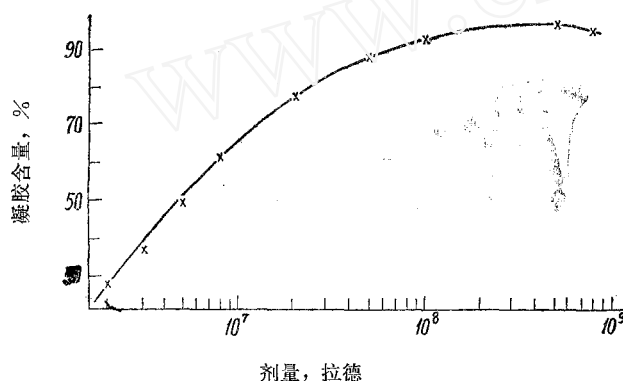


图 1 凝胶百分含量与吸收剂量的关系
聚乙烯牌号：AF*-30（以下图表中未说明者均选用AF*-30 牌号）。

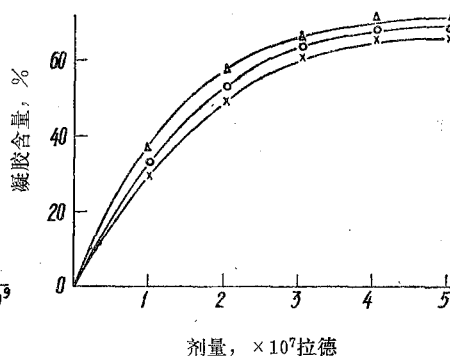


图 2 凝胶百分含量与吸收剂量的关系
 Δ —AF-30； \circ —AK-30； \times —YH-50。

实验结果（见图 1）表明，在一定剂量范围内，以交联反应为主，聚乙烯的凝胶含量随剂量的增加而增加，当剂量高于 2.5×10^8 拉德，裂解反应占优势，凝胶含量开始下降。

从图 1 和图 2 中可以看出，不同牌号的聚乙烯由于分子量、支化度的不同在相同吸收剂量下，其凝胶含量是有差异的。

2. 结晶度与吸收剂量的关系 聚乙烯薄膜（选用 AF*-30）在不同剂量下的结晶度变化见图 3。

从图 3 看出，当剂量不太大时，聚乙烯的结晶度变化甚微，当剂量高于 10^8 拉德以后，其结晶度随剂量的增加而逐渐减小，直至全无定形态。

产生这个现象的原因是，聚乙烯试样经足够大的剂量辐射后，试样中的有序结构（微晶粒子）受到破坏，并因发生交联，裂解，和氧化等化学反应破坏了聚合物主链的规整性，从而使聚乙烯的结晶部分随吸收剂量的增加而下降。

3. 不同吸收剂量下交联聚乙烯的机械性能 对两种牌号的聚乙烯在不同剂量下的力学性能进行了测试，所得结果绘于图 4 和图 5。

图 4 说明在适当剂量范围内，随着剂量的增加，体型网逐趋紧密，从而它的抗张强度逐渐提高。交联聚乙烯的这种性能对它作为绝缘材料、包装材料和农用薄膜来说是很有实用价值的。

但当剂量增加到一定值后，过高的交联结构，阻碍了分子运动，长链柔顺性逐渐被限

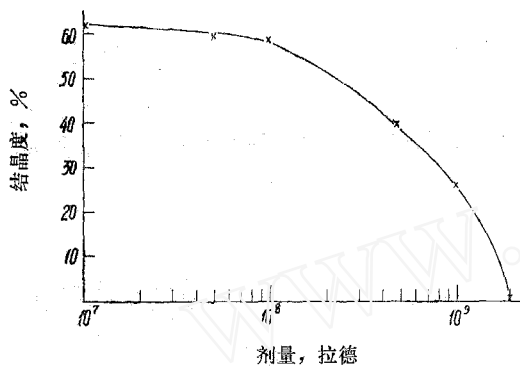


图 3 吸收剂量对结晶度的影响

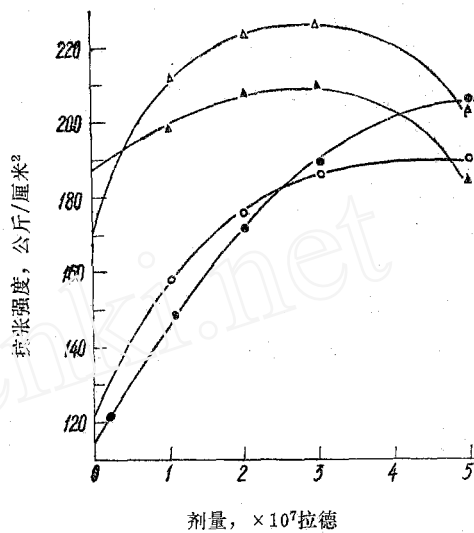


图 4 聚乙烯力学性能与吸收剂量的关系
○—AF-30 (纵向); ●—AF-30 (横向);
▲—AK-30 (纵向); △—AK-30 (横向)。

制, 其抗张强度开始下降。

4. 不同剂量下交联聚乙烯薄膜的冲击性能 聚乙烯薄膜吸收剂量与其冲击强度的关系见图 6。

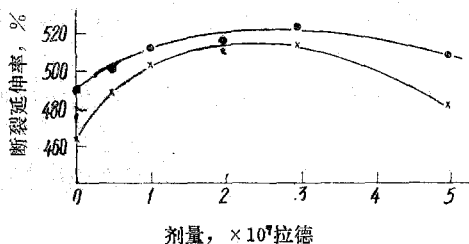


图 5 断裂延伸率与吸收剂量的关系
●—AF-30; ×—AK-30。

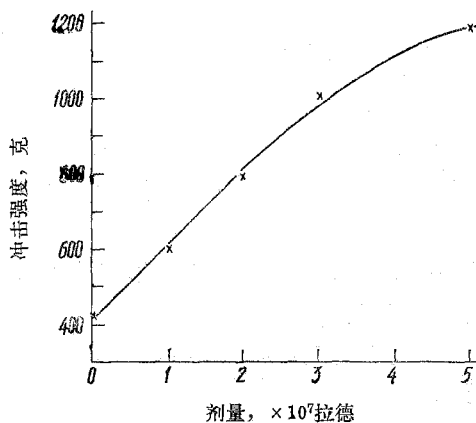


图 6 吸收剂量对冲击强度的影响

从图 6 看出, 交联成网状结构聚乙烯的冲击强度有明显的增加, 这个性能的提高也是十分有意义的。

5. 辐射交联聚乙烯薄膜的透气性 高聚物的渗透性是一个复杂的问题, 高聚物的相态情况, 化学结构, 链的堆砌形式, 密度, 交联度等因素均可影响其透气性。对于晶态和非晶态相混合的聚合物来说, 它的透气性又取决于两相的比率。我们对三种牌号的聚乙烯在不同剂量下的透气性作了比较, 实验结果 (见表 2) 表明, 在一定剂量范围内聚乙烯薄膜的透气系数和透气量变化不明显。

6. 辐射交联聚乙烯薄膜的透湿性 不同剂量下, 对三种牌号的聚乙烯薄膜进行透湿性测试, 其结果列于表 3。

表 2 不同剂量下交联聚乙烯薄膜的透气性

牌 号	吸收剂量, 拉德	透 气 系 数, 10 ⁻⁹ 厘米 ³ ·厘米/厘米 ² ·秒·厘米汞柱	透 气 量, 厘米 ³ /米 ² ·24 小时·大气压
AF-30	0	4.43	370
	5 × 10 ⁶	3.89	470
	1 × 10 ⁷	3.77	430
	2 × 10 ⁷	—	—
	3 × 10 ⁷	3.68	370
	5 × 10 ⁷	3.37	340
AK-30	0	3.45	280
	5 × 10 ⁶	4.31	440
	1 × 10 ⁷	4.13	400
	2 × 10 ⁷	4.25	380
	3 × 10 ⁷	3.87	360
	5 × 10 ⁷	3.17	290
YH-50	0	4.81	380
	5 × 10 ⁶	4.97	410
	1 × 10 ⁷	4.85	440
	2 × 10 ⁷	4.38	320
	3 × 10 ⁷	4.01	310
	5 × 10 ⁷	3.83	320

表 3 不同剂量下交联聚乙烯薄膜的透湿性

牌 号	吸收剂量, 拉德	薄膜厚度, 厘米	透 湿 量, 克/米 ² ·24 小时	透 湿 系 数, × 10 ⁻¹¹ 克·厘米/厘米 ² ·秒·厘米汞柱
AF-30	0	0.0108	67.2	1.69
	5 × 10 ⁶	0.0082	63.1	1.22
	1 × 10 ⁷	0.0086	65.1	1.31
	2 × 10 ⁷	0.0085	83.5	1.65
	3 × 10 ⁷	0.0074	73.5	1.26
	5 × 10 ⁷	0.0100	63.1	1.47
AK-30	0	0.0110	75.3	1.93
	5 × 10 ⁶	0.0100	63.1	1.47
	1 × 10 ⁷	0.0087	118.2	2.39
	2 × 10 ⁷	0.0097	75.3	1.70
	3 × 10 ⁷	0.0106	93.6	2.31
	5 × 10 ⁷	0.0096	52.9	1.26
YH-50	0	0.0097	71.2	1.61
	5 × 10 ⁶	0.0114	61.0	1.62
	1 × 10 ⁷	0.0112	67.2	1.75
	2 × 10 ⁷	0.0102	52.9	1.26
	3 × 10 ⁷	0.0104	52.9	1.27
	5 × 10 ⁷	0.0106	46.8	1.15

从表 3 可以看出, 不同剂量下交联聚乙烯薄膜的透湿性无显著变化。

7. 辐射交联聚乙烯的耐老化性 聚乙烯老化的主要因素是: 紫外线、热、氧、臭氧和水分等的作用。

聚乙烯在紫外线照射下会发生老化，是因为紫外线的能量引起聚乙烯产生化学变化。波长 300 毫微米的紫外线每克分子光子能量为 95 千卡，波长 400 毫微米为 72 千卡/克分子，而聚乙烯分子的键能 C—C 键是 83 千卡/克分子，C—H 键为 98 千卡/克分子，因此紫外线的当量能量，足以使聚乙烯的分子链受到破坏。

塑料（高聚物）老化机理比较复杂，聚乙烯的老化历程大致如下^[7]：聚乙烯在紫外线大量照射下（同时有氧的存在），分子被激化而分裂，生成过氧化氢键，继而产生氧桥，进一步使其分子解聚。聚乙烯老化后机械性能恶化，伸长率显著减少。

为了模拟自然条件，我们采用了老化箱对聚乙烯进行加速老化试验。不同剂量下 AF*-30 聚乙烯老化数据见图 7 和图 8。

从图 7 和图 8 看出，不同剂量辐射交联聚乙烯和原始试样，在 300 小时加速老化后，其机械性能趋于一致，这个结果表明辐照交联聚乙烯的耐紫外老化性能没有改进，提高聚乙烯的老化性可进一步研究。

8. 不同剂量下聚乙烯的电性能 聚乙烯具有优良的电绝缘性能，经不同剂量辐射后，其电学性质无明显变化，测定了三种牌号的聚乙烯在不同剂量下的体积电阻和表面电阻，结果列于表 4。

表 4 辐射交联聚乙烯薄膜的电绝缘性能

牌 号	吸 收 剂 量, 拉德	表面电阻系数, 欧姆	体积电阻系数, 欧姆·厘米
AF-30	0	3×10^{15}	3.9×10^{17}
	5×10^6	1.6×10^{14}	1.27×10^{17}
	1×10^7	2.8×10^{12}	4.9×10^{17}
	2×10^7	2.8×10^{15}	8.2×10^{16}
	3×10^7	2.0×10^{15}	1.96×10^{17}
	5×10^7	2.8×10^{15}	2.94×10^{16}
AK-30	0	—	—
	5×10^6	1.6×10^{15}	2.9×10^{16}
	1×10^7	1.6×10^{15}	8.5×10^{16}
	2×10^7	1.0×10^{16}	1.02×10^{17}
	3×10^7	2.8×10^{17}	9.24×10^{16}
	5×10^7	4.4×10^{14}	6.24×10^{16}
YH-30	0	2.0×10^{13}	6.24×10^{16}
	5×10^6	1.76×10^{15}	3.4×10^{16}
	1×10^7	2.4×10^{15}	3.8×10^{16}
	2×10^7	1.4×10^{15}	5.7×10^{16}
	3×10^7	1.4×10^{13}	2.2×10^{16}
	5×10^7	6.4×10^{14}	2.1×10^{16}

9. 吸收剂量对熔点的影响 聚乙烯是由亚甲基或乙烯基结构单位所构成的直链分子，它的对称性较好，体积小，没有空间位阻，靠着链间微弱的范德瓦尔斯力就可以使邻近的分子链得以靠近，作规则的排列，这就使聚乙烯的结晶度和熔点都较高，AF*-30 聚乙烯在不同剂量下的熔点见图 9。

聚乙烯的熔点，在很大程度上取决于结晶度，结晶度越高，其熔点也越高。从图 9 看出在吸收剂量 10^8 拉德以内，它的熔点变化不大，高于此剂量后，熔点开始下降。

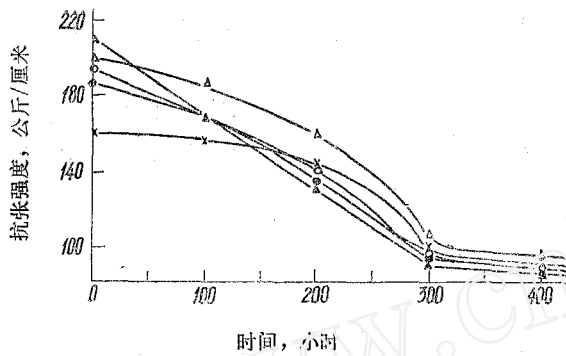


图 7 人工加速老化后的抗张强度
 ×——未经辐射交联, △—— 5×10^6 拉德;
 ▲—— 1×10^7 拉德; ○—— 2×10^7 拉德;
 ·—— 3×10^7 拉德。

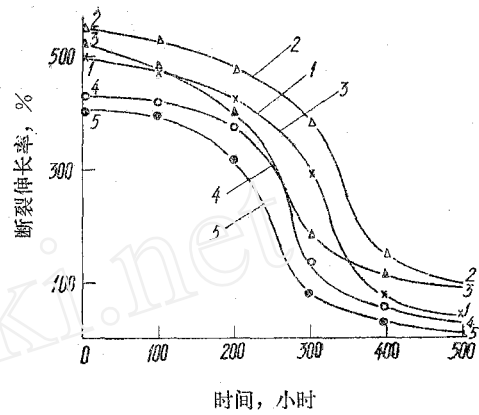


图 8 加速老化后的断裂延伸率
 1——未辐射交联; 2—— 5×10^6 拉德; 3—— 1×10^7 拉德; 4—— 2×10^7 拉德; 5—— 3×10^7 拉德。

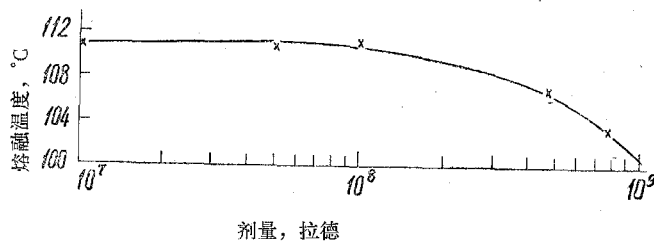


图 9 熔融温度与吸收剂量的关系

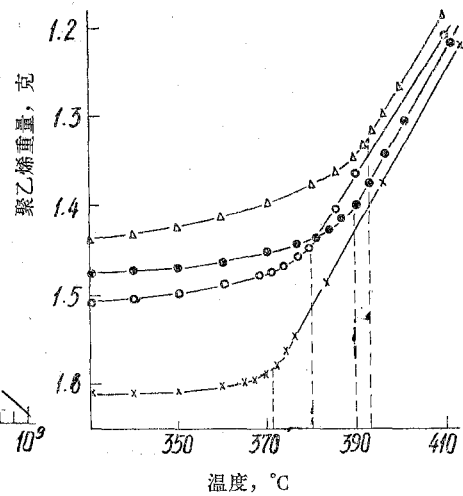


图 10 辐射交联聚乙烯的热分解温度
 ×——未经辐射交联; ○—— 1×10^7 拉德;
 ·—— 3×10^7 拉德; △—— 5×10^7 拉德。

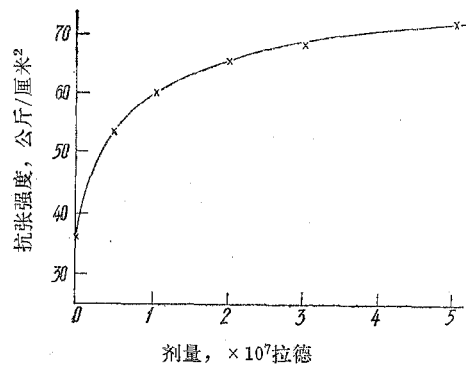


图 11 聚乙烯在 80°C 时的抗张强度与吸收剂量的关系

10. 辐射对聚乙烯的热分解温度和热态机械性能的影响 我们曾用热态形变仪和热态断裂装置测试了辐射交联聚乙烯的热稳定性^[3], 为了进一步验证不同剂量聚乙烯的热性能, 本文分别采用了热天平法和热态拉伸法测定了它们的分解温度和热机械强度, 得不同剂量的交联聚乙烯热性能曲线图 10 和图 11。

从图 10 和图 11 表明, 交联成网状结构的聚乙烯, 其热分解温度和热态机械强度比未经辐射的线型结构聚乙烯高, 这结果与以前测得的结果^[3]是一致的, 辐射交联聚乙烯耐温性能的提高是十分可贵的。

四、结 束 语

聚乙烯在高能射线作用下产生交联, 其结构由线型变成网状或体型, 它的性能也随之发生变化。从实验数据可知, 聚乙烯在辐射交联后所获得的最有价值的性能如下:

1. 提高了聚乙烯的耐热性; 2. 聚乙烯的机械性能, 如抗张强度和冲击强度有明显的增加; 3. 不破坏其固有的优良绝缘性。

只要选择适当的吸收剂量, 可得到性能优良的交联聚乙烯, 这样便扩大了聚乙烯的使用范围。目前, 国内外已进行工业生产的辐射交联聚乙烯制品主要是作为电气绝缘材料或包装材料的交联聚乙烯薄膜, 其次是交联聚乙烯泡沫塑料, 管子和电缆等。随着原子能科学技术的迅猛发展, 辐射交联聚乙烯在国民经济各部门的应用将更为广泛。

本室刘惠福、王庆生同志参加了辐照工作。

参 考 文 献

- [1] 今村弘, 化学经济, 18, 10, 81 (1971).
- [2] A. Danno, *At. Energy Rev.*, 9, 2, 399 (1971).
- [3] 上海科技大学射线应用研究室, 原子能科学技术资料选编, 第 2 辑, 1975, 43 页。
- [4] Т. С. Никитина и др., Действие Ионизирующих Излучений на Полимеры, 1959.
- [5] 下岛光、栗原正, 原子力工业, 15, 12, 11 (1969).
- [6] F. H. Chung et al., *J. Appl. Crystallogr.*, 6, 225 (1973).
- [7] J. P. Luong, *J. Polym. Sci.*, 42, 139 (1960).

(上接第 300 页)

参 考 文 献

- [1] 盛怀禹等, 原子能科学技术, 6, 768 (1964).
- [2] 盛怀禹等, 原子能科学技术, 6, 500 (1965).
- [3] 盛怀禹等, 原子能科学技术, 8, 692 (1965).
- [4] L. L. Burger & E. D. McClanahan, *Ind. Eng. Chem.*, 50, 153 (1958).
- [5] R. M. Wager et al., *Ind. Eng. Chem.*, 51, 45 (1959).
- [6] J. Canva & M. Pages, *Bull. Soc. Chim. France*, 909 (1964).
- [7] Е. В. Барелко и др., *Химия высоких энергий*, 4, 229 (1970); *Chem. Abstract*, 73, 55498 f (1970).
- [8] А. А. Вашман и др., *Радиохимия*, 12, 12 (1970).
- [9] 盛怀禹等, 原子能科学技术, 7, 604 (1965).
- [10] 钱溶吉等, 原子能科学技术, 7, 868 (1964).
- [11] 向才立等, 电位滴定法分析酸性磷酸脂, 本所内部资料, 1965.
- [12] G. R. Freeman, *J. Chem Phys.*, 33, 71 (1960).
- [13] 盛怀禹等, 原子能科学技术, 10, 876 (1965).