

聚乙烯的辐照效应与结晶性能 之间的相互影响*

周 肅 張志平**
(清 华 大 学)

由于聚乙烯结构简单,机械性能、介电性能及耐辐照性能都比较优良,而且在辐照以后又能进一步提高其耐热本领,所以对其辐照效应的研究无论在理论上还是在实际上都有十分重要的意义,因此已成为聚合物辐照效应重点研究对象之一。

虽然人们已经大量地研究了辐照对聚乙烯的交联效应、机械性能和介电性能等方面的影响,但是对于聚乙烯的结晶性能与辐照效应之间的相互影响问题,还没有作过较为深入的研究,只是笼统地研究了结晶度与辐照效应之间的关系。Salovey 和 Keller^[1-3]曾在聚乙烯的结晶条件对辐照效应的影响方面作了一点初步的探索。

聚乙烯的许多性能与其结晶状况有关,所以更进一步地研究其结晶性能与辐照效应之间的相互影响是十分有意义的。而且,这方面的研究也将有助于我们对高分子的结晶行为有进一步的了解。

为此,我们作了这样两方面的研究工作:(1) γ -辐照对聚乙烯稀溶液结晶性能的影响;(2)聚乙烯单晶体的 γ -辐照效应。从所得结果看来,这些研究无论对于高分子物理化学还是对于高分子辐射化学来说,都是很有意义的。

(一) γ -辐照对聚乙烯稀溶液结晶性能的影响

实 驗 部 分

样品的辐照

将碎粒状的中压聚乙烯用锡箔包好后,放入20,000克镭当量的 Co^{60} 源进行辐照。放样品部位的剂量率为143拉特/秒,诸样品的累积剂量分别为 1×10^6 、 2×10^7 、 5×10^7 、 1×10^8 和 2×10^8 拉特五种。

晶体的培养

将未辐照过的空白样品和经各种剂量辐照过的诸样品在室温下,分别按0.05克/升或0.1克/升的比例与二甲苯配制,并把它放入加温浴中加热到全部溶解。然后降至85°C或75°C,维持一段时间后再以一定的速率冷却(各种样品的具体培养条件见表1)。

试样的观察

从悬浮液中取出一小液滴,滴在以炭补强过的火棉胶膜上。待溶剂挥发后,再以Au

* 1964年8月27日收到,修改稿1965年8月24日收到。

** 化工部北京化工研究院。

表 1 辐照聚乙烯的稀溶液结晶条件

样 品 编 号		辐照剂量 拉特	浓 度 克/升	恒温温度 ℃	恒温时间 小时	降 温 速 率 ℃/10 分
I	1	0	0.05	85	1.5	7 (52℃ 后取出,于空气中冷却)
	2	1×10^6	0.05	85	1.5	”
	3	2×10^7	0.05	85	1.5	”
	4	5×10^7	0.05	85	1.5	”
	5	1×10^8	0.05	85	1.5	”
	6	2×10^8	0.05	85	1.5	”
II		2×10^7	0.1	75	4	10
III		2×10^7	0.05	75	1	4
IV		5×10^7	0.1	75	2	4.5
V		5×10^7	0.05	85	1	自然冷却
VI		1×10^8	0.1	75	1	恒温后立即取出,于空气中冷却

投影(角度为 $12-14^\circ$)。然后,用民主德国 Zeiss 厂出品的 D₂ 型静电式电子显微镜进行观察,并摄影。

结 果 与 讨 论

从第 I 组试样的电子显微照片(图 1—6)可以看到,在同样的结晶条件下,随着辐照剂量的增大结晶形态发生了有规律的变化。在凝胶点以前,和未辐照试样所得之单晶体十分相象(见图 1 和图 2)。当辐照剂量超过凝胶点以后,就变成了树枝晶,并且随着剂量的增大而变厚和变得不规则起来。当剂量增至 2×10^8 拉特时,就变成了象在文献^[4]中所报导的在极快的冷却速率下培养出来的极不规则的树枝晶一样。

实验证明,结晶形态的这种有规律的变化,并不反映构成这些晶体的分子随着剂量的增大在结构上发生了有规律的变化。因为我们发现,如果使恒温后的冷却速率减慢或使恒温的温度降低到 75℃,都可以使结晶形态变得更规则些(如图 7、9、10 与 12 所示)。对于经 2×10^7 拉特辐照过的样品,在 75℃ 恒温以后,还得到了单晶体(见图 7 与图 9)。这说明,从第 I 组样品所摄得的晶体照片都是未受辐照影响的分子堆砌而成的。而结晶形态的这种有规律的变化与凝胶分量的有规律地增大,未受辐照影响的分子数有规律地减少有关。因为这将使产生过饱和的温度有规律地下降,过饱和度^[4,5]有规律地增大。例如由试样 I₆ 所得之十分不规则的树枝晶(图 6)就是在深度过饱和的情况下所形成的。

关于由第 I 组试样的晶体,都是由未受辐照影响的分子堆砌而成的事实,还可以根据另一些实验来加以阐明。例如,当我们在 75℃ 培养经 2×10^7 拉特辐照过的聚乙烯晶体时,除了得到单晶体以外,还得到了高压聚乙烯(支化分子)所特有的结晶形态^[6],如图 8 所示。而在 75℃ 培养经 5×10^7 拉特辐照过的聚乙烯晶体时,除了得到树枝晶以外,还得到了如图 11 所示的不规则片状物。这种片状物,我们在把中压聚乙烯碎粒泡在按 0.1 克/升的比例配制的二甲苯中,经 1×10^8 拉特的 γ -射线辐照,再放入培养单晶体的温度

浴中一起处理以后的悬浮液中也得到过,如图 13 所示。而且该片状物还有斑点状电子衍射图¹⁾(见图 14)。这说明它也具有晶体的结构。我们认为这很可能是由轻度交联的聚乙烯分子所形成的晶体薄片。因为聚乙烯辐射交联的记忆效应告诉我们,其分子的网状结构可以与晶相排列同时并存^[7]。

如果正如我们所推测的那样,那么以上所述的三类结晶形态(i. 单晶与树枝晶, ii. 近似椭圆形的薄片, iii. 无一定形状的薄片)十分形象地告诉我们,聚乙烯在经受了一定剂量的 γ -射线辐照以后,就其分子结构的变化情况来说确实是分成了三类^[7]。第一类是按统计观点看来为未受辐照影响的分子;第二类是被辐照而联合成一定大小的支化分子;第三类是被辐照而联合成三维网状体的交联分子。第一、第二两类分子均可溶解于普通的溶剂而构成“溶胶”部分,第三类分子在一定的交联密度下可以被溶胀,它构成了“凝胶”部分。

有意思的是,这三类分子在稀溶液结晶的过程中能自动地分离并各自归并在一起。这显然是热力学上的稳定性所要求的。

(二) 聚乙烯单晶体的辐照效应

实 验 部 分

将中压聚乙烯在室温下与二甲苯按 0.05 克/升或 0.1 克/升的比例配制以后,加热使之全部溶解。然后降至一定的温度,维持一段时间。其后再以一定的速率冷却(具体的培

表 2 聚乙烯单晶体的培养条件及辐照剂量

样 品 编 号		浓 度 克/升	恒 温 温 度 ℃	恒 温 时 间 分 钟	降 温 速 率 ℃/10 分	辐 照 剂 量 拉 特
VII	1	0.05	84	50	1.2 72℃ 取出,于空气中冷却	0
	2	0.05	84	50	”	1×10^8
	3	0.05	84	50	”	2×10^8
VIII	1	0.1	~86	140	0.45 68℃ 取出,于空气中冷却	0
	2	0.1	~86	140	”	5×10^6
	3	0.1	~86	140	”	2×10^7
	4	0.1	~86	140	”	5×10^7
	5	0.1	~86	140	”	1×10^8
	6	0.1	~86	140	”	1×10^8
	7	0.1	~86	140	”	2×10^8
	8	0.1	~86	140	”	2×10^8

1) 在电子显微镜中观察时,还能看到许多 Au 的电子衍射环,因为它们亮度较弱,所以在摄得的照片中看不清。这一事实说明照片上的衍射斑点确实是聚乙烯的。

养条件见表 2)。

把所得含有单晶体的悬浮液分成几个瓶子, 封口后放入 20,000 克镭当量的 Co^{60} 源进行辐照。放样品部位的剂量率为 143 拉特/秒。诸样品的累积剂量分别为 5×10^6 、 2×10^7 、 5×10^7 、 1×10^8 和 2×10^8 拉特五种。

辐照后, 从瓶中取出一滴悬浮液滴在以炭补强过的火棉胶膜上, 待溶剂挥发后, 用 Au 投影(角度为 $12-14^\circ$)。然后用电子显微镜进行观察, 并摄影。

結 果 与 討 論

在我们所拟定的实验条件下研究单晶体的 γ -辐照效应时, 发现有着一条无形的界线。那就是, 未经 γ -辐照过的单晶体最多只有一两条褶皱, 如图 15 和图 18 所示。而凡有较多褶皱的单晶体一定是经过 γ -辐照的, 如图 16、17、19、20、23、24 和 25 所示(还有其它许多未被选入本文的照片也都如此)。这意味着本实验中所产生的褶皱并不是在制备试样的干燥过程中所发生的^[5], 而是由 γ -射线的作用所引起的。

但是实验也指出, 不是所有经过 γ -辐照的单晶体都要发生皱褶的。有一些单晶体可以基本上保持原有的形态, 如图 21 和 22 所示。就是对于发生了皱褶的单晶体来说, 其褶皱之多寡也并不与辐照剂量之大小相对应。如图 25 所示的是经过 2×10^8 拉特辐照的单晶体, 其褶皱并不多, 而图 23 所示的是只经过 1×10^8 拉特辐照的单晶体, 其褶皱却很多很多。这种现象, 只能用褶皱的产生对于一个一个的单晶体来说是不均匀的这一点来解释。

不但如此, 就是对同一个单晶体来说, 褶皱的产生也是不均匀的。当其中的某几块扇面产生皱褶时, 另几块可以依然无恙。最明显的例子是图 24 中的一组截顶菱形的空心稜锥状单晶体。由于在同一块单晶体上存在有皱褶的非均匀性, 使我们能清楚地看到它们确实由六块扇面所组成^[8,9]。而位于照片上部中央的一个单晶体, 在五块扇面发生了相当显著的皱褶时, 余下的一块却几乎没有什么褶皱。

根据以上这样一些实验事实, 我们认为: (1) 一个完整的晶格结构有较好的抗 γ -射线辐照的性能。在较佳的情况下, 甚至在经受了 2×10^8 拉特的辐照以后, 还可以不引起形态上的变化。而若这种晶格结构的完整性一旦在某处被破坏, 则就比较容易扩展此被破坏的区域。(2) 对空心稜锥状晶体来说, 每一个扇面是一个较为完整的晶格结构, 在抵抗 γ -射线的作用方面有它的独立性。

摘 要

1. 经五种不同剂量(1×10^6 、 2×10^7 、 5×10^7 、 1×10^8 和 2×10^8 拉特)的 γ -射线辐照过的聚乙烯样品, 在它们的二甲苯稀溶液中于同一个结晶条件下培养出来的一组晶体, 在形态方面随着剂量的增大而发生有规律的变化。凝胶点以前, 得到的是单晶体; 凝胶点以后, 随剂量的增大得到越来越不规则的树枝晶。但是, 若降低恒温的温度或减慢冷却的速率, 则可以得到较为规则的树枝晶或单晶体。因而作者认为: 上述这种形态上的有规律变化, 并不是由构成这些晶体的分子随着剂量的增大, 在结构上发生有规律的变化所造成的, 而是由于凝胶分量的增大使得形成上述晶体的过饱和度有规律地增大所造成

的。

2. 经辐照过的聚乙烯可以产生线型分子、支化分子和交联分子所特有的三类结晶形态。因而这就十分形象地说明了在一定的剂量范围内,辐照过的聚乙烯,确实同时存在有这三类分子。

3. 聚合物的稀溶液结晶过程也是一个不同结构分子的自动分离和各自归并的过程。

4. 对同一批培养出来的聚乙烯单晶体经不同剂量 (5×10^6 、 2×10^7 、 5×10^7 、 1×10^8 和 2×10^8 拉特) 的 γ -射线辐照以后,用电子显微镜进行了形态观察,发现其中一部分单晶体有许多褶皱,而另一部分则可以基本上没有什么褶皱。也发现同一个单晶体上的某几块扇面有许多褶皱,而另几块扇面却可以几乎没有褶皱。作者认为,这种褶皱产生的不均匀性说明了一个完整的晶格结构有较好的抵抗 γ -射线的能力;也说明了对于空心棱锥状晶体来说,每一个扇面是一个较为完整的晶格结构。

致谢: 本工作承杜学礼和蔡丽英两位同志协助拍摄电子显微镜照片,特致谢意。

参 考 文 献

- [1] R. Salovey, A. Keller, Bell Tech. J. **40**, 1397 (1961).
- [2] 同上, p. 1409.
- [3] R. Salovey, J. Polymer Sci. **61**, 463 (1962).
- [4] P. H. Geil, O. H. Reneker, J. Polymer Sci. **51**, 569 (1961).
- [5] D. C. Bassett, A. Keller, Phil. Mag. **7**, 1553 (1962).
- [6] R. Eppe, E. W. Fischer, H. A. Stuart, J. Polymer Sci. **34**, 721 (1959).
- [7] A. Charlesby, “原子辐射与聚合物”, 李世璿、张慰盛译, 上海科学技术出版社, 1963, pp. 253—254, 146.
- [8] D. C. Bassett, F. C. Frank, A. Keller, Nature **148**, 810 (1959).
- [9] W. D. Niegisch, P. R. Swan, J. Appl. Phys. **31**, 1906 (1960).

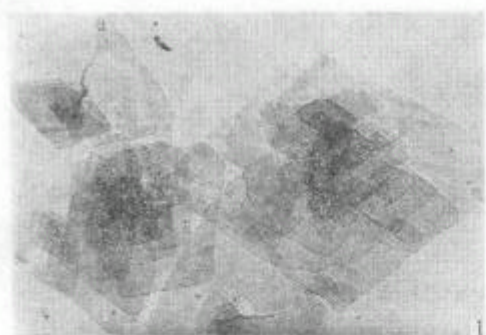


图1 试样 I₁ 的电子显微照片
(6000 $\times$, Au 投影)



图2 试样 I₂ 的电子显微照片
(6000 $\times$, Au 投影)

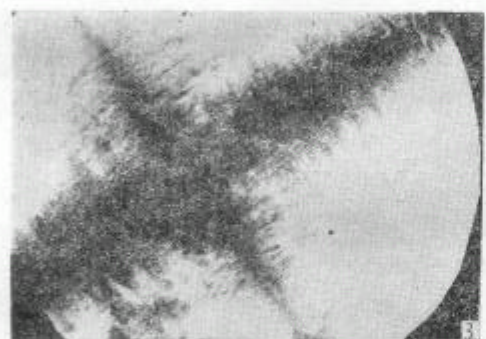


图3 试样 I₃ 的电子显微照片
(1500, Au 投影)



图4 试样 I₄ 的电子显微照片
(2000 $\times$, Au 投影)



图5 试样 I₅ 的电子显微照片
(1800, Au 投影)



图6 试样 I₆ 的电子显微照片
(1500 $\times$, Au 投影)

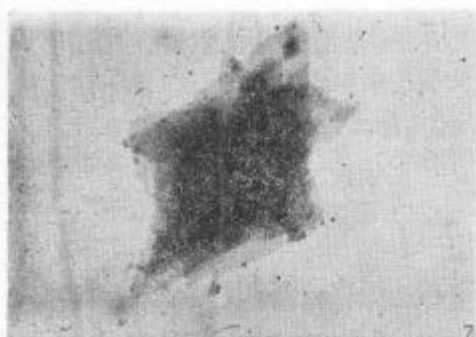


图7 试样 II 的电子显微照片之一
(4000 $\times$, Au 投影)

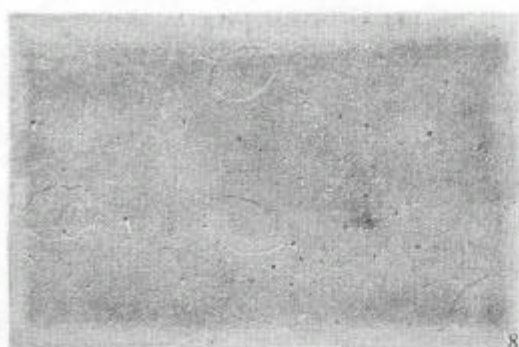


图8 试样 II 的电子显微照片之二
(6000 $\times$, Au 投影)

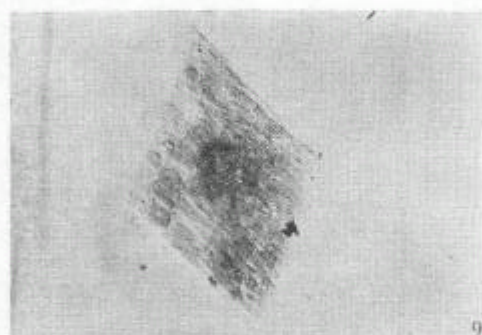


图9 试样 III 的电子显微照片
(6000 $\times$, Au 投影)

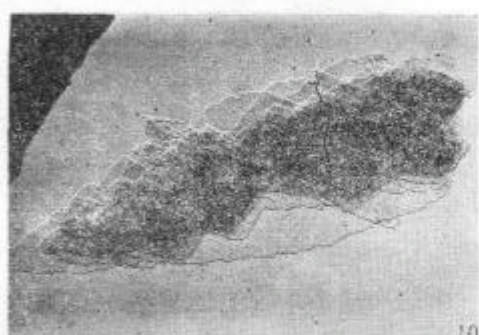


图10 试样 IV 的电子显微照片
(6000 $\times$, Au 投影)



图11 试样 V 的电子显微照片
(6000 $\times$, Au 投影)

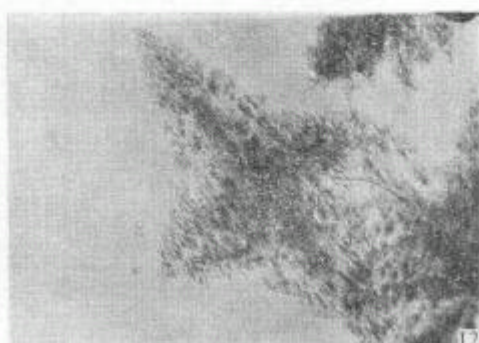


图12 试样 VI 的电子显微照片
(2000 $\times$, Pt 投影)

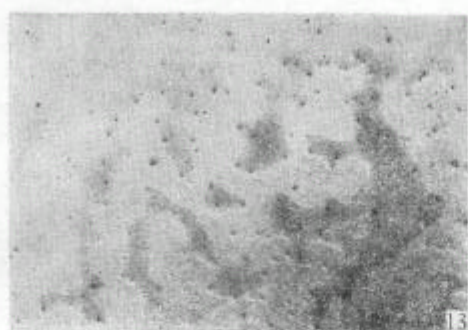


图 13 中压聚乙烯在室温下与二甲苯按 0.1 克/升的浓度配制以后, 封住瓶口, 经 1×10^5 拉特的 γ 射线辐照, 然后启封, 并于 87°C 的温度浴中培育而得 (2000 $\times$, Au 投影)



图 14 图 13 所示晶体的选区电子衍射

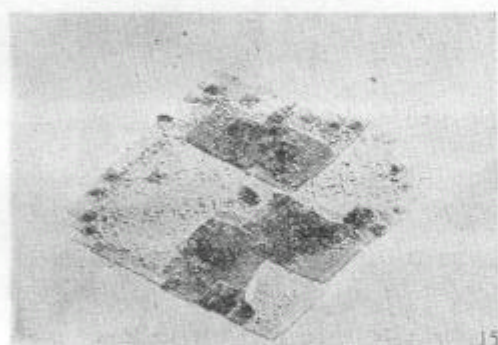


图 15 试样 VII₁ 的电子显微镜照片 (6000 $\times$, Au 投影)

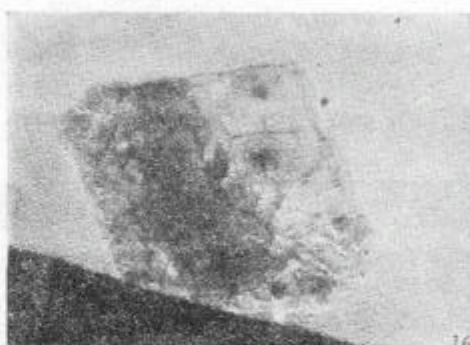


图 16 试样 VII₂ 的电子显微镜照片 (6000 $\times$, Au 投影)

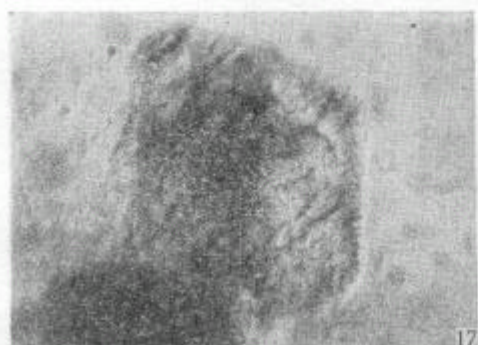


图 17 试样 VII₃ 的电子显微镜照片 (6000 $\times$, Au 投影)

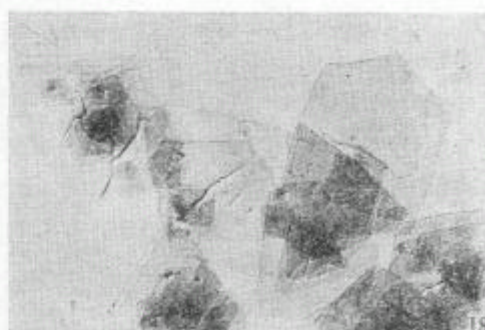


图 18 试样 VIII₁ 的电子显微镜照片 (3000 $\times$, Au 投影)

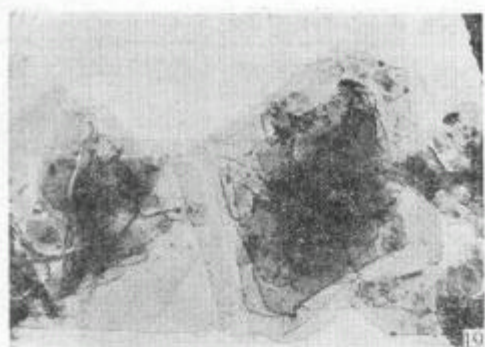


图 19 试样 VIII_a 的电子显微镜照片
(5000 $\times$, Au 投影)

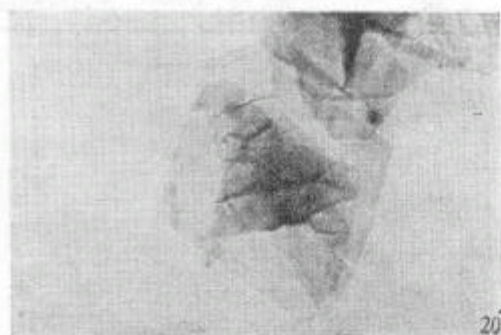


图 20 试样 VIII_a 的电子显微镜照片
(5000 $\times$, Au 投影)

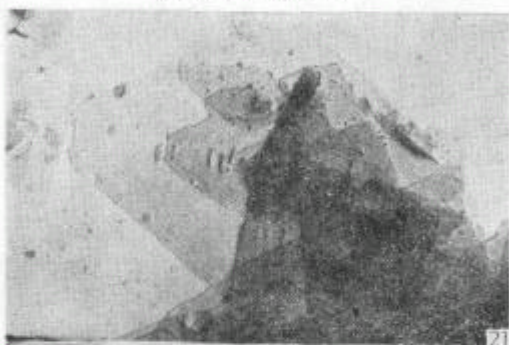


图 21 试样 VIII_a 的电子显微镜照片
(6000 $\times$, Au 投影)

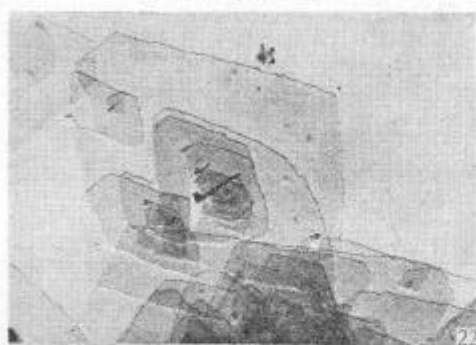


图 22 试样 VIII_a 的电子显微镜照片
(6000 $\times$, Au 投影)



图 23 试样 VIII_a 的电子显微镜照片
(3000 $\times$, Au 投影)

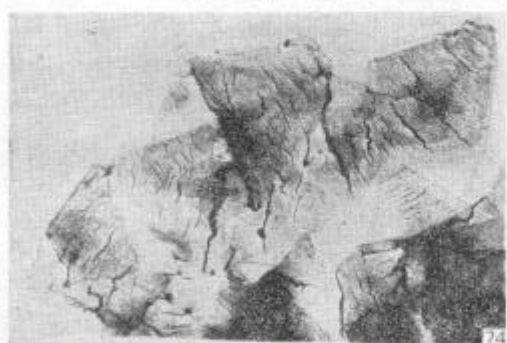


图 24 试样 VIII_a 的电子显微镜照片
(3000 $\times$, Au 投影)

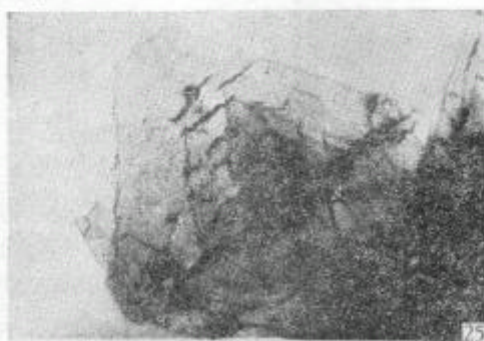


图 25 试样 VIII_a 的电子显微镜照片
(8000 $\times$, Au 投影)

MUTUAL INFLUENCE BETWEEN THE EFFECTS OF RADIATION AND THE CRYSTALLIZATION PROPERTIES OF POLYETHYLENE

CHO SHIAW AND CHANG CHIH-PING

(*Tsinghua University*)

ABSTRACT

1. The samples of polyethylene irradiated with 1, 20, 50, 100, and 200 megarad γ -ray were crystallized from dilute xylene solutions under the same conditions. The morphology of a series of crystals obtained changes regularly as the dose increases. Below the gel point, single crystals could be obtained. Beyond this point, dendritic crystals (becoming more and more irregular with increasing dose) were obtained. But when the crystallizing temperature was lowered or the cooling rate was decreased, regular dendritic crystals or even single crystals could again be obtained. Therefore this change of morphology with increasing dose is due not to the change of the structure of the molecules, but to the increasing of the degree of supersaturation during crystallization. The higher the gel fraction is, the higher is the degree of supersaturation.

2. Three kinds of typical crystalline morphology (they belong to the linear, branched, and three-dimensional network molecules) were observed from irradiated polyethylene. This indicates that within suitable range of dose, these three kinds of molecules do exist in irradiated polyethylene at the same time.

3. The crystallization process of the polymer from dilute solution is also a process of spontaneous separation of the unlike molecules and a process of congregation of the like molecules.

4. Single crystals of polyethylene prepared under the same conditions had been irradiated separately with 5, 20, 50, 100, and 200 megarad γ -ray. The morphology of these irradiated crystals was studied with an electron microscope. Some of them remained unchanged, but there were lots of wrinkles on the others. Moreover, even in the same single crystal, many wrinkles were found in some sectors, but none in the others. The unequal distribution of the wrinkles indicates that a perfect crystal lattice has higher resistance to γ -radiation. It also indicates that every sector in a hollow pyramid crystal is a structural unit of more perfect crystalline lattice.