

# 光引发交联聚乙烯的正电子湮没研究

程明福 叶邦角 马卫涛 张良平 韩荣典 翁惠民

(中国科学技术大学近代物理系 合肥 230026)

**摘要** 用正电子湮没寿命谱研究了紫外光交联聚乙烯(PE)过程中交联度、结晶度的变化以及支化度的影响。常温下,在高能射线辐射交联 PE 中随着交联度的提高  $I_3$  减少,但本实验中却观察到紫外光照交联 PE 中随着交联度的提高  $I_3$  反而增加,变化的趋势等同于交联度的变化趋势。这与交联度的增加致使结晶度减小以及光引发剂吸收紫外光光子后其强电子吸引基团羰基转变成较弱的电子吸引基团羟基有一定的关联。

**关键词** 正电子, 电子偶素, 聚乙烯, 光交联

中图分类号 O634.3, TQ316.343

正电子注入凝聚态材料后,在几皮秒(ps)内损失其动能,最终与材料中的电子发生湮没发射出 $\gamma$ 光子。在聚合物中,正电子与电子结合会形成有两种自旋态的电子偶素(Ps),一种是自旋单态 p-Ps,另外一种是自旋三态 o-Ps,其比例为 1:3, p-Ps 的本征寿命为 0.125 ns,而 o-Ps 在真空中的寿命为 142 ns<sup>[1]</sup>。然而由于聚合物中 o-Ps 能被自由体积、堆积缺陷等捕获并与其中自旋相反的电子进行交换转变成 p-Ps 而发生“拾取湮没”,其寿命就缩短为几纳秒(ns)。通过 o-Ps 的寿命和强度就可以间接得知其所处位置的环境<sup>[2]</sup>。目前,用正电子寿命谱仪测试聚合物中 o-Ps 的寿命和强度来研究其与自由体积和周围环境相关的性能得到了非常广泛的应用。

自从 20 世纪 50 年代 Oster 等用紫外光辐照引发聚乙烯的交联以来<sup>[3,4]</sup>,紫外光引发交联这种方法就引起了人们广泛的兴趣,尤其是 20 世纪 80 年代 B. Ranby 及其合作者在聚乙烯的紫外光交联研究方面获得了突破性的进展,使其交联的速度、均匀性、深度都有极大的提高,光交联的研究就从涂层和表面改性过渡到了 3 mm 以上的本体厚样品的研究<sup>[5]</sup>,瞿保均等人还将光交联技术应用于电线电缆绝缘材料的生产,并建立了第一条生产线<sup>[6]</sup>。相对于高能辐射技术和过氧化物交联、硅烷交联等聚合物交联技术,聚乙烯的紫外光交联技术具有设备易得、投资费用低、操作简单、防护容易等特点<sup>[7]</sup>,因此它越来越受到人们的重视。对紫外光引发聚乙烯交联采用了 ESR、NMR 等多种研究手段<sup>[8]</sup>,但使用正电

子湮没技术通过 o-Ps 的寿命和强度来测试其自由体积的大小及数量变化以研究其有关性能至今较少见文献报道。

本文用正电子湮没技术测量了紫外光引发交联聚乙烯的寿命及其强度,以期对紫外光引发交联聚乙烯的凝聚态结构及其物化性能的影响进行探讨。

## 1 实验

### 1.1 材料和试剂

两种聚乙烯树脂(PE):低密度聚乙烯(LDPE),牌号为 112A-1,北京燕山石化有限责任公司产品;高密度聚乙烯(HDPE),北京燕山石化有限责任公司产品,牌号为 5000S。

光引发剂:二苯甲酮(BP),上海试剂一厂产品。

光交联剂:三烯丙基三聚异氰酸酯(TAIC),安徽化工研究院产品。

### 1.2 光引发交联聚乙烯样品的制备

PE 和 1%的 BP 及 1%的 TAIC 在 160—200 温度下用 Brabender 塑料混炼机共混均匀,然后在 150 下热压 10 min 成 2 mm 厚的样品。在氮气氛下分别于 130 (LDPE)和 150 (HDPE)用 PHILIPS HPM15 型紫外线高压汞灯对 LDPE 和 HDPE 样品进行辐照,功率为 2 kW,样品与灯管间的距离为 10 cm。辐照完成后将上述样品置于室温结晶。

国家自然科学基金(No: 10175061 和 10475072),与中国科学院重要方向性项目资助

第一作者:程明福,男,1978 年出生,2004 年于中国科学技术大学获硕士学位

通讯作者:叶邦角

收稿日期:2004-10-28,修回日期:2005-01-28

### 1.3 正电子寿命谱的测定

用美国 ORTEC 公司的正电子湮没寿命谱仪进行正电子寿命谱测量,它的时间分辨率(FWHM)约为 210 ps,采用核物理实验中常用的快-快符合系统,监测  $^{22}\text{Na}$  衰变中伴随正电子产生的 1.28 MeV 的  $\gamma$  光子作为起始信号,监测正电子在样品中湮没所产生的 0.511 MeV 的  $\gamma$  光子作为结束信号。正电子源  $^{22}\text{Na}$  的活度约为 0.93 MBq,样品的尺寸为 15mm×15mm×2 mm,测量时采用两片相同样品夹着  $^{22}\text{Na}$  源形成的“汉堡包”式结构。对经过了 0 到 90 秒辐照的 HDPE, LDPE 的样品在室温下进行正电子寿命谱的测量,每个谱的计数达到  $10^6$  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处理<sup>[9]</sup>。

## 2 结果与讨论

由于聚合物中的原子间隙尺寸不均一,且很难进一步改善谱仪的分辨率,再加上 Ps 的湮没机制目前还存在争议,所以在正电子寿命谱实验中很难严格地区分出正电子在聚合物中的各种湮没态,得到的各个寿命通常都是几种湮没态的混合。本实验对正电子寿命谱进行三寿命分析(对聚合物样品这是目前的通常处理方法),其中短寿命成分  $\tau_1, I_1$  反映的是 p-Ps 和部分正电子自由态湮没的寿命及强度,  $\tau_2, I_2$  反映的是另一部分正电子自由态及缺陷捕获态湮没的寿命及强度,其湮没的位置是那些尺寸很小不能形成 o-Ps 却能捕获正电子的缺陷,通常认为在诸如本实验的半结晶聚合物中指的是结晶区的缺陷和界面处的空穴,它可以反映半结晶型聚合物中结晶区的相对比例及其缺陷数量<sup>[10]</sup>;  $\tau_3, I_3$  则是 o-Ps 拾取湮没的寿命及强度,因为 o-Ps 在诸如本实验的半结晶聚合物中一般在非定型区才能形成,所以其湮没位置位于非定型区,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<sup>[11,12]</sup>可以计算出本实验光引发交联聚乙烯中 o-Ps 所处的球型空位(自由体积)的有效半径在 3.196 nm 至 3.352 nm 之间。o-Ps 的湮没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  $\tau_3$  缩短  $I_3$  减少<sup>[13]</sup>。图 1 给出了 HDPE 和 LDPE 的  $\tau_3$  与紫外光照时间的关系,图 2 给出了 HDPE 和 LDPE 的  $I_3$  与紫外光照时间的关系,图中连线只作方便观察数据变化趋势之用,垂直线段为误差棒。

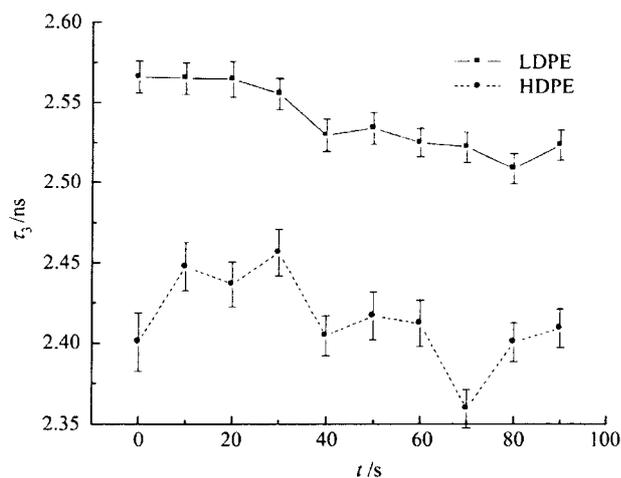


图 1 LDPE 和 HDPE 的  $\tau_3$  与其光照时间  $t$  的关系

Fig.1  $\tau_3$  of LDPE and HDPE vs. irradiated time  $t$

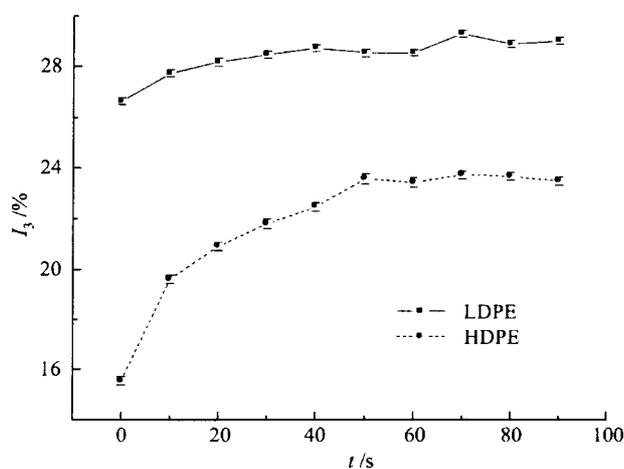


图 2 LDPE 和 HDPE 的  $I_3$  与其光照时间  $t$  的关系

Fig.2  $I_3$  of LDPE and HDPE vs. irradiated time  $t$

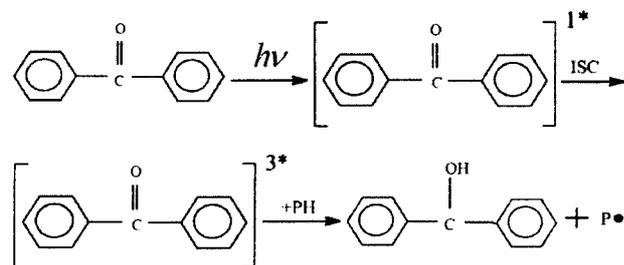
### 2.1 受到不同时间紫外光辐照的 HDPE 的正电子寿命谱结果与讨论

HDPE 的短寿命分量  $\tau_1 = (0.22 \pm 0.03)$  ns,  $I_1 = 37\% - 47\%$ , 并且其在误差范围内基本上为恒量。HDPE 的中间寿命分量  $\tau_2 = (0.45 \pm 0.05)$  ns,  $I_2 = 24\% - 35\%$ , 在误差范围内  $\tau_2$  基本上也是恒量, 而  $I_2$  略微有所下降, 这说明样品的结晶度也有所下降, 这同用拉曼光谱测定的随着光照时间的增加结晶度不断减少是一致的<sup>[14]</sup>。

HDPE 的长寿命分量  $\tau_3 = (2.35 - 2.46)$  ns, 从图 1 可知其在光照初期略微有所上升, 但在误差范围内基本上是恒量, 这与高能射线辐射交联的结果基本上是一致的<sup>[15]</sup>。但是长寿命分量  $I_3 = 15\% - 24\%$ , 从图 2 可知其随着光照时间的增加迅速增加, 直到 60 s 后才趋于饱和。紫外光辐照本

实验中的 HDPE 样品使碳链脱氢形成自由基从而发生交联反应，交联度在千分之一左右<sup>[16]</sup>，形成的三维交联网络限制了分子的链段运动和振动，使体系的整体熵降低，其结果应该是随着交联度的提高  $I_3$  也因此降低，这在常温下聚合物的高能射线辐射交联中广泛存在<sup>[17]</sup>，但是在本实验中，我们看到它不但没有降低反而升高。用凝胶法测试出的交联度的变化趋势是交联度（凝胶含量）随光照时间的变化在 60 s 内增加最快<sup>[14]</sup>，随后随光照时间的增长而缓慢增加，并逐渐趋于饱和，此变化趋势与  $I_3$  的变化趋势很类似。由于半结晶型聚合物 PE 的交联同 o-Ps 的形成一样基本上都在非定型区<sup>[18]</sup>，这说明交联度与  $I_3$  之间有着某种内在联系，当然在紫外光交联的聚合物实验中也可以直接用  $I_3$  测试交联度的变化。

根据光引发交联的机制，引起  $I_3$  反常变化的可能主要是如下两个原因：一是光引发交联是先在熔融态下交联，而后冷却结晶，这导致了随着交联度的增加结晶度减少，相应地非定型区的比例就增加，o-Ps 的形成概率也就增加， $I_3$  也就相应地有所变大；二是光引发剂 BP 吸收紫外光光子后转变成激发三态，然后夺取 HDPE 碳链上的氢原子使其羰基转化为羟基，即发生如下的反应<sup>[19]</sup>：



最终生成 Benzpinacol、Isobenzpinacol、Alkylbenzhydrols 等产物。羰基是比羟基强得多的亲电子基团，由于其极性，羰基与正电子有更强的相互作用，从而导致正电子结合电子形成 o-Ps 的几率对这样的基团非常敏感。随着交联度的增加，BP 浓度减少，相应地羰基的浓度也下降，其对 o-Ps 形成几率的影响也减少，同时这也可能解释  $\tau_3$  在光照初期略微有所上升。在光照 60 s 以前，HDPE 的交联度实际上是很低的，远远小于千分之一，而 BP 的浓度为百分之一，因此羰基对 o-Ps 形成的影响超过交联度，表现出 o-Ps 的强度随光照时间的延长而增加，而不是象在高能射线辐射中随交联度的增加而减少。在光照 60 s 后，结晶度的变化、羰基的浓度、交联度等影响 o-Ps 形成的因素逐渐达到了平衡，o-Ps 的强度也就随之逐渐趋于平衡。

## 2.2 受到不同时间紫外光辐照的 LDPE 的正电子寿命谱结果与讨论及其与 HDPE 的比较

LDPE 寿命  $\tau_3$  及强度  $I_3$  分别见图 1 和图 2，由此可知它们各自的变化趋势与 HDPE 基本上是一致的，这同此两种样品中的链结构基本一致相符合，但是 LDPE 的  $\tau_3$  和  $I_3$  同 HDPE 相比大很多，并且  $\tau_3$  在光照初期没有 HDPE 的上升趋势，而是在整个光照期间略微下降。另外  $I_3$  的增加幅度也比 HDPE 小很多。这些差别归因于此两种聚合物分子中的链结构不同。与 HDPE 相比，LDPE 分子中有较多的支链，支链的存在使得分子链的规整度降低，故其结晶度与密度也较低，其自由体积也就相对地更大，数量也更多，交联度也就比 HDPE 小，交联引起的结晶度的变化也小，相对地羰基对 o-Ps 的影响也小。

## 3 结论

正电子湮没寿命谱是测试紫外光照 PE 交联过程中交联度、结晶度的变化以及支化度的非常有效的手段。在高能射线辐射交联 PE 中随着交联度的提高  $I_3$  减少，而在本实验中观察到紫外光照交联 PE 中随着交联度的提高  $I_3$  却增加，变化的趋势类似于交联度的变化趋势，这很可能是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电子吸引基团羰基转变成较弱的电子吸引基团羟基的缘故。

致谢 作者十分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有有价值的讨论，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样品。

## 参考文献

- 1 Schuttz P J, Lynn K G. Rev Mod Phys, 1988, **60**(3): 703
- 2 Buttafava A, Consolati G, Dilandro L, *et al.* Polymer, 2002, **43**: 7477—7481
- 3 Oster G. J Polym Sci, 1956, **22**: 185
- 4 Oster G, Oster G K, Moroson H. J Polym Sci, 1959, **34**: 671
- 5 Ranby B, Chen Y L, Qu B J, *et al.* Photoinitiated Crosslinking of Polyethylene and Unsaturated Polyesters, in Lewin M ed. Polymers for Advanced Technology, New York: VCH Publish, 1988. 162—181
- 6 瞿保均, 梁任又, 施文芳. 中国专利, 1991, 91 208 158.9  
QU Baojun, LIANG Renyou, SHI Wenfang. Chinese Patent, 1991, No.91 208 158.9
- 7 Qu B J. Trends in Photochem Photobiol, 2001, **7**: 127

- 8 Qu B J. Chin J Polym Sci, 2002, **20**(4): 291—307 (2): 142
- 9 Kirkegaard P, Eldrup M, Mogensen O E, *et al.* Comput Phys Commun, 1981, **23**: 307—335, PATFIT-88, Riso-M-2740 (1989 version) XU Yunhua, QU Baojun, ZHANG Yuheng. Chin J Chem Phys, 1997, **20**(2): 142
- 10 贾少晋, 张志成, 范扬眉, 等. 高分子材料科学与工程, 2003, **19**(2): 164
- 11 JIA Shaojin, ZHANG Zhicheng, FAN Yangmei, *et al.* Polym Mater Sci Eng, 2003, **19**(2): 164
- 11 Eldrup M, Lightbody D, Sherwood N. J Chem Phys, 1981, **63**: 51
- 12 Tao S J. J Chem Phys, 1972, **56**: 5499
- 13 Suzuki T, He C Q, Shantarovich V, *et al.* Radiat Phys Chem, 2003, **66**: 161—166
- 14 徐云华, 瞿保均, 张裕恒. 化学物理学报, 1997, **20** (2): 142
- 15 Suzuki T, Oki Y, Numajiri M, *et al.* Radia Phys Chem, 1995, **5**(5): 801—802
- 16 瞿保均, 徐云华, 瞿欣. 波谱学杂志, 1995, **12**(6): 588
- 17 QU Baojun, XU Yunhua, QU Xin. Chin J Magnetic Resonance, 1995, **12**(6): 588
- 17 Hirade T, Kumada T. Radiat Phys Chem, 2001, **60**: 542
- 18 Scholtyssek G, Sohma J, Zachmann H G. Polymer, 1991, **32**(6): 1042
- 19 Qu B J, Xu Y H, Shi W F. Macromolecules, 1992, **25**: 5217

### Photoinitiated crosslinking polyethylene studied by positron annihilation technique

CHENG Mingfu YE Bangjiao MA Weitao ZHANG Liangping HAN Rongdian WENG Huimin

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

**Abstract** The effects of crosslinking degree, crystalline degree, branching degree of the ultraviolet-photoinitiated crosslinking polyethylene (UPCP) were studied by the positron annihilation lifetime spectroscopy. During the polyethylene's crosslinking initiated by high energy radiation,  $I_3$  decreases when the crosslinking degree of polyethylene increases, but the ultraviolet-photoinitiated crosslinking polyethylene's  $I_3$  increases when its crosslinking degree increases in our experiment, and the trend of  $I_3$  is the same as that of its crosslinking degree. This can be attributed to the fact that the increase of UPCP's crosslinking degree makes its crystal degree decrease, and as the initiator in the photocrosslinking of polyethylene attracts the ultraviolet-photons, its polar carbonyl groups which can attract electrons strongly transform into the weakly attracting electrons' polar hydroxyl groups.

**Key words** Positron, Positronium, Polyethylene, Photo-crosslinking

**CLC** O634.3, TQ316.343