

用正电子湮没技术研究加强型交联聚乙烯热收缩制品*

唐昶环 严美琼 张一云 陈世国

(四川大学物理系 成都 610064)

摘 要 用正电子湮没寿命谱方法,对国内外几个主要厂家的加强型热收缩制品进行了对比测试,得到了一些有参考价值的结果.

关键词 加强型 热缩制品 正电子湮没 寿命

分类号 TL99

1 前 言

本世纪 50 年代,美国在世界上首先开发出了热缩制品,并很快形成一种新的产业. 早期该制品主要用于通讯电缆的接续,而今天已大大地扩展了热缩制品的应用领域,从家用电器到航天飞机,从商品包装到石油、化工领域,处处都有其身影. 我国于 60 年代由长春辐化所研制出国产第一批热缩制品,但一直未能形成产业化. 到 80 年代中后期,国内才有厂家开始批量生产. 随着邮电通讯事业的迅速发展,热缩制品行业也出现了前所未有的繁荣景象,但技术上仍较落后,大部分厂家主要靠模仿 Raychem 产品,未能对产品的实质进行深刻的了解,而且长期以来,对产品质量(如扩张强度、收缩倍数和破裂强度等^[1])的检测,一直是采用宏观的手段. 80 年代,国际上又推出了“加强型”热缩制品,虽然目前国内很多厂家均能生产,但质量远不如 Raychem 产品,这也迫切需要对其内部机理进行深入的探索. 这对于提高国内产品的质量、替代进口和振兴民族工业,有着极其重要的经济效益和广泛的社会效益.

2 正电子湮没技术

正电子湮没技术被誉为物质结构的微探针,它可以灵敏地探测金属、合金、半导体及高分子聚合物等多种材料在辐照、疲劳或加

工中所造成的微观结构的改变,如空位、空洞等缺陷的大小与分布情况^[2]. 长期以来,正电子湮没技术大量应用于金属材料领域,发展的也较完善. 进入 90 年代,正电子湮没技术正逐步转向高分子领域,96 年在美国召开的第五次正电子和正电子素化学国际会议上,会议交流的 104 篇论文中,有 34 篇是用正电子技术对高分子材料进行的研究,占论文总数的 1/3. 在国内,如武汉大学物理系及高能所等单位,也用正电子技术对高分子材料结构性能探索作了大量的工作^[3~5],取得了较为显著的成绩. 可见,将正电子技术用于高分子材料改性领域是大有前景的. 文中介绍的正电子湮没技术测量主要是指对热缩制品的微空洞、自由体积和结晶度等微观结构差异的测量,而这些微观结构的差异,是由热缩制品的配方和加工工艺决定的,同时这些微观结构的差异又决定了产品的宏观力学性能. 由此正电子湮没技术可以用来指导实践. 通过调整配方与工艺,使产品微观结构更合理,即所测的寿命谱各成分与性能优良的 Raychem 产品寿命谱成分接近,从而改进和提高了热缩制品的质量.

3 实验安排

3.1 实验样品

本实验所用样品,来源于市场上的销售商品,其生产产地(或厂家)有美国 Raychem、

* 1997 - 08 - 21 收稿,1997 - 12 - 25 收到修改稿.

德国西门子、韩国,以及中国台湾、中国工程物理研究院久远一厂、成都电缆厂、成都长江热缩制品厂等. 对这些厂家的产品样品分别进行了正电子寿命谱测量,并将结果进行了比较.

3.2 正电子寿命测量

正电子寿命测量是在四川大学物理系正电子湮没实验室进行的. 所用谱仪为 ORTEC-583 组装的快符合正电子寿命谱仪,探头由 BaF₂ 晶体和 XP2020Q 光电倍增管组

成,²²Na 源夹在两片样品中间,形成馅饼式. 然后将源与样品置于两探头之间,使其与两探头共轴线. ²²Na 源用 Mylar 膜作补底. 源斑直径 1 mm,源强约 5 μCi. 测量温度控制在 19 ± 1 °C,用 ⁶⁰Co 在 ²²Na 能窗条件下测得的仪器分辨率为 250 ps,每个谱累计计数 > 1 × 10⁶. 测得的寿命谱数据用 POSITRONFIT-EXTEND^[6]进行计算. 程序进行三寿命拟合,未作源修正,拟合结果见表 1. 表中 K_A 表示拟合优度.

表 1 样品正电子寿命及强度参数 [寿命 ps, 强度(%)]

	K _A	τ ₁	I ₁	τ ₂	I ₂	τ ₃	I ₃	$\bar{\tau}$
久远一厂普通型 1#	1.723	151	29.43	389	51.60	2 403	18.97	701
成都电缆厂 2#	1.563	156	27.37	380	55.91	2 420	16.72	660
久远一厂 3#	1.525	161	31.65	394	49.93	2 379	18.42	686
韩国产品 4#	1.317	168	32.26	386	50.71	2 368	17.03	653
德国西门子 5#	1.527	159	28.68	388	55.31	2 377	16.01	642
美国 Raychem 6#	1.562	150	26.59	381	56.61	2 355	16.80	652
中国台湾产品 7#	1.663	152	30.06	390	51.73	2 385	18.20	682
长江热缩制品 8#	1.528	164	30.06	395	53.30	2 403	16.64	660

4 结果分析

表 1 中,1# 样品是聚乙烯掺入少量助剂(炭黑、抗氧剂等)的母料挤出成型和电子束辐照后,再加热至软化、外力扩张、冷却而制成,其生产工艺与 2#~8# 样品不同. 1# 样品在此作为与其它 7 种样品的对比样品. 2#~8# 样品结构较复杂,由两层聚乙烯基材夹一层加强网复合而成,属于高分子基复合材料,其生产工序繁琐,工艺复杂. 它将成为普通型产品的替代产品,有很大的市场潜力,但市场竞争异常激烈,国外厂家对产品的配方及工艺都严格保密. 而配方不同、生产工艺不同,正电子寿命谱的各参数也表现出不同. 正电子在样品中所在处的电子密度越小,正电子寿命就越长. 通常样品中空位处的电子密度低于完整点阵部位处的电子密度,而空位团(或空洞)中的电子密度更低. 因此,从寿命值的大小可以判断某一寿命成分在材料中对应的湮没部位情况. 而从与寿命值相对应

的相对强度的变化可以判断相应湮没部位数量的变化. 若 τ_x 对应于某一类缺陷,则当这类缺陷增多时,正电子被其捕获的几率增大,从而使 I_x 增大.

在本实验中,短寿命 τ₁ 主要指表面 P-P_s 的湮没和自由正电子湮没,中间寿命 τ₂ 对应于正电子在聚乙烯晶区中的湮没,而长寿命 τ₃ 则对应与 O-P_s 在非晶区自由体积中的 pick-off 湮没. K_A 为拟合优度, $\bar{\tau}$ 为平均寿命,即每种寿命值对其强度值的加权平均. 当样品内部自由体积的份数(浓度)增大时,第三寿命的强度 I₃ 增大,反之, I₃ 减小. 当样品内自由体积的平均尺寸增大时,第三寿命值 τ₃ 增大,反之, τ₃ 减小. 热缩制品在复合时,原材料不同、压力不同、以及交联方式不同(辐射交联或化学交联)均可导致自由体积不同. 从表 1 中可以看出:德国西门子公司热缩制品 I₃ 最小,表明其内部自由体积份数最小;Raychem 的产品, I₃ 虽较西门子公司产品稍大,

但 τ_3 却是几种样品中最低的,这表明 Raychem 产品自由体积尺寸较小. 总之,上表数据表明,德国西门子公司产品及 Raychem 产品结构均较致密,这与我们通过宏观测试手段得出的结果是一致的,这两种产品的破裂强度和抗张强度均较国内产品高几百至一千多牛顿.

另外,1# 样品即普通型,其生产工艺如前所述,与 2#~8# 样品不同. 外力扩张使缠绕、卷曲在一起的分子和链被拉伸,整体结构也由此变得疏松,而 2#~8# 样品是聚乙烯与通过加强网加热、剂压和复合而成,结构致密. 因此,正电子湮没平均寿命应是普通型大于加强型. 而表 1 中的数据也说明这种趋势. 实验结果与我们预计结果一致. 正因为加强型在结构上的紧密性,从而具有更优的力学特性,所以我国许多省邮电器材管理局明确规定,干线只能使用加强型热收缩制品.

从表 1 的数据也可以看出:1# 样品的 τ 比 2#~8# 样品的大十几到几十 ps,变化很明显. 另外,1# 和 3# 样品原料(配方)相同,但工艺不同,二者寿命谱各组分参数变化也很明显. 这些都表明,在热收缩制品样品上运用正电子湮没技术是灵敏的,配方及工艺不同还不足以使寿命谱参数值达到饱和.

根据文献[7,8],也可用正电子谱参数计算热收缩制品结晶度,其表达形式为

$$X_c = I_2 / (I_2 + I_3) \times 100\% \quad (1)$$

式中, I_2 、 I_3 分别为第二、第三寿命成分强度. 由(1)式计算的各样品结晶度值见表 2.

表 2 样品的结晶度

样品序号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
结晶度 (%)	73	77	73	74	77	77	74	76

样品结晶度的不同由几方面的原因造成,主要是原材料的不同. 另外,加工工艺的差异也是制约样品结晶度的一个重要因素. 结晶度的大小对产品的性质有极重要影响,结晶造成分子紧密聚集,增强了分子间的作

用力,可以使聚合物的密度、折光指数、强度、刚度、硬度、熔点、耐热性与抗熔性、耐化学性、抗气体和液体透过性等均有所提高,而这些特性都是热收缩制品本身所需要的. 产品质量较好的 Raychem 产品,结晶度也最高. 值得欣慰的是,国产产品中,也有一些厂家在此项指标中接近或已达到国外产品的水平. 另外,在热收缩制品的正电子寿命谱测量中,国外产品各部分剪下来制样测试,所得数据分散性小,而国内产品涨落较大,这是由于工艺条件控制不稳定造成的.

5 结 论

采用正电子湮没技术寻找最佳工艺条件十分方便、灵敏,且意义重大;正电子湮没技术可作为热收缩制品质量检测的手段,其特点是无损、快捷、一次测量所得信息量大,能反映产品深层次内涵. 许多工作还需深入研究.

参 考 文 献

- 1 张维潭,王又曦编著. 中华人民共和国通信行业标准. YD/T,通信电缆塑料护套接续套管,1992-09-11 分布,1993-03-01 实施
- 2 李恒德主编. 核技术在材料科学中的应用. 北京:科学出版社,1986,305~337
- 3 王采林,王少阶,郑文革等. 用正电子湮没研究聚合物自由体积特性与力学性能的关系. 第五次全国正电子湮没会议论文集,甘肃,1993,169~171
- 4 王波,王采林,王少阶. 形变聚乙烯正电子湮没研究. 第五次全国正电子湮没会议论文集,甘肃,1993,172~173
- 5 石践,张天保,王淑英等. γ 辐照高聚物的正电子湮没寿命谱研究. 第五次全国正电子湮没会议论文集,甘肃,1993,166~168
- 6 Kirkegrd P, Eldrup M. Positronfit: A New Veterile Program for Analysing Positron Lifetime Spectra. Comput Phys. Commun, 1974, 7
- 7 沈世瑜,张淑贞,娄霁弘等. 超高分子量聚乙烯退火处理正电子湮没研究. 第五次全国正电子湮没会议论文集,甘肃,1993,190~192
- 8 沈世瑜,张淑贞,李吴义等. γ 辐照超高分子量 PE 和 PTEE 的正电子湮没研究. 第五次全国正电子湮没会议论文集,甘肃,1993,193~195

Study of Reinforced Heat-shrunk Products of Cross-linking PE by Positron Annihilation Technology

TANG Changhuan YAN Meiqiong ZHANG Yiyun CHEN Shiguo
(*Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064*)

Abstract The positron lifetime technique has been used to study heat-shrunk products of cross-linking PE which came from different factories. Same valuable results are obtained.

Key Words rein-forced heat-shrunk product positron annihilation lifetime

(上接第 56 页)

Status of Study on Neutron Rem-meter Energy Response

LI Guisheng

(*Institute of Modern Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000*)

Abstract The latest study on the neutron rem-meter energy response is summarized.

Key Words neutron rem-meter energy response