

电子辐照 LDPE/MWCNTs 复合材料的熔融与结晶行为

马国亮 李兴冀 杨剑群 刘超铭 田丰 侯春风

Melting and crystallization behaviours of the electrons irradiated LDPE/MWCNTs composites

Ma Guo-Liang Li Xing-Ji Yang Jian-Qun Liu Chao-Ming Tian Feng Hou Chun-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 208101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.208101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.208101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I20>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一种简单的化学气相沉积法制备大尺寸单层二硫化钼

Synthesis of large size monolayer MoS<sub>2</sub> with a simple chemical vapor deposition

物理学报.2016, 65(12): 128101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.128101>

片上制备横向结构 ZnO 纳米线阵列紫外探测器件

On-chip fabrication of lateral growth ZnO nanowire array UV sensor

物理学报.2016, 65(11): 118104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.118104>

Se 和 MoSe<sub>2</sub> 纳米片的结构和发光性能

Structures and photoluminescence properties of Se and SeMo<sub>2</sub> nanoflakes

物理学报.2016, 65(3): 038102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.038102>

晶体相场法研究应力状态及晶体取向对微裂纹尖端扩展行为的影响

Study on the effect of stress state and crystal orientation on micro-crack tip propagation behavior in phase field crystal method

物理学报.2015, 64(17): 178102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.178102>

软模板纳米压印技术及其对共轭高分子的取向控制研究

Pattern transfer and molecular chain orientation modulation by soft template during the nanoimprint lithography

物理学报.2014, 63(22): 228104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.228104>

# 电子辐照LDPE/MWCNTs复合材料的熔融与结晶行为\*

马国亮<sup>1)</sup> 李兴冀<sup>1)</sup> 杨剑群<sup>1)</sup> 刘超铭<sup>1)</sup> 田丰<sup>2)†</sup> 侯春风<sup>1)</sup>

1) (哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

2) (中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201204)

(2016年2月4日收到; 2016年6月11日收到修改稿)

电子是空间带电粒子辐射环境的重要组成部分, 会对航天用微电子器件产生严重的辐射损伤. 因此, 对电子器件进行有效的辐射防护至关重要, 迫切需要一种轻质、高性能和低成本的辐射防护材料. 富氢的聚乙烯(PE)/碳纳米管(CNTs)复合材料是富有前途的空间辐射防护材料. 针对PE/CNT复合材料空间辐射防护应用的需要, 系统研究低密度聚乙烯/多壁碳纳米管(LDPE/MWCNTs)复合材料电子辐照LDPE/MWCNTs的熔融与结晶行为, 具有重要的学术价值与工程实际意义. 本文利用差热扫描量热仪(DSC)和同步辐射X射线小角散射(SAXS)及广角衍射(WAXD), 针对110 keV低能电子作用下LDPE/MWCNTs复合材料的熔融与结晶行为进行研究. 结果表明, MWCNTs的添加, 可使LDPE/MWCNTs复合材料在加热过程中的起始融化温度升高, 而终止融化温度降低, 并使冷却过程中的起始结晶温度提高, 而终止结晶温度降低, 结晶度增加. 在融化过程中, MWCNTs可阻碍LDPE基体非晶区及晶区分子链运动, 抑制LDPE基体的初始融化, 在开始融化后促进融化过程; 在结晶过程中, MWCNTs促进LDPE基体晶体的形成, 并抑制晶体长大. 110 keV电子辐照可抑制LDPE基体的非晶区膨胀, 延缓LDPE基体中片晶的初始融化; 结晶过程中, 110 keV电子辐照抑制LDPE基体的非晶区收缩, 并抑制晶体长大.

**关键词:** 纳米复合材料, 电子辐照, 辐照效应, 热稳定性

**PACS:** 81.07.Bc, 61.46.-w, 73.63.Fg

**DOI:** 10.7498/aps.65.208101

## 1 引言

通常, 航天器的传统设计(采用铝作为结构材料), 能够较好地兼顾工程和辐射防护需求. 然而, 铝毕竟是金属结构材料, 其密度尚较高( $2.7 \text{ g/cm}^3$ ), 不利于更加有效地降低航天器的结构重量. 随着航天技术的发展, 对轻质、高性能和低成本的辐射防护材料提出了迫切需求. 深空探测航天器要长时间在行星际空间飞行, 如火星探测器飞行时间长达500天以上, 遭遇银河宇宙线和太阳质子辐射损伤的可能性更大. 特别是, 微电子器件是航天器的关键器件, 对带电粒子辐射十分敏感,

易产生电离损伤、位移损伤及单粒子事件等多种效应<sup>[1-3]</sup>. 针对关键微电子器件(如双极器件、CMOS器件及光电器件等)进行辐射防护, 已成为长寿命、高可靠性航天器技术发展的关键课题之一.

已有研究表明<sup>[4]</sup>, 富氢聚合物材料如聚乙烯, (polyethylene, PE)具有突出的空间辐射防护能力. 一些轻原子核, 如常见的碳, 在发生核反应的时候, 倾向于发射 $\alpha$ 粒子, 而非中子, 成为继氢元素之后, 最为合适的辐射防护材料元素. 这使聚乙烯成为富有前途的抗空间辐射防护材料. 然而, 目前直接选用聚乙烯作为空间辐射防护材料的应用尚较少, 主要原因之一是其强度不能很好地满足要求. 自从

\* 国家自然科学基金(批准号: 11305249, 51503053)和中国博士后科学基金(批准号:2014M560256)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fox1225@163.com

1991年日本专家 Iijima<sup>[5]</sup>首次报道发现碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)以来,因其超强的力学性能和好的热稳定性引起了不同科学领域的极大重视,被认为是聚合物理想的填充材料.因此,通过CNTs与聚合物的复合,可实现各组元材料的优势互补,使得聚乙烯/CNTs复合材料的力学性能及辐射防护能力均较优异<sup>[6,7]</sup>,被认为是未来空间辐射防护结构材料的理想选材,在航天领域具有广阔的应用前景<sup>[8]</sup>.新型空间辐射防护材料的设计与发展的核心问题之一是在空间辐射环境下该材料的稳定性.空间实践表明,空间带电粒子辐射环境会对航天器用聚合物材料造成辐射损伤,导致其性能退化.对于低地球轨道带电粒子辐射环境中,最重要的辐射成分是电子,且能量小于200 keV的电子通量高.研究表明<sup>[9]</sup>,空间电子辐照会诱导聚合物基复合材料产生自由基,进而聚合物基体发生链断裂和交联等结构变化,导致其热稳定性发生改变,这将直接影响航天器的在轨可靠性及寿命.电子是空间辐射环境中重要的组成部分.与高能电子相比,空间辐射环境中的低能电子数量多,对暴露材料(尤其是辐射防护材料)的影响大.即使在相同辐射吸收剂量条件下,低能电子也会造成更严重的辐射损伤.因此,研究辐射防护材料聚乙烯/CNTs复合材料低能热稳定性及机理,具有重要的理论与工程实际意义.

迄今,有关低能电子辐照聚合物/CNTs复合材料热稳定性机理研究尚未见报道.针对聚合物/CNTs复合材料的热稳定性研究主要集中于未辐照样品的热学性能特征方面.并且,在这些研究过程中,复合材料的热学性能测试主要采取非原位检测,不能实时获得微观结构变化信息,导致辐照前后聚合物/CNTs复合材料的热稳定性机理尚不清楚.近年来,随着国内外同步辐射X射线散射技术的发展,能够准确而完整地提供高分子聚合物的内部微观结构信息,为聚合物/CNTs复合材料微观结构变化的原位检测提供了不可替代的研究手段<sup>[10]</sup>.电子辐照前后,基于同步辐射技术,在线原位研究聚合物/CNTs复合材料在变温过程中微观结构的演化规律,可深入揭示辐照前后复合材料热稳定性机理.因此,本项目利用同步辐射X射线散射技术,对电子辐照前后PE/CNTs复合材料进行原位变温实验,在变温过程中可同时获得热学性能的基本特征和微观结构演化规律,从而揭示低能电

子辐照PE/CNTs复合材料的热稳定性机理,为发展新型具有高性能的PE/CNTs复合材料提供基本依据和理论指导.所得研究结果对于促进轻质、高性能和低成本的空间带电粒子辐射防护材料的发展,具有重要的工程意义和学术价值.

## 2 试样制备与实验方法

### 2.1 样品制备

实验采用的基体材料为巴斯夫(BASF)公司生产的低密度聚乙烯(LDPE),密度为 $0.922 \text{ g/cm}^3$ .纳米管填料选用美国天奈科技有限公司生产的多壁碳纳米管(MWCNTs),纯度大于95%,平均直径为110 nm,长度约 $10 \mu\text{m}$ .利用HAAKE RHEOMIX OS密炼机,需要按照不同质量比将MWCNTs和LDPE进行机械共混,最终获得了厚度约为 $300 \mu\text{m}$ 碳纳米管含量为2 wt.%的LDPE/MWCNTs复合材料.利用扫描电子显微镜(SEM)对LDPE/2% MWCNTs复合材料在低温(77 K)产生的脆性断口进行了观察,可直观地观察到MWCNTs在LDPE中的分布情况.图1给出了LDPE/2% MWCNTs复合材料脆性断面的SEM图片.可以看出,MWCNTs在LDPE基体中的分布比较均匀,说明MWCNTs在LDPE中具有良好的分散性,预示着该复合材料的热学性能较好.

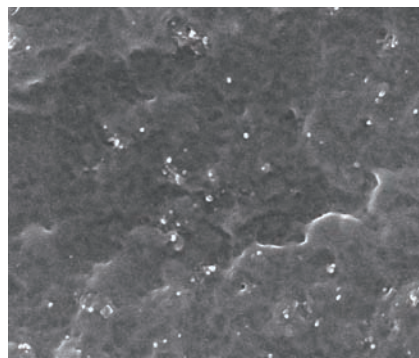


图1 LDPE/2% MWCNTs复合材料脆性断面的SEM图片

Fig. 1. SEM fracture image of LDPE/2% MWCNTs composites.

### 2.2 辐照实验

利用哈尔滨工业大学的低能电子加速器对LDPE和LDPE/MWCNTs复合材料样品进行辐照实验.辐照能量为110 keV,辐照注量为 $5 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ ,真空度约为 $10^{-4} \text{ Pa}$ .为了表

为方便, 将辐照前后 LDPE 和 LDPE/2% MWCNTs 复合材料样品分别简称为 LDPE-y, LDPE-e, LDPE/2% MWCNTs-y 及 LDPE/2% MWCNTs-e.

### 2.3 热学性能测试

所用 DSC 仪器为德国 Netzsch 公司的 DSC 204 F1 型号差示量热扫描仪. 实验所用坩埚为铝质. 样品质量为 5—10 mg. 升温范围 30—200 °C, 升温速率 10 °C/min; 降温范围 200—30 °C, 降温速率 10 °C/min. 采用氩气作为吹扫气及保护气.

### 2.4 同步辐射 X 射线小角散射 (SAXS) 及广角衍射 (WAXD) 实验

利用上海同步光源 BL16B1 线站的 SAXS 及 WAXD 对 110 keV 电子辐照前后的 LDPE 及 LDPE/2% MWCNTs 复合材料的微观结构演化进行表征. SAXS 和 WAXD 实验时进行原位变温实验, 以获取加热过程和冷却过程中样品的实时微观结构. 原位变温装置均由上海同步辐射光源提供, 原位变温过程包括升温 and 降温过程, 升温范围 30—140 °C, 升温速率 10 °C/min; 降温范围 140—30 °C, 降温速率 10 °C/min. 上海同步辐射入射 X 射线波长为 0.124 nm, 光斑尺寸为 0.5 mm × 0.5 mm. 探测器尺寸为 2048 像素 × 2048 像素, 每像素对应尺寸为 80 μm. SAXS 和 WAXD 实验中, 探测器至样品距离分别为 5.15 和 0.15 m. 实验过程中, 当达到预定温度时, 立即进行 SAXS 及 WAXD 数据采集.

完成同步辐射原位变温实验后, 利用 Fit2D 软件对所得数据进行处理, 并进行了背景散射校正及

样品厚度校正. 利用 Fit2D 对数据进行处理主要是将图片格式的数据转换为数据格式. 数据处理方法为: 从图像中心沿着径向方向取数据点, 得到的数据为强度  $I$  随径向的分布情况. 径向长度可通过换算变换为散射角  $\theta$  或者散射矢量  $q$  ( $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ , 其中  $\theta$  是散射角,  $\lambda$  是入射 X 射线波长). 此即可得到典型的 SAXS 强度图 ( $I(q)-q$ ) 和 WAXD 强度图 ( $I(\theta)-\theta$ ). 按照这种方法进行数据处理时, 宜截取一个扇形面积内的强度分布, 然后取平均值. 对于不同类型的样品, 也有不同的扇形数据截取方法. 如果样品是各向同性的, 则可选取任意的扇形范围. 如果样品是各向异性的, 一般选取有代表性的两个方向上的强度分布. 最终得到样品变温过程中微观结构演化规律.

## 3 结果与讨论

### 3.1 DSC 分析

图 2 给出了经 110 keV 电子辐照后 LDPE 和 LDPE/2% MWCNTs 复合材料在加热阶段和冷却阶段的 DSC 曲线. 由图 2 可见, 辐照前后的样品均表现为单一的融化吸热过程和对应的结晶放热过程. 表 1 给出了 LDPE 在辐照前后的融化和结晶参数, 包括起始融化温度  $T_1$ 、终止融化温度  $T_2$ 、熔融焓  $\Delta H_m$ 、起始结晶温度  $T_3$ 、终止结晶温度  $T_4$ 、结晶焓  $\Delta H_c$  和结晶度  $X$ . 实验结果表明, 110 keV 电子辐照对 LDPE 的起始融化温度、终止融化温度、起始结晶温度和终止结晶温度均无影响. MWCNTs 组元的添加提高了 LDPE/MWCNTs 复合材料的

表 1 经 110 keV 电子辐照前后 LDPE 和 LDPE/2% MWCNTs 复合材料的热学参数

Table 1. Thermal characteristics for LDPE and LDPE/2% MWCNTs composites before and after 110 keV electron irradiation.

Fluence/cm <sup>-2</sup>	LDPE-y	LDPE-e	LDPE/2% MWCNTs-y	LDPE/2% MWCNTs-e
$T_1/^\circ\text{C}$	89.4	90.2	100.2	106.7
$T_2/^\circ\text{C}$	124.8	125.1	120.2	125.0
$\Delta H_m/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	117.6	123.1	128.9	127.9
$T_3/^\circ\text{C}$	110.8	110.2	115.7	110.1
$T_4/^\circ\text{C}$	89.8	90.0	80.0	70.0
$\Delta H_c/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	129.1	133.2	142.2	95.4
$X/\%$	40	41	44	44

起始融化温度, 但降低了其终止融化温度. 在 LDPE/MWCNTs 复合材料的冷却过程中, MWCNTs 组元的添加提高了初始结晶温度, 但降低了终止结晶温度. 并且, MWCNTs 组元的添加提高了 LDPE/MWCNTs 复合材料的结晶度. 110 keV 电子辐照提高了 LDPE/2% MWCNTs 样品的初始融化温度和终止融化温度, 降低了起始结晶温度和终止结晶温度, 这一结果与文献 [11] 的研究结果一致. 电子辐照前后 LDPE 和 LDPE/2% MWCNTs 复合材料的结晶度几乎没有变化.

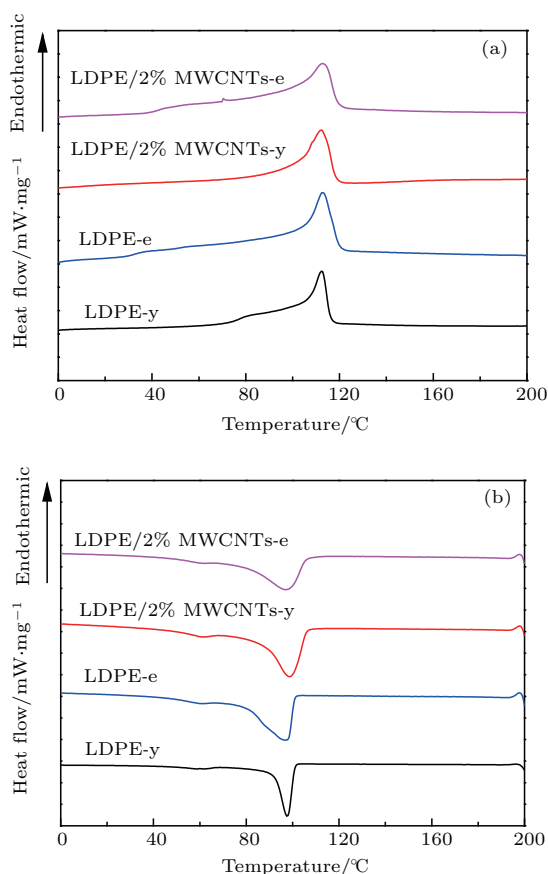


图2 经 110 keV 电子辐照前后 LDPE 和 LDPE/2% MWCNTs 复合材料在加热阶段 (a) 和冷却阶段 (b) 的 DSC 曲线

Fig. 2. DSC curves of LDPE and LDPE/2% MWCNTs composites: (a) Heating; (b) cooling.

### 3.2 辐照前后 LDPE 在融化和结晶过程中微观结构演化

利用同步辐射光源 SAXS 和 WAXD 对辐照前后 LDPE 在融化和结晶过程中的微观结构变化进行分析. 图 3 为 110 keV 电子辐照前后 LDPE 在融化与结晶过程中的 SAXS 散射花样. 利用 Fit2D 软件对数据进行处理, 获得了辐照前后 LDPE 在融

化和结晶过程中的 SAXS 强度分布曲线, 如图 4 和图 5 所示. 从图 4 可以看出, 在融化过程中, 辐照前后样品的散射强度随温度的增加呈现先增大后减小的规律, 特征散射峰的峰位随温度的增加逐渐向小矢量方向移动, 辐照前后温度分别升高至 118 和 125 °C 时峰位移动尤为明显. 辐照前后当温度分别升高至 120 和 130 °C 时, 在所研究的散射矢量区间不再观察到特征峰, 此时整个区间内的散射强度大幅度减小, 且散射曲线不再随温度的进一步升高而发生变化. 上述结果表明, 在温度增加的过程中, 辐照前后 LDPE 的微观结构发生了显著的变化. 特征峰峰位的左移意味着长周期的增加, 而散射强度的变化既与晶区和非晶区电子密度的变化相关联, 也与聚合物中片晶份额的变化相关. 根据小角散射原理, 散射强度与体系中电子密度差的平方成正比. 在温度不太高时, 散射主要的贡献来自于晶区和非晶区的电子密度差异. 由于晶区和非晶区的膨胀系数不同, 随着温度的升高, 晶区和非晶区电子密度的差异增大, 从而导致小角散射强度的增加. 当温度进一步提高到晶区熔点附近时, 由于片层结构的逐渐破坏, 体系对小角 X 射线散射贡献减小, 从而导致散射强度降低. 另一方面, 电子辐照延迟了 LDPE 的融化过程. 从图 5 可以看出, 在结晶过程中, 辐照前后样品的散射强度随温度的降低呈现先增大后减小的规律, 这是由于随着温度的降低, 开始形成片晶, 此时晶区与非晶区电子密度差较大. 随着温度的进一步降低, 片晶增加, 晶区与非晶区电子密度差变小. 辐照前后温度分别降低至 104 和 110 °C 时开始出现明显的特征峰, 这说明辐照阻碍了晶体的形成. 辐照前后样品特征散射峰的峰位随温度的降低逐渐向大矢量方向移动, 这意味着长周期的减小. 根据图 4 和图 5 可计算出 110 keV 电子辐照前后的 LDPE 在融化和结晶过程中的长周期与温度的关系, 如图 6 所示. 由图 4 和图 6 可知, 在融化过程中, 随着温度的增加, 辐照前后 LDPE 样品的长周期逐渐增大. 并且, 在相同温度条件下, 与未辐照样品相比, 经电子辐照后 LDPE 样品的长周期减小, 在实验温度范围内, 长周期降低了 1.7%—6.5%. 这说明电子辐照抑制了 LDPE 分子链的运动. 解释了辐照后 LDPE 的起始融化温度和终止融化温度略有提高的原因. 由图 5 和图 6 可知, 在结晶过程中, 随着温度的降低, 辐照前后 LDPE 样品的长周期开始出现, 然后

逐渐减小, 并且未辐照样品的长周期减小的速率较快. 在相同温度条件下, 与未辐照样品相比, 经电子辐照后 LDPE 样品的长周期增加. 在实验温度范围内, 长周期增加了 6.8%—18.5%. 这说明电子辐照抑制了 LDPE 分子链的运动, 从而影响晶体结

构的形成. 这也恰好是辐照后 LDPE 的起始结晶温度和终止结晶温度降低的原因. 此外, 结晶终止时, 辐照后 LDPE 样品的长周期明显大于未辐照样品. 这也充分说明电子辐照抑制了 LDPE 分子链的运动.

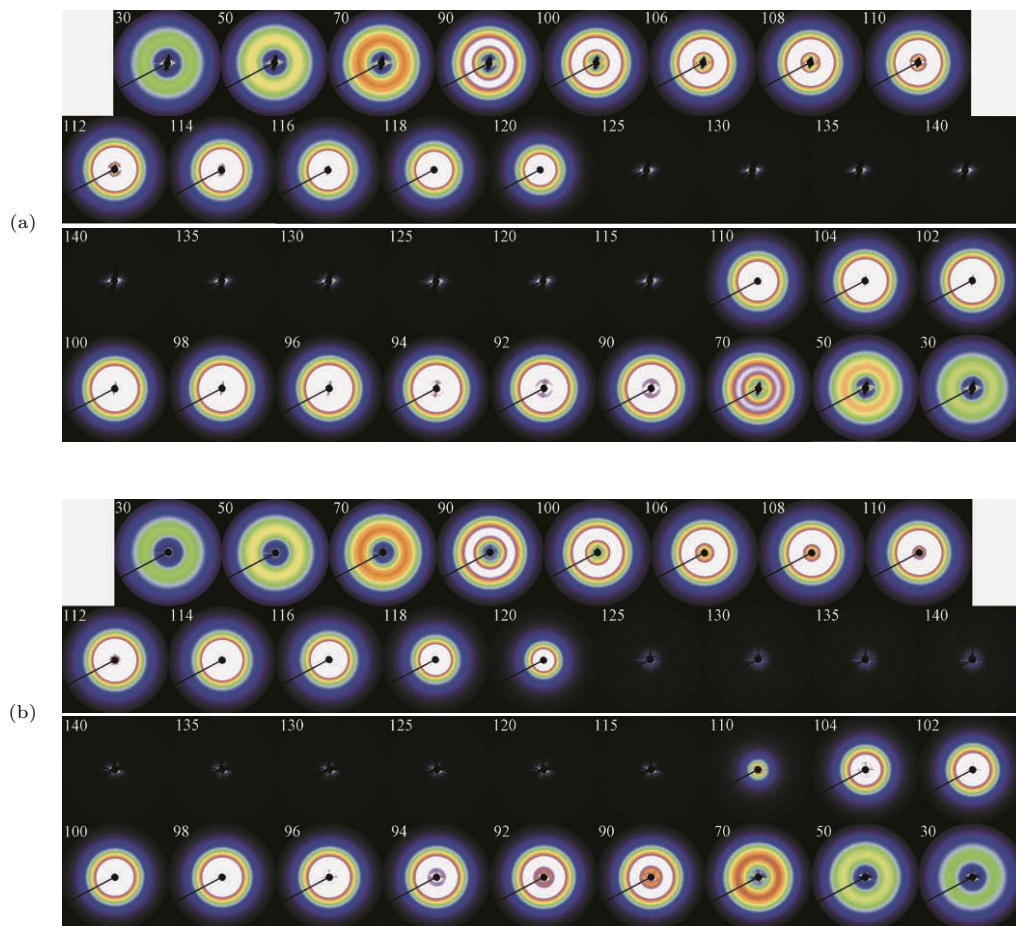


图 3 (网刊彩色) 电子辐照前后 LDPE 在融化与结晶过程中的 SAXS 散射花样 (a) 辐照前; (b) 辐照后  
Fig. 3. (color online) SAXS patterns for LDPE during melting and crystallization: (a) Before irradiation; (b) after irradiation.

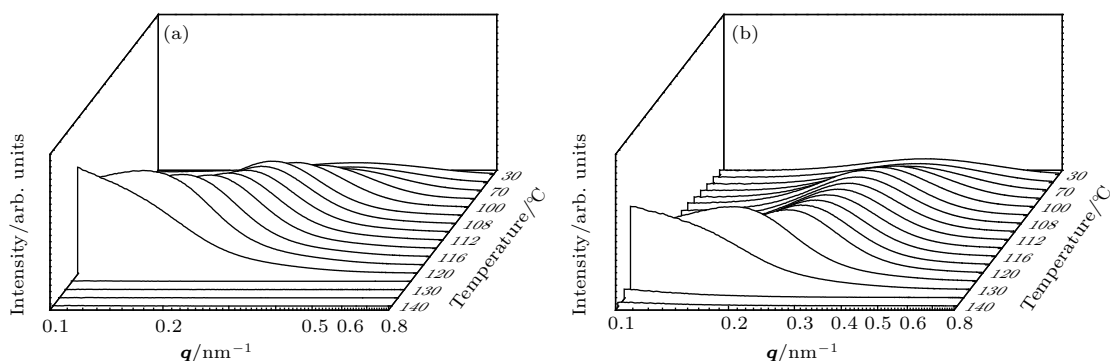


图 4 辐照前后 LDPE 在融化过程中的 SAXS 强度分布曲线 (a) 辐照前; (b) 辐照后  
Fig. 4. SAXS intensity distribution curves for LDPE during melting: (a) Before irradiation; (b) after irradiation.

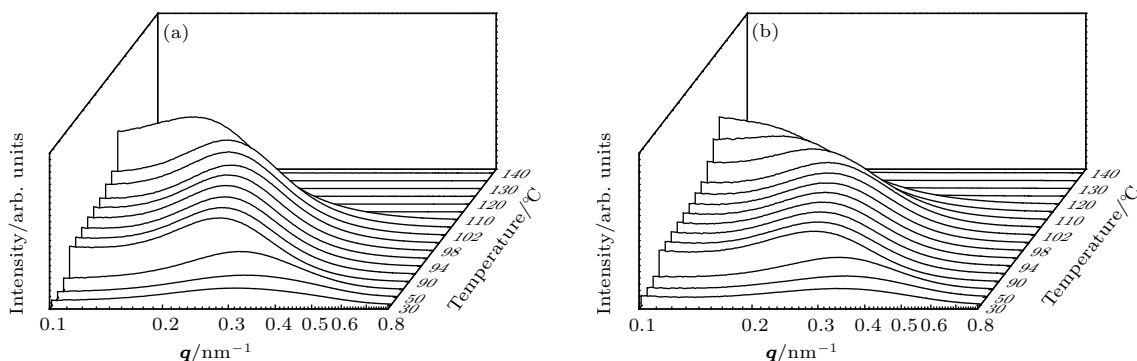


图5 辐照前后LDPE在结晶过程中的SAXS强度分布曲线 (a) 辐照前; (b) 辐照后

Fig. 5. SAXS intensity distribution curves for LDPE during crystallization: (a) Before irradiation; (b) after irradiation.

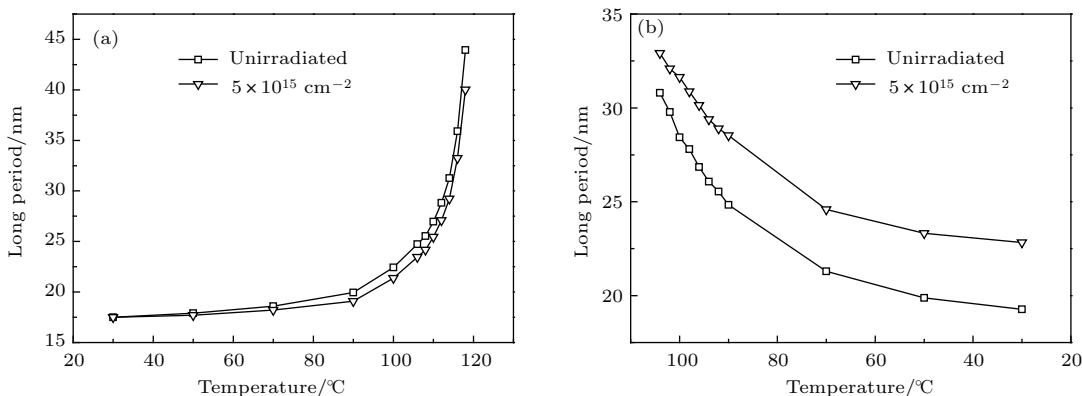


图6 110 keV电子辐照前后的LDPE在融化和结晶过程中的长周期与温度的关系 (a) 融化过程; (b) 结晶过程

Fig. 6. Long periods vs. temperature for the irradiated/unirradiated by 110 keV electrons LDPE during (a) melting and (b) crystallization.

为了进一步分析辐照前后样品微观结构的变化, 利用WAXD对LDPE辐照前后的晶体结构进行分析. 图7和图8分别给出了电子辐照前后LDPE在融化和结晶过程中的WAXD强度分布曲线. 可以发现, 所有样品的WAXD强度图中均有两个明显的衍射峰, 分别是LDPE正交晶系的(110)和(200)峰. 随着温度的变化, (110)和

(200)峰的强度发生了变化. 为了更直观地分析WAXD信号的变化, 图9和图10分别给出了(110)衍射峰对应的晶面间距及(110)峰强度随温度的变化关系. 结合分析图7、图9(a)和图10(a)可知, 在融化过程中, 与原始LDPE样品相比, 辐照后LDPE样品的(110)晶面间距较小, 且增加速率稍慢; (110)晶面的衍射峰强度降低速率较慢. 结合分

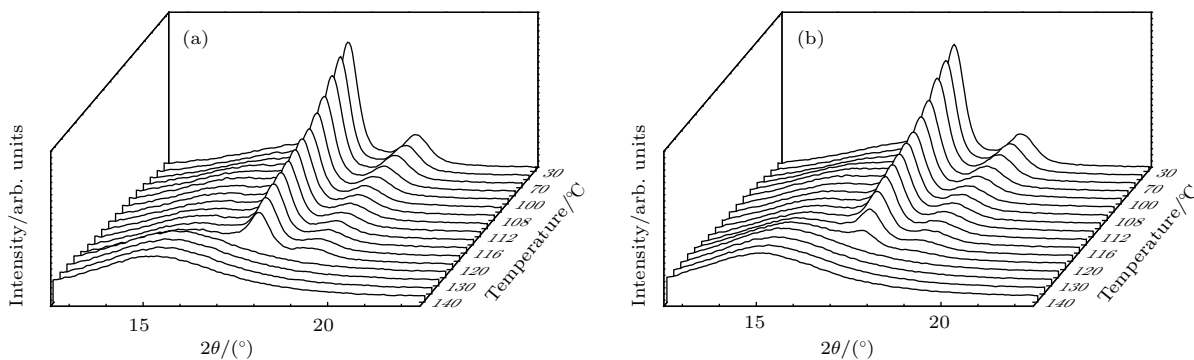


图7 电子辐照前后LDPE在融化过程中的WAXD强度分布曲线 (a) 辐照前; (b) 辐照后

Fig. 7. WAXD intensity distribution curves for LDPE during melting: (a) Before irradiation; (b) after irradiation.

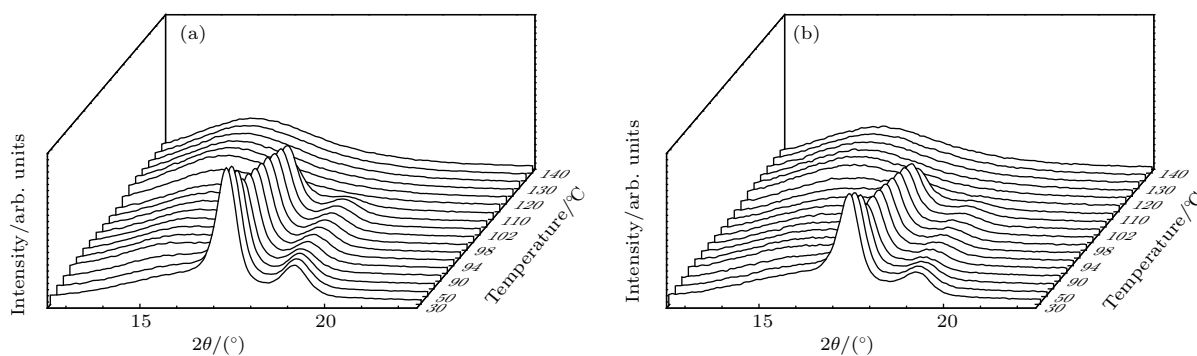


图8 电子辐照前后LDPE在结晶过程中的WAXD强度分布曲线 (a) 辐照前; (b) 辐照后

Fig. 8. WAXD intensity distribution curves for LDPE during crystallization: (a) Before irradiation; (b) after irradiation.

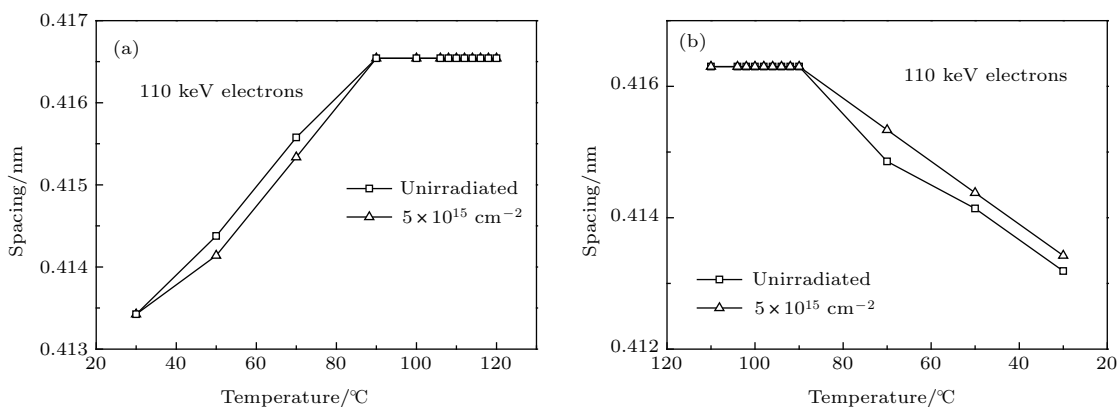


图9 110 keV 电子辐照前后的LDPE在融化与结晶过程中的(110)晶面间距与温度的关系 (a) 融化过程; (b) 结晶过程

Fig. 9. The (110) spacing vs. temperature for the irradiated/unirradiated LDPE by 110 keV electrons during (a) melting and (b) crystallization.

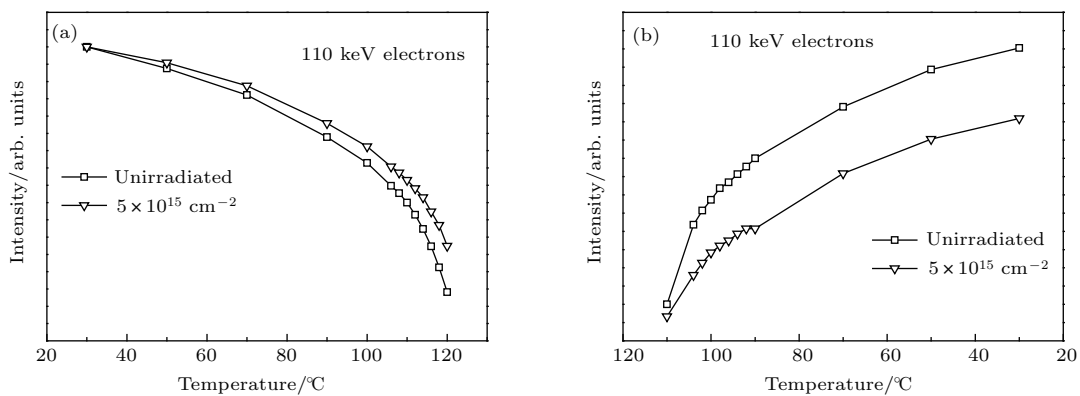


图10 110 keV 电子辐照前后的LDPE在融化与结晶过程中的(110)峰强度与温度的关系 (a) 融化过程; (b) 结晶过程

Fig. 10. The (110) peak intensity vs. temperature for the irradiated/unirradiated LDPE by 110 keV electrons during (a) melting and (b) crystallization.

析图8、图9(b)和图10(b)可知,在结晶过程中,随着温度的降低,(110)晶面的衍射峰开始出现,然后(110)衍射峰强度逐渐增加,且晶面间距逐渐降低.与原始LDPE样品相比,辐照后LDPE样品的(110)晶面间距较大,且增加速率稍慢;另一方面,

与原始LDPE样品相比,辐照后样品的(110)衍射峰强度降低,降低了6.6%—21.4%,且增加的速率较慢.上述所有结果充分说明,在融化和结晶过程中110 keV电子辐照能够抑制LDPE分子链运动.这是由于电子辐照会导致LDPE产生大量的交联



点, 在分子运动过程中, 这些交联点的形成会阻碍分子链的运动 [12,13].

### 3.3 辐照前后 LDPE/2%MWCNTs 复合材料在融化和结晶过程中微观结构演化

图 11 和图 12 示出了电子辐照前后 LDPE/2% MWCNTs 复合材料样品在融化和结晶过程中的 SAXS 强度分布曲线. 由图可知, 电子辐照前后, LDPE/2% MWCNTs 复合材料样品在融化和结晶过程中均未出现长周期, MWCNTs 的添加导

致复合材料中基体 LDPE 长周期的消失, 这是由于 LDPE/MWCNTs 复合材料的 SAXS 散射信号由 LDPE 基体和 MWCNTs 组元决定, 添加剂 MWCNTs 与基体 LDPE 两相的电子密度差远大于基体 LDPE 中晶区与非晶区之间的电子密度差. 从图中可知, 辐照前后 LDPE/2% MWCNTs 复合材料样品在融化和结晶过程中 SAXS 强度分布曲线特征未发生明显变化, 只是相对强度发生变化. 因此, 无法利用 SAXS 获得有关辐照前后 LDPE/2% MWCNTs 复合材料在融化和结晶过程中微观结构演化的更多信息.

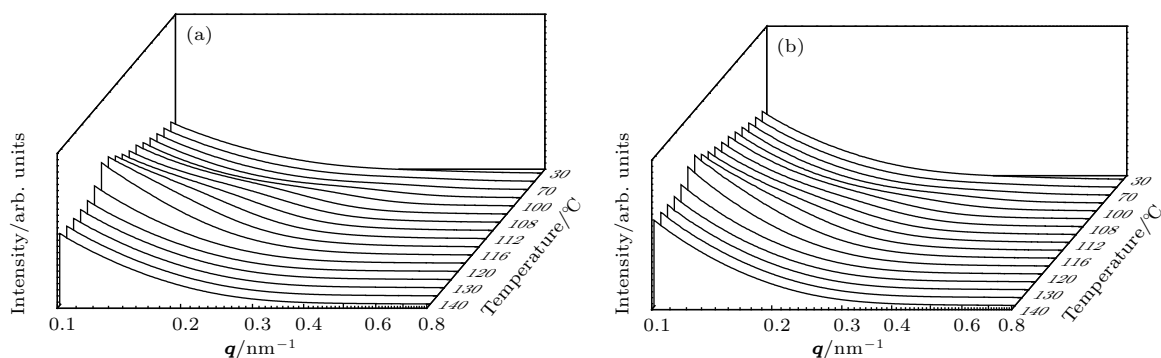


图 11 辐照前后 LDPE/2% MWCNTs 复合材料在融化过程中的 SAXS 强度分布曲线 (a) 未辐照; (b) 辐照后  
Fig. 11. SAXS intensity distribution curves for the LDPE/2% MWCNTs composites during melting: (a) Before irradiation; (b) after irradiation.

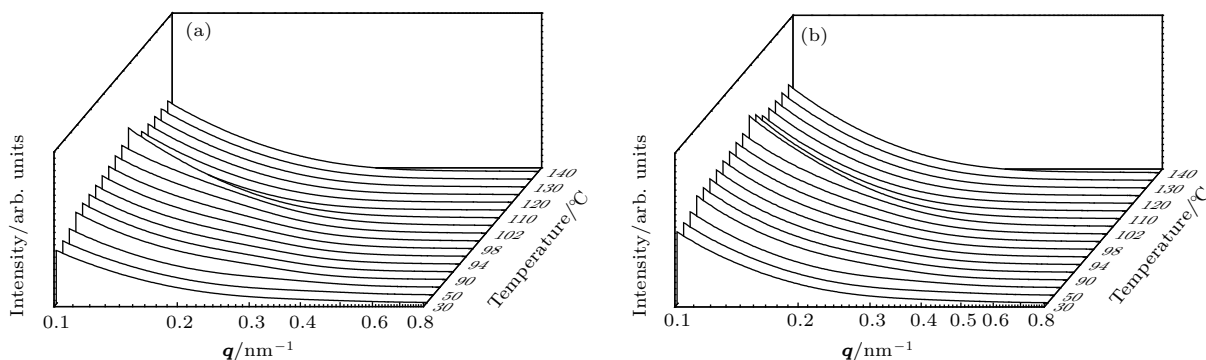


图 12 辐照前后 LDPE/2% MWCNTs 复合材料在结晶过程中的 SAXS 强度分布曲线 (a) 未辐照; (b) 辐照后  
Fig. 12. SAXS intensity distribution curves for the LDPE/2% MWCNTs composites during crystallization: (a) Before irradiation; (b) after irradiation.

利用 WAXD 对电子辐照前后 LDPE/2% MWCNTs 复合材料在融化和结晶过程中的微观结构进行分析, 得到的 WAXD 衍射花样如图 13 所示. 利用 Fit2D 软件对数据进行处理, 获得了样品在加热融化和冷却结晶过程中的 WAXD 强度分布曲线, 如图 14 和图 15 所示. 图 16 和图 17 分别给出了 LDPE 的 (110) 衍射峰对应的晶面间距及 (110) 衍射峰强度随温度的变化规律. 结合

图 9 和图 16 分析可知, 在融化过程中, 30—90 °C 时, LDPE 的 (110) 晶面间距随温度不断增加. 这说明材料吸热膨胀过程中, 不仅非晶区发生膨胀, 晶区也会发生膨胀现象. 温度在 90—125 °C 时, LDPE 的 (110) 晶面间距保持不变. 对 LDPE/2% MWCNTs 复合材料而言, (110) 晶面间距增加现象发生在 30—100 °C, 且升高速率低于 LDPE. 这说明, MWCNTs 组元对 LDPE 基体的晶区膨胀有抑

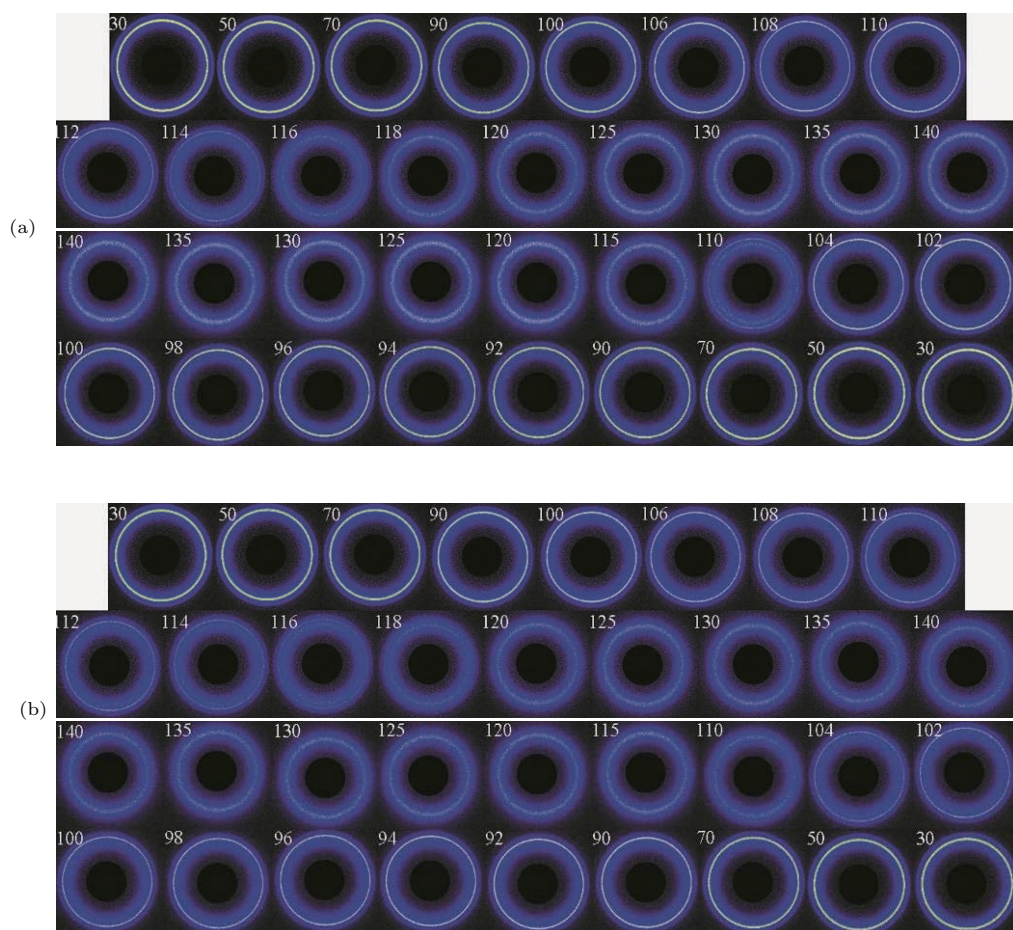


图 13 (网刊彩色) 辐照前后 LDPE/2% MWCNTs 复合材料在融化与结晶过程中的 WAXD 衍射花样 (a) 辐照前; (b) 辐照后

Fig. 13. (color online) WAXD patterns for LDPE/2% MWCNTs composites during melting and crystallization: (a) Before irradiation; (b) after irradiation.

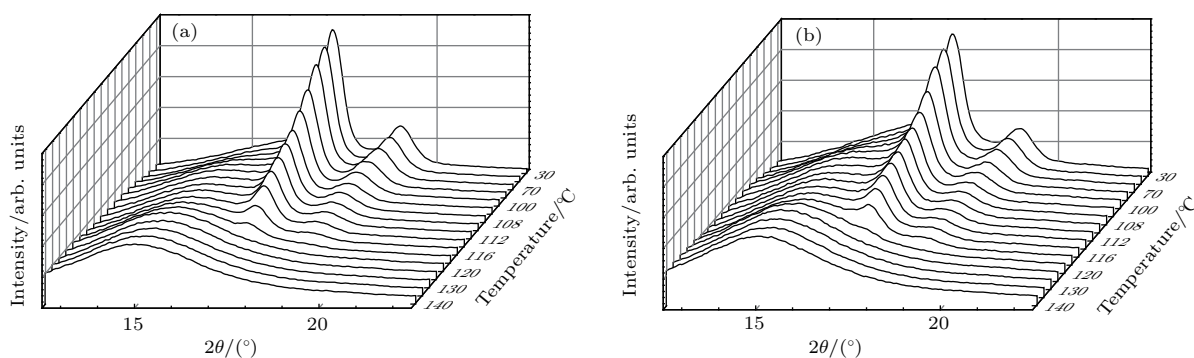


图 14 辐照前后 LDPE/2% MWCNTs 复合材料在融化过程中的 WAXD 强度分布曲线 (a) 辐照前; (b) 辐照后  
Fig. 14. WAXD intensity distribution curves for LDPE/2% MWCNTs composites during melting: (a) Before irradiation; (b) after irradiation.

制作用。对于电子辐照后 LDPE/2% MWCNTs 复合材料而言, 经辐照样品的 (110) 晶面间距增加现象发生在 30—106 °C, 且其增加的速率低于未辐照样品。这说明, 110 keV 电子辐照一定程度上抑制了 LDPE 基体的晶区膨胀。

结晶过程中, LDPE 于 110 °C 时开始出现

(110) 晶面衍射信号, 且温度在 110—90 °C 范围内, 晶面间距保持不变。这是由于结晶过程放出的大量热量抑制了已形成片晶的冷却收缩过程。90—30 °C 时, 结晶过程已完成, 晶区开始随温度降低发生收缩现象。故 (110) 晶面间距开始下降。对 LDPE/2% MWCNTs 复合材料来说, (110) 晶面

间距出现的温度点为 115 °C, MWCNTs 组元的添加使初始结晶温度提高了 4.5%. (110) 晶面间距保持不变的温度区间为 115—80 °C, (110) 晶面间距下降对应的温度区间分别为 80—30 °C, 且下降速率小于 LDPE. 这意味着 MWCNTs 对晶区冷却收缩有抑制作用. 对于经电子辐照的样品而

言, (110) 晶面间距信号在温度降至 110 °C 时开始出现, (110) 晶面间距保持不变的温度区间为 110—70 °C; (110) 晶面间距降低对应的温度区间仍为 70—30 °C, 且下降速率低于未辐照样品的. 这意味着 110 keV 电子辐照对晶区冷却收缩过程有一定的抑制作用.

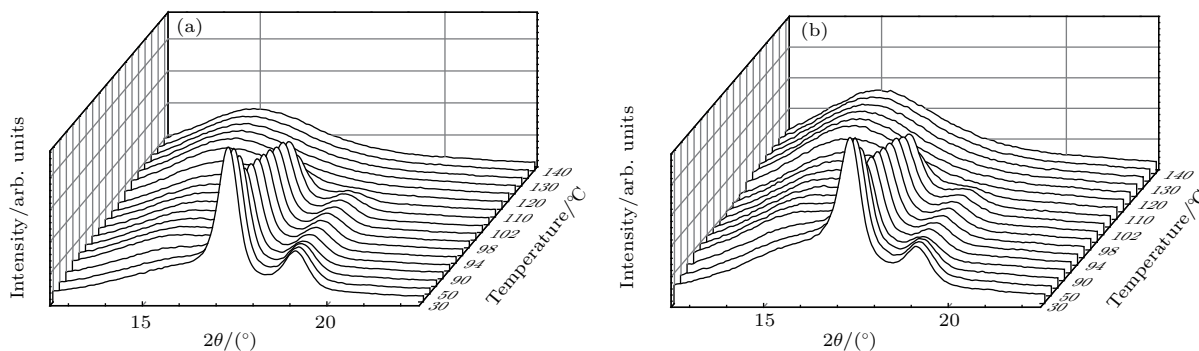


图 15 辐照前后 LDPE/MWCNTs 复合材料在结晶过程中的 WAXD 强度分布曲线 (a) 辐照前; (b) 辐照后  
Fig. 15. WAXD intensity distribution curves for LDPE/2% MWCNT composites during crystallization: (a) Before irradiation; (b) after irradiation.

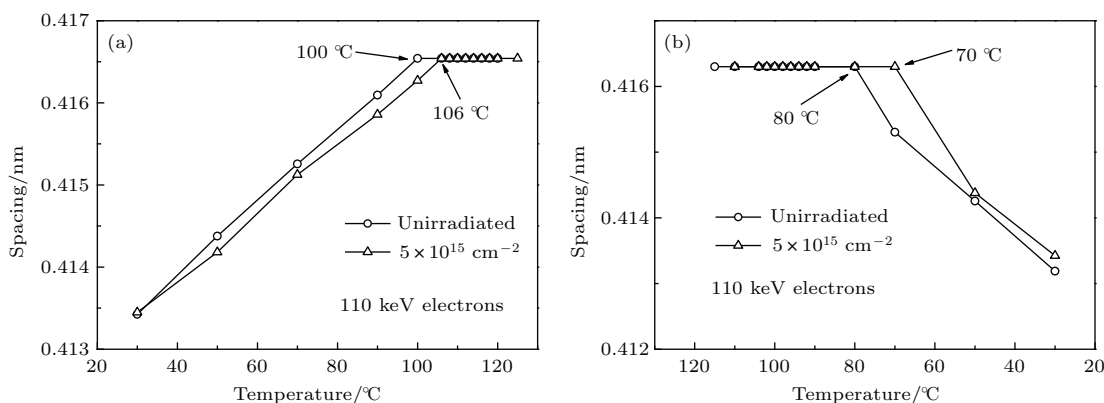


图 16 电子辐照前后 LDPE/2% MWCNTs 在融化与结晶过程中的 (110) 晶面间距与温度的关系 (a) 融化过程; (b) 结晶过程  
Fig. 16. The (110) spacing vs. temperature for the irradiated/unirradiated LDPE/2% MWCNT composites by 110 keV electrons during (a) melting and (b) crystallization.

结合图 10 和图 17 分析可知, 在融化过程中, 30—90 °C 时, LDPE 的 (110) 衍射峰强度随温度的升高而下降. 这主要是由于非晶区热膨胀所致. 90—125 °C 时, (110) 衍射峰强度下降速率明显增加, 这是由于晶区融化所致. 温度高于 125 °C 时, (110) 衍射峰消失, 说明融化过程结束. 对 LDPE/2% MWCNTs 复合材料来说, (110) 衍射峰强度随温度呈单调下降趋势, 其下降速率与 LDPE 有所不同. (110) 衍射峰强度随温度的下降曲线可分为两个区段. 第一区段的下降速率低

于 LDPE, 意味着 MWCNTs 组元的添加可阻碍非晶区热膨胀; 第二区段的初始温度分别为 100 和 106 °C, 且下降速率高于 LDPE. 这表明 MWCNTs 组元的添加既延缓了 LDPE 基体片晶的初始融化, 在开始融化之后, 又可促进片晶融化. 经电子辐照样品的 (110) 衍射峰强度随温度升高也呈单调下降趋势, 但其下降速率始终低于未辐照样品的. 这意味着 110 keV 电子辐照阻碍了材料非晶区的吸热膨胀过程及延缓了 LDPE 基体中片晶的初始融化及随后的融化过程.

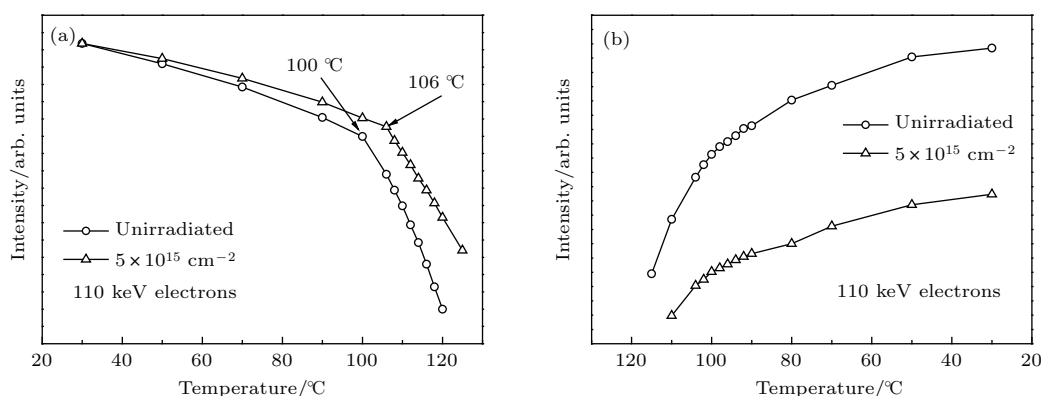


图 17 电子辐照前后 LDPE/2% MWCNTs 在融化与结晶过程中的 (110) 衍射峰强度与温度的关系 (a) 融化过程; (b) 结晶过程

Fig. 17. The (110) peak intensity vs temperature for the irradiated/unirradiated LDPE/2% MWCNT composites by 110 keV electrons during (a) melting and (b) crystallization.

在结晶过程中, 对 LDPE 来说, 温度降至 110 °C 时, (110) 衍射峰出现, 意味着结晶开始. 随着温度的进一步降低, (110) 衍射峰强度不断增加. 这主要由材料非晶区冷却收缩所致 (晶区收缩量小得多). 对 LDPE/2% MWCNTs 复合材料来说, 在 115 °C 出现 (110) 衍射峰, 且其随温度降低而上升的速率低于 LDPE. 这说明 MWCNTs 促进了 LDPE 基体的起始结晶过程, 但不利于片晶长大. 随着温度降低, LDPE/MWCNTs 复合材料的 (110) 衍射峰强度的增加速率仍低于 LDPE, 说明 MWCNTs 组元可阻碍 LDPE 基体的非晶区膨胀. 对经电子辐照的 LDPE/2% MWCNTs 复合材料来说, 在温度降至 110 °C 时出现 (110) 衍射峰, 且 (110) 衍射峰强度的上升速率低于未辐照样品. 这说明 110 keV 电子辐照不利于 LDPE 基体片晶长大过程. 随着温度降低至 70 °C 以下, 经辐照样品的 (110) 衍射峰强度增加速率低于未辐照样品, 说明 110 keV 电子辐照阻碍了 LDPE 基体的非晶区膨胀过程.

基于上述分析可知, MWCNTs 组元对 LDPE/MWCNTs 复合材料融化过程的影响主要体现在抑制 LDPE 基体非晶区膨胀、延缓 LDPE 基体片晶的初始融化, 在开始融化之后, 又可促进片晶融化. MWCNTs 对非晶区膨胀的抑制, 主要是由于均匀分散的 MWCNTs 可限制非晶区分子链的运动, 从而阻碍非晶区发生膨胀变形. 已有研究表明<sup>[14,15]</sup>, MWCNTs 可延缓聚合物链段的起始可动性, 从而使其初始融化温度提高. LDPE 的初始融化温度随折叠链表面自由能的增加而

降低. MWCNTs 组元的添加可降低折叠链表面自由能, 从而提高 LDPE 的初始融化温度. 片晶在开始融化后, 需要吸收大量的热量以维持融化过程的进行. LDPE 和 MWCNTs 的热导率分别为 0.4 和 3000 W/(m·°C)<sup>[16]</sup>. 可见, MWCNTs 具有比 LDPE 高近万倍的热导率, 可为片晶融化所需热量提供良好的传递途径, 从而促进片晶的融化.

MWCNTs 组元对 LDPE/2% MWCNTs 复合材料结晶过程的影响主要体现在抑制 LDPE 基体非晶区收缩、促进 LDPE 基体结晶的形成及抑制 LDPE 基体晶体的长大. MWCNTs 对非晶区收缩的抑制, 仍是由于均匀分散的 MWCNTs 对非晶区分子链运动的限制所致. 已有研究表明, MWCNTs 组元可在 LDPE 结晶过程中, 起到形核作用<sup>[17,18]</sup>. MWCNTs 对晶体长大过程的抑制作用, 可能是由于 MWCNTs 分布较为均匀, 晶体长大时易受到相邻 MWCNTs 的阻碍, 从而使晶体长大速率受限.

110 keV 电子辐照对 LDPE/2% MWCNTs 复合材料融化和结晶过程的影响主要体现在对 LDPE 基体的影响. 110 keV 电子可抑制 LDPE 基体的非晶区膨胀, 延缓 LDPE 基体中片晶的初始融化, 并在片晶开始融化后抑制片晶的融化过程; 结晶过程中, 110 keV 电子辐照抑制 LDPE 基体的非晶区收缩, 抑制晶体长大.

## 4 结 论

1) DSC 分析表明, 110 keV 电子辐照对 LDPE 的起始融化温度、终止融化温度、起始结晶温度和终止结晶温度未产生明显影响. MWCNTs 的添

加, 可使LDPE/MWCNTs复合材料在加热过程中的起始融化温度升高, 而终止融化温度降低, 并使冷却过程中的起始结晶温度提高, 而终止结晶温度降低, 结晶度增加.

2) 通过SAXS和WAXD实时测试分析表明, MWCNTs可在融化过程中, 阻碍LDPE基体非晶区及晶区分子链运动, 抑制LDPE基体的初始融化, 在开始融化后促进融化过程; 在结晶过程中, MWCNTs促进LDPE基体晶体的形成, 并抑制晶体长大.

3) 110 keV电子辐照可抑制LDPE基体的非晶区膨胀, 延缓LDPE基体中片晶的初始融化, 并在片晶开始融化后抑制片晶的融化过程; 结晶过程中, 110 keV电子辐照抑制LDPE基体的非晶区收缩, 抑制晶体长大.

## 参考文献

- [1] Minson E, Sanchez I, Barnaby H J, Pease R L, Platteter D G, Dunham G 2004 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **51** 3723
- [2] Schrimpf R D, Warren K M, Ball D R, Weller R A, Reed R A, Fleetwood D M, Massengill L W, Mendenhall M H, Rashkeev S N, Pantelides S T, Alles M A 2008 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **55** 1891
- [3] Bi J S, Liu G, Luo J J, Han Z S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 208501 (in Chinese) [毕津顺, 刘刚, 罗家俊, 韩郑生 2013 物理学报 **62** 208501]
- [4] Wilson J W, Cucinotta F A, Thibeault S A, Kim M H Y, Shinn J L, Badavi F F 1997 *NASA Langley Research Center NASA CP-3360*
- [5] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [6] Jung C H, Lee, D H, Hwang I T, Im D S, Shin J H, Kang P H, Choi J H 2013 *J. Nucl. Mater.* **438** 41
- [7] Kumar A P, Depan D, Tomer N S, Singh R P 2009 *Prog. Polym. Sci.* **34** 479
- [8] Li Z, Nambiar S, Zhang W, Yeow J T W 2013 *Mater. Lett.* **108** 79
- [9] Mauri R E, Crossman F W 1983 *AIAA 21st Aerospace Sciences Meeting* Reno, Nevada, Jan. 10–13, 1983
- [10] Xu L, Bai L G, Yan T Z, Wang Y Z, Wang Z, Li L B 2010 *Polymer Bulletin* **10** 1 (in Chinese) [许璐, 柏莲桂, 颜廷姿, 王玉柱, 王劫, 李良彬 2010 高分子通报 **10** 1]
- [11] Martínez-Morlanes M J, Castell P, Martínez-Nogués V, Martínez M T, Alonso P J, Puértolas J A 2011 *Compos. Sci. Technol.* **71** 282
- [12] Rui E M, Yang J Q, Li X J, Liu C M, Tian F 2014 *Polym. Degrad. Stab.* **109** 59
- [13] Sobieraj M C, Rinnac C M 2009 *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2** 433
- [14] Ferreira C I, Dal Castel C, Oviedo M A S, Mauler R S 2013 *Thermochim. Acta* **553** 40
- [15] Mucha M, Marszalek J, Fidrych A 2000 *Polymer* **41** 4137
- [16] Yang K, Gu M Y, Guo Y P, Pan X F, Mu G H 2009 *Carbon* **47** 1723
- [17] Li L Y, Li B, Hood M A, Li C Y 2009 *Polymer* **50** 953
- [18] Zhang L, Tao T, Li C Z 2009 *Polymer* **50** 3835

# Melting and crystallization behaviours of the electrons irradiated LDPE/MWCNTs composites\*

Ma Guo-Liang<sup>1)</sup> Li Xing-Ji<sup>1)</sup> Yang Jian-Qun<sup>1)</sup> Liu Chao-Ming<sup>1)</sup>  
Tian Feng<sup>2)†</sup> Hou Chun-Feng<sup>1)</sup>

1) (Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

2) (Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China)

( Received 4 February 2016; revised manuscript received 11 June 2016 )

## Abstract

Electrons are an important constituent part of radiation space of charged particles and could damage microelectronic devices. Therefore, effective radiation protection is very important for the electronic device. So, a radiation protecting material with lightweight, high performance and low cost is urgently needed. Polyethylene (PE) with high hydrogen content /carbon nanotube (CNT) composite as a space shielding material is very promising for spacecraft application in the future. In order to meet the requirement of space applications for PE/CNT composite, it is of important academic value and practical significance to explore melting and crystallization behaviors of LDPE/MWCNT composites. In this paper, melting and crystallization behaviours of the irradiated LDPE/MWCNT composites irradiated by 110 keV electrons are studied by differential scanning calorimetry (DSC), synchrotron radiation X-ray small angle scattering (SAXS) and wide angle diffraction (WAXD). Experimental results show that the irradiation by 110 keV electrons does not affect the thermal characteristics of the LDPE, but can enhance the initial melting temperature and the melting-terminating temperature of LDPE/2% MWCNT composites during melting. Also, the radiation by 110 keV electrons could reduce the initial crystallization temperature and the crystallization-terminating temperature during crystallization. MWCNTs could enhance the initial melting temperature and reduce the melting-terminating temperature of LDPE/2% MWCNT composites during melting. Moreover, MWCNTs could enhance the initial crystallization temperature and crystallinity, and reduce the crystallization-terminating temperature during crystallization. SAXS and WAXD analyses show that with increasing the temperature, long periods of the irradiated/unirradiated LDPE increase during melting. Compared with that of the unirradiated LDPE, at a given temperature, long period of the irradiated LDPE is small. During crystallization, with reducing the temperature, long period of the irradiated/ unirradiated LDPE begins to appear and gradually decreases. At the same temperature, long period of the irradiated LDPE is larger than that of the unirradiated one. For LDPE /2% MWCNT composites, long periods of the irradiated/unirradiated samples during melting and crystallization do not exist. The 110 keV electron irradiation mainly influences LDPE matrix of LDPE/2% MWCNT composites during melting and crystallization. The 110 keV electron irradiation can slow down the amorphous region expansion and the initial melting of lamellae of the LDPE matrix during melting. The 110 keV electron irradiation can slow down the amorphous region shrinkage and inhibit crystal from growing up during crystallization. During melting, MWCNTs can hinder the amorphous and crystalline molecular chains of LDPE from moving, which hinders the LDPE matrix from initially melting, but promotes the melting process after the initial melting has begun. During crystallization, MWCNTs could promote the formation of crystal of the LDPE matrix and inhibit the crystal from growing up.

**Keywords:** nanocomposite, electron irradiation, synchrotron radiation, thermal stability

**PACS:** 81.07.Bc, 61.46.-w, 73.63.Fg

**DOI:** 10.7498/aps.65.208101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11305249, 51503053) and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2014M560256).

† Corresponding author. E-mail: fox1225@163.com