

研究简报

用 U 核裂变碎片径迹法研究 PET 薄膜 的高分子聚集态结构*

关家玉 钱人元 张朋发 杨同华
(中国科学院化学研究所) (中国科学院原子能研究所)

高聚物薄膜如聚对苯二甲酸乙二酯 (PET), 聚碳酸酯, 硝酸纤维素^[1]等经铀核裂变碎片轰击后, 再用化学试剂蚀刻, 可以显示核裂片在高聚物薄膜内的径迹, 这已在核物理研究中得到很好的应用^[2]. 本文应用核径迹法对 PET 不同取向和结晶程度的试样进行了观察, 认为该方法对于研究高分子聚集态结构是有深入探讨意义的.

试样来源

1. 原料 经挤出机熔融挤出的骤冷 PET 膜片 (简称厚片), 用密度梯度管测定密度值为 1.3380 克/厘米³, 经 X 射线衍射法测定可认为厚片是各向同性的非晶态膜片.

2. 制样 用双轴拉伸试验机对 PET 厚片在 100°C 进行定辐单轴拉伸 (以下通称单轴拉伸) 和同时双轴拉伸, 即将 90×90mm² 的厚片试样放入恒温后的机箱内预热 3.5 分钟, 然后拉伸, 拉伸倍数, 拉伸速度可调节, 拉伸过程结束后开启箱盖, 吹风冷却, 取出备用; 将部分拉伸试样经恒温烘箱 120°C 退火结晶 20 分钟 (允许自由收缩), 取出备用.

实验装置和步骤

1. 用 ²³⁵U 裂变碎片垂直轰击试样

在电离室中, 在相当于 ²³⁵U 裂变点源相等的半径圆周上放置 PET 试样, 试样表面垂直于半径方向, 以便使裂变碎片垂直轰击试样表面. 反应堆功率 10000 千瓦, 辐照时间 7 分钟, 热中子通量约 5×10⁸ 中子/cm² 秒.

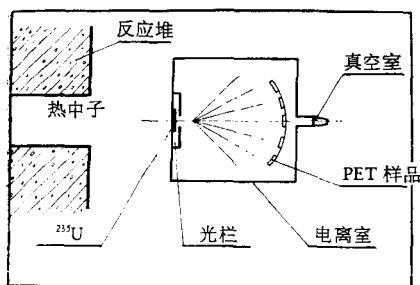


图 1 实验装置示意图

2. 试样的处理和观测 把经 ²³⁵U 核裂片轰击过的 PET 膜片用 KOH (6N) 水溶液蚀刻 5 小时, 水溶液温度 50°C, 然后用清水, 去离子水冲洗晾干; 用显微镜观察、照相、观测尺寸误差为 ±0.1 μm; 将非晶态膜片先经 ²³⁵U 裂变碎片轰击, KOH

蚀刻, 然后经双轴拉伸机进行单轴拉伸得到取向试样, 用显微镜进行观察、照相.

测试结果和讨论

表 1 中列入了各种试样的拉伸条件和观察尺寸. 其中试样的密度值用四氯化碳, 正庚烷配制的密度梯度管进行测定. ΔH_c 值用 Perkin-Elmer DSC-II 型测定试样在升温过

* 1983 年 11 月 11 日收到.

表 1 样品条件和观测结果

样品编号	拉伸温度 (°C)	拉伸速度 (米/分)	拉伸方式	拉伸比	热处理	径迹尺寸 (μm)	密度 (克/厘米)	ΔH_c (焦耳/克)
2-a	—	—	—	1.0	—	$\phi 9.6$	1.3380	30.5
2-b	100	1.4	单轴拉伸	3.0	—	$\phi 10.8$	1.3376	39.7
2-c	100	1.4	单轴拉伸	3.0	120°C20'	$\phi 3.6$	1.3775	小
2-d	100	1.4	单轴拉伸	6.0	—	14.8(//) 11.6(⊥)	1.3490	15.4
2-e	100	1.4	单轴拉伸	6.0	120°C20'	24(//) 3.2(⊥)	1.3771	小
2-f	100	2.1	同时双轴拉伸	4.9×4.9	—	$\phi 25.6$	1.3512	13.6
3	100	1.4	单轴拉伸	6.0	—	—	—	—
商品 PET	—	—	双轴拉伸	3.1×3.1	220°C30''	$\phi 6.8$	1.3980	小

程中的冷结晶热,升温速度 20°C/min,测定过程中通氮气保护。

从图 1 可以看到在电离室中,有一块表面镀有一薄层²³⁵U 的靶,在热中子(2200 米/秒)照射下²³⁵U 原子核发生裂变,裂变碎片轰击 PET 薄膜并被吸收,在 PET 中留下 30—50 Å 的径迹潜像,再经 KOH 溶液扩散蚀刻,其径迹尺寸会逐渐放大。由于 PET 试样可以通过改变工艺条件来改变薄膜中高分子聚集态结构,因而 KOH 扩散蚀刻速度会随高分子聚集态结构的改变而不同。通常,核径迹检测器是采用无机晶体,径迹潜像形成被认为是裂变碎片破坏了晶格,使晶格带有缺陷,在用聚合物作为检测器时,径迹潜像形成时伴随着分子链的破坏^[3]。本文中的实验相当于用 PET 试样作为检测器。

厚片试样是非晶态试样,其分子链基本上是以无规线团形态各向同性地堆砌的,经裂变碎片轰击后,分子链被打断,形成径迹潜像,经 KOH 溶液刻蚀后观察径迹为圆形截面(图 2a)。厚片经单轴拉伸后(拉伸速度 1.4 米/分,拉伸比 $\lambda = 3$)的试样经裂变碎片轰击后,形成的径迹是圆形截面(图 2b),这说明试样仍是各向同性的,这与我们以前的工作是一致的^[4],值得指出的是这种试样形成的径迹较非晶态厚片的径迹大。随着拉伸比的

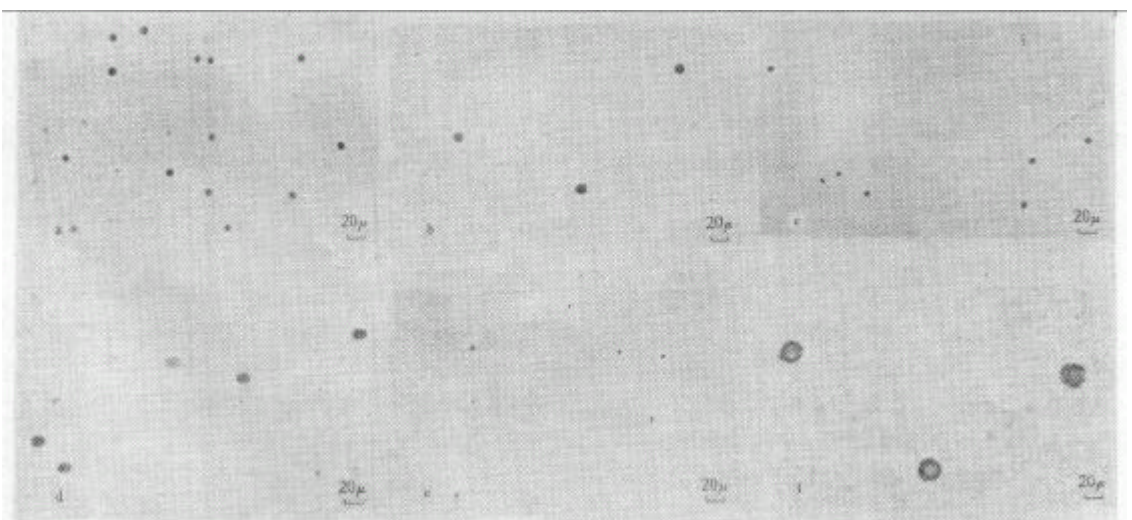


图 2 a) 原始厚片; b) 单轴拉伸 $\lambda = 3$; c) 单轴拉伸 $\lambda = 3$, 120°C, 20'; d) 单轴拉伸 $\lambda = 6$; e) 单轴拉伸, $\lambda = 6$, 120°C, 20'; f) 同时双轴拉伸, $\lambda_1 = \lambda_2 = 4.9$ 。

增加,分子链在拉伸方向上发生择优取向,裂变碎片轰击后,分子链被打断,由于分子链取向,使 KOH 的扩散蚀刻作用呈现各向异性。径迹在沿分子链取向的方向上发展较快,所以观测到椭圆形径迹截面(图 2d)。对于同时双轴拉伸试样,由于分子链按薄膜平面取向,在膜的平面内各向同性,所以径迹为圆形截面,而且 KOH 的扩散蚀刻速度增加,使径迹截面尺寸明显增大(图 2f)。

由图 2 中可明显看到退火结晶的试样 c、e 较未退火试样径迹截面尺寸明显减小,这与 Adams 等^[5]和 Balcázar-García 等^[6]的结果一致,这可认为该试样在退火过程中发生了结晶,导致结晶度增加(表 1 中密度值, ΔH_c 值可说明)。所以裂变碎片轰击后的径迹潜在 KOH 蚀刻过程中由于晶区的扩散蚀刻速度较慢,所以径迹截面的尺寸减小。并且在平行于拉伸方向径迹的尺寸较垂直于拉伸方向径迹的尺寸减少的程度大。对于将非晶态膜片先经过裂变碎片轰击, KOH 蚀刻,再进行单轴拉伸(拉伸温度 100°C, 拉伸速度 1.4 米/分, 拉伸比 $\lambda = 6$) 然后进行观察,可看出原非晶态膜片的径迹截面由圆形(图 3)变成了长条截面,这说明试样在拉伸方向发生了取向并且取向的径迹有规律地排列成“鱼贯”状。进一步说明了用核径迹法非常直观地描绘出高分子聚集态的变化。

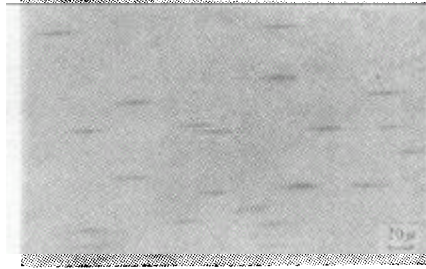


图 3 原始厚片先轰击、蚀刻、然后进行单轴拉伸($\lambda = 6$)

通过以上观察可以看出,用核径迹法可以区分 PET 试样的不同取向和结晶状态,其方法简单而形象化。目前,应用 PET 薄膜作为核径迹检测部件是采用商品薄膜,即将 PET 厚片经过先纵后横两向拉伸后再热定型而制得的。因此具有较高的结晶度,实验证明这种薄膜的蚀刻径迹远不如只经过两向同时拉伸薄膜的径迹大,因此我们可以根据实际需要来挑选多种薄膜作为核径迹检测材料。

高分子聚集态的改变对裂变碎片轰击径迹潜像的 KOH 扩散蚀刻过程影响的详细了解还有待于进行深入研究。

参 考 文 献

- [1] Fleischer, R. L., Price, P. B. and Walker, R. M., "Nuclear Tracks in Solids" University of California Press, Berkeley, 1975.
- [2] Granzer, F., Paretzke, H. and Schopper, E., "Solid State Nuclear Track Detectors" Pergamon Press, Oxford 1967.
- [3] Chambaudet, A. and Romary, P., Ibid., 1967, p. 307.
- [4] Qian Renyuan, Shen Jingshu and Zhu Lilan., *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1981, 2, 499.
- [5] Adams, Jr., J. H. and Beahm, L. P., "Solid State Nuclear Track Detectors", Fowler, P. H. and Clapham, V. M., Ed., Pergamon Press, Oxford, 1981, p. 163.

- [6] Balcazar-Garcia, M. and Durrani, S. A., "Solid State Nuclear Track Detectors", Granzer, F., Paretzke, H. and Schopper, E., Ed., Pergamon Press, Oxford, 1967, p. 351.

EFFECT OF THE STATE OF MACROMOLECULAR AGGREGATION ON THE URANIUM NUCLEAR FISSION TRACKS IN PET FILMS

Guan Jiayu, Qian Renyuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

Zhang Pengfa and Yang Tonghua

(Institute of Atomic Energy, Academia Sinica)

ABSTRACT

^{235}U fission track observations have been performed for PET samples stretched and heat treated under different conditions.

These damage tracks may be revealed and made visible in an ordinary optical microscope by treatment with KOH solution that rapidly and preferentially attacks the damaged material.

As the stretching and annealing of PET films caused change in the state of macromolecular aggregation in the film, the diffusion-etching rate of KOH solution will be accordingly changed. Anisotropy in the diffusion-etching rate gives us anisotropy in the diameter of track cross-section.