

聚砜的辐射降解研究进展

杨强

(中国工程物理研究院机械制造工艺研究所 绵阳 621900)

摘要 回顾了近年来有关各种聚砜材料在电子、 γ 和重离子辐照下降解机理、气态产物及其辐射化学产额、性能和结构变化的相关研究成果,并对相关研究进展进行了综合分析,有助于理解各类聚砜材料在辐射下的降解行为。

关键词 聚砜, 辐射降解

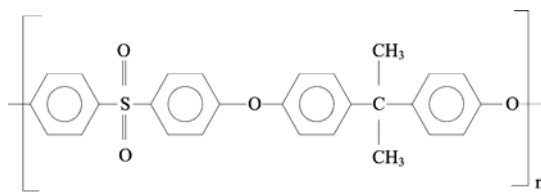
中图分类号 O571.33, O621.25, O631.33, O631.34

聚砜是用途广泛的一类重要工程材料,其性能直接影响其制品的可靠性。由于高能粒子和电磁辐射,包括核子、电子或 γ 射线等,可使聚合物分子断链或交联,材料变脆或强度下降而造成严重的后果。由于聚砜的使用条件涉及到高能辐射,因此对其辐射降解行为进行研究具有重要的现实意义。

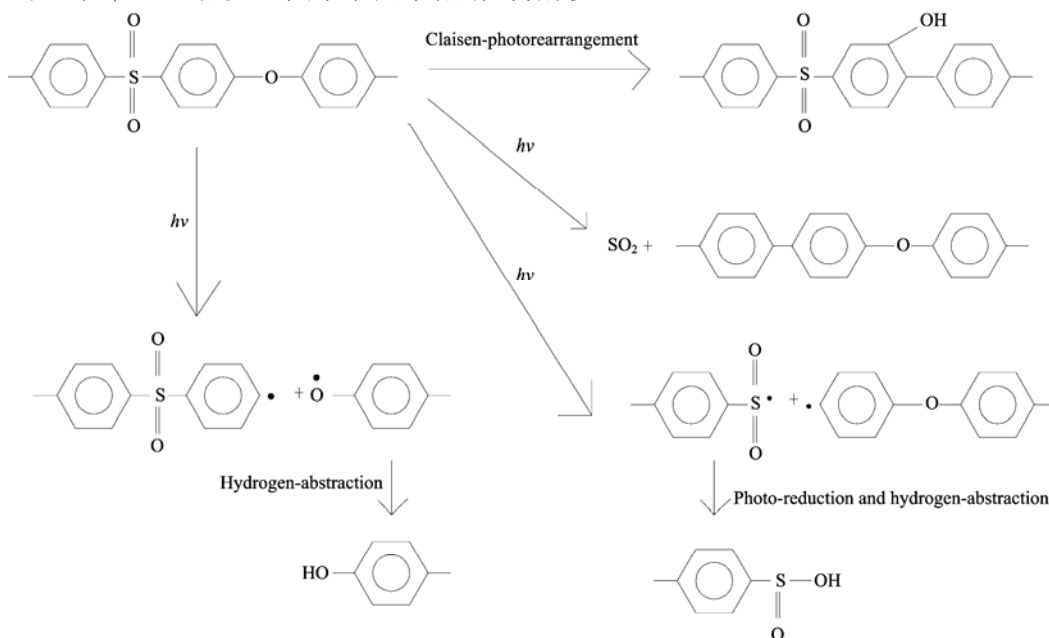
1 核辐射对聚砜的老化作用的研究进展

1.1 辐射降解机理的研究

双酚 A 聚砜 (Bisphenol-A polysulfone, PSU) 分子式为:^[1]



1.1.1 聚砜的光降解机理研究^[1] 其中聚砜片断的光降解机理:



双酚 A 片断的光降解机理 (见下页)。

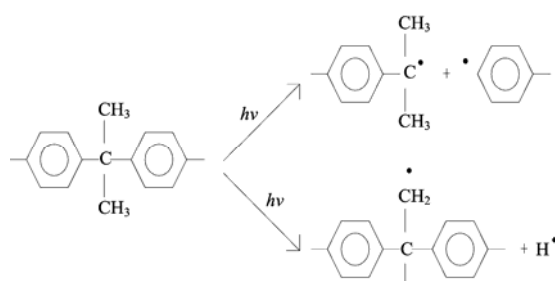
1.1.2 其它种类的辐射下聚砜的降解机理研究 聚

砜烯的辐射降解中存在阳离子反应^[2]。在丙烯-二氧化硫共聚物,丁烯-二氧化硫共聚物 (I), 3-甲基-1-

第一作者: 杨强, 男, 1968 年 8 月出生, 1990 年毕业于成都科技大学应用化学系, 分析化学专业, 高级工程师, 主要研究方向: 有机材料老化试验与模型

收稿日期: 初稿 2006-12-22, 修回 2007-02-12

丁烯-二氧化硫共聚物, 1-己烯-二氧化硫共聚物(II)的辐射降解中, 自由基和阳离子对其挥发性产物的产率的影响为: 由聚合物碳正离子引发烯烃产物的阳离子均聚, 并通过碳正离子中间体形成烯烃的同分异构体, 并由自由基反应和阳离子反应同时引起链断裂。对 I 和 II 的辐射降解行为的差异做出了解释, 是基于 1,5-氢化物转移。



聚砜在 γ 射线下降解的支配性反应是 C-S 键的断裂并伴随 SO_2 与烯烃的释放^[3]。降解产物在 0—150℃ 内随温度增加而增加, 并可能与上限温度有关联。少量的辐射降解产物包括由烯烃的支链断裂形成的烷烃和由支链自由基清除形成的烷烃。相对于 SO_2 来说, 烯烃显得有些缺少, 除了在高温下和在某些情况下烯烃发生同分异构化的情况下除外。这些现象可以用辐射引发的聚合物阳离子反应来解释。

用 25keV 的电子束辐照聚 2-甲基戊烯砜^[4], 聚丁烯砜, 聚甲基环戊烯砜的薄膜。对反应的过程进行了光谱分析, 结果表明, 聚砜在电子束辐照下引发的降解机理包括两步: 薄膜中 SO_2 的释放, 和残余碳氢化合物的化学反应。

聚砜在低温下的辐射降解^[5], (在 77K 下用 γ 射线辐照), 主要的挥发性降解产物是烯烃和 SO_2 、及少量的氢、碎片产物、二聚物、支链消去产物、及烯烃的同分异构体。该结果证实了聚砜降解的机理是主链 C-S 断裂机理。

聚 2-甲基-1-戊烯砜暴露在电离辐射中会迅速降解^[6,7], 形成 SO_2 和 2-甲基-1-戊烯 (I)。这些游离的烯烃的齐聚化很可能是通过阳离子中间体进行的。这个降解机理与 Bowmer 等^[2,9,10] 提出的机理是一致的。暴露在辐射场中, I 同分异构化成 2-甲基-2-戊烯。这个同分异构化反应可能是通过 SO_2 -烯烃的电荷转移中间体进行的。

将聚 1-丁烯砜 (I) 置于质谱仪的高真空 (10^{-6} — 10^{-9} 托) 中用中性化的 10keV 的 Xe^+ 离子、11keV 的 Cs^+ 离子、或 100MeV 的 ^{252}Cf 裂变碎片进行辐照^[8], 产生了极少量的单体, 与解聚机理的预测正好相反。观察到的质谱 (Mass spectroscopy, MS) 谱图表明,

形成了电离的 $\text{MeCH} : \text{CHCH}_2(\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_8)_n\text{SO}_2\text{H}$, $n=1-17$, 它是靠抽取支链上的仲氢形成的, 同时形成了少量的 $\text{HO}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_8)_n\text{SO}_2\text{H}$, 它是由抽取链上的叔氢形成的。这些数据与下述的机理是一致的, 即最初的链断裂是通过相邻聚合物链断裂引发的, 这可以用来解释 I 的辐射敏感度更高的原因。

1.2 聚砜辐射降解气态产物的研究

聚烯烃砜的辐射降解中的挥发性产物包括 SO_2 与释放出的烯烃^[3]。少量的辐射降解产物包括对应于烯烃的支链断裂形成的烷烃和支链自由基清除形成的烷烃。相对于 SO_2 来说, 烯烃显得有些缺少, 但是高温下和在某些情况下的烯烃发生的同分异构化可除外。

聚 2-甲基-1-戊烯砜的辐射降解中的辐射解产物为 SO_2 和 2-甲基-1-戊烯^[6]。

3-甲基丁烯-二氧化硫共聚物的辐射化学降解 (γ 射线辐照下) 释放出甲基丁烯的混合物^[9], 包含 61% 的 3-甲基-1-丁烯, 2% 的 2-甲基-1-丁烯, 和 37% 的 2-甲基-2-丁烯。与此相类似, 1-丁烯-二氧化硫共聚物给出 65 : 35 的 1-丁烯和 2-丁烯混合物。提出了主链断裂产生的聚合物阳离子发生氢转移反应机理来解释这个同分异构化现象。

9 种固态烯烃砜共聚物在伽玛辐射下的主要的挥发性产物是共聚物的单体^[10]。挥发性产物的产率 G 随辐射温度 (至链增长/链断裂平衡的上限温度 T_c) 的增加而呈指数曲线增加。链断裂敏感度可以从 $G(\text{SO}_2)$ 测定被很好地描述。5 种聚烯烃砜在 T_c 时有类似的链断裂速率, 相比 1-己烯, 环己烯和 2-丁烯的聚砜有异常高的链断裂速率, 这可能与这些内部烯烃的聚砜链段的移动有更大的空间所致。

软 X 射线区同步辐射辐照下, 聚丁烯-1 砜产生了 SO_2 和 1-丁烯的中性产物^[11], 而聚 1,4 苯基醚砜则没有检测到 SO_2 的产生。

1.3 聚砜分子结构与辐射降解性能关系研究

Bowden 等^[12]研究了电子束辐射下烯烃结构对聚烯烃砜蒸气产生速率的影响。发现聚烯烃砜的蒸气产生速率依赖于烯烃的结构。在室温下, 1-丁烯-二氧化硫共聚物和环戊烯-二氧化硫共聚物的蒸气产生速率小于 2-甲基-1-戊烯-二氧化硫共聚物的蒸气产生速率。蒸气产生速率的差别和聚合物形成的上限温度的差别有关。动力学分析表明其辐射机理涉及高分子的随机断裂, 随后是链断裂和双自由基复合终结。

1.4 辐射对聚砜分子结构和性能影响研究

真空中紫外辐射和高能电子辐射对石墨纤维增强的聚砜和环氧树脂具有一定的影响^[13]。辐射剂量为 10^9 rad。用气相色谱 (Gas chromatography, GC) 和气相色谱-质谱 (Gas chromatography-mass spectroscopy, GC-MS) 分析了降解的挥发性副产物以推测降解机理。该化合物显示了高的抗电子辐射稳定性和相对较低的抗紫外辐射稳定性, 如气体产物在电子辐射中的呈现低 G 产率, 而紫外辐射下呈现高的量子产率。聚砜除暴露在紫外辐射外, 其机械性能没有明显变化, 主要气态产物为 H_2 和 CH_4 , 伴随有大量的 CO 和 CO_2 。 CH_4 的初始 G 产率在异亚丙基侧链存在时 (如在双酚-A 树脂中) 与 H_2 相比产率要高一些。

Chien 等^[14]研究了聚芳基砜酰亚胺对电子束辐射的抵抗能力。用含有 SO_2 与二分之一 S 的芳香二胺和二 (三氟甲基) 甲烷二 (邻苯二甲酸酐) 和聚胺酸与均苯四酸二酐制备聚酰亚胺溶液, 进行 γ 辐照降解, 给出断链的 $G(S)$ 值为 1—2, 没有发现交联现象。在辐射降解中出现了明显的重量损失, 是由于聚酰亚胺中有相当数量的 SO_2 键发生断裂。

Lewis 等^[15]研究了抗辐射的无定型全芳香的聚芳香醚砜的合成、物理行为和降解特征。在一系列芳香聚醚-聚砜中, 4,4'-双酚-4,4'-二氯二苯基砜共聚物是最能抵抗 γ 辐照降解的。 SO_2 是主要的挥发性产物, 它是一个关联聚合物结构与抗辐射性能的指示剂。同双酚 A 基的共聚物相比, 聚合物中双酚的使用将使检测到的 SO_2 的量降低了 60%。对于所研究的所有聚砜, 最终的拉伸形变都随剂量而降低, 降低程度与从挥发性产物测量所得到的抗辐射性能有很好的关联。

Sasuga 等^[16]研究了离子辐射对几种聚合物机械性能的影响。研究了高能离子辐射 (8 MeV 质子、30 MeV He^{2+} 、80 MeV C^{4+} 和 N^{4+}) 在完全穿透试样的情况下对聚合物拉伸性能的影响, 并将结果与 2 MeV 电子辐射效应进行了对比。试验是用具有不同组成与分子结构的聚合物进行的, 包括 8 种脂肪族, 4 种芳香族化合物。以质子辐射和电子辐射进行辐照后的拉伸强度和最终延伸率对剂量的依赖性几乎没有差别。而芳香族的聚合物的拉伸强度和最终延伸率的降低量随质子辐照剂量的增加比电子辐照情况要小。在重离子辐照中, 聚乙烯的辐射损伤随线性能量转移 (Linear energy transfer, LET) 的增加而下降, 而聚醚砜则没有观察到明显的 LET 效应。

Braun 等^[17]研究了液晶聚砜由辐射引发的降解

行为。乙烯基单体- SO_2 共聚物用高能辐射进行降解, 其主链的断裂率很高。测定了 γ 和电子束辐照对选用的液晶共聚物的影响, 共聚物辐射降解后单体的脱除, 可用于电子光学显示的改进技术。

Hill 等^[18]研究了某些含芳香基团的工程热塑性塑料在高温下辐射对性能的影响, 其中包括聚 (氧-1,4-亚苯基砜-1,4-亚苯氧基-1,4-亚苯基异亚丙基-1,4-亚苯), 聚 (氧-1,4-亚苯基砜-1,4-亚苯), 和聚 (氧羧-1,4-亚苯基-羧氧-1,4-亚苯基异亚丙基-1,4-亚苯) 在电子束辐照下的降解行为, 剂量范围为 0—300 kGy, 温度范围为室温到聚合物的玻璃化温度。研究表明, 其结果类似于以前报道过的该聚合物在室温和低剂量下的 γ 辐射降解行为, 其中该聚合物的拉伸性能在辐射降解中获得了增强, 该效应随辐照温度的增加而减弱。该聚合物发生同步断链或交联, 断链自由基发生重排复合, 导致聚合物链相互作用增强而使聚合物刚性增加。

Hill 等^[19]研究了双酚 A (双酚 A 为 I 单元)-双酚 (双酚为 II 单元)-p-二卤二苯基砜和 II-氢醌 (氢醌为 III 单元)-p-二卤二苯基砜的三元聚合物抗辐射性能的变化情况, 在 77 K 下 γ 辐照后进行了电子自旋共振谱 (Electron Spin Resonance, ESR) 测定分析, 并在 423 K 下辐照并分析了挥发性产物。自由基的辐射化学产额 $G(R)$ 、 SO_2 的辐射化学产额 $G(SO_2)$, 和 II 单元在二元聚合物中的摩尔分数之间, 存在着近似的线性关系。II 单元同 I 单元和 III 单元相比, 具有高得多的抗辐射性。

1.5 辐射降解动力学研究

Horie 等^[20]研究了溶液中聚烯烃砜的辐射降解动力学。使用 16 MeV 电子直线加速器电子束脉冲宽度为 100 ns 开展稀溶液 (1,4-二恶烷及其他溶剂) 中的聚 1-丁烯砜, 聚 1-己烯砜脉冲辐解研究。记录空气饱和及除氧条件下的光散射强度 (Light scattering intensity, LSI) 和吸光度 (OD) 的改变。对这两种聚合物, 其光散射强度的降低 (由于主链的断裂) 可能与碎片的扩散速率有关, 主链断裂自由基寿命小于 10 ms。对于聚苯乙烯砜, 没有观察到光散射强度 LSI 的变化。依据溶剂吸收剂量, 用凝胶渗透色谱 (Gel permeation chromatography, GPC) 测定了二恶烷溶液中主链断裂 G 值。表明电子束首先引发溶剂激发, 生成溶剂激发态, 通过激发能量转移使聚合物产生激发态, 并进一步发生化学变化。时间分辨吸收 OD 变化证实了生成了长寿命聚合物碎片自由基, 该碎片自由基以小于扩散控制速率发生复合。同时讨论了脉冲辐解手段研究聚烯烃砜

一类高分子在溶液体系中的辐解机理的可能性。

1.6 研究聚砜辐射老化的主要分析手段

Pacansky 等^[4]用光谱分析研究了聚砜的电子束辐射引发的化学过程。

Loo 等^[8]用傅立叶变换质谱 (Fourier transform mass spectroscopy, FTMS) 研究了聚 1-丁烯砜的辐射降解机理。

Yates 等^[11]用质谱法研究了在软 X 射线区的聚丁烯-1 砜和聚 1,4-苯基醚砜的辐射降解下的量子化学产额。

Giori 等^[13]用气相色谱和气相色谱-质谱分析研究了紫外和电子辐射对石墨增强的聚砜和环氧树脂的影响。

Hill 等^[19]用电子自旋共振谱分析研究了双酚 A-双酚-p-二卤二苯基砜和双酚-氢醌-p-二卤二苯基砜的三元聚合物抗辐射性能的自由基机理。

Hill 等^[21]的综述中同时描述了通过超离心机沉降平衡测定依赖于辐照剂量的粘均分子量和数均分子量变化值,以确定聚芳香砜,乙烯-丙烯共聚物,聚甲基丙烯酸经 γ 辐照后引起的断链和交联。并使用核磁共振谱 (Nuclear magnetic resonance, NMR) 数据来分析聚烯烃经交联产生的分子结构的变化。

2 结论

从以上聚砜类材料的辐射降解行为,可以看出研究侧重于各种聚砜材料在电子辐射、 γ 辐射和重离子辐射下的降解机理探索,气态产物及其辐射化学产额等方面的测定。使用 ESR、MS、FTMS、GC、GC-MS 和 NMR 等研究分析手段。这些研究成果有助于理解各类聚砜材料在各种射线辐照下的降解行为。

参考文献

- 1 Wypych G 编著;马艳秋等译,材料自然老化手册(第三版).北京:中国石化出版社,2004.304-305
George Wypych, Translated by Ma yanqiu *et al.* Handbook of Material Weathering (3rd Edition). Beijing: China Shihua Press, 2004. 304-305
- 2 Bowmer Trevor N, O'Donnell James H, Wells Peter R. Makromol Chem Rapid Commun, 1980, 1(1): 1-6

- 3 Bowmer T N, O'Donnell, James H. J Macromol Sci Chem A, 1982, 17(2): 243-63
- 4 Pacansky J, Kroeker R, Gipstein E, *et al.* Proc -Electrochem Soc, 83-2, 1983, 179-184
- 5 Bowmer T N, Brown James R, Grespos Evangelia, *et al.* Proc IUPAC, I.U.P.A.C., Macromol. Symp., 28th, Oxford (UK): Int. Union Pure Appl. Chem., 1982, 445
- 6 Bowmer T N, Bowden M J. Org Coat Appl Polym Sci Proc, 1983, 48: 171-177
- 7 Bowmer T N, Bowden M J. ACS Symp Ser, 1984, 242: 153-166
- 8 Loo Joseph A, Wang Bing H, Wang Frank C Y, *et al.* Macromolecules, 1987, 20(3): 698-700
- 9 Bowmer T N, O'Donnell, James H, *et al.* Polym Bull, 1980, 2(2): 103-110
- 10 Bowmer T N, O'Donnell James H. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1981, 19(1): 45-50
- 11 Yates Brian W, Shinozaki Douglas M. J Mater Res, 1992, 7(2): 520-524
- 12 Bowden M J, Thompson L F. Polym Eng Sci, 1977, 17(4): 269-273
- 13 Giori C, Yamauchi T. J Appl Polym Sci, 1984, 29(1): 237-249
- 14 Chien James C W, Cheng Z S. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1989, 27(3): 915-928
- 15 Lewis D A, O'Donnell James H, Hedrick J L, *et al.* J E ACS Symp Ser, 381(Eff. Radiat. High-Technol. Polym.), 252-61, 1989
- 16 Sasuga Tsuneo, Kawanishi Shunichi, Nishii Masanobu, *et al.* Radiat Phys Chem, 1991, 37(1): 135-140
- 17 Braun Dietrich, Arnold Norbert, Schmidtke Ingrid. Macromol Chem Phys, 1994, 195(5): 1603-1610
- 18 Hill David J T, Kudoh Hisaaki, Seguchi Tadao. Radiat Phys Chem, 1996, 48(5): 569-576
- 19 Hill David J T, Lewis David A, O'Donnell James H, *et al.* Polym Int, 1992, 28(3): 233-237
- 20 Horie Kazuyuki, Schnabel Wolfram. Polym Degrad Stab, 1984, 8(3): 145-159
- 21 Hill David J T, Lewis Davis A, O'Donnell James H, *et al.* Prog Pac Polym Sci, 1989, 315-325

Recent advances on radiation degradation of polysulfone

YANG Qiang

(Institute of Machinery Manufacturing Technology, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

ABSTRACT The effects of radiation degradation on the properties and structure of various polysulfone under various irradiations, such as electronic beam irradiation, γ -irradiation and heavy ion irradiation have been reviewed and discussed in this paper. It has been shown that the previous studies are mainly concerned with degradation mechanism, the kinds of gas products, radiation chemical yields of degraded polysulfone and the relationship between properties and constructure of irradiated polysulfone. However the basic studies were insufficient to estimate the applied lifetime of polysulfones under irradiation situation. And the achievements are helpful for understanding the degradation behavior of various polysulfones under irradiation.

KEYWORDS Polysulfone, Radiation degradation

CLC O571.33, O621.25, O631.33, O631.34