辐照聚乙烯热释光的发光机理与聚乙烯多重转变

杨文襄　陈用烈　赖光赐　钱保功

（中国科学院吉林应用化学研究所）

近年来，利用有机高分子热释光，作为研究辐射化学基本过程的一种手段引起人们的注意[1-3]．我们[4]研究了聚乙烯的热释光，借分峰法将各释光峰分开并求得相应的活化能；证实只有经过辐照活化的氧分子才能形成"氧"峰；由线膨胀及差热分析法测得的聚乙烯的转变温度与释光峰顶温度相近．据此，我们用高分子链段运动时使辐照生成的俘陷电子，由热运动产生跃迁来解释热释光现象．

然而，迄今对热释光现象都是由无机磷光物质能带概念出发来讨论的．为了进一步探讨高聚物热释光的机理与高聚物体系的特性（如分子链段运动、支化、结晶等多重转变）的联系，我们通过辐照聚乙烯的光激发光、光渗照以及热释光光谱分布测定等实验，讨论了电子陷阱和发光中心的性质及其与高分子结构和链段运动的关系，进而分析释光峰与高聚物多重转变的内在联系．

一、聚乙烯热释光发光机理的探讨

1. 光渗照——在液氮温度以白炽光（75瓦，300瓦）或紫外光渗照均可使 γ-辐照聚乙烯各释光峰减弱如图1．在渗照初期，渗照对发光影响较大，但对峰I和末峰的退发光程度不同．在渗照0.5分时峰I有84%的发光粒子激发，末峰则仅有38%激发．随渗照时间的延长，两峰的退发光程度趋于接近．由此可说明两峰确有不同的陷阱能级，与我们以前得到的结果相符．

2. 光渗照时俘陷电子在局部能级之间的转移现象——于 -78℃ Co^{60} γ-辐照聚乙烯至 9×10^5 拉特，冷至 -196℃，然后测热释光，则仅出现末峰．若将此辐照样品冷到 -196℃ 时以250瓦汞灯渗照短时间（0.5分钟）再测热释光，结果与在 -196℃ 辐照者相似有三个峰出现．同样的样品若不经过 γ-辐照而仅于 -196℃ 汞灯渗照一分钟并不出现释光峰．如改用白炽灯（300瓦）6000 Å，9500 Å 的单色光代替汞灯渗照亦有同样结果，但效率随波长增加而降低．

3. 辐照聚乙烯自由基浓度在不同温度的变化——借顺磁共振法测定了辐照聚乙烯自由基的相对浓度．在 -196℃ 到 -100℃ 之间自由基浓度随温度升高而平稳地减少，在

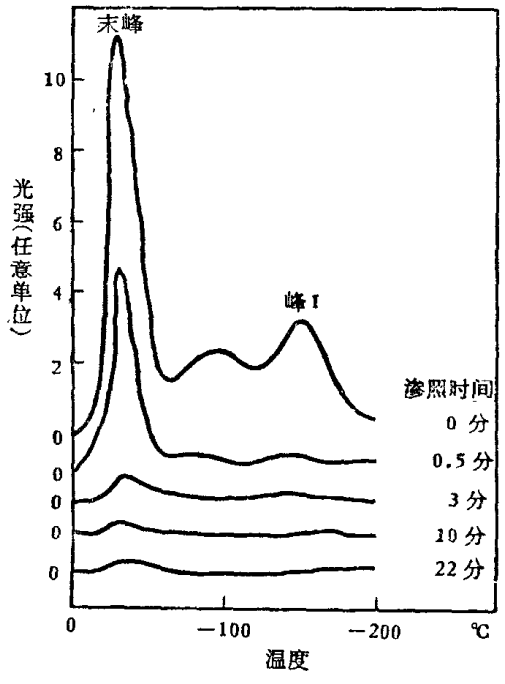

图1　光渗照对辐照聚乙烯热释光的影响（在 -196℃，以汞灯渗照）

本文1974年2月12日收到．

热释光峰出现的 −145℃ 及 −101℃ 附近并不呈现突变. 见图 2.

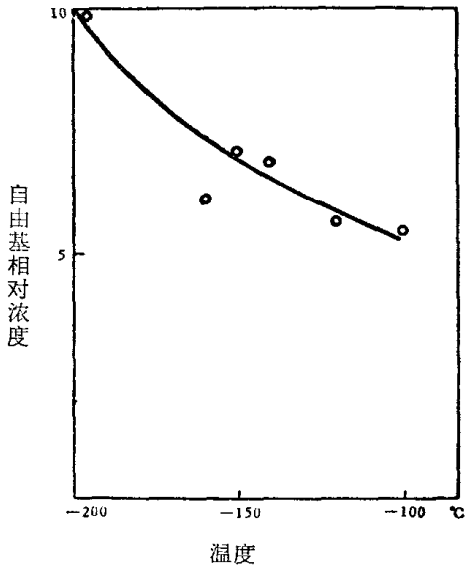

图 2　辐照聚乙烯自由基浓度在不同温度的变化

通过上述试验说明:

(i) 发光粒子不可能是自由基或离子. 低能光束很少可能使这些粒子激发、运动,或在局部能级之间产生转移. 顺磁共振法测定结果也进一步说明发光粒子与自由基无关. 辐照产生的俘陷电子则可借光或热激发跃迁发光.

(ii) 聚乙烯中俘获电子的局部能级或陷阱不因样品受热而产生不可逆的破坏. 聚乙烯的不同结构区,诸如晶区与非晶区的界面,晶区中高分子的尾端,聚乙烯中的不饱和链段、支链点等均可形成局部能级.

4. 光激发光及其衰减

辐照聚乙烯在低温下经光激发能产生磷光. 当除去激发光后即可观察到光衰减,由此可分析出三个按指数衰减的、半衰期不同的组份, 见表 1 及图 3. 这说明聚乙烯中有三个中间态能级, 由陷阱中激发的电子先进入这三个中间态后再跃迁发光. 这为我们研究热释光的发光机理提供了新的重要材料.

5. 热释光的光谱分布——将 −196℃ 真空辐照聚乙烯置于 −22℃ 恒温暗箱中, 以

表 1　不同温度恒温的光激发光衰减半衰期

编　号	温 度 (℃)	光激发光半衰期(秒)		
		I	II	III
HVSt-12	−196	3.7	9.0	68
HVSt-13	−196	3.7	12	103
HVSt-29	−160～−162	3.0	7.0	71
HVSt-30	−162	2.5	7.0	67
HVSt-20	−107	2.8	7.0	75
HVSt-21	−108	2.7	6.5	69
HVSt-22	−107～−108	2.5	6.5	70
HVSt-23	−77.5～−79	2.9	8.2	65
HVSt-25	−81	3.0	6.5	61

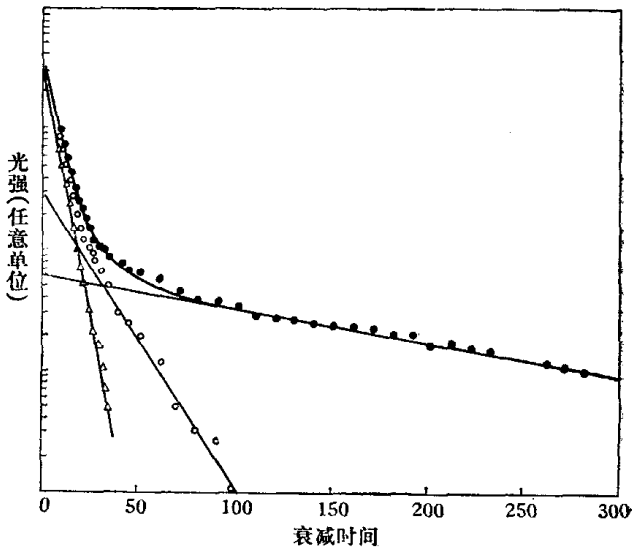

图 3　辐照聚乙烯光激发光的光衰减分解图

УМ-2 型单色光仪测定其末峰的光谱分布. 考虑到测定过程中热释光的衰减及光电倍增管的光谱灵敏特性, 经过二次校正后得到可见区的末峰光谱分布. 它是一个连续光谱, 其中可看出有几个小峰, 其相应的波数及各峰间对应的波数差如表 2.

表 2　小峰、波数和波数差

波长(Å)	波数(cm^{-1})	波数差(cm^{-1})	平均值(cm^{-1})
4352	22.98×10^3		
		1340	
4620	21.64×10^3		1410±70
		1480	
4960	20.16×10^3		
		890	
5190	19.27×10^3		945±55
		1000	
5475	18.27×10^3		

由红外吸收光谱可知，1470cm^{-1}，2820 cm^{-1} 为—CH_2—的弯曲振动频率和非对称收缩振动频率，而 945cm^{-1} 则与 C—C 的骨架振动频率或—CH_2—的摇摆振动频率相近. 因此可认为聚乙烯热释光的发光中心是由有

$$\begin{array}{c}\\ \\ \\ \\ \end{array}$$

—CH_2—CH_2—以及—$\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{CH}}$—结构的成分所组成. Partridge[5] 认为发光中心是 $\rangle C=O$，这是难以说明结晶的，尤其是单晶聚乙烯的热释光现象. 近来 Boustead、Charlesby[6] 提出发光中心是残留于样品中的苯，但是杂质对发光影响不大，此说尚待研究.

6. 热释光的偏振现象——我们首先观察到聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯的热释光有偏振现象，但非全偏振. 聚乙烯经室温冷拉取向后其热释光的偏振度明显增加. 利用偏振现象可能作为研究高分子结构及其运动的一种手段.

综合上述结果，提出如下发光机理：

(i) 辐照过程中产生的电子为陷阱俘获. 在聚乙烯中由不同结构区（晶区与无定形区的交界面、支化、双键等）形成局部能级作为俘获电子的陷阱能级，不同结构区产生不同的释光峰.

(ii) 处于陷阱能级中的电子可用光或热激发到至少三个亚稳态，再跃迁或与发光中心结合而发光.

(iii) 辐照聚乙烯的发光中心可能为电子与处于受激态或有正碳离子的聚乙烯链节，此类链节普遍地分布于聚乙烯的各结构区.

二、聚乙烯的热释光与聚乙烯的多重转变

1. 线膨胀法测定聚乙烯结构转变温度——我们用线膨胀法测得高压聚乙烯在 −137℃，−115℃，−44℃ 有转变，经过辐照者在 −140℃，−105℃，−48℃ 有转变，这些都是二级转变，在非晶区内发生. 与此相应，在 −147℃，−97℃，−41℃ 也有热释光峰出现. 对低压聚乙烯，用线膨胀法测得转变温度为 −131℃，−49℃，−21℃，而其热释光在 −146℃，−46℃ 有峰出现.

2. 动态法测定聚乙烯转变温度——由高压聚乙烯动态模量对数减量与温度的关系测得在 −128℃，−13℃，+34℃ 有峰值. 考虑到对应聚乙烯某一释光峰的结构单元一开始运动时即可有光放出，而动态法测定转变则需有一松弛过程，因此应该用开始出现松弛的温度 −150℃、−43℃ 来比较才恰当，这

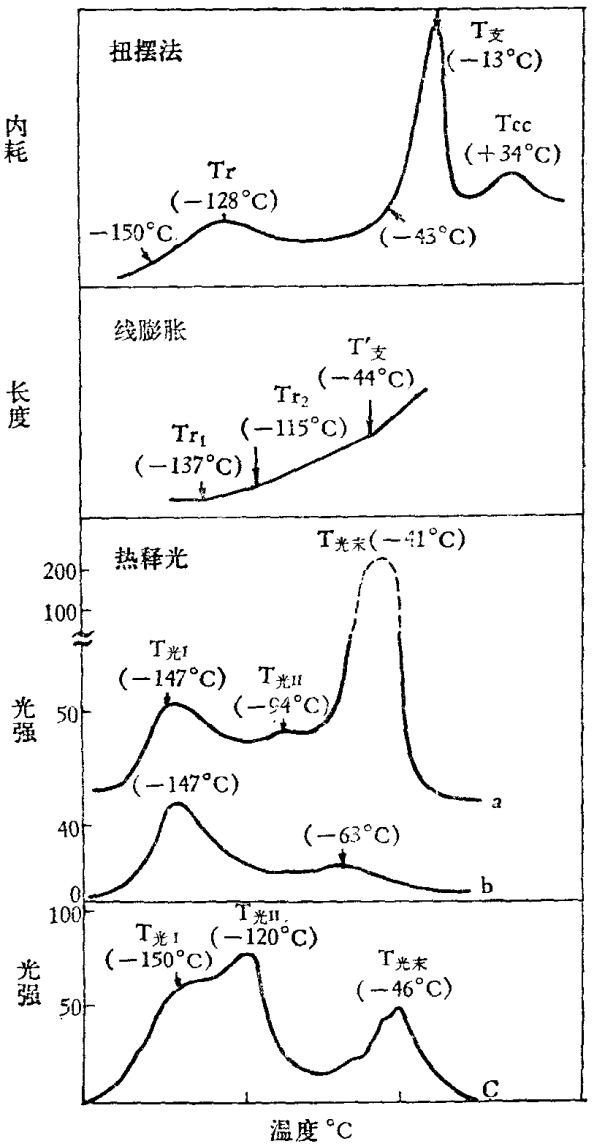

图 4　聚乙烯的多重转变与辐照热释光

a. 真空辐照，剂量 9×10^5 拉特、升温率 17℃/分；

b. 真空辐照，剂量 1.1×10^7 拉特、扭摆法频率 1 周/秒；

c. 氧气中辐照，剂量 9×10^5 拉特

就接近于热释光峰 I 和末峰出现的温度.

由于陷阱能级是由聚乙烯不同结构区局部能级构成，故升温时某一结构区克服势垒开始运动，与此相应，在该陷阱中的电子亦能因热运动跃迁出陷阱而发光，这就可以阐明热释光与高聚物多重转变的内在联系.

3. 聚乙烯各释光峰与聚乙烯的多重转变的相应关系——Никольский 曾指出，聚乙烯热释光的 −46℃ 的峰对应于支链点的运动，高压聚乙烯支链多，热释光的末峰就比低压聚乙烯的高.

Boyer[7] 曾讨论到−120℃ 的转变相应于 $+CH_2+_n$($n > 8$) 的曲柄运动. 我们观察到正辛烷、正癸烷在 −100°～−120℃ 没有热释光峰，随着碳链的增长，到十六烷、十八烷时就在 −100°～−120℃ 间出现释光峰. 所以高压聚乙烯在 −100°～−120℃ 的释光峰可对应于聚乙烯碳原子数大于 16 的分子链段的运动.

在所测定过的烷烃、聚乙烯和聚丙烯中，都在 −140°～−150℃ 有释光峰. McCall[8] 等用核磁共振研究聚乙烯时指出在 −130℃ 附近 $-CH_3$ 基开始运动. Charlesby 认为 −140°～−150℃ 的峰与晶区和无定形区交界面的链节运动有关. 我们认为这也可看成是高分子晶-非晶界面，碳链节小于 8（也包括 $-CH_3$）的链尾在非晶区中的运动. 随着温度增高，可出现碳链长的分子链段的运动.

我们再由聚乙烯多重转变所需之活化能与热释光各峰的活化能进行比较. 按 Boyer，主链曲柄运动的活化能为 6～7 千卡/克分子（即 0.27～0.30 eV），支链绕主轴转动的活化能为 38～47 千卡/克分子(即 1.65～2.04eV). 我们测得 −100°～−120℃ 释光峰的活化能为 0.29eV，−40℃ 释光峰的活化能为 1.3eV，均稍小于链节运动的活化能，从我们提出的热释光与高聚物多重转变的联系来看，这是合理的.

几种方法测得的聚乙烯结构转变温度和辐照聚乙烯热释光的结果如图 4 所示.

参 考 文 献

[1] Никольский, В. Г., Бубен, Н. Я., *ДАН СССР*, **134** (1960), 134.

[2] Алфимов, М. В., Никольский, В. Г., Бубен, Н. Я., *Кинетика и Катализ*, **5** (1964), 268.

[3] Charlesby, A., Partridge, R. H., *Proc. Roy. Soc.*, **A271** (1963), 170.

[4] 杨文襄、赖光赐、钱关英、钱保功，科学通报，1964，8，707；中国科学，**XIV** (1966)，3，473.

[5] Charlesby, A., Partridge, R. H., *Proc. Roy. Soc.*, **A283** (1965), 321.

[6] Boustead, I., Charlesby, A., *Proc. Roy. Soc.*, **A316** (1970), 291.

[7] Boyer, R. F., *Rubber Rev.*, **34** (1963), 1303.

[8] McCall, D. W., Douglass, D. C., *Polymers*, **4** (1963), 433.