

辐照聚乙烯长周期的研究*

余 仲 元

(湖北省化学研究所)

摘 要

用小角 X 射线散射法对辐照聚乙烯在不同条件下拉伸及热处理后的长周期进行了研究。在室温拉伸时长周期减小,拉伸试样再热处理时,长周期又逐渐增加。这可用结晶的破坏以及重结晶来解释。

聚合物的长周期是反映亚微观结构与其性能有密切关系的一个参数。许多作者曾发现聚合物的长周期在加工及热处理过程中会发生改变^[1,2]。因此研究长周期变化的规律以及改变的原因,对提高聚合物的性能是有意义的。

关于聚乙烯的长周期以及它在热处理过程中的变化,已有很多报道^[3-7]。Fischer 等^[7]认为聚乙烯在热处理过程中长周期的增加是由于微细结构的彻底重排。他们实验结果表明,单晶和熔体都很好符合以上设想,而拉伸试样则有些异样。以后又提出了预熔化(premelting)^[8]和链重新折叠^[9]的概念。Pope 等^[10]对取向聚乙烯在不同温度退火时,长周期的变化进行了研究,提出了结晶部分熔化的设想,并以此解释了未辐照和辐照聚乙烯长周期随温度的改变。Sakurai 等^[11]用辐照聚乙烯测定长周期时,发现长周期随热处理温度的增高而变大。

本文对 γ 射线辐照交联聚乙烯的长周期进行了研究。观察在拉伸及热处理过程中长周期变化的规律以及它们同结晶、取向等的关系,借以探讨长周期改变的原因。

实 验 部 分

1. 试样处理方法

高压聚乙烯薄膜(日本进口)放入玻璃管中,在不抽真空情况下封闭。用钴⁶⁰ γ 射线进行辐照,剂量为 3×10^7 伦琴。辐照后的聚乙烯薄膜置于烘箱中,在不同温度下拉伸并进行热处理。热处理后在空气中自然冷却到室温。

2. 测量方法

用荷兰飞利浦公司的 X 射线衍射仪。铜靶 X 射线管,镍滤波片,工作电压 40 kV, 电流 10 mA。用平板照相机照相时,样品至底片的距离为 3 厘米。长周期用大角 X 射线衍射仪改装的小角 X 射线散射装置测量。测量条件参见文献[12]。试样厚度为 0.5 毫米。

* 曾在中国化学会 1978 年高分子物理交流会上宣读。本刊于 1979 年 1 月 16 日收到,1980 年 9 月 26 日修改完毕。

测量时沿拉伸方向记录小角 X 射线散射强度。用 Bragg 公式计算长周期。

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

结 果 与 讨 论

为了研究辐照聚乙烯在拉伸及热处理过程中长周期的变化规律。将试样在不同温度下拉伸；在室温下拉伸不同倍数；拉伸试样在不同温度和时间进行热处理。用小角 X 射线散射记录装置记录每个试样的小角散射强度分布曲线，并根据曲线的峰值计算长周期。

图 1 为辐照聚乙烯在不同温度下拉伸 300% 后的小角 X 射线散射强度分布曲线。可以看出，随拉伸温度的增高，散射强度增大，并向小角方向移动，即长周期变大。

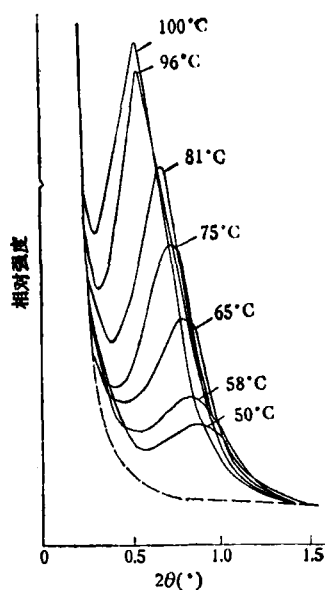


图 1 辐照聚乙烯在不同温度下拉伸 300% 后的小角 X 射线散射强度分布曲线

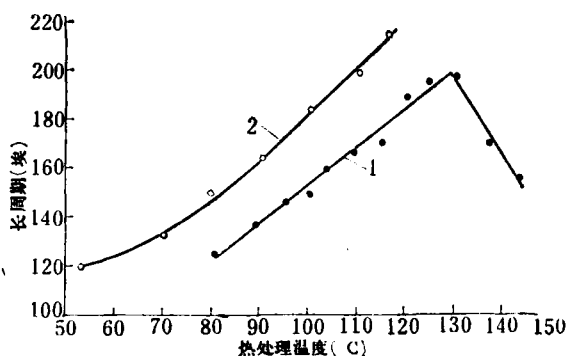


图 2 拉伸辐照聚乙烯热处理温度和长周期的关系曲线 (200°C、拉伸 300%、热处理 1 分钟) 1 拉伸状态下热处理 2 松弛状态下热处理

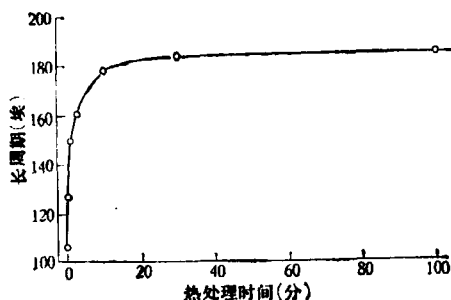


图 3 拉伸状态下热处理时间与长周期的关系曲线

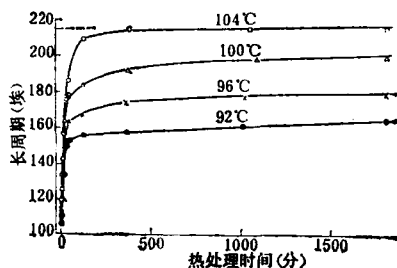


图 4 在松弛状态下热处理时间与长周期关系曲线

在 20°C 拉伸 300% 的辐照聚乙烯，分别在拉伸状态和松弛状态下进行热处理，长周

期和热处理温度的关系见图 2。长周期和热处理时间的关系见图 3 和图 4。其中在松弛状态下热处理温度和长周期关系曲线及图 3、4 的结果与未辐照聚乙烯的相似^[13-21]。即随热处理温度的增高, 时间增长, 长周期逐渐变大。图 2 中试样在拉伸状态下热处理时, 随温度的增高, 长周期逐渐增大, 在 130℃ 有一极大值, 以后又逐渐减小。Arai 等^[13]用辐照聚合的聚乙烯在不同温度热处理时, 也发现有类似的结果。从图 4 中还可见, 未拉伸的试样长周期为 215 埃, 20℃ 拉伸 300% 后则为 105 埃。当拉伸试样在 104℃ 热处理一定时间后, 长周期又逐渐增加到 215 埃。另外, 在 20℃ 拉伸不同倍数的试样, 在 100℃ 热处理 40 分钟后, 随拉伸倍数的减小, 长周期直线地增加。当直线外推到拉伸倍数为零时, 所得结果也恰好为 215 埃(图 5)。Gerasimov 等^[14]曾用聚乙烯进行拉伸, 并测定拉伸试样的长周期, 发现随拉伸倍数的增加, 长周期逐渐减小。

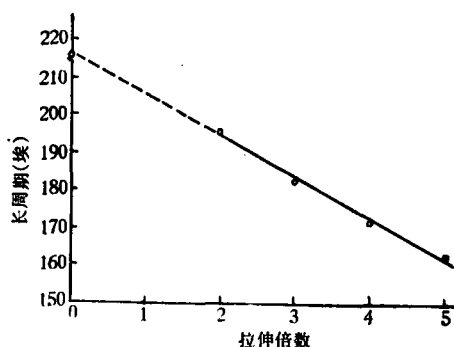


图 5 辐照聚乙烯在拉伸状态下热处理, 长周期和拉伸倍数的关系曲线

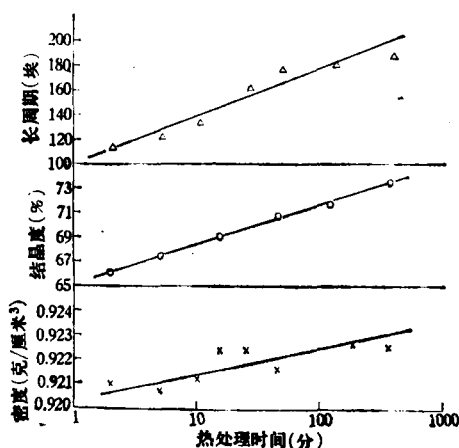


图 6 拉伸辐照聚乙烯的长周期、结晶度、密度和热处理时间的关系曲线

以上结果说明, 辐照聚乙烯在 20℃ 拉伸时长周期减小, 拉伸试样经过适当热处理后长周期又逐渐增加, 并可恢复到未拉伸前的数值。拉伸倍数愈大愈难复原。

根据 Hess-Kiessig 模型^[15], 聚合物在拉伸方向的长周期, 表示在拉伸方向上两个相邻晶区的重心之间的距离。为了说明长周期与结晶区的关系, 作者还测定有关试样的结晶度和密度。从图 6 的结果看出, 长周期、结晶度和密度随热处理的时间增加都显著增大, 并且变化趋势是一致的。用未拉伸的辐照聚乙烯测定结晶度为 71%, 在 20℃ 拉伸 300% 后则为 66%。这可能是由于在 20℃ 拉伸时, 晶区受到破坏, 大晶区破裂为小晶区, 结晶度减小, 从而使长周期也减小。拉伸试样在熔融温度以下热处理时, 相当于聚合物的退火效应。即随温度的增高, 时间的增长, 小晶区和不完整的晶区逐渐熔化^[10], 总的长周期逐渐变大。而在熔融温度以上热处理时, 长周期随温度增高, 在 130℃ 出现极大值以后, 逐渐减小(图 2)。若在 130℃、拉伸状态下热处理, 则随着热处理时间的增加, 长周期一开始便迅速增大, 1 分钟便达 200 埃左右。以后又迅速减小, 5 分钟后便基本保持不变(图 7)。

图 7 的结果可以解释为: 试样在拉伸状态下热处理时, 随着时间的增加, 晶区逐渐熔化, 首先是小晶区和不完整的晶区熔化。如果时间太短, 所有晶区还来不及完全熔化, 未熔化和已熔化晶区的分子链段在外力的作用下, 进一步向拉伸方向取向, 有利于冷却时在

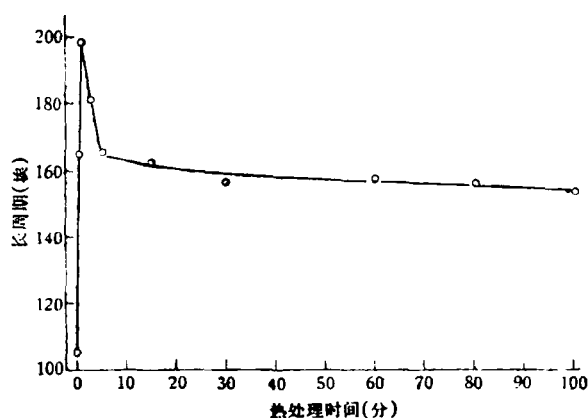


图 7 辐照聚乙烯在拉伸状态下热处理时间和长周期的关系曲线

此方向上的重结晶。所以长周期迅速增大。随热处理时间继续增加,当晶区完全熔化后,由于应力松弛的结果,分子链的取向又逐渐发生改变,到达新的张力平衡时为止。故一定时间以后,长周期就不再改变了。图 8 可以清楚看到结晶取向改变的过程。开始是取向

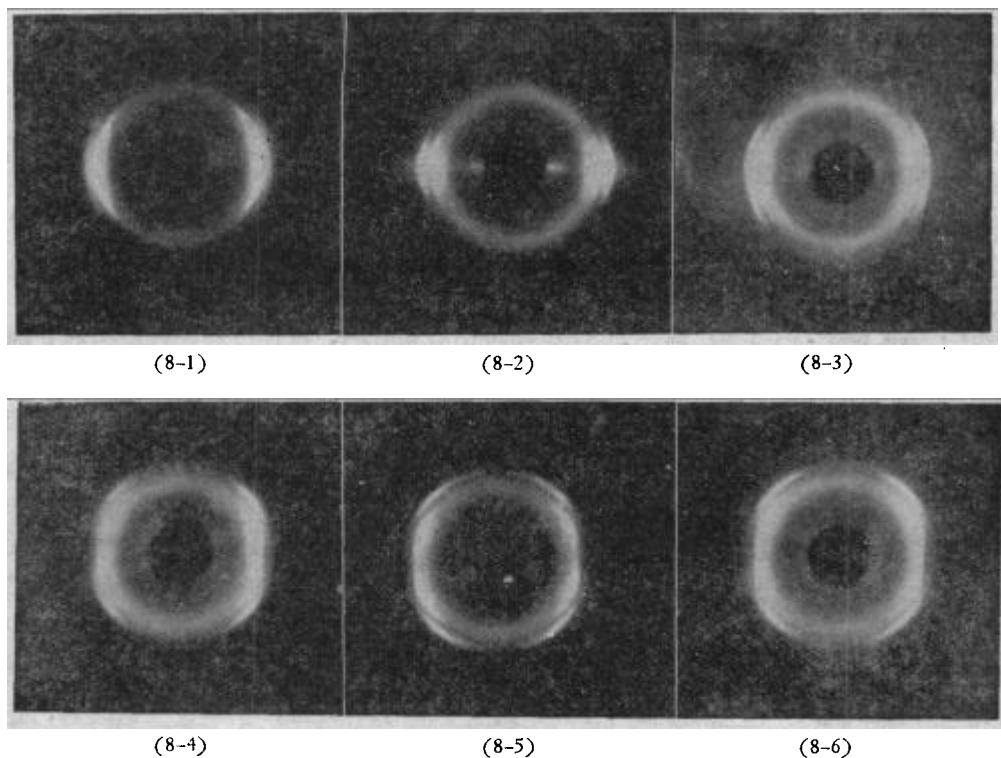


图 8 试样在拉伸状态下,熔融温度以上热处理后的大角 X 射线衍射图

- | | |
|------------------------|--------------------|
| 8-1 20°C 拉伸 300%, 未处理; | 8-2 130°C 处理 1 分钟 |
| 8-3 130°C 处理 3 分钟; | 8-4 130°C 处理 15 分钟 |
| 8-5 130°C 处理 100 分钟 | 8-6 143°C 处理 1 分钟 |

增加。1 分钟的取向最高,到 3 分钟时已不再是 C 轴取向了。随着热处理时间的增加,

C 轴与拉伸方向之间的角度逐渐加大, 长周期则逐渐减小。当达到新的张力平衡后, 取向不再改变。

另外, 在 143°C、拉伸状态下热处理 1 分钟的谱图与 130°C 处理 15 分钟的谱图完全一样, 而且长周期也很接近, 这是因为温度高结晶区熔化快, 在 143°C 处理 1 分钟就已经达到新的张力平衡, 所以图 2 中长周期随热处理温度的增高有一极大值存在。

致谢: 本工作是在刘克静先生的支持与关怀下进行的。中国科学院长春应用化学研究所 202 组提供辐照条件, 吴淑云同志提供密度数据, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 樱田一郎、堀品恭彦, 高分子化学, **17**, 13(1960).
- [2] 徐端夫、钱人元, 科学通报, **11**, 48(1963).
- [3] Peterlin, A. and Corneliussen, R., *J. Polym. Sci., A-2*, **6**, 1273(1968).
- [4] Maeda, M., Miyasaka, K. and Ishikawa, K., *J. Polym. Sci., A-2*, **8**, 355(1970).
- [5] Statton, W. O., *J. Appl. Phys.*, **32**, 2332(1961).
- [6] Sakurai, K., Miyasaka, K. and Ishikawa, K., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1587(1974).
- [7] Fischer, E. W. and Schmiat, G. F., *Ang. Chem.*, **74**, 551(1962).
- [8] Fischer, E. W., *Kolloid-Z. Z. Polymer*, **218**, 97(1967).
- [9] *Ibid*, **231**, 458(1969).
- [10] Pope, D. P. and Keller, A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 821(1976).
- [11] Sakurai, K., Oota, T., Miyasaka, K. and Ishikawa, K., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1527(1976).
- [12] 余仲元, 化学通报, **1979**(6), 60.
- [13] Arai, H. and Kuriyama, I., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1659(1976).
- [14] Gerasimov, V. I., Genin, Y. V. and Tsvankin, D. Y., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 2035(1974).
- [15] Hess, K. and Kiessig, H., *Naturwissenschaften*, **31**, 171(1955).

LONG PERIOD STUDIES OF IRRADIATED POLYETHYLENE

Yu Zhungyuan

(Institute of Chemistry, Hubei)

ABSTRACT

Long period of irradiated polyethylene stretched and thermally treated under different conditions has been studied by small-angle X-ray scattering.

It is shown that long period reduces when the samples are stretched at room temperature. However it increases after thermal treatment. These results can be explained by the breakdown of crystalline structure at first and recrystallization afterwards.