

輻照高聚物的热释光

I. γ -輻照聚乙烯的释光峯及其活化能的測定*

楊文襄 錢关英 賴光賜 錢保功

(中国科学院应用化学研究所)

某些物質在低温下受高能射綫輻照后,当逐渐升温时,在不同的温度下有光释出,这称为热释光現象。Urbach^[1] 最先用此現象研究过輻照卤素盐的俘获电子。Randall 和 Wilkins^[2] 曾借以測定磷光料的陷阱深度,并提出热释光現象的理論。从此以后,人們常用它来研究亚稳定态的种类及陷阱深度。对高分子化合物來說,虽然分子結構很复杂,但是激发能若不是均一地分布在整個分子,而是不同程度地集聚在某些分子鏈节上,則就有利于用热释光現象来研究輻照后所形成的亚稳定态的性質。近来, Tollin 及 Calvin^[3] 曾用以研究过叶綠素。Weinberg^[4] 等研究了儿种胺基酸的热释光現象。Никольский 及 Бубен^[5,6] 曾研究了儿种高聚物及某些低分子化合物的輻照热释光。他們在聚乙烯的热释光曲綫上观察到两个峯,峯頂温度随輻照剂量及升温速率而变更,并从而求出释光过程的活化能。Семёнов^[7] 指出释光峯的峯頂温度与高聚物的相轉变温度相对应。最近, Charlesby 及 Partridge^[8] 測定了儿种类型聚乙烯的輻照热释光曲綫。他們观察到无氧时热释光曲綫有三个峯,每个峯主要有分开的两个光譜区,在可見及紫外区皆有大致相似的光譜分布;并在恆温下由发光光強的衰減曲綫求得活化能。而在有氧存在时則曾观察到一个新的峯。

但是聚乙烯的释光峯是相互交迭的,各峯之間互有干扰。释光峯主峯的变化与輻照条件的关系及释光峯与高聚物結構轉变(包括相轉变)的关系也未清楚。甚至释光峯的数目在各文献中亦不一致,已如上述。因此,我們选用高压聚乙烯在液氮温度下用鈷-60 γ 射綫輻照,观察其在不同气氛、不同剂量和不同升温速度下的輻照热释光現象,借以了解释光峯的消长情况;并用实验方法将各主峯分开,估算了发光过程中的活化能。为了初步观察释光峯与聚乙烯的結構轉变之間的关系,还进行了輻照聚乙烯的差热分析。

实 驗 部 分

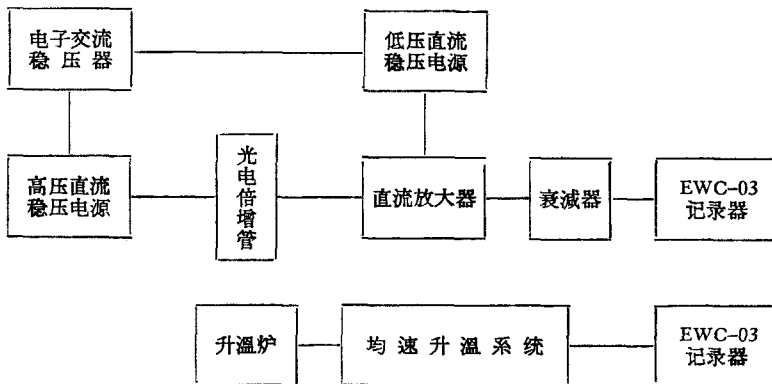
样品处理 将高压法聚乙烯溶解于苯中,經沉淀、粉碎、干燥、过篩后得到粉状聚乙烯。把此聚乙烯粉热压成厚度为 9.5×10^{-3} — 2.7×10^{-2} 厘米的薄片,然后切成直径为 1.1 厘米的圓片,表面用丙酮拭淨后置于洁淨的玻璃管内。将玻璃管抽成真空(約 5×10^{-5} 托)或充以氮气或氧气即成待輻照的样品管。每次抽空均用精制氮气充、各抽三次。

样品輻照 将样品管固定在管夹上,置于盛有液氮的保温瓶中,在二万克鎘当量的

* 1964年6月20日收到。本文简报已載科学通报 1964, 707.

鈷-60 γ -射綫源中进行輻照。輻照时須保持样品的圓面正对能源。輻照剂率为 50 仑/秒。輻照剂率系用亚鉄盐法在室温下測得。总的剂量范围由 5×10^4 到 1.1×10^7 拉特。待輻照給定的剂量后,样品管仍保存在液氮中,并防止曝光。輻照后在 24 小时内測定該样品的热释光曲綫。

热释光測定裝置 实验装置系由均速升温系統及光訊号記錄系統組成。其方块图如下:



低温輻照后的样品,自样品管中迅速取出并立即投入均速升温炉中加热。其所放出的光由 $\Phi\Theta Y-33$ 型光电倍增管接受。光电流經直流放大器放大,以 EWC-03 型电子电位自动記錄器記錄。光电倍增管光波灵敏区为 $3000-6000 \text{ \AA}$ 。放大器与記錄器配合后灵敏度可达 10^{-13} 安/每小格。

均速升温系統是根据电桥平衡原理做成。不同升温速率的例子列于表 1。

表 1 不同的均速升温试验的偏差范围

	平均速率 度/分	最慢速率 度/分	偏 差	最快速率 度/分	偏 差
慢 速	4.4	4.0	0.4	4.8	0.4
中 速	17.8	17.6	0.2	18.0	0.2
快 速	44.5	41.8	2.7	47.8	3.3

样品的温度系由紧貼在試样下面經校正过的康銅-銅热电偶測定,并由 EWC-03 型电子电位自动記錄器記錄。

差热分析 差热分析装置及样品管皆如文献^[9]所述。我們选用苯甲酸,未輻照的聚乙烯和輻照过但已測过差热曲綫的聚乙烯为参比物。聚乙烯粉装入差热分析的专用样品管中在液氮温度下經鈷-60 γ 射綫輻照,然后进行差热分析。

結 果 与 討 論

1. 气氛对热释光曲綫的影响 我們測定了高压聚乙烯在真空、氮气及氧气等不同气氛下輻照后的热释光曲綫。图 1a 是在真空中輻照所得到的热释光曲綫示例,在 77 到 273°K 区間計有三个主峯。由低温开始計算峯序时,峯頂温度 T_M 各为: T_{M_1} 为 126°K, T_{M_2} 为 179°K, T_{M_3} 为 232°K。在峯 II 与峯末間出現几个小峯。在氮气中輻照后所得到

的热释光曲线(见图 1b), 各主峰与真空中辐照所得到的相似, 在氧气氛中辐照的释光曲线(见图 1c)则显著不同. 由于氧的作用, 峰 II 更靠近峰 I 且峰高增大, 峰末却变低了. 由此看来, 氧对峰末、峰 II 的影响是各不相同的. 但是对峰 I 的影响不甚明显. 这使我们认为形成各峰的原因可能是不一样的. 在本工作结束时, 我们看到 Charlesby 和 Partridge^[6]所发表的文章, 在有氧存在下的热释光曲线其形状与我们的一致. 他们称此峰为 ϵ 峰, 并认为它不是自由基反应的结果, 而可能是形成新的发光中心的缘故. 氧作用的机理比较复杂, 还有待进一步的研究.

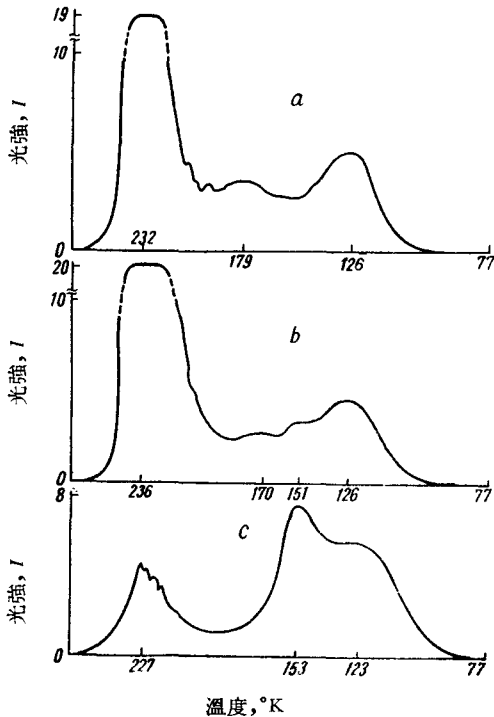


图 1 辐照聚乙烯热释光曲线

a, 真空中辐照, 剂量: 9×10^5 拉特, 升温速率: $17.1^\circ\text{C}/\text{分}$;
 b, 氮气中辐照, 剂量: 9×10^5 拉特, 升温速率: $16.6^\circ\text{C}/\text{分}$;
 c, 氧气中辐照, 剂量: 9×10^5 拉特, 升温速率: $15.6^\circ\text{C}/\text{分}$.

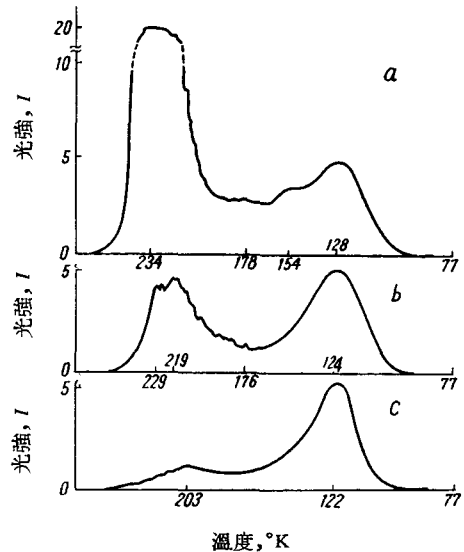


图 2 氮气氛中辐照不同剂量聚乙烯热释光曲线

a, 剂量: 9×10^5 拉特, 升温速率: $17.8^\circ\text{C}/\text{分}$;
 b, 剂量: 2.9×10^6 拉特, 升温速率: $19.8^\circ\text{C}/\text{分}$;
 c, 剂量: 1.1×10^7 拉特, 升温速率: $17.8^\circ\text{C}/\text{分}$.

2. 剂量对热释光曲线的影响 我们观察了在三种气氛中剂量对释光曲线的影响. 剂量变化范围如下:

在真空中辐照的剂量: $5 \times 10^4 - 1.1 \times 10^7$ 拉特;

在氮气中辐照的剂量: $5 \times 10^4 - 1.1 \times 10^7$ 拉特;

在氧气中辐照的剂量: $4 \times 10^5 - 6 \times 10^6$ 拉特.

在剂量较小时, 皆出现三个主峰. 当剂量增大时, 只有二个主峰. 例如, 在氮气中辐照当剂量小于 9×10^5 拉特时皆有三个主峰(见图 2a), 随着剂量增大时峰 I 基本不变, 峰 II 和峰末逐渐变化, 出现一个小峰较多的主峰(见图 2b). 这些小峰的来源还不清楚, 可能是在一个大峰上出现若干精细的小峰, 也可能是几个峰迭加时所呈现的现象. 当剂量接近 1×10^7 拉特时则明显地只有二个主峰(见图 2c). 真空中辐照时在 1×10^6 拉特以

下均有三个主峰, 2.9×10^6 拉特以上只有二个主峰。氧气中辐照时在 2.2×10^6 拉特以上有二个主峰。Charlesby 等亦观察到三个释光峰, 但 Никольский 和 Бубен 仅观察到二个主峰, 看来后者可能是由于他们所用的剂量 (10^6 到 10^8 拉特) 较大之故。

在讨论剂量对热释光峰峰顶温度的影响时, 由于峰 I 与峰末之间的峰变化复杂, 我们无法确定, 故仅将峰 I 及峰末的峰顶温度与剂量的关系列于表 2 及 3 中。由表中可以看出, 随着剂量增加, 这两个峰的峰顶温度没有明显的上升或下降的趋势。

表 2 真空中辐照聚乙烯热释光曲线的 T_M 与剂量的关系
辐照剂量: 50 仑/秒, 升温速率: $15.2-17.6^\circ\text{C}/\text{分}$, 辐照条件: 真空度
 $7 \times 10^{-5}-1 \times 10^{-5}$ 托, 辐照温度: 77°K

剂 量 (拉 特)	样 品 编 号	$T_{M_1}^\circ\text{K}$	T_{M_1} 的平均值	$T_{M_*}^\circ\text{K}$	T_{M_*} 的平均值
5×10^4	HV-24*	—	130.5	237.4	236.1
	HV-25*	130.5		234.7	
1×10^5	HV-31	124	127.4	238.7	237.3
	HV-32	132.8		236.4	
	HV-33	128.3		236.8	
3.6×10^5	HV-41	124.3	124.3	236.0	236.0
5×10^5	HV-26	119.3	120.7	227	231.3
	HV-27	122.0		235.5	
9×10^5	HV-43	125.8	124.3	231.8	234.6
	HV-50	122.8		237.3	
1×10^6	HV-34	131.0	131.0	236.3	236.3
2.9×10^6	HV-40	123.7	123.7	238.7	238.7
5.5×10^6	HV-29**	128.2	131.9	239.2	237.7
	HV-30	135.5		236.2	
1.1×10^7	HV-37	126.3	124.9	236.2	235.7
	HV-38	123.5		235.0	

* 真空度为 1×10^{-4} 托。

** 升温速率为 19.7 度/分。

根据上述实验, 无论在不同的剂量下或不同的气氛中, 我们观察到峰 I 都没有显著的变化。这使我们认为产生这个峰的因素需从不受剂量和介质分子影响的方面去寻找。如果固态反应的笼罩效应是可以接受的, 那末可以这样假设: 处于高分子构型冻结状态下的笼罩中的某种亚稳态粒子, 一方面不易受介质分子的扩散侵袭, 一方面在适当剂量下已达饱和浓度^[7]。当温度升高到某一足使高分子链发生局部运动并连带笼罩亦发生运动的温度时, 便能使其中的亚稳态粒子活化而释光。

出现这些释光峰的温度位置, 当与结构方面的转变温度(如高分子链侧基与主链的内旋, 玻璃体的解冻, 结晶的熔化等)以及发生化学反应(如气体的发生, 交联与双键的形成, 断链等)的临界温度有关。这将有待于进一步的研究。

3. 辐照聚乙烯的差热分析 当采用苯甲酸为参比物时, 在辐照聚乙烯的差热分析图

表 3 氮气氛中辐照聚乙烯热释光曲线的 T_M 与剂量的关系
 辐照剂率: 50 仑/秒, 升温速度: 14.3—19.8 度/分, 辐照温度: 77°K

剂 量 (拉特)	样 品 编 号	T_{M_1} °K	T_{M_1} 的平均值	T_{M_2} °K	T_{M_2} 的平均值
4.2×10^6	HN-26	125.8	125.2	229.7	228.2
	HN-28	124.5		226.7	
5×10^6	HN-14	126.3	126.3	229.8	229.8
9×10^6	HN-29	125.8	126.9	236.5	235.9
	HN-30	128.0		234.5	
	HN-31	128.0		239.8	
	HN-32	125.8		232.6	
1×10^6	HN-9	132.4	132.4	227.5	227.5
1.6×10^6	HN-34	—	—	229.0	229.0
2.9×10^6	HN-23	139.4	129.0	235.5	232.4
	HN-24	124.0		228.8	
	HN-25	123.5		233.0	
5.5×10^6	HN-17	129.7	129.7	226.8	226.8
1.1×10^7	HN-21	131.8	127.2	206.7	205
	HN-22	122.5		203.3	

中仅于 124°K 附近有一个峰 (见图 3), 此峰的温度位置与热释光峰 I 的温度位置相近。出现峰的原因可能有两种: (1) 在差热峰出现的温度范围内, 聚乙烯样品的热容量有突变, 结果在差热分析图中出现峰值。(2) 聚乙烯在辐照后若有结构转变, 则也可能在差热图上出现峰值。为了分辨这两种可能的原因, 我们进行了下面的试验。即把已测过差热曲线的样品重新冷却到液氮温度后再重测差热曲线, 结果该峰不再呈现。此外, 我们采用未辐照过的聚乙烯以及辐照过但已测过差热曲线的聚乙烯为参比物, 而且重量与待测样品相同。结果在辐照聚乙烯的差热分析图中仍于 135°K 附近有一个峰。若再把已测过差热曲线的样品冷至液氮温度, 再重新进行差热分析, 则没有峰出现。还值得注意的是,

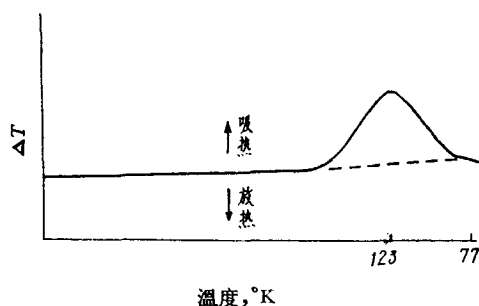


图 3 辐照聚乙烯的差热分析

剂量: 9×10^6 拉特; 参比物: 苯甲酸。
 ——辐照聚乙烯; ---辐照后已测
 过差热曲线的聚乙烯。

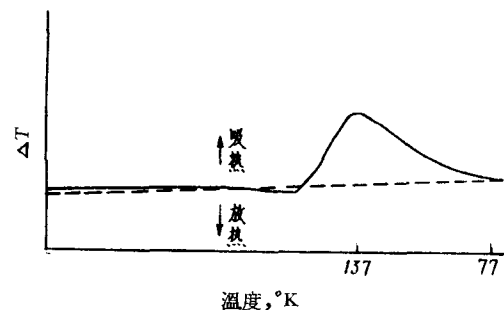


图 4 辐照聚乙烯的差热分析

剂量: 9×10^6 拉特; 参比物: 未辐照之聚乙烯。
 ——辐照聚乙烯; ---辐照后已测
 过差热曲线的聚乙烯。

差热分析出现的峰都是在吸热方向。看来，这峰不是由于辐照后产生的活性粒子当温度升高时所导致的放热反应的结果。

若将测过差热曲线的辐照样品再次在液氮温度下辐照，然后再进行差热分析，结果差热峰却不再出现。如此重复多次都是这样的结果。甚至将辐照过的样品重新置于限量的空气中，再依上述方法进行辐照及测定，仍无差热峰出现。但是，把往复辐照的聚乙烯样品进行热释光测定时，热释光的三个峰仍然出现。

这些事实表明，产生这两种峰的因素不是同一的。若设有某种辐照产物系处于冻结状态，则在解冻时将因相变而出现吸热的差热峰；如果该产物在第一次解冻时因气化而逸去，则在重复进行差热分析时将不能再出现差热峰；再则，如果第一次的辐照剂量已足使生成该产物的反应趋于完成，则在再次辐照时当不再出现差热峰。因而，产生首先差热峰的因素已在第一次辐照中被消除。此外，根据出现这两种峰的温度位置的近乎相同，则又可假设这系由同一的、另一因素——例如分子链构象转变温度所决定。这些假设，当在以后的实验中加以验证。

4. 辐照后形成的亚稳态粒子陷阱深度的测定 在低温下高能电离辐射所产生的电子、离子、自由基和激发分子等常能被不同的陷阱俘获或处于亚稳定态。目前，我们还难于由实验证明这些粒子究竟是哪一种，但可由热释光现象估算得到各释光峰发光过程的活化能。

测定活化能的理论根据：现今还没有关于高聚物辐照热释光的理论，因此有些概念只得借鉴于磷光物。按照 Randall 和 Wilkins^[2] 提出的热释光理论，若陷阱能级为单一的，其能级深度为 E 电子伏。设在时间 t 时处于陷阱中的粒子数为 A ，且释光的光强 I 与陷阱中粒子的消失速率成正比，则

$$I = -C \frac{dA}{dt} = CAk_0 e^{-E/kT} \quad (1)$$

式中 C 为比例常数， k_0 为频率因子， T 为绝对温度， k 为 Boltzmann 常数。

当在热释光峰开始出现的阶段，可设在陷阱中的粒子数变化不大，近于常数 N_0 ，于是

$$I = Ck_0 N_0 e^{-E/kT} \quad (2)$$

因此可由 $\log I$ 对 $1/T$ 作图求得 E 。

当考虑热释光曲线是以均速升温测得者，则

$$I = Ck_0 N_0 \exp \left[- \int_0^T \frac{k_0}{\beta} e^{-E/kT} dT \right] \cdot e^{-E/kT} \quad (3)$$

式中 β 为升温速率。由(3)式对 T 求微分得

$$\frac{dI}{dT} = I \left[\frac{E}{kT^2} - \frac{k_0}{\beta} \cdot e^{-E/kT} \right] \quad (4)$$

在释光峰的峰顶，即 $\frac{dI}{dT} = 0$ 时，得

$$\frac{E}{kT_M^2} - \frac{k_0}{\beta} \cdot e^{-E/kT_M} = 0$$

整理后得

$$\frac{1}{T_M} = \frac{k}{E} \ln \frac{T_M^2}{\beta} + \frac{k}{E} \ln \frac{k_0 k}{E} \quad (5)$$

因此,可由不同的均速升温实验中所测得的峰顶温度 T_M 按 $\frac{1}{T_M}$ 对 $\ln \frac{T_M^2}{\beta}$ 作图求得 E .

释光过程活化能的测定:

a. 分峰法测定活化能——聚乙烯的热释光曲线各个峰都有迭加现象,我们力求用实验方法将各个主峰分开,以便用(2)式求出相应的活化能.为了将峰分开,我们在某一释光峰达到峰顶时,立即恒温或重新将样品冷却到液氮温度而后重新升温以测取下一个释光峰.如此便可获得主峰的分峰曲线,如图 5 a. 由图 5 b 与图 1 a 比较可看出,分峰后按各峰的对称性及出现峰的温度重新组合起来的曲线与未分峰的曲线基本相符,这说明上述分峰法是可行的.

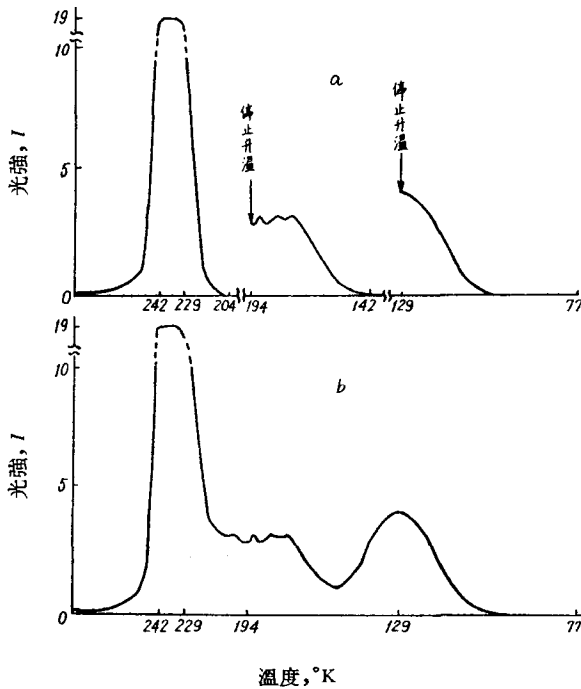


图 5 a, 真空中辐照聚乙烯热释光分峰曲线
b, 真空中辐照聚乙烯热释光分峰后的合成图
剂量: 9×10^5 拉特; 升温速度: $19.6^\circ\text{C}/\text{分}$.

我们在固定剂率为 50 伦/秒、剂量为 9.0×10^5 拉特、升温速率为 $15.2-20.9$ 度/分的条件下测定了真空、氮气中辐照聚乙烯热释光的分峰曲线.以释光峰起始部分的 $\log I$ 对 $1/T$ 作图得到良好的直线(如图 6).由此求得活化能 E , 其值见表 4. 但是,若分峰分得不好或起峰曲线不够平滑,则皆易引入实验误差.

b. 变更升温速率法求活化能——我们也在剂率为 50 伦/秒、剂量为 9×10^5 拉特、均速升温速率为 4.5 度/分到 44 度/分的范围内测定了真空和氮气中辐照聚乙烯的热释光曲线.升温速率增高时,释光峰的峰顶温度大都往高温方向移动.以 $\frac{1}{T_M}$ 对 $\log \frac{T_M^2}{\beta}$ 作图大致成一直线(如图 7),并由(5)式求得 E , 其值见表 4. 但是,由于在测定 T_M 时在低温部分有 $\pm 3.0^\circ\text{C}$ 、高温部分有 $\pm 1.5^\circ\text{C}$ 的偏差,故能引进较大的误差. Никольский 和

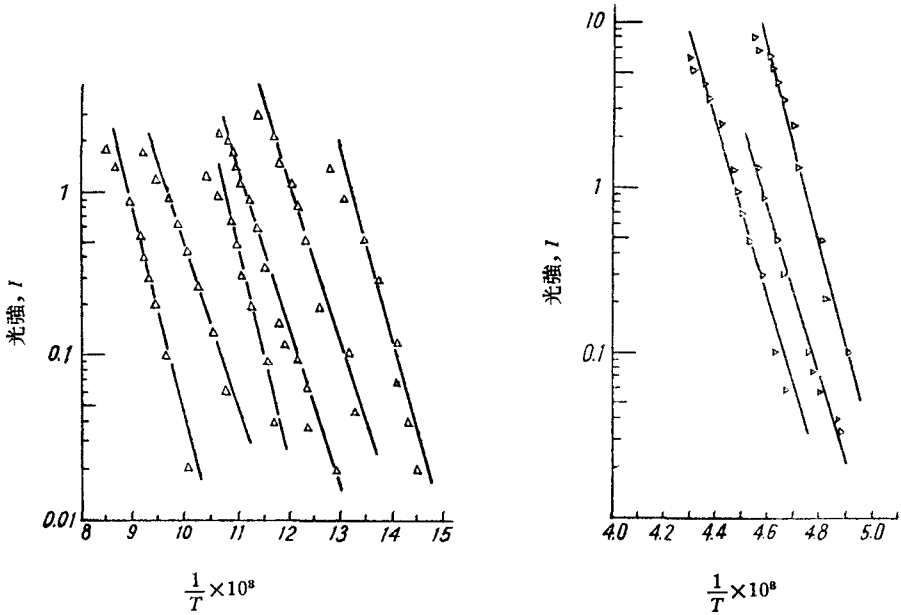


图 6 a, 真空中辐照聚乙烯热释光曲线峰 I 之 $\log I$ 对 $1/T$ 关系
 b, 真空中辐照聚乙烯热释光曲线峰末之 $\log I$ 对 $1/T$ 的关系
 注: 各曲线横坐标已经依次后移

Бубен 曾由 $\frac{1}{T_M}$ 对 $\ln \beta$ 作图求得 E , 而未考虑略去 $\ln T_M^2$ 项引起的误差, 然而, 当 T_M 值小时这误差可高达 43%。

把分峰法所求得的 E 与变更升温速率求得的 E 列于表 4 中相比较, 由表中可看出这两种方法求出的活化能对峰末是相近的。但是, 对峰 I 却相差颇大。为了验证哪一种方法求得的 E 值更合理, 我们曾借 (3) 式计算了光强依赖于温度的理论计算曲线。但是在 (3) 式中含有 C, k_0, N_0 等三个待定数。虽然 Ck_0N_0 可由 (2) 式从实验求得, 指数项中的

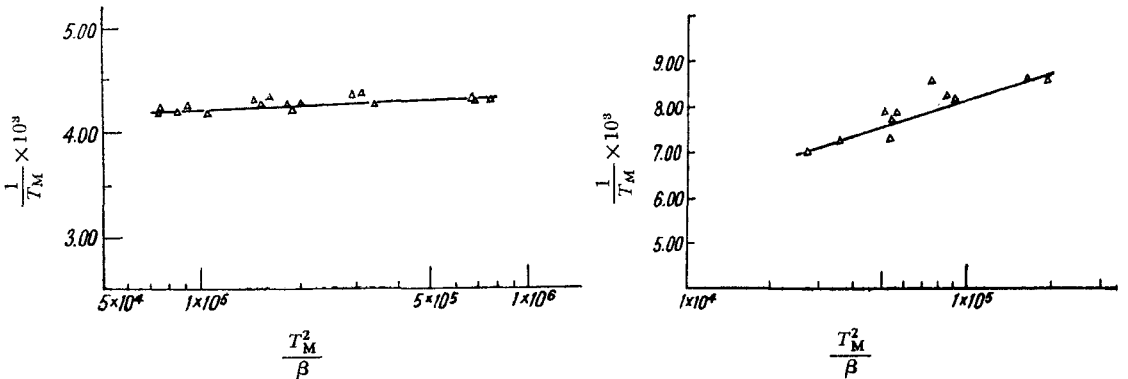


图 7 a, 氮气中辐照聚乙烯热释光曲线 $\frac{1}{T_M}$ 与 $\log \frac{T_M^2}{\beta}$ 的关系
 b, 氮气中辐照聚乙烯热释光曲线 $\frac{1}{T_{M1}}$ 与 $\log \frac{T_M^2}{\beta}$ 的关系

表 4 辐照聚乙烯热释光峰的活化能 E (单位: 电子伏)

辐照时的气氛	分 峰 法		变 更 升 温 速 率 法	
	峰 I	峰 末	峰 I	峰 末
真 空	0.23 ± 0.03	1.1 ± 0.1	0.13	1.5
氮 气	0.22 ± 0.01	1.2 ± 0.1	0.10	1.3

$\frac{k_0}{\beta}$ 却难于决定。若引用释光峰峰顶温度 T_M 的特性则由 (5) 得到

$$\frac{k_0}{\beta} = \frac{E}{kT_M^2} \exp(E/kT_M)$$

再将式(3)中的指数积分按逐步积分法求解, 而当 $E/kT \gg 1$ 时仅需保留至第一项, 得

$$\int_0^T e^{-E/kT} dT = \frac{E}{k} e^{-E/kT} \sum_{a \geq 2} (-1)^a (a-1)! \left(\frac{kT}{E}\right)^{a-2} \approx \frac{E}{k} \left(\frac{kT}{E}\right)^2 e^{-E/kT}$$

代入(3)式, 于是

$$I = Ck_0N_0 \exp\left[-\frac{T^2}{T_M^2} \cdot \exp\left(\frac{E}{kT_M} - \frac{E}{kT}\right)\right] \cdot \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (6)$$

因此在某一实验中由实验定出 Ck_0N_0 和 T_M 后就可选定不同的 E 值计算出光强与温度的理论计算曲线, 然后与实验测得的释光曲线相比较, 便可验证所求得的 E 值是否合理。现举例如图 8。由该图看出, 按分峰法求得的 E 值所计算的理论曲线, 较按变更升温速率法求得的 E 值所计算的理论曲线更与实验曲线相近。看来, 变更升温速率法的偏差较大, 可能是由于在测定 T_M 时低温部分的实验误差较大所引起的。

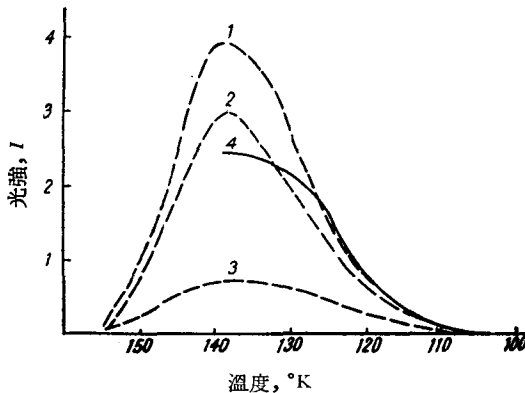


图 8 光强与温度的实验曲线与理论曲线之比较

1. 理论曲线, $E = 0.20$ 电子伏;
2. 理论曲线, $E = 0.19$ 电子伏;
3. 理论曲线, $E = 0.13$ 电子伏;
4. 实验曲线, $E = 0.196$ 电子伏。

高聚物产生热释光的原因是很复杂的, 这有待进一步地进行综合研究。一当研究清楚释光峰消长的本质以及亚稳态粒子的行为, 就可用它来跟踪结构转变和反应过程中亚稳态粒子的变化。

致谢: 承许淑贞同志供给聚乙烯样品, 能源小组同志帮助辐照, 陈联楷同志帮助差热分析, 在此一并表示谢忱。

摘 要

本文研究了剂量、辐照气氛、升温速率对 γ -辐照聚乙烯的热释光曲线的影响。当剂量在 9×10^5 拉特以下时, 在 77 到 273°K 之间出现三个主峰; 当增高剂量 (2×10^6 拉特以上) 时则仅呈现二个主峰。低剂量时, 氧对释光曲线有显著影响, 但对峰 I (低温峰) 则观察不到明显的影响。

在辐照聚乙烯的差热分析中, 我们观察到一个由辐照引起的吸热峰。虽然该差热峰的温度位置与释光峰 I 相近, 但与释光峰在反复辐照时仍可出现的情况相反, 在反复测试差热或反复辐照时该吸热峰却不再出现。这表明产生这两种峰的因素不是同一的, 而决定这两种峰的温度位置的因素却可能是相同的。

用分峰法将热释光曲线的主峰分开, 由此求得峰 I 和峰末的活化能分别为 0.22 及 1.2 电子伏; 与由变更升温速率法所求得的活化能相比较, 对峰末由两种方法所得的结果相近, 对峰 I 则相差较大。通过与理论计算曲线相比较, 表明分峰法所得的结果较为合理。

参 考 文 献

- [1] F. Urbach, Wein. Ber. **11a**, 139, 353, 363 (1930).
- [2] J. T. Randall, M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. **A184**, 390 (1945).
- [3] G. Tollin, M. Calvin, Proc. Natl. Acad. U. S. **43**, 895 (1957).
- [4] C. J. Weinberg, D. R. Nelson, J. G. Carter, J. Chem. Phys. **36**, 2867 (1962).
- [5] В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, ДАН СССР, **134**, 134 (1960).
- [6] В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Высокотемп. Соед. **4**, 922 (1962).
- [7] N. N. Semenov, Pure and Appl. Chem. **5**, 353 (1962).
- [8] A. Charlesby, R. H. Partridge, Proc. Roy. Soc. **A271**, 170, 188 (1963).
- [9] 陈联楷, 尚未发表。

THE THERMOLUMINESCENCE OF IRRADIATED HIGH POLYMERS

I. DETERMINATION OF GLOW PEAKS AND THEIR ACTIVATION ENERGIES OF γ -IRRADIATED POLYETHYLENE

YANG WEN-SHANG, CHEIN GUAN-YIN, LAI GUANG-CHI
AND CHEIN PAO-KUNG

(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The effects of irradiation atmosphere, irradiation dose, and heating rate upon the thermoluminescence of γ -irradiated polyethylene sheet were studied. It is found that on the glow curve there appear three main peaks between 77°K and 273°K with irradiation doses up to 9×10^5 rads, but the number of peaks is reduced to two as the dose is increased to or over 2×10^6 rads. At low irradiation dose, the effect of oxygen is pronounced, while peak I (the low temperature peak) seems to remain unchanged.

Furthermore, an endothermal peak with its temperature location close to glow peak I, is observed on the DTA (differential thermal analysis) diagram of an irradiated polyethylene powder sample. Contrary to the glow peaks, this endothermal peak disappears after repeated irradiation, even on repeated DTA testing. This indicates that the glow peak I and the endothermal peak are of different origin, but it is considered that the factors determining the temperature locations for the appearance of these two peaks might be the same.

By separating the main peaks from each other, the values of activation energy for peak I and III have been determined to be 0.22 eV and 1.2 eV respectively. However, the value for peak III is nearly identical with that obtained by the method of changing heating rate, while the difference between the values for peak I is fairly large. By comparing the experimental curve with the calculated ones, it is shown that the results obtained by the peak-separating method is more reasonable.