

聚乙烯片晶辐照破坏机理的电子显微镜研究*

王国英 张皓瑜 姜炳政

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

用透射电子显微镜观察了高密度辐照聚乙烯的形态结构, 并通过统计方法定量地分析了其结构与辐照剂量的关系。发现室温辐照聚乙烯的片晶形态不随辐照剂量而变化。若将室温辐照聚乙烯重新熔融, 然后再于 125°C 下等温结晶 4h 后, 其片晶厚度则随辐照剂量的增加而变薄, 长周期亦随之变短。小角 X 射线散射的测试结果与上述结果符合得很好。室温辐照聚乙烯及其 125°C 重结晶试样的电子显微镜数据从又一直观角度验证了辐照聚乙烯“片晶内部破坏机理”的正确性。

关键词 聚乙烯、辐照效应、透射电子显微镜、小角 X 射线散射

众所周知, 在聚合物辐射化学中, 辐射对结晶聚合物形态的影响是其结晶度随辐照剂量的增加而降低。这是由于结晶片晶的破坏或非晶化而引起的。这种破坏究竟发生在什么位置是人们争论的关键问题。目前较流行的观点之一是 Keller^[1] 于 70 年代提出的,

我们称之为“片晶表面破坏机理”, 其模型可示意为图 1a 中。根据这一模型, 由辐照诱导的破坏或非晶化, 首先在结晶片晶的表面开始, 然后, 随着辐照剂量的增加片晶逐渐变薄, 最后, 当辐照剂量相当高时, 片晶完全变成非结晶态。

1984 年, 根据 X 射线小角散射积分不变量、三维结晶度(用 DSC 测量)随辐照剂量单调下降的关系, 我们指出, 用“片晶表面破坏机理”的模型不能解释上述现象。同时结合长周期不随辐照剂量而变化的实验结果, 我们提出了“片晶内部破坏机理”模型^[2], 它表示在图 1b 中。这种破坏是由于辐照诱导反应引起的, 它发生在片晶的内部, 而不是其表面。

我们进一步的小角 X 射线散射 (SAXS) 的研究^[3]指出, 在辐照过程中, 试样的片晶

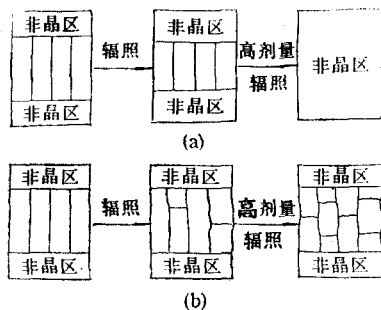


图1 辐照对片晶破坏机理的示意图

- (a) “片晶表面破坏机理”模型;
(b) “片晶内部破坏机理”模型。

* 1988 年 10 月 14 日收到; 本工作为国家自然科学基金资助课题。

厚度、长周期均不随辐照剂量而改变,而结晶与非结晶区域之间的电子密度差却随辐照剂量的增加而下降。这就定量地分析,证实了“片晶内部破坏机理”的正确性。

为了更好地区分上述两种机理,在本工作中,我们采用透射电子显微镜(TEM)研究了不同辐照剂量下室温辐照的高密度聚乙烯(HDPE)及其重新熔融后于 $125 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下等温结晶试样的形态结构。并与 SAXS 数据进行了相应的比较,两种结果符合得很好,它们表明,辐照对结晶聚合物的破坏主要发生在片晶内部,而不是其表面。

实 验 部 分

实验所用材料系美国菲利浦石油公司生产的 HDPE, $M_w = 168,000$, $M_w/M_n = 8.8$ 。

将 HDPE 粒料放在模框中,置于 $170-180^\circ\text{C}$ 的平板油压机上模压成 2mm 的试片,室温加压冷却之。然后将试片放入玻璃管中,真空(10^{-2} 托)封管,用 $\text{Co}^{60}\gamma$ -射线于室温下进行不同剂量的辐照,辐照剂量率为 1.65Mrad/h 。将室温辐照试样熔融后再于 $125 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下等温结晶 4h。

试样的染色是按照 Kanig 的方法^[4]进行的。将室温辐照 HDPE 及等温结晶试样在 30°C 的氯磺酸中浸泡 3 天,然后依次用浓硫酸,蒸馏水清洗数次,再以 1% 的醋酸铀酰水溶液在 30°C 下染色 3 天,干燥后超薄切片。

超薄切片试样是用日本日立公司生产的 H-500 型透射电子显微镜观察的。

SAXS 测量在荷兰 PHILIPS PW1700 X-射线自动粉末衍射仪上进行。用 Kratky 狭缝系统附件, Cu 靶, Ni 滤波片, 工作电压 45kV, 电流 25mA, 入射狭缝 $80\mu\text{m}$, 接收狭缝 $200\mu\text{m}$ 。SAXS 强度曲线狭缝去模糊和电子密度相关函数是按 Strobl 的方法^[5]进行的。

结 果 与 讨 论

1. 室温辐照 HDPE 片晶形态随辐照剂量的变化

在我们以前的工作中^[6]早已指出,室温辐照对 HDPE 有宏观保持和微观破坏两种效应。最近我们按照 Kanig 方法,对辐照 HDPE 试样染色后进行了透射电子显微镜的观察,同样表明,辐照对 HDPE 试样的片晶形态有保持效应。

图 2 表示室温辐照聚乙烯的四张 TEM 图,它们的剂量分别为 (a) 0, (b) 100, (c) 1000, (d) 3000 Mrads。由于染色剂只进入到非结晶区域,所以片晶显示为白色条状,片晶与片晶之间的黑色条状则为非结晶区域;片晶与非晶层厚度之和为长周期。这些数据均可以直接量取。

由 TEM 图进行统计计算,结果可以用矩形分布图来描述片晶厚度,长周期的分布状况。图 3 表示室温辐照前后 HDPE 片晶厚度、长周期的矩形图。可以看出,辐照前与辐照后 (3000 Mrads) 试样片晶厚度的平均值及其分布是十分类似的,长周期亦同样。

片晶厚度及长周期的平均值随辐照剂量的变化示于图 4 中。不难看出,辐照试样的片晶厚度,长周期均不随辐照剂量而变化,即使剂量高达 3000Mrads 时其值仍无变化。这意味着辐照试样的片晶体积分数(一维结晶度)亦不随辐照剂量而变。然而,值得注意的

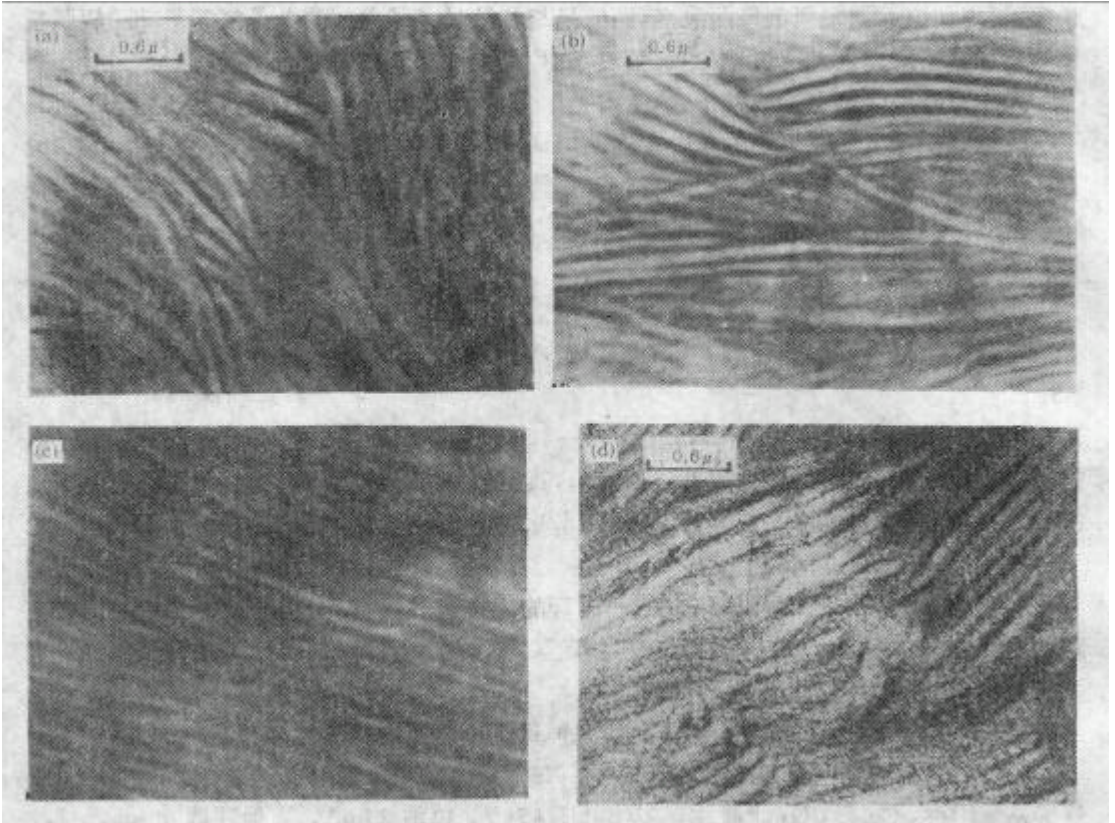


图 2 室温辐照高密度聚乙烯的电子显微镜图
(a) 0; (b) 100; (c) 1000; (d) 3000Mrads

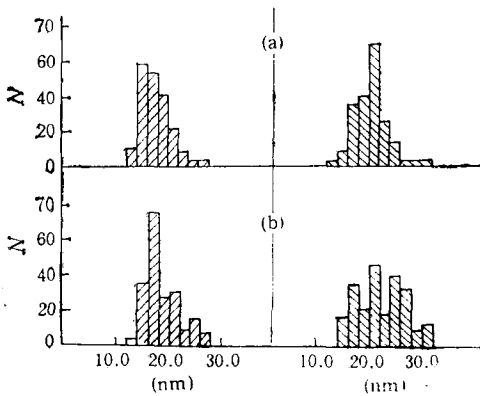


图 3 由辐照 HDPE 的电子显微镜统计而得的片晶厚度
(////)和长周期(||||)的矩形分布图
辐照剂量: (a) 0; (b) 3000Mrads.

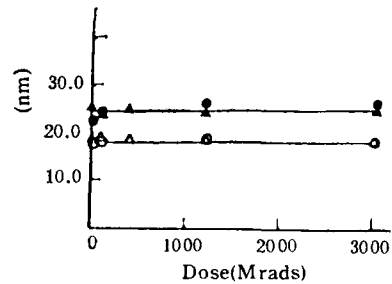


图 4 片晶厚度(空心)和长周期(实心)随
辐照剂量的变化
—▲— SAXS测试结果; —●— TEM 测试结果.

是,当辐照剂量为 3000Mrads 时,由 DSC 测得的三维结晶度只有 15%。这种片晶厚度不随辐照剂量变化,结晶度随剂量的增加而大幅度下降的矛盾现象用“片晶表面破坏机理”是不可能解释的。因为根据这一机理,在结晶度只有 15% 的情况下黑条所表示的非晶层

厚度应增加到白条所表示的片晶厚度的 6 倍,这显然与我们的实验结果是不相符的。事实上,当辐照剂量由 0 增大到 3000Mrads 时,非晶层厚度仍然是片晶厚度的 1/3。

与此相反,如果我们假设片晶破坏是按照“片晶内部破坏机理”进行的,那么论证“片晶厚度,长周期不随辐照剂量变化,三维结晶度随剂量大幅度下降的矛盾结果”显然是很容易的。因为辐照对 HDPE 结晶形态的破坏发生在片晶内部,这种破坏导致了三维结晶度的降低,而辐照保持效应却使其片晶厚度、非晶层厚度均保持不变,这一推论与我们的实验结果是非常一致的。

图 4 亦表示了由 SAXS 得出来的片晶厚度与长周期随剂量的变化。它与 TEM 所获得的结果是相一致的。这表明“片晶内部破坏机理”是正确的。

2. 室温辐照 HDPE 的熔融重结晶形态随辐照剂量的变化

室温辐照对 HDPE 的宏观结构保持的同时,对其微观结构却有破坏作用。其破坏程度随辐照剂量的增加而增大。这种破坏效应主要表现于三维结晶随剂量的增加而降低,晶胞参数 a 值随剂量的增大而膨胀^[2]。对于其熔融重结晶后的试样,破坏作用不仅表现于微观结构,而且明显地反映在片晶形态的变化上。图 5 是辐照 HDPE 试样熔融后于 $125 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下等温结晶 4 小时后的 TEM 图。与未重结晶的辐照试样相比较,有两点差异: (1) TEM 图的反衬度明显减弱。由于辐照所引起的片晶内部交联或其它化学反应产生的缺陷在熔融重结晶时,一起作为结构缺陷,较大的被排挤在非晶区。它与非晶区中随剂量的增加而不断增多的交联点同阻碍了染色剂在非晶区的扩散;而较小的缺陷则有可能在结晶时嵌入片晶内部,使片晶形成较松散的堆砌,使染色剂在片晶中得以扩散,渗入,从而导致了 TEM 图反衬度的变弱。(2) 重结晶后片晶厚度,长周期随辐照剂量的增加而变薄、变短。如图 6 所示。

从一般聚合物结晶的观点看,这似乎是十分意外的。通常,对于在过冷度较大的室温下冷却的未辐照试样,若将其重新熔融并于较小的过冷度下等温重结晶后,其片晶厚度和长周期应变大。如果辐照对片晶的破坏是按照“片晶表面破坏机理”进行的,则随着辐照剂量的增加,片晶应变薄,长周期则保持不变。这与我们的实验结果是不相符的。如果这

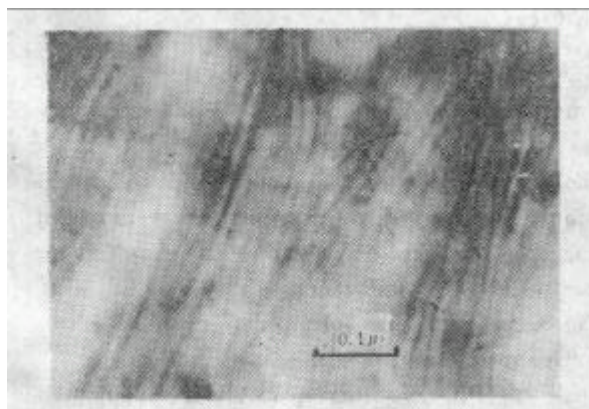


图 5 室温辐照 HDPE 在 125°C 下重结晶后的电子显微镜图
辐照剂量: 1000Mrads.

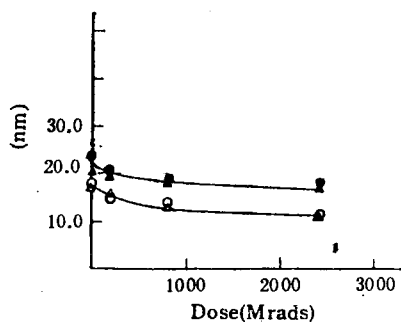


图 6 室温辐照 HDPE 在 125°C 下重结晶后的片晶厚度(空心)和长周期(实心)随辐照剂量的变化
—△— SAXS; —○— TEM.

种破坏是按照“片晶内部破坏机理”进行的,则片晶厚度和长周期随辐照剂量的增加而变薄、变短是合理的,因为将具有不均匀分布交联点的试样熔后,陷落在晶区内部的自由基促使了新的化学交联的产生。新、老交联点的存在阻碍了重结晶时分子链段的重排,使得片晶内某些部位不能重排成三维有序的结晶结构,而是形成了非晶化区域,部分非晶化区域则可能导致片晶的分离,于是片晶和长周期的平均值则分别变薄、变短。这与我们的 TEM 实验结果(图 6 中以●▲表示)是非常吻合的。SAXS 的结果(图 6 中以△表示)支持了 TEM 的结果。显然,125°C 下重结晶试样的形态随辐照剂量变化的关系同样说明了辐照对片晶的破坏是按“片晶内部破坏机理”进行的。这对鉴别两种片晶破坏机理的正确与否,无疑是又一重要的证据。

参 考 文 献

- [1] Keller, A., "Developments in Crystalline Polymers-I" Ed. by D. C. Bassett, Applied Science Publishers London, 1982.
- [2] Luo, Y. X., Wang, G. Y., Lu, Y. L., Chen, N. Y. and Jang, B. Z., *Radiat. Phys. Chem.*, 1985, 25, 359.
- [3] Zhang, H. Y., Wang, G. Y., Liu, L. Z., Cui, Y. and Jiang, B. Z., "The 3rd China-Japan Bilateral Symposium on Radiation Chemistry", Changchun, China, 1987, 256.
- [4] Kanig, G., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 1975, 57, 176.
- [5] Strobl, G. R. and Schneider, M., preceding paper, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1980, 19, 134.
- [6] 王国英、陈南羽、姜炳政,应用化学,1987,4(2),26.

CRYSTALLINE LAMELLAR DAMAGE IN IRRADIATED POLYETHYLENE STUDIED WITH ELECTRON MICROSCOPE

WANG Guoying, ZHANG Haoyu and JIANG Bingzheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia, Sinica, Changchun)

ABSTRACT

The morphology of irradiated high density polyethylene (HDPE) was observed with electron microscope and the relationship between morphology and radiation dose is analyzed quantitatively with statistical procedure.

It has been found that the lamellar morphology of irradiated polyethylene did not change with changing radiation dose. If the HDPE samples irradiated at room temperature were melted and then recrystallized at $125 \pm 0.1^\circ\text{C}$ for 4 hours, the thickness of crystalline lamellae and the long period are reduced as compared with those without recrystallization.

The results mentioned above are in good agreement with those obtained from SAXS experiments. They confirmed the "lamellar core damage mechanism" model.

Key words Electron microscope, Small angle X-ray scattering (SAXS), Radiation effect, Polyethylene