

文章编号: 1007- 4627(2000)04-0235-05

# 35 MeV/u Ar 离子辐照聚酯膜引起的效应研究\*

刘昌龙, 朱智勇, 金运范, 王衍斌, 孙友梅, 侯明东

王志光, 刘 杰, 陈晓曦, 张崇宏

(中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

**摘 要:** 采用多种手段研究了 35 MeV/u 的 Ar 离子辐照聚酯(PET)膜产生的微观结构变化. 结果表明, 辐照使聚酯的化学键断裂并产生了炔端不饱和基团和自由基. 断键主要发生在乙二醇残留物、苯环的对位和酯的 C—O 键上. 随着吸收剂量的增加, 材料的结晶度逐渐降低, 由原始的 41.7% 减至最高辐照量时的 15.0%. 研究发现, 聚脂的非晶化转变截面与电子能损呈线性关系; 断键和非晶化效应主要取决于样品的吸收剂量, 并存在一个约 4.0 MGy 的阈值.

**关键词:** 高能 Ar 离子辐照; 聚酯; 断键; 非晶化效应

中图分类号: O571.33 文献标识码: A

## 1 前言

高聚物材料由于其独特的性能在很多重要的领域有广阔的应用前景. 但是由于高聚物固有的绝缘性和柔软性, 它们的应用受到一定的限制. 荷能离子辐照高聚物材料可以引起材料显著的物理、化学改性, 并使其宏观性能发生很大的变化<sup>[1,2]</sup>. 早期离子辐照高聚物的研究大都局限在低能离子(keV 量级)注入研究上. 随着中高能重离子加速器的建成, 能量高于 1 MeV/u 的快重离子辐照高聚物材料引起的效应受到关注. 高能重离子辐照可以在高聚物材料中产生重离子潜径迹等特殊效应<sup>[3,4]</sup>, 重离子潜径迹在核微孔膜、核径迹探测器的制备等方面有着重要的应用. 目前有关重离子潜径迹的产生过程和微观物理机制尚不十分清楚.

本工作利用兰州重离子加速器(HIRFL)提供的 35 MeV/u Ar 离子辐照了半晶质的聚酯(PET)膜, 采用光吸收、热分析以及 X 射线衍射等技术分析了辐照在 PET 样品中引起的效应及其与吸收剂量和能损之间的关系.

## 2 实验方法

实验采用的 PET 膜为半晶质、商业用透明薄

膜, 其厚度约为 15  $\mu\text{m}$ . 从大片 PET 膜上截取面积为 18 mm  $\times$  18 mm 的小块样品用于 35 MeV/u Ar 离子辐照. 辐照采用了堆叠试样的方式, 即 83 片 PET 样品堆叠在一起同时接受离子照射. 对于同一组照射剂量, 处于不同层数的 PET 样品中离子沉积的能量不同. PET 样品的辐照是在 HIRFL 的辐照终端靶室中进行的. 辐照时, Ar 离子束被散焦到较大的面积, 以获得对样品的均匀照射. 实验选用了五组照射剂量, 即  $1 \times 10^{10}$ ,  $1 \times 10^{11}$ ,  $5 \times 10^{11}$ ,  $1 \times 10^{12}$  和  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, 照射剂量由次级电子监测装置测量并通过法拉第筒作校准. 辐照中, 束流强度控制在 1.0 nA/cm<sup>2</sup> 以下, 以避免使样品过热而发生热分解.

采用紫外可见分光光度计(UV-Vis)、傅立叶转换红外光谱仪(FTIR)、X 射线衍射技术(XRD)、X 射线光电子谱仪(XPS)、扫描微量热计(DSC)和电子自旋共振谱仪(ESR)对样品进行了分析, 并与未辐照样品的作了比较. UV-Vis 测试是在 Pekin-Elmer Lambda 9 型紫外-可见-近红外分光光度计上以透射方式完成的, 参比为空气. FTIR 测试是在 Pekin-Elmer 2000 型红外光谱仪上进行的, 测量采用了镜面反射方式, 结果用基线密度法进行了分

\* 收稿日期: 2000 -06 -01

\* 基金项目: 中国科学院“九五”重点基金项目(KJ952-S1-423); 国家自然科学基金项目(19975058); 西部之光项目支持  
作者简介: 刘昌龙(1967-), 男(汉族), 江苏南京人, 博士, 助理研究员, 从事重离子束辐照效应研究.

析. XRD 测试在 D/MAXRB 型衍射仪上进行, 该谱仪使用 Cu 的  $K\alpha$  线作辐射源. XPS 测试是在 PHI-5702 多功能光电谱仪上完成的, 测量采用 Mg 的  $K\alpha$  线作辐射源, 结果用多高斯-洛伦兹函数进行了拟合. DSC 分析在 DSC7 Perkin-Elmer 型谱仪上进行, 测试温度范围在 20- 300 °C 之间, 加热速率为 5 °C/min. EPR 测试在 Varian-115 型波谱仪上进行, 谱仪工作在 X 波段 ( $\approx 9.5$  GHz), ESR 参量由 DPPH ( $g = 2.0036$ ) 标定.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 化学键断裂

图1按两个波数范围给出了未辐照 PET 以及不同吸收剂量照射 PET 样品的 FTIR 谱. 吸收剂量定义为离子在单位质量样品中沉积的能量, 它由  $D(\text{Gy}) = 1.6 \times 10^{-10} (\Phi) \rho^{-1} \Delta E / \Delta x$  来计算. 这里,  $\Phi (\text{cm}^{-2})$  为离子辐照剂量,  $\rho (1.397 \text{ g/cm}^3)$  为 PET 样品的密度,  $\Delta E / \Delta x$  为离子在样品中的平均能量损失, 它可由 TRIM 程序计算得到<sup>[5]</sup>. 从图中

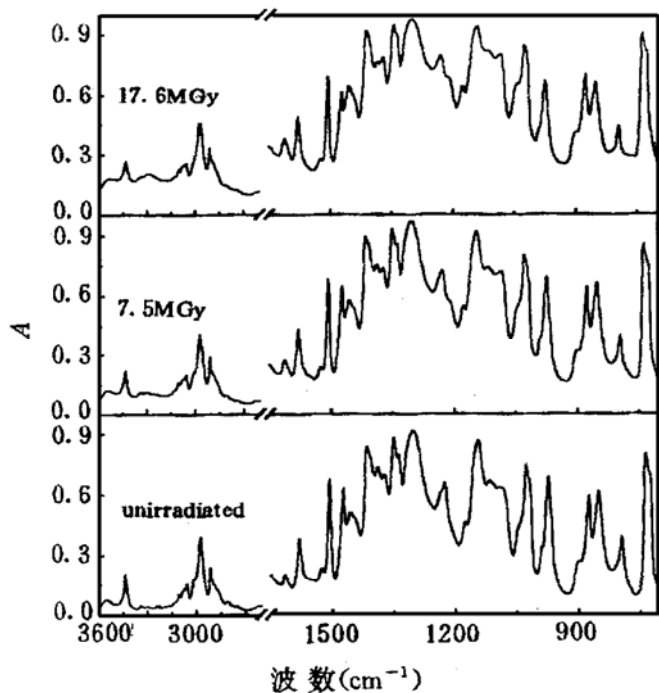


图1 未辐照 PET 以及不同吸收剂量照射 PET 样品的 FTIR 谱比较

(a) 波数从 3 700  $\text{cm}^{-1}$  到 1 300  $\text{cm}^{-1}$  和 (b) 波数从 1 300  $\text{cm}^{-1}$  到 700  $\text{cm}^{-1}$ .

可以看出, 离子轰击导致了大部分吸收带的吸光度减小, 说明在辐照过程中材料发生了整体降解. 与反式构型的乙二醇残留物相关的吸收带 (包括 1 472, 1 387, 973 和 849  $\text{cm}^{-1}$ ) 和酯的 C-O 键引起

的吸收带 ( $1\ 225 \text{ cm}^{-1}$ ) 对辐照最为敏感, 那些与 p-取代苯环相关的吸收带 ( $1\ 507 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1\ 411 \text{ cm}^{-1}$ ,  $873 \text{ cm}^{-1}$  等) 在辐照中的变化要小一些. 而吸收带  $1\ 579 \text{ cm}^{-1}$  的吸光度在整个辐照过程中几乎不发生变化, 该吸收带是表征苯环简谐振动的典型吸收带. XPS 测试显示, 聚脂单体中甲氧基- $\text{CH}_2\text{-O-}$  比羰基- $\text{CO-O-}$  更容易被破坏<sup>[6,7]</sup>. 上述结果说明, 辐照产生的断键主要发生在反式构型的乙二醇残留物、酯的 C-O 键以及苯环的对位上, 而苯环的基本结构在整个辐照过程中比较稳定. 离子辐照下苯环结构的稳定性跟苯环受激易发生退域效应有关<sup>[8]</sup>.

PET 样品中断键过程的发生依赖于离子在样品中的吸收剂量, 图2给出了 973, 1 225, 1 507, 1 579, 1 615 以及 1 372  $\text{cm}^{-1}$  吸收带的相对吸光度  $A/A_0$  ( $A$  和  $A_0$  分别表示了辐照样品和未辐照样品相应吸收带的吸光度) 随吸收剂量的变化. 由图可见, 显著的断键过程发生在 4.0 MGy 以上的吸收剂量. 分子键的断裂伴随着气体分子的释放和材料的碳化. 从辐照样品的紫外可见光谱发现<sup>[9]</sup>, 随着吸收剂量的增大, 材料对可见光的吸收增加, 光吸收边界逐渐由紫外区移向可见区. 该现象表明辐照在样品中产生了碳键的共轭体系 (发色团), 它是气体分子逸出体外后 C 原子富积的结果.

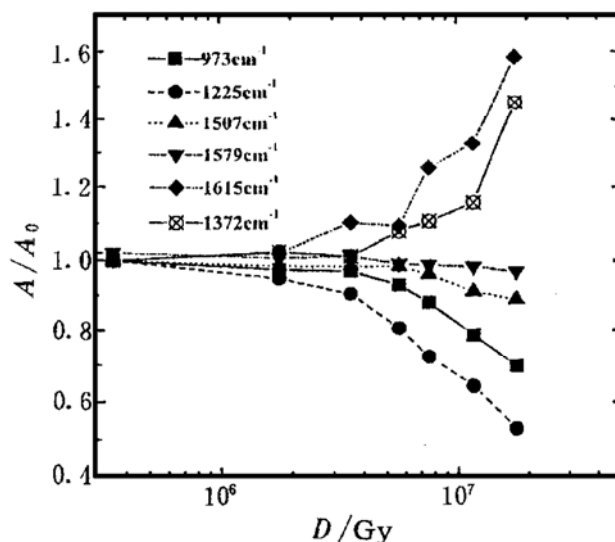


图2 吸收带的相对吸光度  $A/A_0$  随吸收剂量的变化

#### 3.2 炔端不饱和基团和 C 自由基的形成

通过对 FTIR 吸收谱的进一步分析, 还发现在吸收谱的 3 300  $\text{cm}^{-1}$  波数附近出现了一个新的吸收峰 (见图1(a)). 该吸收峰是由炔端不饱和基团 ( $\text{R-C}\equiv\text{C-H}$ ) 的 C-H 伸缩振动引起的<sup>[3]</sup>, 说明辐照

在 PET 样品中产生了炔端不饱和基团. 另外, 通过对表征 C=C 双键的吸收带( $1\ 615\ \text{cm}^{-1}$ )的定量分析发现, 该吸收峰的吸光度随吸收剂量  $D$  的增加而增加(如图2所示), 说明辐照产生了新的 C=C 键. 无论是炔端不饱和基团, 还是新的 C=C 双键, 它们的形成都需要一个约  $4.0\ \text{MGy}$  的临界吸收剂量. 需要指出的是, 迄今为止, 在传统的低电离辐射粒子(如中子、电子、 $\gamma$ 射线等)照射后的聚合物中尚未观察到炔端不饱和基团的形成, 炔端不饱和基团只在快重离子辐照的聚合物中出现, 说明它的形成是快重离子辐照聚合物所特有的现象.

ESR 测试给出了与 PET 样品中化学键断裂和重构相关的信息. 测试结果表明, 辐照 PET 的 ESR 谱在  $g$  因子约为 2.003 6 的地方出现了一个新的共振吸收峰, 它对应于 PET 样品中的 C 自由基. PET 样品中 C 自由基的形成与分子结构上的化学键断裂以及随后的重新组合有关. 图3给出了由该吸收峰定量分析得到的自由基密度随吸收剂量  $D$  的变化, 显然, 在约  $4.0\ \text{MGy}$  以上时, 自由基的浓度开始随吸收剂量的增加而迅速增大.

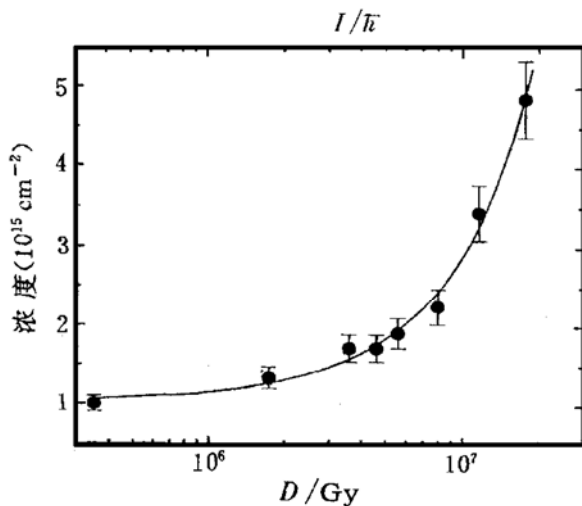
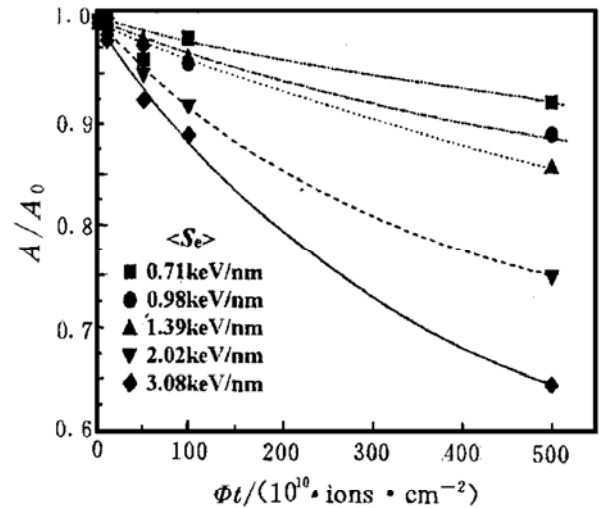


图3 自由基密度随吸收剂量的变化

### 3.3 非晶化效应

如前所述, Ar 离子轰击使 PET 样品中反式构型的乙二醇残留物发生了明显的断键. 由于反式构型的乙二醇残留物允许密堆集, 它的存在与 PET 样品中的结晶程度相关<sup>[10]</sup>, 因此, 辐照引起该种结构的破坏说明了 PET 样品的结晶度受损. 与此同时, 相应于非晶结构的吸收带(如  $1\ 456$  和  $1\ 372\ \text{cm}^{-1}$ )的吸光度随吸收剂量的增加而减小(见图2), 表明辐照使 PET 样品的晶态成分减少而非晶态成

分增加. 图4给出了样品经不同电子能损条件下辐照后  $973\ \text{cm}^{-1}$  吸收带的相对吸光度随辐照剂量  $\Phi t$



的变化, 图中曲线为用指数衰减函数  $A/A_0 = \exp(-\sigma\Phi t)$  得到的拟合结果, 式中  $\sigma$  为损伤截面, 图4 PET 经高能 Ar 离子在不同电子能损条件下辐照后  $973\ \text{cm}^{-1}$  吸收带的相对吸光度随辐照剂量的变化

在所涉及的能损范围里,  $973\ \text{cm}^{-1}$  吸收带的损伤截面与能损呈线性关系, 根据 Papaleo 等<sup>[11]</sup>的分析,  $\sigma$  与能损的线性关系意味着离子产生的损伤沿径迹是连续发生的. 由于  $973\ \text{cm}^{-1}$  吸收带与材料的晶态结构相联系, 因此推断辐照产生的非晶区沿离子径迹是连续的.

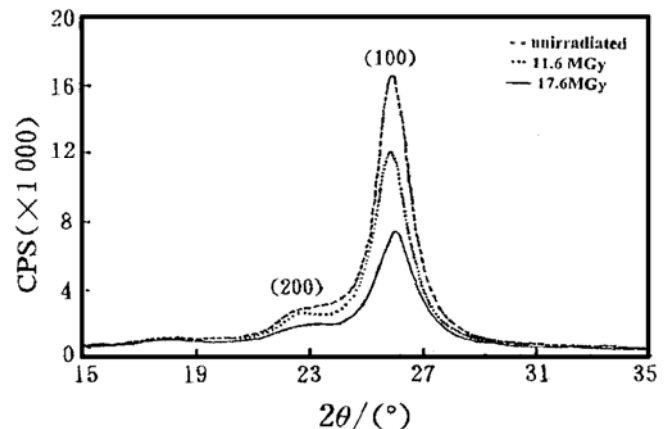


图5 未辐照 PET 以及不同吸收剂量照射的 PET 样品上测量到的 XRD 谱

为了更多地了解离子辐照 PET 引起的非晶化效应, 我们进一步采用 XRD 和 DSC 对样品进行了分析. 图5给出了未辐照 PET 以及不同吸收剂量照射的 PET 样品上测量到的 XRD 谱. 从图中可看到未辐照 PET 的 XRD 谱上有两个衍射峰, 它们分别对应于 PET 的 (100) 晶面和 (200) 晶面. 辐照导致了 (100) 和 (200) 衍射峰强度随吸收剂量的增加而

减弱, 反映辐照后 PET 样品发生了非晶化转变. 图 6 给出了未辐照样以及不同吸收剂量照射的 PET 样品的 DSC 谱. 由图可见, 未辐照样品的加热曲线显示了一个位于 257.0 °C 左右的吸热峰, 经 Ar 离子轰击后该吸热峰强度减弱、半高宽增加, 且峰位向低温区移动, 说明 PET 样品的熔融热焓减小, 即样品的晶态结构遭到破坏. 根据 DSC 谱的测量可确定出辐照和未辐照样品的熔融热焓 ( $\Delta H_u$ ),

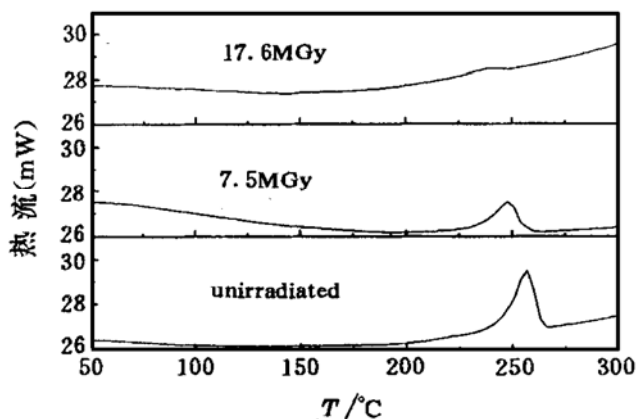


图6 未辐照 PET 以及不同吸收剂量照射的 PET 样品上测量到的 DSC 曲线

由于已知纯单晶 PET 样品的熔融热焓约为  $\Delta H^0 = 122.3 \text{ J/g}^{[12]}$ , 因此, 由  $\chi = \Delta H_u / \Delta H^0$  可估算出辐照和未辐照样品的结晶度  $\chi$ . 图 7 给出了由 DSC 曲线定量分析到的结晶度随吸收剂量  $D$  的变化. 由图可见, 随着吸收剂量的增大, PET 样品的结晶度明显的减小, 从原始的 41.7% 减至最高照射量时的 15% 左右. 和辐照产生的断键过程一样, 显著的非晶化转变也发生在约 4.0 MGy 以上.

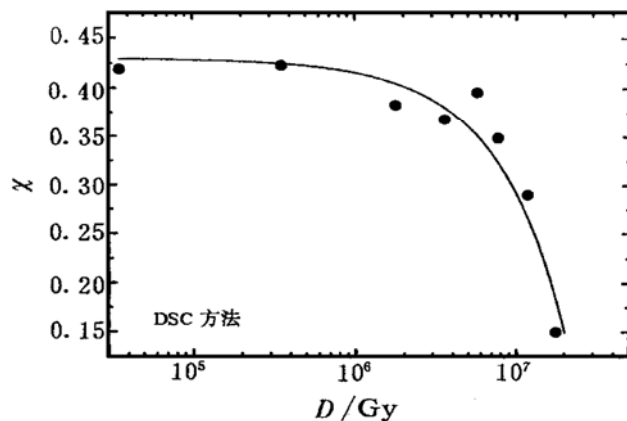


图7 PET 样品的结晶度  $\chi$  随吸收剂量的变化

## 4 总结

综上所述, 用 35 MeV/u 的 Ar 离子轰击 PET 样品导致了明显的化学键断裂和非晶化效应. 化学键断裂主要发生在反式构型的乙二醇残留物、酯的 C—O 键以及 p 取代苯环上. 非晶化效应的发生与反式构型的乙二醇残留物上发生的断裂过程相关. 另外, 辐照还导致了炔端不饱和基团、新的 C=C 键以及 C 自由基的形成. 以上效应的发生主要取决于吸收剂量, 并存在一个约 4.0 MGy 的阈值.

致谢 感谢全体 HIRFL 运行组的工作人员在样品辐照过程中给予的帮助和支持. 感谢杜君俐工程师、陶叶坚研究员、丛秋滋研究员、齐尚奎高级工程师、张平余副研究员、冯良波副研究员在 PET 样品的 FTIR, UV-Vis, XRD, XPS, DSC 和 ESR 测量中给予的帮助和有益的讨论.

## 参 考 文 献:

[1] Papaléo R M, Araujo M A, Livi R P. Study of the Ion Induced Amorphisation, Bond Breaking and Optical Gap Change Processes in PET [J]. Nucl Instru & Meth, 1992, B65: 442– 446.

[2] 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.

[3] Balanzat E, Buffard S, Moel A La *et al.* Physico-chemical Modifications Induced in Polymers by Swift Heavy Ions [J]. Nucl Instru & Meth, 1994, B91: 140– 145.

[4] Steckenrester T, Fuess H, Stamm M *et al.* Solvent-induced Sensitization of Ion Tracks in PET Analyzed by Small-angle X-ray Scattering and Differential Scanning Calorimetry [J]. Nucl Instru Meth, 1995, B105: 200– 203.

[5] Ziegler J F, Biersack J P, Littmark U. The Stopping and Ranges of Ions in Solids [M]. Pergamon, New York, 1985.

[6] 刘昌龙, 朱智勇, 金运范等. Ar 离子辐照 PET 引起的表面结构和组分变化研究 [J]. 核技术, 2001, 4: .

[7] Liu C L, Jin Y F, Zhu Z Y *et al.* Molecular Conformation Changes of PET Films under High Energy Ar Ion Bombardment [J]. Nucl Instru & Meth, 2000, B169: 72– 77.

[8] Chapiro A. Chemical Modifications in Irradiated Polymers [J]. Nucl Instru & Meth, 1988, B32: 111– 114.

[9] 刘昌龙, 金运范, 朱智勇等. 高能 Ar 离子辐照 PET 引起的光

吸收变化研究[J]. 高能物理与核物理, 2000, 24(7): 685-690.

[10] Colthup N B, Daly L H, Wieberley S E. Infrared and Raman Spectroscopy [M]. New York: Academic Press, 1990, 265.

[11] Papaleò R M, Hallén A, Sundqvist B *et al.* Chemical Damage

in Poly(phenylene sulphide) from Fast Ions: Dependence on the primary-ion stopping power [J]. Phys Rev, 1996, B53: 2 303- 2 313.

[12] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry [M]. New York: Cornell University Press, 1953, 570.

## Study of Effects in Polyethylene Terephthalate Films Induced by 35 MeV/u Ar Ion Irradiation\*

LIU Chang-long, ZHU Zhi-yong, JIN Yun-fan, WANG Yan-bin, SUN You-mei, HOU Ming-dong, WANG Zhi-guang, LIU Jie, CHEN Xiao-xi, ZHANG Chong-hong

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

**Abstract:** Stacked polyethylene terephthalate films were irradiated with 35 MeV/u Ar ions at room temperature. The ion induced effects were studied by ultraviolet-visible spectrometer, Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray diffractometer, X-ray photoelectron spectroscopy, electron spin resonance spectroscopy and differential scanning calorimetry. Bond breaking and the formation of alkyne end groups and free radicals were observed. The bond breaking processes occurred mainly at the ethylene glycol residue of the trans configuration, C—O bond of ester and at the para position of benzene rings. The benzene ring structure is found to be more stable under irradiation. With increasing absorbed dose the crystallinity of the material was gradually decreased from 41.7% of the virgin material to about 15% at the highest dose. The cross section for amorphous transformation shows linear dependence on the mean electronic energy loss. It is found that the induced effects depend mainly on the absorbed dose. A threshold of about 4.0 MGy is determined for all the observed effects.

**Key words:** high energy Ar ion irradiation; polyethylene terephthalate; bond breaking; amorphization

\* **Foundation item:** Foundation of the CAS(KJ952-S1-423); NSFC(19975058); the “Xibuzhiguang”