

文章编号: 1007- 4627(2000)03-0129-05

聚合物材料的快重离子辐照效应*

朱智勇, 金运范, 唐玉华, 刘昌龙, 孙友梅

(中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 简要介绍了快重离子辐照损伤的特点, 通过与低电离辐射粒子辐照在聚合物材料中产生的效应的类比论述了快重离子辐照在聚合物材料中产生的效应及其研究现状, 并结合快重离子辐照效应的应用展望了该领域未来的发展.

关键词: 快重离子辐照; 聚合物; 辐照效应

中图分类号: O571.33 **文献标识码:** A

1 引言

聚合物材料的研制和开发是各国学者多年来致力开展的热门课题. 离子辐照会导致材料微观结构和宏观性能发生变化, 因而被用于改造聚合物材料的研究工作中. 早期主要使用低电离辐射的粒子(如 γ 射线、电子等)作辐照源. 研究发现, 辐照在聚合物中产生的效应主要有分子键的断裂和交联、气体分子的释放以及新化学键形成等^[1], 分子键的断裂和交联改变材料的分子量及其分布, 从而影响材料的宏观性能. 一般来说, 分子链的交联使分子量增加, 导致材料的可溶性降低, 硬度增大; 而断键则使分子量减小, 致使材料强度降低, 可溶性增大. 低电离辐射引发的这些现象已得到很好的研究, 并有相当广泛的商业应用^[2].

快重离子是指速度在 $Z^{1/3}V_0$ 到 ZV_0 之间的重离子, 这里 Z 是重离子的原子序数, V_0 是玻尔速度. 快重离子在物质中主要以使靶原子的电子电离和激发的方式损失能量, 和低电离辐射粒子不同的是, 快重离子具有很高的电子阻止本领(线性能量转移值 LET), 以下称能损, 可达几个到几十个 keV/nm , 比低电离辐射粒子的高 2 到 3 个数量级. 由于大部分电离电子的能量在 100 eV 以内, 而 100 eV 电子的射程约为 2 nm, 这就使得快重离子沿路径沉积的能量仅局限在很小的区域里, 从而当离子

穿越介质时, 沿其路径就会留下一个连续的柱状损伤区域, 即潜径迹. 潜径迹由两部分组成, 靠近径迹中心由低能电离电子产生的损伤区域为径迹芯, 在径迹芯外由高能电离电子产生的损伤区域称为径迹晕. 由于沉积在径迹芯中的能量密度很高(可达几个 keV/nm^3), 而分子键的键能一般只有几个 eV, 因而在径迹芯中所有的分子键都会被破坏. 快重离子辐照的这个特点就使得它有可能产生更为复杂的效应^[3].

2 快重离子辐照效应研究的现状

在 80 年代后期, 随着新一代高能量重离子加速器在德、法、日、中等国相继建成, 快重离子辐照效应的研究得到了快速的发展, 并很快在金属、金属氧化物等材料中揭示出了许多新的现象和效应. 相比之下, 聚合物材料中快重离子辐照效应的研究起步较晚, 大部分工作是在 90 年代中后期完成的. 从已开展的研究工作可以看到, 快重离子辐照产生的效应既与材料的化学组成和分子结构有关, 也与辐照离子在材料中的能损有着密切的关系.

2.1 断键和交联

低电离辐射粒子辐照聚合物材料产生的分子键的断裂和交联与材料的结构有着密切的关系^[1,2],

* 收稿日期: 2000-04-01

* 基金项目: 中国科学院“西部之光”基金资助项目; 中国科学院“九五”基础性研究重点项目(KJ952-S1-423); 甘肃省自然科学基金资助项目

作者简介: 朱智勇(1966—), 男(汉族), 甘肃兰州人, 博士, 副研究员, 从事重离子与凝聚态物质相互作用研究.

如无枝化点的线状分子链倾向于交联，有侧链的分子链则倾向于断键，而含有苯环的聚合物材料通常更具有抗辐照的能力。此外，断键和交联的发生还与材料所处的环境有关。例如，当有 O₂ 存在时，一些以交联为主的聚合物材料反而会发生降解。

辐照产生的断键和交联除了与材料的结构和所处的环境有关外，还与辐照离子在材料中的能损有着密切的关系。例如，在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中^[4]，低能损条件下辐照时，断键是主要的化学结构变化形式；但当能损高于约 10 eV/nm 时，随着能损的增大，材料逐渐倾向于发生交联(见图 1(a))。同样的现象在其它材料中也曾出现过。例

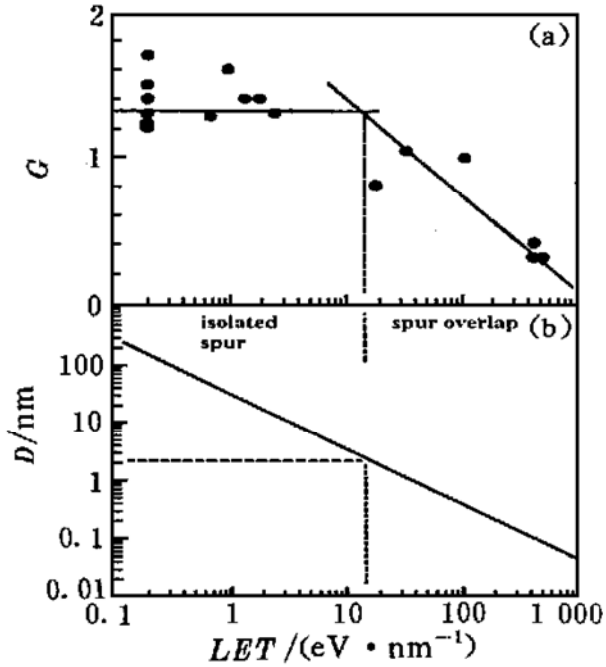


图 1 (a) 不同离子辐照下 PMMA 的断键产额 G 随能损的变化; (b) PMMA 中分离的电离激发区域之间的间距与能损之间的关系(计算结果)^[4]

如, PMPSi, PBMSi 和 PmnHexSi 在 γ 辐照时通常表现为断键, 但在 300 MeV 的 ⁸⁶Kr¹⁴⁺ 和 200 MeV 的 ¹²⁹Xe¹⁴⁺ 等高能重离子辐照时则表现为交联^[5]. Eal H. Lee^[4] 最近撰文对该现象作了解释, 他认为离子沿其路径损失能量的过程是不连续的, 径迹是由分离的电离激发区域组成的, 由于在单个这样的区域中, 可用于交联的自由基对的数目有限, 因而材料化学结构的变化主要以断键为主. 随着能损的增大, 分离的电离激发区域之间的间距会逐渐减小(图 1(b)), 这些区域的彼此相连甚至重叠, 就增加了自由基对的数密度, 从而使交联的几率增大。

如前所述, 快重离子辐照时, 径迹芯中的损伤

主要是由低能电离电子产生的, 而径迹晕中的损伤则是由射出径迹芯的高能电离电子产生的. 由于在径迹中离子沉积的能量沿径向近似以 $1/r^2$ 的关系衰减(r 为离径迹中心的距离)^[6], 因而可以预料, 快重离子辐照产生的化学结构变化沿径向也是不同的. 就聚苯乙烯和聚脂而言, 在低电离辐射粒子辐照下, 其主要的结构变化以交联为主, 并且苯环的结构相对比较稳定. 在快重离子辐照下, 我们观察

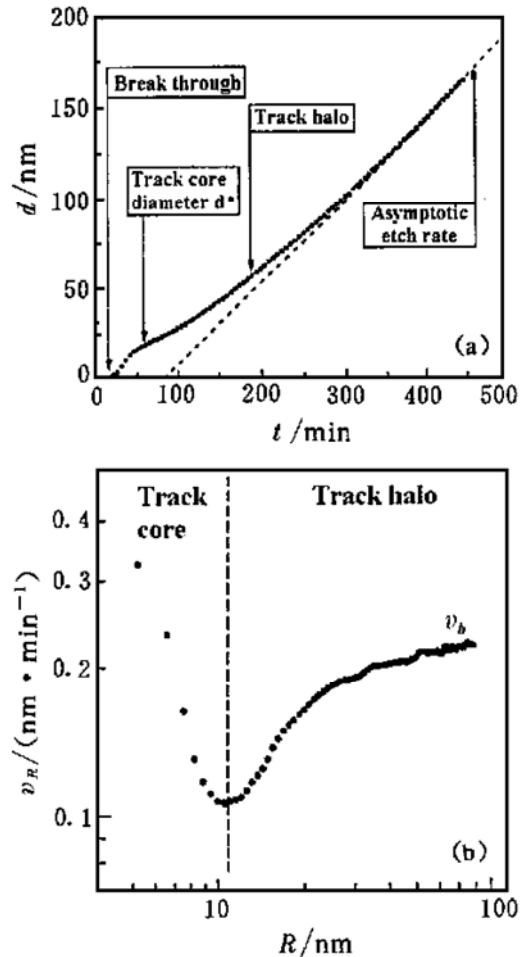


图 2 2.5 MeV/u 的 Au 离子辐照聚脂的蚀刻孔直径随蚀刻时间的变化(a) 以及径向蚀刻速率与蚀刻孔半径的变化关系(b)^[9]

到在径迹芯中的分子键(甚至苯环)均遭到不同程度的破坏^[7,8], 但在径迹晕中, 材料结构的变化类似于电子的辐照, 主要为交联, 这一点可由径向蚀刻速率随蚀刻时间的变化得到很好的说明^[9]. 图 2 给出了 2.5 MeV/u Au 离子辐照聚脂^[9]的蚀刻孔直径随蚀刻时间的变化(a) 以及由此得到的径向蚀刻速率(v_R)与孔径的变化关系(b). 由图可见, 在半径 R 小于 7 nm 时, 径向蚀刻速率比材料的体蚀刻速率 v_b 大, 显示在该区域里断键是主要的结构变化形式; 在 7- 50 nm 的范围里, 离子径迹的径向蚀刻速率要比体蚀刻速率小, 说明在该区域中分子内或分子间发生了一定程度的交联, 降低了材料的可溶

性.

2.2 非晶化转变与碳化

晶质和半晶质聚合物材料在辐照环境中其结晶度会逐渐降低. 在低电离辐射或低能离子辐照条件下, 非晶化转变通常是在大量离子轰击下逐渐完成的. 在快重离子辐照条件下, 由于沉积在径迹芯中的能量密度可达几百 eV/nm^3 , 因而单个离子就可以在径迹区域产生非晶化转变. 例如, 在 高能 Ar 离子辐照半晶质聚脂材料的实验中, 我们观测到了结晶度大幅度减小的现象^[10], 此时, 相应于(100)和(200)衍射峰的强度减小, 材料的熔融热焓降低; 从结晶度随辐照剂量的变化关系可得不同能损时的非晶化截面在几十个 nm^2 左右, 显示非晶化转变过程发生在离子径迹芯中; 非晶化转变截面与能损近似呈线性关系, 说明在所研究的能损区域里, 非晶化转变沿离子径迹是连续发生的.

碳化是由于在离子轰击下, 聚合物材料的分子键断裂和大量挥发性元素逸出后致使 C 原子富积造成的. 碳化现象具体表现在以下几个方面, 即随着辐照剂量的增加, 材料在紫外和可见光区的吸光度增大、光吸收边界红移、光能隙减小、在红外光谱上 $1\ 600\text{--}1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 之间出现新的吸收峰以及材料的电导率大幅度提高等^[11]. 碳化的程度与离子剂量、能损方式和大小均有关系. 在聚苯乙烯中, H 与 C 原子数的比值是描述材料碳化程度很好的参量. 研究发现, 300 keV Ar 离子辐照下, H 与 C 原子数的比值减小的截面要比 100 keV He 离子辐照时的大近一个量级, 且在高剂量时 H 和 C 原子数的比值具有更低的饱和值^[12], 这表明 300 keV Ar 离子辐照具有更高的碳化效率. 我们用快重离子辐照也观察到了上述的碳化现象^[7,8,13], 但由于离子沉积的能量密度很高, 且主要集中在径迹芯中, 因而碳化过程就首先发生在这个区域. 研究结果显示, 快重离子辐照在可见区产生的吸光度与剂量呈线性关系, 与能损近似呈平方关系.

2.3 气体分子的释放

气体分子的释放是聚合物材料辐照期间的现象之一, 它反映了在离子轰击下, 材料中发生断键和化学反应的情况. 研究表明, 低电离辐射甚至低能损条件下辐照时, 聚合物材料释放的气体分子与材料的化学结构和组成有关^[1], 例如聚乙烯只释

放 H_2 , 聚丙烯除释放 H_2 外还可释放甲烷. 除此之外, 气体分子的释放与辐照剂量和能损的关系也随材料的不同而不同. 例如, 在聚苯乙烯中, C_2H_2 和 H_2 的释放依赖于总的能量沉积, 即核能损过程和电子能损过程均对这些气体的释放有贡献, 但在聚醚砜中, SO_2 气体的释放却只依赖于电子能损^[14], 这些现象反映出聚合物材料中辐照化学过程的复杂性.

在快重离子辐照实验中发现, 能损的增大能显著增加不稳定分子基团释放的效率, 并且气体分子的释放也表现出一些特殊的现象. 例如, 在用高能 C、N 和 Ni 离子辐照聚丙烯和聚丁烯的实验中发现^[15], 低能损条件下, 聚丙烯主要释放甲烷, 聚丁烯主要释放乙烷; 但在高能损条件下, 除释放一些与材料有关的不饱和分子基团外, 乙炔成了二者被释放的主要气体. 这个现象表明, 随着能损的增大, 气体分子的释放不再与材料的结构有关, 在化学组成基本相同的材料中, 释放的气体分子逐渐趋于一致.

2.4 快重离子辐照产生的新效应

快重离子辐照除能产生上述一些类似于低电离辐射的现象外, 还可产生一些全新的现象. Balanzat 等^[3]在用高能 Ar、Kr 和 Sn 离子辐照聚乙烯、聚偏氟乙烯和聚苯乙烯时, 首次发现辐照后在所有样品的红外光谱上有一新的吸收峰出现, 它位于约 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 处, 其相应于 $\equiv\text{C}-\text{H}$ 中 C-H 的伸缩振动, 该峰的出现表明辐照在样品中产生了炔基. 在同一实验中, 未能在电子和 C 离子辐照的样品中观察到炔基. 由此他们推断, 炔基的生成与材料的化学结构和组成无关, 但存在一个与材料有关的能损阈值, 即炔基的产生是高能损条件下所特有的. 我们课题组^[7,13]通过利用高能 Ar 离子对多层堆叠的聚苯乙烯和聚碳酸酯薄膜样品的透射辐照, 研究了 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰的吸光度随电子能损的变化关系, 获知 Ar 离子辐照在聚苯乙烯和聚碳酸酯中产生炔基的能损阈值分别约为 0.78 和 0.4 keV/nm . 图 3 比较了不同能损条件下高能 Ar 离子辐照聚苯乙烯后的红外光谱, 图 4 为辐照后聚苯乙烯和聚碳酸酯的 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰的吸光度随电子能损的变化关系. 由于炔基是多个近邻的被打断的分子键重组产生的, 因而可以预料, 在径迹芯中大量的几

乎同时被打断的分子键为炔基的形成创造了条件.

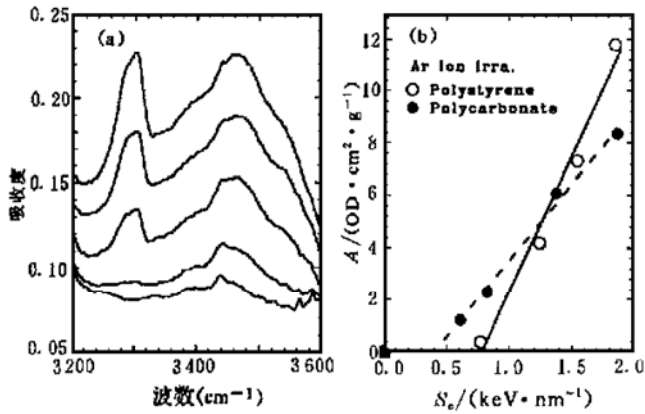


图 3 不同能损条件下高能 Ar 离子辐照聚苯乙烯后的红外光谱比较(由下至上能损依次为 0, 0.77, 1.24, 1.55 和 1.86 keV/nm)(a), Ar 离子辐照后单位质量厚度的聚苯乙烯和聚碳酸酯的 3300 cm^{-1} 吸收峰的吸光度随电子能损的变化关系(b)

快重离子产生的另一个新现象是本课题组李长林等人在聚酰亚胺的紫外可见光谱上看到的. 实验发现, 聚酰亚胺经高能 Ar 离子辐照后, 当电子能损足够高(高于 1.4 keV/nm) 时, 在 482 和 501 nm 的波长处有两个新峰出现^[16], 其吸光度随能损的增加而增大(见图4). 这一现象是在低电离辐射粒子

能损条件下特有的, 有待进一步的研究.

3 结束语

聚合物材料的快重离子辐照效应研究目前尚处在揭示现象和积累数据的阶段. 由于缺乏系统的研究, 该领域的研究无论是观测的实验现象还是对它的解释都存在较大的分歧. 例如, Seguchi 等^[17]最近撰文指出, 快重离子辐照产生的效应与低电离辐射产生的效应一样, 只依赖于总的吸收剂量, 而与能损无关; Bouédec 等^[18]在最近的一次实验中观测到大剂量 O 离子辐照聚偏氟乙烯产生炔基的现象, 他们因此提出了不同的观点, 即炔基除了可在高电子能损条件下由单个离子产生外, 也可在低电子能损条件下通过大剂量的辐照产生. 这些不同的甚至完全对立的实验观测和解释, 反映了人们对快重离子辐照效应认识上的严重不足. 如前所述, 快重离子沉积的能量主要局限在半径只有几 nm 的潜径迹内, 因而快重离子产生的效应就与潜径迹有着密切的关系, 只有充分认识潜径迹的形成过程和结构以及它们与离子能损、速度和剂量间的关系, 才有可能从本质上理解和认识快重离子产生的效应. 可见对潜径迹复杂的空间结构和组成进行深入系统的研究, 已成为该领域当前最重要的研究课题之一.

虽然人们对聚合物材料中快重离子辐照效应的认识尚很贫乏, 但对它的应用却并不落后. 早在 60 年代中期, 人们就观测到裂变碎片在聚合物材料中的运动轨迹, 这一现象后来被用于探测和鉴别粒子. 由于带有离子径迹的聚合物薄膜经化学蚀刻后极易出孔, 因而被用于制备孔径在 $0.1\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ 的核微孔膜, 它在医疗卫生等领域有着广泛的应用. 目前, 快重离子辐照效应的应用研究有了更新的发展. 通过在核微孔中嫁接合适的水凝胶, 在实验室已制备出对温度和酸碱度等外部环境敏感的智能材料^[19], 借助于核微孔膜制备的纳米金属棒也已经问世^[20]. 这些成功的实验室工作展示了该研究领域所具有的广阔的应用前景. 可以预料, 随着对快重离子与聚合物相互作用机制认识的不断深入, 快重离子辐照效应的应用将会得到更大的发展.

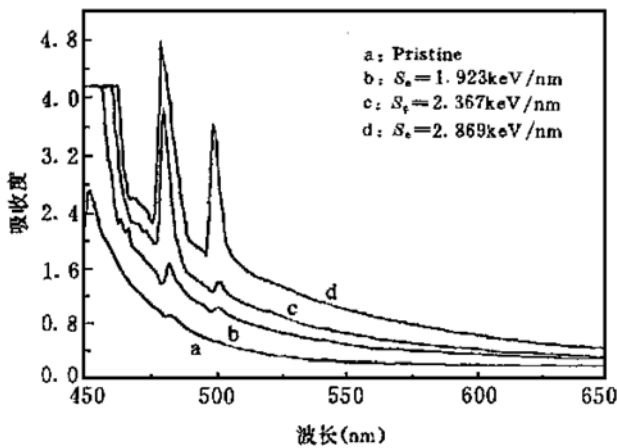


图 4 高能 Ar 离子辐照聚酰亚胺的紫外可见光谱随电子能损的变化

辐照实验中不曾有过的. 初步分析认为, 这些峰可能与新化学键的 $n \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁有关. 由于存在能损阈值, 因而可以断定, 该化学键的产生也是高

参 考 文 献:

[1] Chapiro A. Chemical Modifications in Irradiated Polymers [J]. Nucl Instr & Meth, 1988, B32: 111- 114.
 [2] 罗延龄, 赵振兴. 高分子辐射交联技术及研究进展 [J]. 高分

子通报, 1999, 4: 88- 98.
 [3] Balanzat E, Betz N, Bouffard S. Swift Heavy Ion Modification of Polymers [J]. Nucl Instr & Meth, 1995, B105: 46- 54.

- [4] Lee Eal H. Ion-beam Modification of Polymeric Materials—fundamental principles and applications [J]. Nucl Instr & Meth. 1999, B151: 29– 41.
- [5] Herden V, Klaumünzer S, Schnabel W. Crosslinking of Polysilanes by Ion Beam Irradiation [J]. Nucl Instr & Meth, 1998, B146: 491– 495.
- [6] Tombrello T A. Predicting Latent Track Dimensions [J]. Nucl Instr & Meth, 1994, B94: 424– 428.
- [7] Zhu Z Y, Jin Y F, Liu C L *et al.* Chemical Modifications of Ion Irradiated PS Probed by Optical Absorption Measurements [J]. Nucl Instr & Meth, 2000, B166/167: 621– 626.
- [8] 刘昌龙, 金运范, 朱智勇等. 红外光吸收研究 35 MeV/u 氩离子辐照半晶质聚脂膜引起的效应 [J]. 高能物理与核物理, 2000, 24(4): 352– 358.
- [9] Apel P, Schulz A, Spohr R *et al.* Track Size and Track Structure in Polymer Irradiated by Heavy Ions [J]. Nucl Instr & Meth, 1998, B146: 468– 474.
- [10] Liu C L, Jin Y F, Zhu Z Y *et al.* Chemical Modifications in PET Films Induced by 35 MeV/u Ions [J]. Nucl Instr & Meth, 2000, B166/167: 641– 645.
- [11] 李长林, 孙友梅, 刘刚等. 离子辐照聚合物薄膜引起的降解和能量传输过程 [J]. 核技术, 1996, 19(1): 13– 17.
- [12] Compagnini G, Foti G, Reitano R *et al.* Graphitic Clusters in Hydrogenated Amorphous Carbon Induced by keV Ion Irradiation [J]. Appl Phys Lett, 1990, 57(24): 2 546– 2 548.
- [13] Wang Y B, Jin Y F, Zhu Z Y *et al.* Chemical Modification of PC Induced by 1.4 GeV Ar Ions [J]. Nucl Instr & Meth, 2000, B164/165: 420– 424.
- [14] Marletta G. Chemical Reactions and Physical Property Modifications Induced by keV Ion Beams in Polymers [J]. Nucl Instr & Meth, 1990, B46: 295– 305.
- [15] Picq V, Ramillon J M, Balanzat E. Swift Heavy Ions on Polymers: Hydrocarbon gas release [J]. Nucl Instr & Meth, 1998, B146: 496– 503.
- [16] Li C L, Sun Y M, Jin Y F *et al.* Latent Track Effects of Swift Argon Ions in Polyimide [J]. Nucl Instr & Meth, 1998, B135: 234– 238.
- [17] Seguchi T, Kudoh H, Sugimoto M *et al.* Ion Beam Irradiation Effect on Polymers: LET dependence on the chemical reactions and change of mechanical properties [J]. Nucl Instr & Meth, 1999, B151: 154– 160.
- [18] Bouédec Le A, Betz N, Esnouf S *et al.* Swift Heavy Ion Irradiation Effects in α -PVDF: Spatial distribution of defects within the latent track [J]. Nucl Instr & Meth, 1999, B151: 89– 96.
- [19] Reber N, Omichi H, Spohr H *et al.* Closure Characteristic of Thermally Responsive Ion Track Membranes [J]. Nucl Instr & Meth, 1999, B151: 146– 153.
- [20] Dobrev D, Vetter J, Angert N. Electrochemical Preparation of Metal Microstructures on Large Areas of Etched Ion Track Membranes [J]. Nucl Instr & Meth, 1999, B149: 207– 212.

Irradiation Effects in Polymers Induced by Swift Heavy Ions^{*}

ZHU Zhi-yong, JIN Yun-fan, TANG Yu-hua, LIU Chang-long, SUN You-mei

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

Abstract: The irradiation effects in polymers induced by swift heavy ions were reviewed in comparison with that induced by low ionization particles based on the characteristics of swift heavy ion irradiations. It is shown that bond breaking and cross linking, gas releasing, amorphization and carbonization of polymers depend strongly on the electronic energy loss. Besides special effects such as alkynes production, can be induced under swift heavy ion irradiation. The perspectives of the investigations of the polymer irradiation effects induced by swift heavy ions were discussed by looking at the new progresses achieved in the corresponding application studies.

Key words: swift heavy ion irradiation; polymer; radiation effect

* **Foundation item:** Foundation of “Xibuzhiguang”; Key Project of the Chinese Academy of Sciences (KJ952-S1-423); the Natural Science Foundation of Gansu Province