

红外光吸收研究 35MeV/u Ar 离子辐照 半晶质聚酯膜引起的效应*

刘昌龙 金运范 朱智勇 孙友梅 侯明东 王志光
王衍斌 张崇宏 陈晓曦 刘杰 李保权

(中国科学院近代物理研究所 兰州 730000)

摘要 35MeV/u Ar 离子在室温下辐照了多层堆叠的半晶质聚酯膜,采用傅立叶转换的红外光吸收技术分析和研究了由辐照引起的化学键断裂及其对离子剂量、离子在样品中的平均电子能量损失和吸收剂量的依赖性.结果表明,辐照导致聚酯膜中发生了明显的化学键断裂,断键过程主要发生在反式构型的乙二醇残留物和苯环的对位上,苯环的基本结构在辐照中变化较小.断键不仅强烈地依赖于离子的照射剂量,而且还跟样品中电子能量沉积密切相关,明显的断键发生在 4.0MGy 以上的吸收剂量.

关键词 高能 Ar 离子辐照 聚酯膜 傅立叶转换的红外光谱仪 断键 吸收剂量

1 引言

离子辐照聚合物材料可以引起断键、交联、新的化学键形成等显著的化学改性,这些化学改性会对聚合物材料的宏观性能产生至关重要的影响,因此,研究离子辐照聚合物材料产生的效应,不仅有助于理解离子与物质相互作用的最基本问题,而且也为新型聚合物材料的制备提供了有效的途径.早期,该领域的研究主要集中在低电离粒子照射,如 γ 射线、快电子、中子、低能离子等.近年来,能量高于 1MeV/u 的快重离子在各类聚合物材料中引起效应的研究越来越受到人们的关注^[1,2].快重离子在物质中主要以电子阻止的方式损失其能量,与传统的低电离粒子照射相比,快重离子辐照聚合物材料不仅诱发相似的化学改性,而且在一定的辐照条件下会沿离子入射路径产生重离子潜径迹^[3].由于重离子潜径迹通常局限在几个 nm 的狭窄区域内,在该区域中,重离子沉积的能量非常高,可达几千 eV/nm 以上,对于各类聚合物材料来说,如此高的能量沉积几乎可以使潜径迹内所有的化学键发生断裂,因此,快重离子辐照聚合物材料有可能导致更为

1999-03-05 收稿

* 中国科学院“九五”重点基金(KJ952-S1-423),国家自然科学基金(19775058)和西部之光基金资助

复杂甚至新的效应产生^[4].

目前, 尽管在该领域开展了一些研究工作^[4,5], 但大部分工作局限在揭示现象本身, 而系统地研究辐照效应对离子剂量、能量、能量沉积过程以及聚合物材料自身结构等的依赖性的工作开展得很少. 本工作采用傅立叶转换红外光吸收技术(FTIR)系统地研究了 35MeV/u Ar 离子辐照聚酯(PET)膜引起的主要断键过程以及它们对离子剂量、离子在样品中平均电子能量损失的依赖性.

2 实验过程

实验采用的 PET 膜为半晶质、商业用的透明薄膜, 其厚度约为 15 μm . 从大片 PET 膜上截取面积约为 18mm \times 18mm 的小块样品用于 35MeV/u 的 Ar 离子辐照. 考虑到 Ar 离子在 PET 膜中具有很大的射程(约 1200 μm), 实验采用了堆叠照射的方式, 即 83 片相同尺寸和厚度的 PET 膜堆叠在一起同时接受离子照射. PET 膜的辐照是在兰州重离子加速器(HIRFL)的辐照终端靶室中进行的, 辐照在室温和真空条件下进行. 辐照时, 对 Ar 离子束进行散焦以在约 10mm \times 10mm 大小的 PET 膜面积上均匀照射, 辐照期间的剂量率控制在 1.0nA/cm² 以下, 以避免样品因受热而发生热分解. 实验选用了 1.0, 10.0, 50.0, 100.0 和 500.0 $\times 10^{10}$ ions/cm² 5 组照射剂量.

采用傅立叶转换的红外光谱仪(FTIR)对部分照射的 PET 膜以及参考 PET 膜进行了测试. FTIR 测试是在 Perkin-Elmer FTIR-2000 型红外光谱仪上进行的, 测试采用了透射的方式, 即红外光通过约为 ϕ 5mm 的限束光栏后入射进 PET 膜中, 透射光被收集、分析. 采用基线密度法对辐照引起 PET 样品中各吸收带的吸光度进行了定量分析.

3 结果和分析

图 1 分 3 个波数范围给出了在相同照射剂量(5.0×10^{12} ions/cm²) 下不同电子能量损失的 PET 膜以及未辐照的 PET 膜中测量到的 FTIR 谱. 在 3600—2500cm⁻¹ 的波数范围, 揭示的主要是不同类型 H 键(C-H 和 O-H)的伸缩振动模式; 在 1700—1300cm⁻¹ 波数范围内, 揭示的是芳香族环、C=C、C=O 等化学键的典型振动模式以及 CH₂ 的弯曲振动; 而对于 1000—600cm⁻¹ 的波数范围, 发生的则主要是脂族、烯烃族以及炔族的 CH 基团的摇摆振动. FTIR 分析到的 PET 膜中主要特征吸收带的峰位、属性以及辐照引起的变化列于表 1 中. 从图 1 和表 1 可以清楚地看到, 辐照导致了绝大部分吸收带的强度逐渐减弱, 反映了 PET 膜在辐照过程发生整体降解(断键). 下面将就主要的化学键断裂、与断键相关的效应作详细描述.

PET 膜是一类由对酞酸和乙二醇相互凝聚组成的聚合物材料, 在该膜中存在大量的乙二醇残留物(OCH₂CH₂O), 乙二醇残留物具有两种转动同分异构体, 一种是反式构型的乙二醇残留物, 另一种是旁式构型的乙二醇残留物^[6], 在这两种构型中, 仅反式构型的乙二醇残留物允许密堆积, 因此, 与此相关的吸收带表征了 PET 膜中晶态区域的存在,

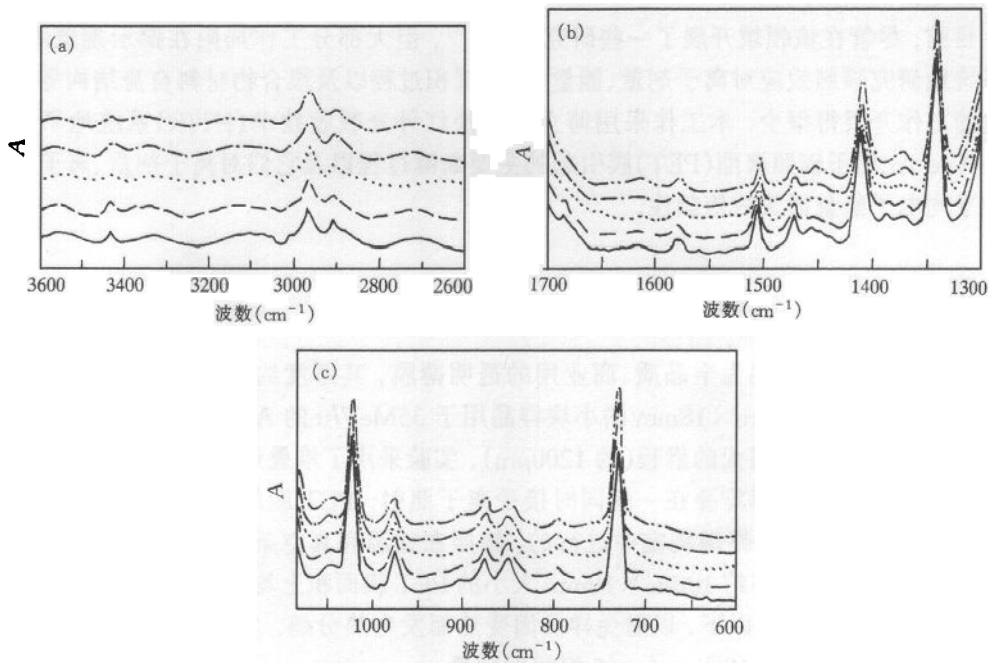


图1 照射剂量 5.0×10^{12} ions/cm², 不同电子能量损失的 PET 膜以及未辐照的 PET 膜上测量到的 FTIR 谱

—未辐照 PET 膜, - - - $\langle S_e \rangle = 0.71$ keV/nm, ... $\langle S_e \rangle = 1.39$ keV/nm,
- · - · - $\langle S_e \rangle = 2.02$ keV/nm, - · - · - $\langle S_e \rangle = 3.08$ keV/nm.

这些吸收带主要有 1472, 1387, 973, 849 cm⁻¹ 等. 通过对测量到的 FTIR 谱分析, 结果发现, 辐照使这些吸收带的强度普遍衰减, 且衰减幅度既依赖于离子的照射剂量, 又与离子在样品中的平均电子能损 $\langle S_e \rangle$ 密切相关. 图 2(a) 给出了实验测量到的 1387 cm⁻¹ 吸收带的归一化吸光度 A/A_0 (A 和 A_0 分别表示了辐照的 PET 膜和未辐照的 PET 膜中 1387 cm⁻¹ 吸收带的吸光度) 随离子剂量 Φ_t 和平均电子能损 $\langle S_e \rangle$ 的变化. 从图中可以看出, 对于较低的平均电子能损 $\langle S_e \rangle \leq 1.39$ keV/nm, 在所研究的剂量范围 $(1.0-500.0) \times 10^{10}$ ions/cm², 该吸收带的吸光度变化较小, 只有在该电子能损值之上, 才观测到明显的减弱变化, 并且, 离子的照射剂量越高, 减幅越大.

另外, 测量结果还发现, 在各种剂量条件下, Ar 离子被阻止的那层 PET 膜中各吸收带的吸光度变化最为明显 (见图 2(a) 所示). 对于这些样品, 从 TRIM 程序计算结果可知, Ar 离子的剩余能量可以入射到样品约 12 μm 的深度处, 并且, Ar 离子的电子能量损失峰值就处在该层样品的表面附近. 大的能量沉积、高的次级电离辐射以及核弹性碰撞引起的致密原子位移等可能是导致吸收带吸光度发生较大变化的主要原因.

辐照引起的吸收带强度变化同时依赖于照射剂量和离子在膜中的电子能量损失, 吸收剂量 D (Gy) 可同时包含这两种因素的作用, 它表示辐照中单位质量样品所吸收的离子能量^[7]:

表 1 主要吸收带的识别以及辐照引起的变化一览表

峰位(cm^{-1})	振动模式	辐照引起的变化
3300	炔基团的 CH 伸缩振动	不确定
2970	A_g 类型的反对称的 CH_2 伸缩振动	-
2908	B_g 类型的对称的 CH_2 伸缩振动	-
1615	C=C 双键的振动模式	+
1579	苯环的简谐振动模式	基本不变
1507	p 取代苯环的典型吸收带	-
1472	B_g 类型的反式的 CH_2 弯曲振动	-
1453	A, B 类型的旁式的 CH_2 弯曲振动	辐照导致该峰逐渐移向 1456cm^{-1}
1413	p 取代苯环的典型吸收带	-
1387	表征晶态区域存在的吸收带	-
1372	旁式的 CH_2 摇摆振动	+
1337	B_g 类型反式的 CH_2 扭转振动	-
1042	B_g 类型旁式的 C-O 对称伸缩振动	+
988	表征 PET 膜中晶态区域存在的特殊吸收带	-
973	B_g 类型反式的 C-O 反对称伸缩振动	-
898	A, B 类型旁式的 CH_2 摆动	+
873	p 取代苯环的振动吸收带	-
848	A_g 类型反式的 CH_2 摆动	-
727	面外 O=C-O 振动带	-

+ 吸收强度增加, - 吸收强度减弱.

$$D(\text{Gy}) = 1.6 \times 10^{-10} (\Phi t) \rho^{-1} \Delta E / \Delta x, \quad (1)$$

式中 $\Phi t (\text{cm}^{-2})$ 为离子的照射剂量, $\rho (1.397\text{g}/\text{cm}^3)$ 为 PET 样品的质量密度, $\Delta E / \Delta x$

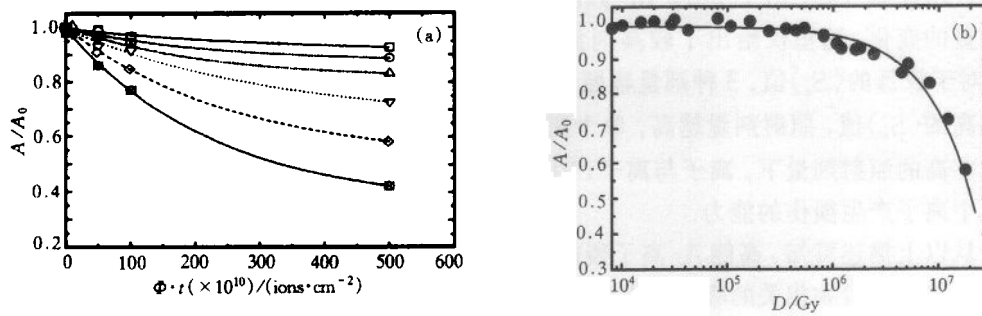


图 2 1387cm^{-1} 吸收带的归一化吸光度 A/A_0 在不同平均电子能损条件下随离子剂量 Φt (a) 随吸收剂量 D (b) 的变化

□ 0.71keV/nm, ○ 0.98keV/nm, △ 1.39keV/nm, ▽ 2.02keV/nm, ◇ 3.08keV/nm, ⊗ 阻止样品.

(MeV/cm) 则表示离子在样品中单位路径上损失的能量. 就本工作而言, 35MeV/u Ar 离子在 PET 膜中主要通过电子能损的方式损失其能量, 且电子能损值要比核能损值

高3个量级以上,因此,对于离子透过照射的样品, $\Delta E/\Delta x$ 值可以近似为各个样品中的平均电子能量损失 $\langle S_e \rangle$ 值,由此得到的 1387cm^{-1} 处吸收带吸光度衰减随吸收剂量 D 的变化表示在图2(b)中.可见,采用吸收剂量来描述辐照引起的吸收带的吸光度变化时,不同辐照条件下吸光度变化结果均处在一条指数衰减的曲线上,因此,辐照中PET膜吸收带强度的变化是由离子在单位质量样品中沉积的总能量决定的.同时,从图2(b)还可以清楚地发现, 1387cm^{-1} 吸收带吸光度发生衰减需要一个临界的吸收剂量值,其约为 4.0MGy .

另外,对于 1387cm^{-1} 吸收带,还研究了单个离子辐照引起的吸光度变化 $(|A - A_0|)$,

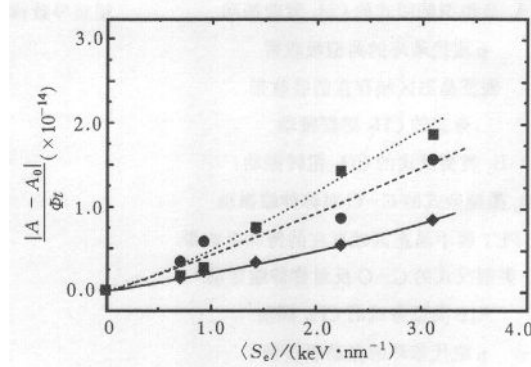


图3 几种不同剂量照射的PET样品上测量到的
每个离子引起的 1387cm^{-1} 吸收带的吸光度变化
 $|A - A_0|$ 随 $\langle S_e \rangle$ 的变化

■ 5.0×10^{11} ions/cm², ● 1.0×10^{12} ions/cm², ◆ 5.0×10^{12} ions/cm².

结果表示在图3中,由于 1.0×10^{11} ions/cm²及以下的剂量照射未造成吸收带的吸光度发生明显的变化,这里仅给出了较高剂量的3组PET膜中测量到的结果.从图3可以看出,对于较低的 $\langle S_e \rangle$ 值,3种剂量辐照下,由单个离子产生的吸光度变化比较接近,而对于较高的 $\langle S_e \rangle$ 值,照射剂量越高,单个离子引起的吸光度的变化则越小.这个结果可能说明在高的照射剂量下,离子与离子产生的损伤区域发生了一定程度的重叠,从而削弱了单个离子产生损伤的能力.

从以上描述可知,高能Ar离子轰击PET膜,当吸收剂量高于 4.0MGy 时,与反式构型的乙二醇残留物相关的吸收带发生了明显的衰减,由于反式构型的乙二醇残留物的存在直接表征PET样品中晶态区域的存在,因此,上述结果表明了辐照使得PET膜的结晶度明显受损.伴随着与PET膜晶态区域相关的吸收带强度的衰减,那些与PET膜中非晶区域相关的吸收带强度却逐渐增加,这些带主要有 1372 , 1456 , 1042cm^{-1} 等,图4(a)给出了实验测量到的其中一个吸收带 1372cm^{-1} 的归一化吸光度随离子吸收剂量的变化,从图中可以发现,与非晶区域相关的吸收带强度的明显增加也发生在 4.0MGy 以上的吸收剂量处.由此可见,伴随PET膜中晶态区域逐渐损失,非晶态区域所占的比分却逐渐地增加,即辐照在PET膜中引起了明显的非晶化效应.

有几个特殊的吸收带,如 1507 , 1411 , 875cm^{-1} 等,它们的存在与p取代苯环直接相

关, 研究表明, 辐照会导致它们的吸光度逐渐减弱, 且减弱的程度也同时依赖于离子的照射剂量和离子在样品中平均电子能量损失 $\langle S_e \rangle$. 作为例子, 图 4(b) 给出了 p 取代苯环吸收带之一 1507cm^{-1} 的归一化吸光度随吸收剂量的衰减情况. 由此判断, 在苯环的对位上发生了明显的断键, 并且, 断键的发生也需要 4.0MGy 以上的吸收剂量. 而对于表征苯环简谐振动的吸收带 1579cm^{-1} , 研究结果却发现, 在整个辐照过程中, 它的强度几乎不发生明显变化, 说明苯环结构在辐照过程中比较稳定, 苯环在辐照中的这种稳定性可能跟它的退域效应有关^[8].

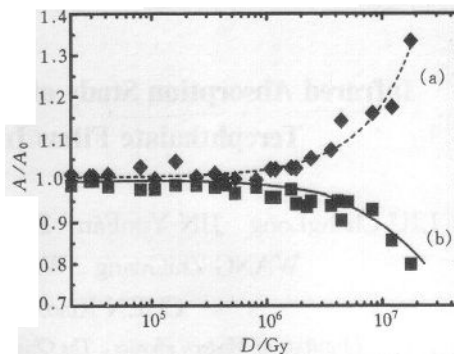


图4 与PET膜中非晶区域存在相关的吸收带 1372cm^{-1} (a) 和 p 取代苯环的典型吸收带 1507cm^{-1} (b) 的归一化吸光度 A/A_0 随吸收剂量 D 的变化

4 结论

35MeV/u 的 Ar 离子在室温下辐照 PET 膜, 离子能量的沉积导致了化学键断裂, 化学键断裂过程主要发生在反式构型的乙二醇残留物上和苯环的对位上, 断键过程的发生不但依赖于离子的照射剂量, 而且还与离子在膜中平均电子能量损失密切相关, 当采用吸收剂量 $D(\text{Gy})$ 来描述辐照效应及其变化时, 发现最终决定辐照能否在 PET 膜中引起明显的断键过程是由离子在单位质量样品中沉积的能量决定的, 只有高于 4.0MGy 以上的吸收剂量才能产生明显的断键. 此外, 伴随着这些断键过程的发生, 辐照还引起了 PET 膜中非晶区域相关的吸收带强度的显著增加, 反映了辐照在 PET 膜中引起了明显的非晶化转变, 非晶化效应的发生也需要一个约为 4.0MGy 的临界吸收剂量. 尽管辐照在 PET 膜中引起了显著的断键和非晶化效应, 然而, 苯环的基本结构受辐照影响较小.

感谢 HIRFL 运行组在样品辐照过程中提供的方便和帮助, 感谢杜君俐工程师对部分 PET 膜进行了 FTIR 分析.

参考文献 (References)

- 1 Fink D, Hosoi F, Omichi H et al. *Radiat. Effs. and Def. Sol.*, 1994, **132**:313—328
- 2 Balanzat E, Buffard S, La Moel A et al. *Nucl. Instru. and Meths.*, 1994, **B91**: 140—145
- 3 Steckenreiter T, Fuess H, Stamm D et al. *Nucl. Instru. and Meths.*, 1995, **B105**: 200—203
- 4 Balanzat E, Betz N, Buffard S. *Nucl. Instru. and Meths.*, 1995, **B105**:46—54
- 5 Ciesla K, Starosta W. *Nucl. Instru. and Meths.*, 1995, **B105**:115—119
- 6 Miyake A. *J. Polym. Sci.*, 1959, **39**:479—495
- 7 Steckenreiter T, Balanzat E, Fuess H et al. *Nucl. Instru. and Meths.*, 1997, **B131**:159—166
- 8 Chapiro A. *Nucl. Instru. and Meths.*, 1988, **B32**:111—115

Infrared Absorption Study of Effects in Semicrystalline Polyethylene Terephthalate Films Induced by 35MeV/u Ar Ions*

LIU ChangLong JIN YunFan ZHU ZhiYong SUN YouMei HOU MingDong
WANG ZhiGuang WANG YanBin ZHANG ChongHong
CHEN XiaoXi LIU Jie LI BaoQuan

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

Abstract Semicrystalline polyethylene terephthalate foil stacks were irradiated with 35MeV/u Ar ions at room temperature. The induced bond breaking was studied by means of Fourier-transform infrared spectroscopy as functions of ion fluence, the mean electronic energy loss and the absorbed dose. Bond breaking processes mainly take place in the ethylene glycol residue of the trans configuration and in the para position of benzene rings. The change of benzene ring structures is very small under irradiation. The bond breaking processes strongly depend on both ion fluence and the mean electronic energy loss in PET films. Significant bond breaking is only found at the absorbed dose higher than 4.0 MGy.

Key words high energy Ar ion irradiation, polyethylene terephthalate, Fourier-transform infrared spectroscopy, bond breaking, absorbed dose

Received 5 March 1999

* Foundation of The Chinese Academy of Sciences (KJ952 - S1 - 423), Supported by NSFC (19775058) and Foundation of Xibuzhiguang