

辐射交联聚乙烯的正电子湮灭研究*

程明福, 叶邦角**, 成斌, 张宪锋, 郗传英, 张良平, 翁惠民, 周先意
(中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

摘要: 用正电子寿命谱(PALS)研究了 γ 辐射交联和紫外光交联聚乙烯(PE), 结果表明, 它能有效地检测 PE 交联过程中交联度、结晶度的变化和影响以及氧的影响, 并且发现 PALS 对辐射交联过程中微量氧参与的反应是非常敏感的. 观察到光交联 PE 的 PALS 强度变化规律与 γ 辐射交联相反, 这与交联样品的制备过程和紫外光使光引发剂的强吸电子基团羰基转变成弱吸电子基团羟基有关. 还利用双符合多普勒展宽谱的参数佐证了 PALS 结果中 o-Ps 拾取湮灭强度的变化规律与辐照过程中氧的影响.

关键词: 正电子; 聚乙烯; 辐射交联

中图分类号: O571.23

文献标识码: A

Positron Annihilation Study of Irradiated Crosslinking Polyethylene*

Cheng Mingfu, Ye Bangjiao**, Cheng Bin, Zhang Xianfeng,

Xi Chuanying, Zhang Liangping, Weng Huimin, Zhou Xianyi

(Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) was applied to investigate the micro-structural changes of polyethylene (PE) which was irradiated by γ -ray or ultraviolet radiation, the spectra were decomposed into three lifetime components using PATFIT package. Then it was found that the shifts of the degree of cross linking and crystallinity were detected effectively in samples. Moreover, a small quantity of oxygen, which involved in the cross-linking process, was measured sensitively by PALS. The regularity of positron lifetime intensity vs radiation intensity in γ irradiated sample was opposite to that in ultraviolet irradiated one, which is due to the preparation methods of samples and the change of polar functional group in initiator. Furthermore, contrastive patterns were studied by positron doppler broaden (DB) method and the results were agreed well with PALS data mentioned above.

Key words Positron, Polyethylene, Crosslinking

1 引言

聚乙烯(PE)是应用领域极广的聚合物之一,但是由于光照、辐射、氧化等引起的交联、裂解、老化缩短了其使用寿命,影响了其部分应用. 另一方面,正是 γ 射线、光线等辐射引起 PE 产生可控程度(包括

交联程度、交联深度等)的交联又给 PE 的应用开辟了另一片广阔的天地^[1]. 因此,从纳米量级的自由体积角度出发研究辐射聚合物,尤其是结构最为简单的 PE,进而研究其交联的机理,无论是从防止聚合物由于交联使其性能变坏,还是从利用聚合物交联而大大改变其性能都有着比较重要的意义. 正电

* Project supported by the Chinese Natural Science Found (10175061, 10475072) and the Important Directionality Project of Chinese Academy of Science.

** Corresponding author, Email: bje@ustc.edu.cn Received 21 December 2004; in final form 13 April 2005.

子湮灭技术广泛用于高聚物研究,它能提供在高聚物结构中的诸如自由体积大小、数量及部分化学变化等的独特信息^[2,3]。

本工作用正电子寿命谱(PALS)分别测量了真空中和空气中 γ 辐射交联及紫外光引发交联高密度聚乙烯(HDPE)和低密度聚乙烯(LDPE)的寿命及其强度,并用CDBS测量他们的电子动量密度分布,以期对辐射引发交联PE的机理及其物化性能的影响进行探讨。

2 实验

2.1 材料和试剂

LDPE和HDPE的标号分别为112A-1和5000S,用X射线衍射测得它们的结晶度分别为

43%和77%,北京燕山石化有限责任公司产品。光引发剂二苯甲酮(BP)(化学纯),上海试剂一厂产品。光交联剂三烯丙基三聚异氰酸酯(TAIC,化学纯),安徽化工研究院产品。

2.2 PE辐射交联样品的制备

2.2.1 γ 辐射交联PE样品的制备.在氮气氛下于150℃、15MPa将PE热压10min成3mm厚的样品,置于室温冷却结晶,然后将样品裁成15mm×15mm.所有的样品置于玻璃管中在室温下用剂量率为120Gy/min的中国科学技术大学高分子科学与工程系辐射化学教研室⁶⁰Co γ 辐射源进行辐照,其中一半样品封装在真空度为0.06Pa的玻璃管中,另一半完全相同的样品装在敞口的玻璃管中.样品的序列号及其辐照剂量见表1所示。

表1 受到不同 γ 辐照剂量的样品编号

Table 1 The sample serial numbers with their absorbed dose

The serial number	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
Dose Gy	0	5	10	32	73	116	202	300	422	500

2.2.2 紫外光光照交联PE样品的制备. PE、1%的BP和1%的TAIC在160~200℃下用Brabender塑料混炼机共混均匀,然后在150℃下热压10min成15mm×15mm×2mm的样品.在氮气氛下分别于130℃(LDPE)和150℃(HDPE)用2kW PHILIPS HPM15型紫外线高压汞灯对LDPE和HDPE样品进行辐照,样品与灯管间的距离为10cm,辐照时间为0~90s.辐照完成后将上述样品置于室温结晶。

2.3 PALS和CDBS的测定

正电子源²²Na的活化度约为25 μ Ci源,测量时采用两片相同样品夹着²²Na源形成的“三明治”式结构.用美国ORTEC公司的PALS谱仪在室温进行PALS测量,它的Na窗分辨率(FWHM)为210ps,道宽为24.7ps,采用核物理实验中常用的快-快符合系统,监测²²Na衰变中伴随正电子产生的1.28MeV的 γ 光子作为起始信号,监测正电子在样品中湮灭所产生的0.511MeV的 γ 光子作为结束信号.每个谱测量10⁴s,计数达到10⁶以上,然后用PATFIT程序包对正电子寿命谱进行三寿命成分数据^[4].CDBS的测量采用我们实验室自己组建的用两个相距30cm相对180°的高纯锗探头组成的数字化CDBS谱仪,其具体细节请参考文献^[5].每

个CDBS在室温下测量24h,重建的去除本底的湮灭谱线的计数为5×10⁶左右.S参数定义为谱峰中心区(0≤| ΔE |≤1.36keV,介质外层电子的能量)的计数和与峰总计数的比值,W参数为峰两翼(3.57≤| ΔE |≤6.97keV,介质芯电子的能量)的计数和与峰总计数的比值。

3 结果与讨论

3.1 γ 辐射和紫外光照交联PE的PALS测量

对正电子寿命谱进行三寿命分析时,其短寿命成分 τ_1 、 I_1 反映的是p-Ps湮灭的寿命及强度; τ_2 、 I_2 反映的是正电子自由湮灭的寿命及强度; τ_3 、 I_3 则是o-Ps拾取湮灭的寿命及强度,因为o-Ps在诸如本实验的半结晶聚合物中一般在无定型区,根据Tao-Eldrup由简化的无限深球势阱量子模型计算得到的半经验公式^[6,7]计算出本实验 γ 辐射交联PE中o-Ps所处的球型空位(自由体积)的有效半径R为3.115~3.469Å,而紫外光照交联PE中R为3.196~3.352Å.o-Ps的湮灭不仅受空穴大小的影响,还受到周围化学环境的影响,尤其是有极性基团存在时会使 τ_3 缩短 I_3 减少^[8].由于本实验主要研究辐射交联引起PE的自由体积与极性基团的变化,故主要讨论 τ_3 、 I_3 。

图1与图2分别给出了HDPE和LDPE样品经过不同剂量的 γ 辐射交联后测得的正电子湮灭寿命谱的 τ_3 和 I_3 .从图1中可以看出,在空气或真空中经过不同剂量的 γ 辐照后HDPE的 τ_3 整体上基本为恒量,但是由于计数率较低、总计数仅满足统计误差的要求使得统计误差较大,因而图中的实验点起伏较大误差棒也较长.对LDPE而言,其 τ_3 却随着剂量的增加而略微减少,并且在相同的辐照条件和剂量的情况下LDPE的 τ_3 均比HDPE大.这是由于HDPE比LDPE更加致密,其支化度也比LDPE小很多的缘故.另外,从图1中还得到,不管对HDPE还

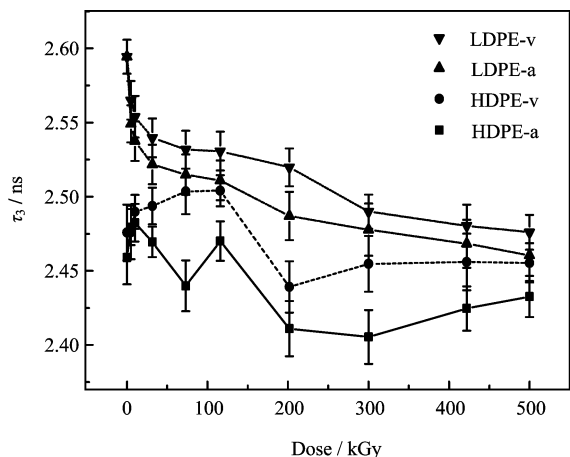


图1 τ_3 与 γ 辐照剂量的关系

a. 在空气中辐照, v. 在真空中辐照.

Fig. 1 τ_3 vs. absorbed dose

a. Irradiated in air; v. Irradiated in vacuum.

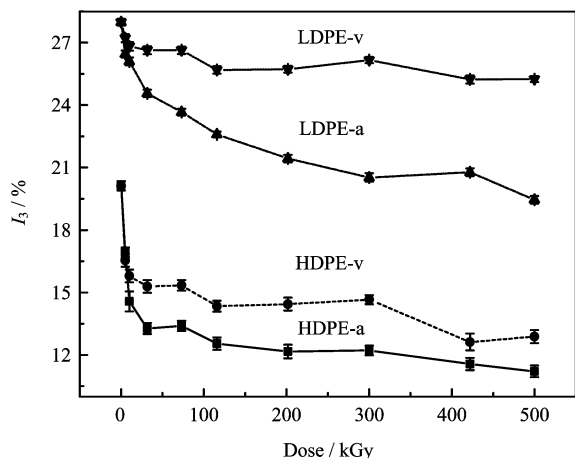


图2 I_3 与 γ 辐照剂量的关系

a. 在空气中辐照, v. 在真空中辐照.

Fig. 2 I_3 vs. absorbed dose

a. Irradiated in air; v. Irradiated in vacuum.

是LDPE,在空气中辐照的样品的 τ_3 比相应样品在真空中辐照的 τ_3 都小,这可能是在空气中辐照时氧参与了反应,生成了强吸电子的极性基团羰基^[1],空穴中的o-Ps更易与其电子发生pick-off反应而湮灭,所以o-Ps的寿命也就缩短了.当然,在空气中辐照时,参与反应的氧不但形成羰基还会影响交联度,但由图1中还可以看出,氧对 τ_3 的影响在小剂量辐照时比较明显而后影响不大,可是随着剂量的增加交联度基本上一直增加(本实验剂量范围内),可以推知氧对交联度的影响比生成的羰基要小.图2显示,对所有的PE样品,随着辐照剂量的增加 I_3 都不同程度地降低. PE属于交联型聚合物,其交联度在本实验的剂量范围内随着辐照剂量的增加而增加,然后趋于饱和,HDPE的致密度比LDPE大,同时支化度却小,根据图2可知HDPE的 I_3 比LDPE更快地趋于饱和且下降的幅度也小,LDPE比HDPE更容易交联.可见 I_3 是随着辐照剂量的增加也即交联度的增加而减少的.同时图2还显示了氧的效果,由于氧的存在,辐照后生成的强的带负电的极性基团羰基减少了o-Ps形成,并且因为HDPE密度大、支化度小,其内部存留的氧消耗完后空气中的氧渗透进入内部较困难,而LDPE却相反,其结果表现为氧对LDPE的影响随着剂量的增大更甚.

图3与图4分别给出了HDPE和LDPE样品经过不同时间的紫外光照交联后测得的正电子湮灭寿命谱的 τ_3 和 I_3 .图3中的结果与图1是一致的,非常有意思的是图4中 I_3 的却随着光照时间的增加而增加,它与图2中的趋势是相反的.这可能是由于光照

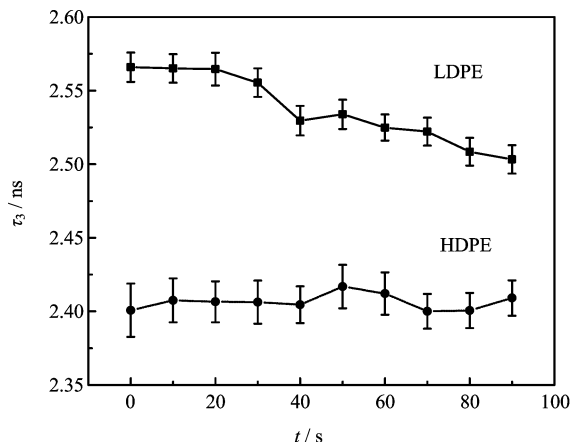


图3 τ_3 与光照时间的关系

Fig. 3 τ_3 vs. irradiated time

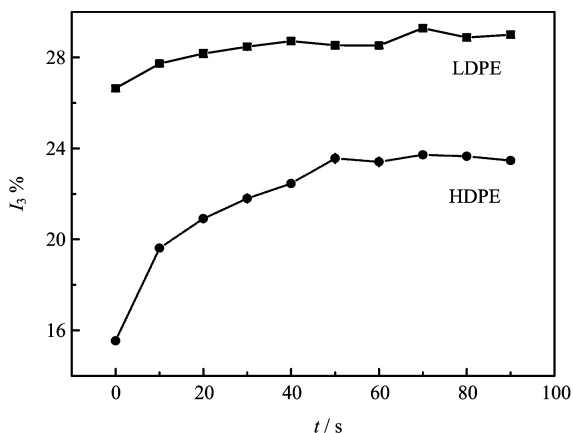


图 4 I₃与光照时间的关系

Fig. 4 I₃ vs. irradiated time

样品是在熔融状态下光照交联后再结晶,随着光照时间的增加,交联度也增加^[9],其晶区部分相应减少,能形成 o-Ps 的无定型区相应增加,而 γ 辐照的样品是结晶好以后再进行辐射交联,此时的交联对晶区与无定型区比例的影响是极其微小的(在本实验的剂量范围内适用,在剂量超过 1 MGy 后晶区破坏就比较严重)。另外,这也可能是样品中的光引发剂 BP 中的强吸电子的极性基团羰基由于紫外光照而部分转变为弱吸电子极性基团羟基所致(PE 光交

联中光引发剂 BP 的敏化交联机理^[10]如图 5 所示),这有待进一步的实验证明。

3.2 由 CDBS 测量得到的 S、W 参数及讨论

正电子湮灭释放的 γ 射线的多普勒展宽反映了参与反应电子的能量信息,而 S 和 W 参数提供了其动量分布的单参数描述。因为在聚合物中 $S_{p-Ps} > S_{o-Ps} \approx S_{free positron}$ ^[11],而 p-Ps 与 o-Ps 之间的比例为 1:3,所以 S 参数主要与 o-Ps 有关,也就是与发生 pick-off 的较低动量的电子相关,而 W 参数则主要反映了与正电子发生湮灭的较高动量电子的动量。

表 2 和表 3 分别列出了选定样品的紫外光照交联和 γ 辐射交联 PE 的 S、W 参数。从表 2 可看出,随着光照时间或交联度的增加,HDPE 和 LDPE 的 S 参数都跟着增加,W 参数却减少,并且在相同的光照时间下,HDPE 的 S 参数比 LDPE 小,W 参数却比 LDPE 大,这与它们的 I₃ 变化规律是一致的,这也进一步说明 S、W 参数与正电子寿命谱结果可以相互映证。表 3 显示, γ 辐射交联 PE 的 S、W 参数的变化规律同表 2 是一致的,但它还显示了相应样品在空气中辐照后的 S 参数都比真空中小,而其 W 却比真空中大,充分展示了辐照过程中氧的作用,这同 PALS 的结果也是符合的,这同时也证实了极性基团羰基对正电子湮灭的影响。

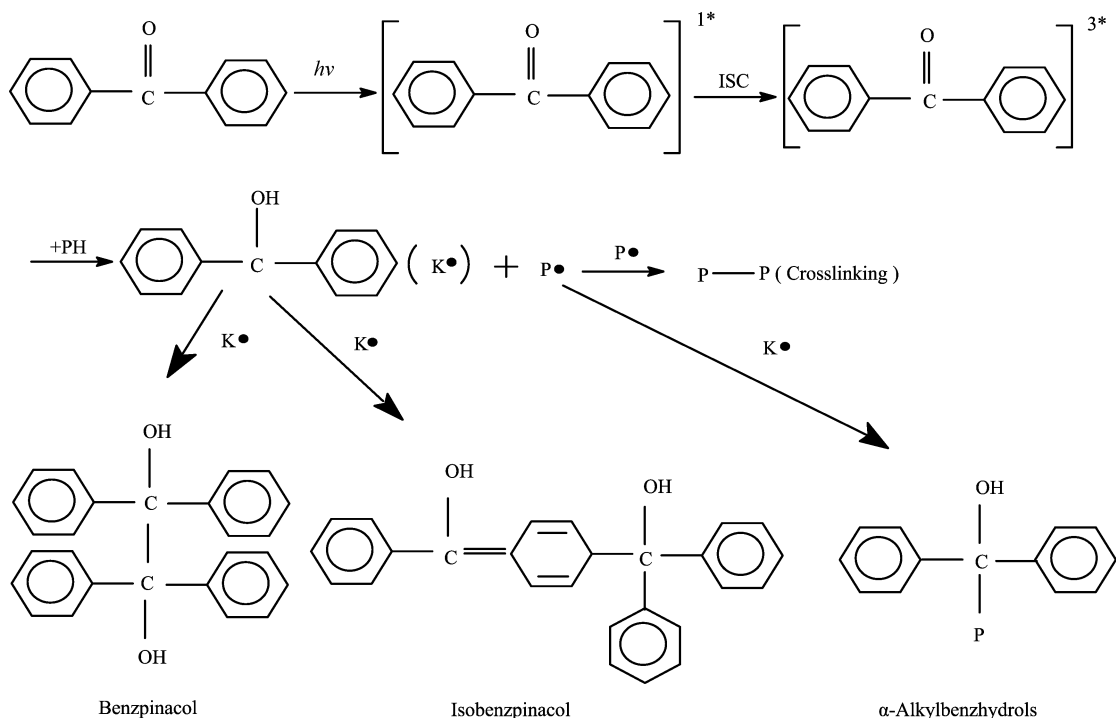


图 5 光交联 PE 中 BP 的敏化交联机理

Fig. 5 The mechanism of benzophenone photo-reduction in photoinitiated crosslinking of PE

表2 紫外光照交联 PE 的 S, W 参数Table 2 S and W parameter of ultraviolet light initiated crosslinking of PE

Time/s	0	40	60	70	80	90
S_{HDPE}	0.4962 ± 0.0007	0.5008 ± 0.0007	0.5043 ± 0.0007	0.5053 ± 0.0007	0.5062 ± 0.0007	0.5074 ± 0.0007
W_{HDPE}	0.1089 ± 0.0003	0.1059 ± 0.0003	0.1042 ± 0.0003	0.1032 ± 0.0003	0.1026 ± 0.0003	0.1015 ± 0.0003
S_{LDPE}	0.5105 ± 0.0007	0.5107 ± 0.0007	0.5107 ± 0.0007	0.5107 ± 0.0007	0.5108 ± 0.0007	0.5109 ± 0.0007
W_{LDPE}	0.1029 ± 0.0003	0.1021 ± 0.0003	0.1020 ± 0.0003	0.1014 ± 0.0003	0.1010 ± 0.0003	0.1009 ± 0.0003

表3 γ 辐射交联 PE 的 S, W 参数Table 3 S and W parameter of γ irradiated crosslinking PE

	0 [#] sample	1 [#] sample		8 [#] sample	
		In vacuum	In air	In vacuum	In air
S_{HDPE}	0.5026 ± 0.0007	0.4941 ± 0.0007	0.4920 ± 0.0007	0.4869 ± 0.0007	0.4860 ± 0.0007
W_{HDPE}	0.1041 ± 0.0003	0.1108 ± 0.0003	0.1125 ± 0.0003	0.1151 ± 0.0003	0.1153 ± 0.0003
S_{LDPE}	0.5104 ± 0.0007	0.5105 ± 0.0007	0.5086 ± 0.0007	0.5007 ± 0.0007	0.4957 ± 0.0007
W_{LDPE}	0.1000 ± 0.0003	0.1007 ± 0.0003	0.1032 ± 0.0003	0.1077 ± 0.0003	0.1105 ± 0.0003

4 结论

PALS 结果显示了 PE 辐射交联过程中交联度、结晶度变化的影响,以及 γ 辐射交联 PE 时明显的氧的渗透影响. 观察到了紫外光照交联 PE 中随着交联度的提高 I_3 增加,变化的趋势等同于交联度的变化趋势,这与 γ 辐射交联 PE 的 I_3 变化规律正好相反,这反映了样品制作过程及添加剂的影响,因为光照样品是先熔融交联然后冷却结晶,交联度的增加致使结晶度减小,以及紫外光使光引发剂的强吸电子基团羰基转变成弱吸电子基团羟基. 另外,利用 CDBS 的 S, W 参数佐证了寿命谱的结果,他们二者是相得益彰的. 所以,用正电子湮灭手段测试 PE 辐射交联过程中的结构变化和微量氧的渗透与反应是非常有效的,并且为用此手段测试其他聚合物类似的变化和反应提供了参考.

致谢:感谢中国科技大学高分子科学与工程系的瞿保均教授和吴强华博士对这一工作的支持和所做的有价值的讨论,并且极其感谢吴强华博士在繁忙的工作中为本实验制作了全部的样品. 当然,也非常感谢中国科技大学辐射化学教研室热心地为我们给样品提供 ^{60}Co γ 射线辐照.

参 考 文 献

- [1] Zhang Z C (张志城), Ge X W (葛学武), Zhang M W (张曼维). *Macromolecule Radiation Chemistry* (高分子辐射化学), Hefei (合肥): University of Science and Technology of China Press (中国科学技术大学出版社), 2000.
- [2] Dale J M, Hulett L D, Rosseel T M, Fellers J F. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, **33**: 3055
- [3] Shantarovich V P, Suzuki T, He C, Gustov V W. *Radio. Phys. Chem.*, 2003, **67**: 15
- [4] Kirkegaard P, Eldrup M, Mogensen O E, et al. *Comput. Phys. Commun.*, 1981, **23**: 307
- [5] Kong W, Xi C Y, et al. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2004, **225**: 623
- [6] Eldrup M, Lightbody D, Sherwood N J. *Chem. Phys.*, 1981, **63**: 51
- [7] Tao S J. *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**: 5499
- [8] Suzuki T, He C Q, Shantarovich V, et al. *Radio. Phys. Chem.*, 2003, **66**: 163
- [9] Xu Y H (徐云华), Qu B J (瞿保均), Zhang Y H (张裕恒). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1997, **10**: 142
- [10] Qu B J. *Chin. J. Poly. Sci.*, 2002, **20**: 303
- [11] Serna J, Abbe J Ch, Duplatre G. *Phys. Stat. Sol. A*, 1986, **98**: 171