文章编号： 1007-4627(2014) 01-0086-06

电子束辐照剂量对 PAN/PEO 交联度的影响

马艺准[1]，张崇宏[1]，张子民[1, 2]，肖荣庆[1, 2]，宋 银[1]，杨义涛[1]，
张丽卿[1]，孟彦成[1, 3]，张恒庆[1, 3]，缑 洁[1]

(1. 中国科学院近代物理研究所，兰州 730000；
2. 甘肃省粒子束辐照研究中心，兰州 730000
3. 中国科学院大学，北京 100049)

摘要： 对 PAN/PEO 凝胶 (5% PAN，5% PEO) 在 1.0 MeV 电子束下进行了不同剂量的辐照。红外光谱测量表明，PAN/PEO 凝胶辐照后发生了化学交联。分析结果指出，PAN/PEO 的凝胶分数随着辐照剂量的增加而不断增加；其凝胶分数增长率的变化可以分为 3 个阶段，即快速增加阶段 (0 ∼ 39 kGy)、下降阶段 (39 ∼ 130 kGy) 和稳定阶段 (> 130 kGy)。拟合发现，引入材料刚性参数 β 的半经验修正方程与未考虑材料刚性的 Charlesby-Pinner 方程相比，更符合实际测量值(对于该配比 PAN/PEO，β 为 0.166)。交联度-辐照剂量曲线显示，交联度随辐照剂量的增加而增加，为设计新型能功能材料中所需的固定交联度的 PAN/PEO 凝胶提供了辐照剂量参考值。

关键词： 聚丙烯腈；聚氧化乙烯；电子束辐照；交联度

中图分类号： O571.33; V261.6$^+$2　　**文献标志码：** A　　**DOI：** 10.11804/NuclPhysRev.31.01.086

1 引言

聚丙烯腈/聚氧化乙烯 (PAN/PEO) 作为一种廉价、多功能的材料，近年来吸引了不少科研工作者的兴趣[1−5]。这些研究中，普遍对 PAN/PEO 材料添加了一些不同的物质，通过添加物的修饰去改善材料性能。这就使得材料组分增多，其影响因素变得更加复杂。为了减少组分的影响，我们采用电子束辐照的方法对 PAN/PEO 进行了一些研究。这是因为，电子束辐照能够在没有添加剂的情况下，使得被辐照物分子电离或激发，产生重排、裂解、加成、抽氢、重合和歧化、电子转移等反应，具有操作方便、绿色无污染、节能 (能量利用率高) 等优势[6]。

已有的研究表明，交联度是高分子材料的重要指标，对于设计新型功能高分子材料有着重要的指导意义。有鉴于此，本文对 PAN/PEO 凝胶在电子束辐照后的交联度变化进行计算和讨论，为材料设计中所需固定交联度的 PAN/PEO 提供辐照剂量参考值。

2 实验

2.1 主要试剂与仪器

药品和试剂：碳酸乙烯酯 (EC，山东禹王事业有限公司化工分公司)，碳酸丙烯酯 (PC，山东禹王事业有限公司化工分公司)，二甲基甲酰胺 (DMF，天津市滑雪试剂六厂三分厂)，PAN (西安融森商贸有限公司，分子量 8 000)，PEO (上海宇昂化工科技发展有限公司,分子量 1 000)，PEG400 (天津市百世化工有限公司)，乙醇。

仪器设备：红外光谱分析仪 (PerkinElmer)，电子加速器 (中国科学院近代物理研究所)。

2.2 实验过程

2.2.1 PAN/PEO 凝胶的制备

加 PAN 6.65 g 到 100 mL 混合有机溶剂 (EC、PC 各 50 mL)中。在 80 ℃ 搅拌至 PAN 溶解后，加入 6.65 g PEO，并再次搅拌至混合均匀。搅拌均匀后，得到 PAN/PEO 凝胶。此凝胶中 PAN 和 PEO 的

收稿日期： 2013-03-27；　**修改日期：** 2013-04-16
基金项目： 中国科学院近代物理研究所所长基金项目(Y215260SZ0)
作者简介： 马艺准(1979–)，男，甘肃兰州人，从事材料辐照效应研究；E-mail: sakkima@impcas.ac.cn。

http://www.npr.ac.cn

质量分数均为 5%。

2.2.2　电子束辐照试验

采用中国科学院近代物理研究所电子加速器对 PAN/PEO 凝胶进行辐照，辐照能量为 1.0 MeV，辐照剂量为 13～260 kGy (扫描速度为 0.15 m^2/s，扫描电流为 15.25 mA，辐照效率为 80%)。

2.2.3　电子束辐照试验

把辐照后的样品膜片切下一部分后 (2 cm×2 cm)，在 50 ℃ 恒温 24 h 至恒重，称量质量后，以乙醇与 DMF 体积比 8:2 的混合溶液为萃取液用索氏提取器对样品进行萃取，1 h 后，取出样品,并仍在 50 ℃ 恒温 24 h 至恒重，再次称量质量后，用萃取后质量(m_1)除以萃取前质量 (m_2) 可得到交联凝胶的凝胶分数 (g)。可用方程表示为

$$g = \frac{m_1}{m_2} 。\tag{1}$$

3　结果和讨论

3.1　PAN/PEO 交联的确定

对 PAN/PEO 凝胶进行了傅里叶转换红外光谱的测量，结果如图 1 所示。可以看到，在 3678 ～ 3022 cm^{-1}之间出现了许多宽峰。参考左演声等[7]著的《材料现代分析方法》中关于红外光谱的详细介绍以及图 2 中 PAN/PEO 凝胶中所含的主要物质分子结构，我们认为这些宽峰是受 OH 键的伸缩振动、NH 键的伸缩振动、分子内氢键及分子键氢键的共同影响组成；

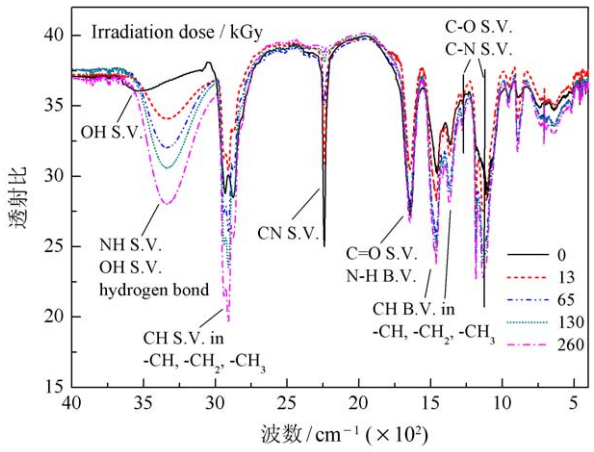

图 1　(在线彩图) 不同辐照剂量的 PAN/PEO 凝胶红外光谱[5]

S.V. = 伸缩振动；B.V. = 弯曲振动。

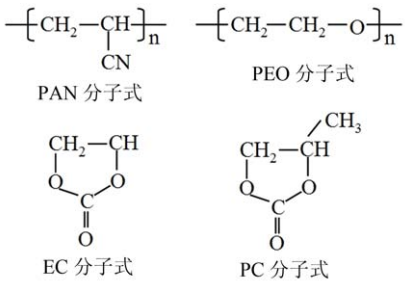

图 2　PAN/PEO 凝胶中主要成分分子式

而在 2 950，2 911，2 879 cm^{-1}处出现的窄峰分别由-CH_3，-CH_2，-CH 键中的 CH 伸缩振动引起；2 239 cm^{-1}处的尖峰是由 PAN 中的-CN 伸缩振动引起的；1 638 cm^{-1}位置的窄峰是由 C=O 伸缩振动及NH面内弯曲振动共同引起的。在 1 456，1 424，1 361 cm^{-1}位置的窄峰分别是由-CH_3，-CH_2，-CH 中 CH 的面内弯曲振动引起的；密集的小尖峰 1 274，1 179，1 132 cm^{-1}则是受到了 C-N 键及 C-O 伸缩振动的影响；958 ～ 515 cm^{-1}之间密集的小峰是由和 NH，OH 和 CH 面外弯曲振动引起的。

比较这些曲线，发现-CN 的特征尖峰 2 239 cm^{-1}随着电子辐照剂量的增加而迅速下降。这表明，电子束辐照破坏了大量的-CN 键。与此同时，还发现，由于 NH，OH 伸缩振动的宽峰强度增加、C-H 伸缩振动的窄峰增加、C-N，C-O 伸缩振动密集峰的增强等，导致了凝胶的分子结构发生变化。参考电子束辐照高分子材料的一些效应[8−10]，以及下文中凝胶分数的随辐照剂量的不断增加，可确定该凝胶发生了化学交联。

3.2　电子束辐照剂量对 PAN/PEO 的影响

从上面关于 PAN/PEO 凝胶红外光谱的讨论中，得到了 PAN/PEO 凝胶受电子束辐照后发生交联的结论。为了更加清楚地看到这种交联的影响，我们尝试用交联度与辐照剂量的关系来考察 PAN/PEO 凝胶的辐照改性。目前，交联度的表征方法常用的有凝胶含量、弹性模量及结晶度等。对于凝胶来说，由于存在液体成分，其交联度用凝胶分数 g 来进行衡量比较方便，这与水凝胶研究中的做法是一致的[11−13]。从图 3 可以发现 g 随着电子束辐照剂量的增加始终在增加。为了深入分析 g 的变化，我们对图 3 进行 Savitzky-Golay 方法[14]下的平滑处理，得到图 4，并对图 4 进行微分处理得到 g 的增长率即凝

http://www.npr.ac.cn

胶分数增长率 (g_r) 与辐照剂量的关系曲线，如图 5 所示。

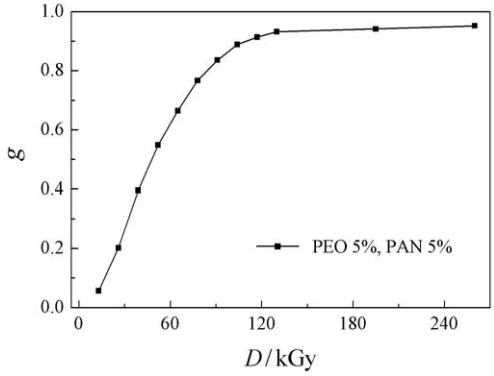

图 3　PAN/PEO 凝胶分数随辐照剂量变化曲线

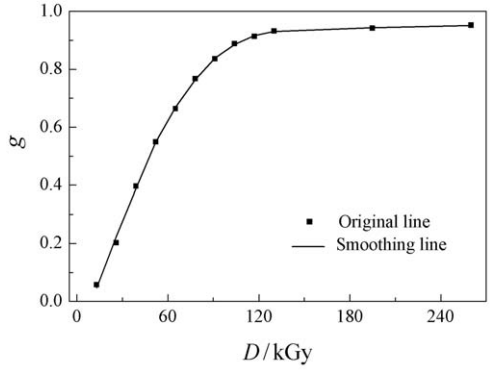

图 4　Savitzky-Golay方法凝胶分数平滑曲线

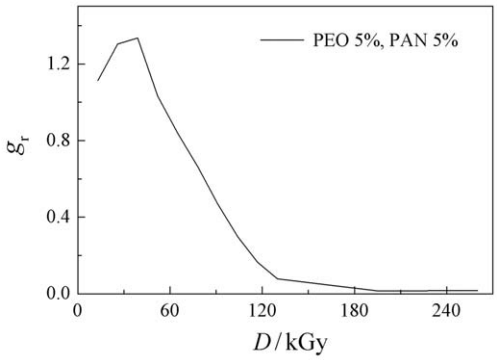

图 5　PAN/PEO 凝胶分数增长率随辐照剂量变化曲线

从图 3，4，5 可以看出，g_r 可以划分为 3 个区域。当电子束辐照剂量在 0 ~ 39 kGy 时，g_r 一直在增加，说明此时 g 增加得很快；当辐照剂量在 39 ~ 130 kGy 时，g_r 开始下降，表明 g 增加减缓；而辐照剂量超过 130 kGy 时，凝胶分数增长率逐渐趋于 0，表明 g 趋于稳定，由于 g_r 一直大于 0，可以看出 g 一直在增加。

PAN/PEO 凝胶的这种受到电子束辐照后凝胶分数的变化与一些水凝胶受电子束辐照后的变化情况非常相似[15−16]，可认为是由 PAN/PEO 凝胶受到电子束辐照产生交联引起的。

在 1959 年，为了导出辐射交联与吸收剂量的定量关系，英国学者 Charlesby 与 Pinner[17] 曾应用统计处理方法和一些基本假设，如交联与降解反应分别独立发生，皆属无规反应，交联度和降解度都很小，分别与吸收剂量成正比。在此基础上导出 Charlesby-Pinner 关系式：

$$s+\sqrt{s}=\frac{p_0}{q_0}+\frac{1}{q_0 M_n D}\ 。\tag{2}$$

式中：s 为溶胶分数，可通过凝胶分数计算得出 ($s=1-g$)；p_0 为单位剂量的降解度是聚合物辐射降解反应敏感性的特征系数 ($p_0=p/D$，p 为降解度)；q_0 为单位剂量交联度，是聚合物辐射交联反应敏感性的特征系数($q_0=q/D$，q 为交联度)；M_n 为聚合物辐照前的数均聚合度；D 为辐照剂量。

为了验证 PAN/PEO 凝胶受电子辐照后是否符合这个规律，利用 Savitzky-Golay 方法凝胶分数平滑曲线修正过的凝胶含量数据，计算溶胶含量数据。再用 $s+\sqrt{s}$ 对 $1/D$ 作图可得一条直线，如图 6 所示，截距为 $p_0/q_0=0.346$，斜率为 $1/q_0M_n=25.00$。聚合物原始数均聚合度为 4 545 (渗透压法测定)，则 p_0 为 8.80×10^{-6}，然后从截距中求出 p_0 为 3.04×10^{-6}。外推 $s+\sqrt{s}$ 到 2 时可以得到凝胶剂量 D_g 为 15.15 kGy。

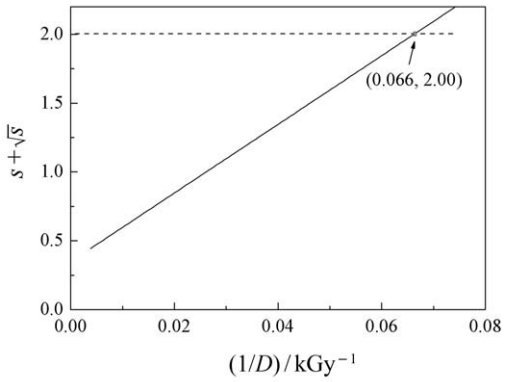

图 6　Charlesby-Pinner关系式拟合曲线

从上面的拟合曲线可以看到，用线性拟合其实效果并不是很好。这说明了 PAN/PEO 凝胶辐照后并没有像聚氯乙烯那样符合 Charlesby-Pinner 关系式，反而类似聚乙烯。如图 7(a) 和 (b)[18−19] 所示。

http://www.npr.ac.cn

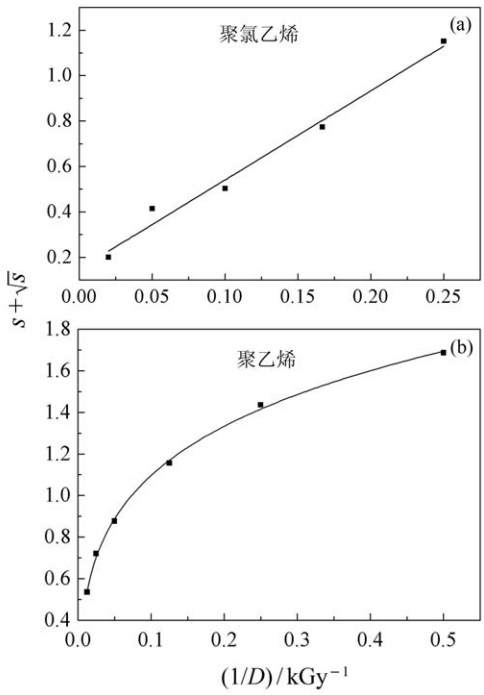

图 7　聚合物辐射交联 $s+\sqrt{s}$ 与 $1/D$ 关系

国内外学者对这种理论关系式与实验的偏离原因进行了很多的讨论，给出过几种修正方程。中国科学院长春应用化学研究所张万喜等[20]提出一个半经验修正式：

$$s+\sqrt{s}=\frac{p_0}{q_0}+\frac{1}{q_0 M_{\mathrm{n}} D^{\beta}} \text{ 。} \tag{3}$$

β 是一个与聚合物刚性有关的参数。当 $\beta=1$ 时，式 (3) 即为 Charlesby-Pinner 方程。应用这一半经验关系式来处理 PAN/PEO 凝胶的辐照交联结果如图 8 所示。其中，该配比的 PAN/PEO 凝胶的刚性参数 $\beta=0.166$；$p_0/q_0=-2.985$；$1/p_0M_{\mathrm{n}}=7.718$。代入聚合物原始数均聚合度 4 545，则有 $q_0=2.85\times10^{-5}$，$p_0=-8.49\times10^{-5}$，外推 $s+\sqrt{s}$ 到 2 时可以得

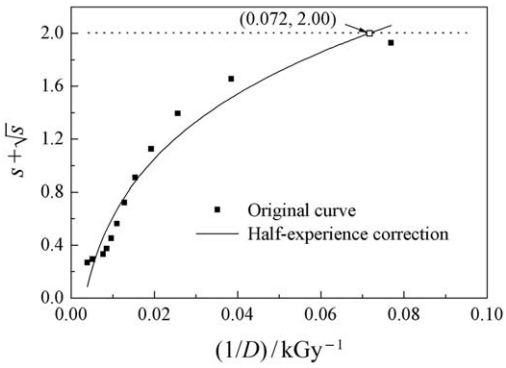

图 8　半经验修正式拟合曲线

到凝胶剂量 (D_{g}) 为 13.88 kGy。单位剂量的降解度 p_0 为负值，说明 PAN/PEO 凝胶在受到电子束辐照时，降解可以忽略不计。对比图 6 的拟合曲线，明显引入材料刚性参数 β 的半经验修正方程拟合效果更好。此时，按公式

$$q=p_0\cdot D^{\beta}$$

计算 PAN/PEO 凝胶的 q，并得到交联度与辐照剂量的关系曲线如图 9 所示。

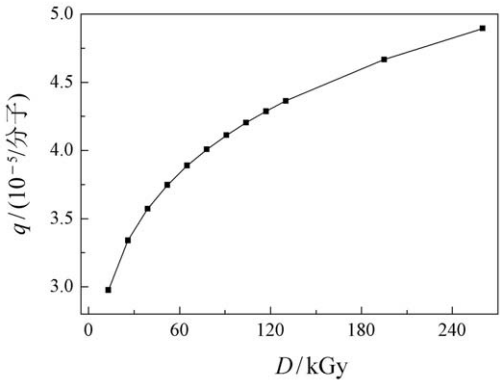

图 9　PAN/PEO 凝胶交联度随辐照剂量变化曲线

从图中可以看到，PAN/PEO 凝胶在随着电子束辐照剂量的增加其交联度始终在增加，也就是说，交联反应中主链单体单元数在该聚合物总主链单元数中所占的分数在逐渐增加，或者说主链中每个单元发生交联的概率在逐渐增加。

4　结论

通过本项研究，可以得到以下几个结论：

(1) 红外光谱的测量结果表明，电子束辐照使得 PAN/PEO 凝胶发生了化学交联；

(2) 凝胶分数随着辐照剂量的增加而不断增加；而其增长率 g_{r} 的变化可以分为 3 个阶段，即快速增加阶段 (0 ~ 39 kGy)、下降阶段 (39 ~ 130 kGy) 和稳定阶段 (> 130 kGy)；

(3) 拟合结果表明，引入材料刚性参数 β 的半经验修正方程与未考虑材料刚性的 Charlesby-Pinner 方程相比，更符合实际测量值。对于 5% PAN 与 5% PEO 混合凝胶来说，其 β 为 0.166；

(4) 计算所得 PAN/PEO 凝胶的 q-D 曲线显示，交联度随辐照剂量的增加而增加。

通过最后获得的 q 与 D 的关系曲线，可以从理论上反推达到任意一交联度时所需的电子束辐照剂

http://www.npr.ac.cn

量，这就为设计所需交联度的功能凝胶提供了参考依据。然而，文中给出的只是针对该质量百分数下的PAN/PEO凝胶所计算的q-D关系曲线，如果需要对其它配比的PAN/PEO凝胶进行设计，那么仍需要重复这些工作。首先进行刚性参数的计算，然后计算该刚性下的q-D关系曲线，最后反推计算辐照剂量。

综上所述，该方法具有一定的借鉴意义，对于其它成分的功能材料，我们仍然可以采用文中的方法进行理论上的计算，为确定电子束辐照功能材料所需剂量提供依据。

参考文献：

[1] CHOI B K, KIM Y W, SHIM H K. Electrochim Acta, 2000, **45**: 1371.

[2] RAJENDRAN S, MAHALINGAM T, KANNAN R. Solid-State Ionics, 2000, **130**: 143.

[3] YUAN F, CHEN H Z, YANG H Y, *et al.* Mater Chem Phys, 2005, **89**: 390.

[4] MA Yizhun, PANG Lilong, ZHU Yabin, *et al.* Chin Phys B, 2011, **20**: 078104–1.

[5] MA Yizhun, ZHU Yabin, WANG Zhiguang, *et al.* Nucl Phy Rev, 2011, **28**(4): 474. (in Chinese)
(马艺准, 朱亚滨, 王志光, 等. 原子核物理评论, 2011, **28**(4): 474.)

[6] ZHAI Maolin, YI Min, HA Hongfei. Polymer Material Irradiation Process Technology and Development[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 2–21. (in Chinese)
(翟茂林, 伊敏, 哈鸿飞. 高分子材料辐射加工技术及进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 2–21.)

[7] ZUO Yansheng, CHEN Wenzhe, LIANG Wei. Modern Analysis Methods for Materials[M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 2000: 338–345. (in Chinese)
(左演声, 陈文哲, 梁伟. 材料现代分析方法[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2000: 338–345.)

[8] ZAGORSKI Z P. Radiat Phys Chem, 2004, **71**: 263.

[9] SHEIKH N, JALILI L, ANVARI F. Radiat Phys Chem, 2010, **79**: 735.

[10] AMILIA L, ABDUL W M, ZULKAFLI G. Eur Polym J, 2009, **45**: 2797.

[11] KHOYLOU F, NAIMIAN F. Radiat Phys Chem, 2009, **78**(3): 195.

[12] ROBERTA G R, MOMESSO A P, MORENO C S, *et al.* Radiat Phys Chem, 2010, **79**(3): 283.

[13] AJJI Z, MIRJALILI G, ALKHATAB A, *et al.* Radiat Phys Chem, 2008, **77**(2): 200.

[14] LUO Jianwen, YING Kui, BAI Jing. Signal Processing, 2005, **85**: 1429.

[15] YOSHII F, ZHANSHAN Y, ISOBE K, *et al.* Radiat Phys Chem, 1999, **55**: 133.

[16] ZHAO Long, MITOMO Hiroshi, ZHAI Maolin, *et al.* Carbohydr Polym, 2003, **53**: 439.

[17] CHARLESBY A, PINNER S. H. Proc Roy Soc A, 1959, **249**: 367.

[18] OLEG N T, SAKAE O, YOSHITO I. Polymer, 1998, **39**(24): 6115.

[19] OPROIU C, MARTIN D, TOMA M, *et al.* Nucl Instr and Meth B, 2000, **166–167**: 669.

[20] ZHANG Wanxi, SUN Jiazhen, QIAN Baogong. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 1984, **4**: 1. (in Chinese)
(张万喜, 孙家珍, 钱保功. 辐射研究与辐射工艺学报. 1984, **4**: 1.)

http://www.npr.ac.cn

Electron Beam Irradiation Dose Effects on Crosslinking Degree of PAN/PEO

MA Yizhun[1, 1)], ZHANG Chonghong[1], ZHANG Zimin[1, 2], XIAO Rongqing[1, 2], SONG Yin[1], YANG Yitao[1], ZHANG Liqing[1], MENG Yancheng[1, 3], ZHANG Hengqing[1, 3], GOU Jie[1],

(*1. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*
2. Particle Beam Irradiation Research Center of Gansu Province, Lanzhou 730000, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Polyacrylonitrile/polyethylene oxide (PAN/PEO, 5% PAN and 5% PEO) was irradiated by 1.0 MeV electron beam with different doses in this work. FTIR result indicated that PAN/PEO crosslinked after irradiation. It was pointed out by analysis that gel fraction of PAN/PEO increased with EB irradiation dose. The increasing rate of gel fraction could be divided into three stages, which were rapidly increasing stage ($0 \sim 39$ kGy), decreasing stage ($39 \sim 130$ kGy) and stable stage (more than 130 kGy). Theoretical calculation results showed that the values fitting by half-experience equation presented by Zhang Wanxi were closer to the measured values than Charlesby-Pinner equation fitting ones because of the introduction of rigidity parameter β in the half-experience equation (for PAN/PEO, β was 0.166). The curve of crosslinking degree vs irradiation dose showed that the crosslinking degree increased with the irradiation dose, and it could provide a referential irradiation dose when materials with fixed crosslinking degree were needed in new functional materials.

Key words: polyacrylonitrile; polyethylene oxide; electron beam irradiation; crosslinking degree

Received date: 27 Mar. 2013;　**Revised date:** 18 Apr. 2013

Foundation item: Foundation of Director of Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences (Y215260SZ0)

1) E-mail: sakkima@impcas.ac.cn.

http://www.npr.ac.cn