

电子辐照聚乙烯/碳纳米管拉伸变形机理

马国亮 杨剑群 李兴冀 刘超铭 侯春风

Tensile deformation mechanism of PE/CNTs irradiated by electrons

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

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 178104 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.178104

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178104>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17>

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 MoS₂ 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 MoSe₂ 纳米片的结构和发光性能

Structures and photoluminescence properties of Se and SeMo₂ 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>

电子辐照聚乙烯/碳纳米管拉伸变形机理*

马国亮¹⁾ 杨剑群²⁾ 李兴冀^{2)†} 刘超铭²⁾ 侯春风¹⁾

1) (哈尔滨工业大学理学院, 哈尔滨 150001)

2) (哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

(2016年4月27日收到; 2016年6月6日收到修改稿)

利用X射线散射对纯聚合物材料, 包括聚乙烯拉伸行为及变形机理的研究与日俱增. 本文选择低密度聚乙烯/多壁碳纳米管(LDPE/2% MWCNTs)复合材料为实验材料, 基于同步辐射小角散射的测试平台, 对电子辐照的LDPE/MWCNTs复合材料拉伸过程中的X射线小角散射(SAXS)和广角衍射(WAXD)信号进行了原位测试分析, 重点分析了低能电子辐照后复合材料拉伸变形过程中微观结构的演化规律. 研究结果表明, 低能电子辐照会导致复合材料屈服强度显著提高, 而断裂延伸率降低; 电子辐照可制约LDPE/MWCNTs复合材料基体变形, 从而使应变诱发的片晶破碎过程受到抑制, 并且较高剂量电子辐照可强烈抑制晶体转动和新晶体形成; 在拉伸变形过程中, 主要强化机理包括辐照引起MWCNTs强化的增强(界面强化)和辐照对LDPE基体产生交联导致的强化效应.

关键词: 纳米复合材料, 电子辐照, 同步辐射, 拉伸行为

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

DOI: 10.7498/aps.65.178104

1 引言

自从1991年日本专家Iijima^[1]首次报道发现碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)以来, 因其独特的结构和性能引起了不同科学领域的极大重视. 近年来, CNTs成为国际上研究的热点问题, 涉及制备工艺、性能表征和应用等多方面研究. 已有研究表明, CNTs除具有优异的力学性能外, 还具有极强的自由基清除能力, 使得聚合物/CNTs复合材料的力学性能及辐射防护能力均较优异^[2-4]. 因此, 聚合物/CNTs复合材料(特别是聚乙烯/CNTs), 被认为是未来航天器结构材料的理想选材, 在航天领域具有广阔的应用前景^[5,6]. 研究表明, 空间辐射环境中的带电子辐照, 会使航天器用聚合物基复合材料发生链断裂和交联等结构变化, 导致其力学行为发生改变, 从而影响航天器的在轨可靠性及寿命^[7].

国内外针对辐照聚合物/CNTs复合材料的研

究正处于起步阶段, 有关这方面的研究还不深入. Nielsen等^[7]研究表明, 6 MeV电子辐照对聚酰亚胺/CNTs复合材料的拉伸性能影响不大. 文献^[8-10]针对 γ 射线辐照聚乙烯/CNTs复合材料的拉伸性能进行了研究, 结果表明 γ 射线辐照提高了复合材料的拉伸性能. Campo和Visco^[11]以及Dintcheva等^[12]研究认为, 紫外线辐照可提高PE(聚乙烯)/CNTs复合材料的耐磨性, 并使拉伸强度降低, 但不影响熔点和结晶点. Sreekanth等^[13]和Castell等^[14]在研究辐照效应对复合材料性能影响过程中发现, γ 射线辐照可降低PE/CNTs复合材料的强度, 增加熔点和结晶度, 但对热稳定性影响不大. 我们在前期工作中已经发现, 1 MeV高能电子使聚乙烯分子链中形成了大量的交联点, 阻碍了材料拉伸过程中原始片晶的破碎及新晶体的形成, 从而提高了拉伸强度^[15].

基于上述文献可知, 不同辐照源对不同聚合物/CNTs复合材料的性能损伤程度不同, 而低能电

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

† 通信作者. E-mail: mg10721@163.com

子是空间辐射环境的重要辐射源之一, 研究低能电子辐照对聚合物/CNTs 复合材料性能的影响极其重要. 尽管国内外已针对辐照前后聚合物/CNTs 复合材料的力学性能进行了相关研究工作, 但力学性能测试时大都采取非原位检测的方式, 只能得到其静态的结构信息, 无法获得力学性能测试过程中材料微观结构演化的信息, 这使得CNTs对基体结构影响和辐照对聚合物/CNTs 复合材料拉伸过程中微观结构演化的影响规律尚不清楚, 阻碍了人们对辐照前后聚合物/CNTs 复合材料变形机理的认识, 也限制了材料制备工艺的改进. 近年来, 同步辐射 X 射线散射技术成为研究高分子材料的重要分析方法, 为聚合物拉伸过程中微观结构变化的检测提供了一种重要途径. 国内外科研工作者利用同步辐射 X 射线散射对纯聚合物材料, 包括聚乙烯进行拉伸行为及变形机理的研究与日俱增^[16-19]. 综上, 低能电子辐照对CNTs 复合材料力学行为影响的研究尚不深入, 而有关变形过程中材料内部微观结构的演化规律是研究分析辐照效应对复合材料性能影响的必要方式, 急需进一步进行深入研究. 因此, 本文采用同步辐射装置原位拉伸的试验方法, 以变形过程中低密度聚乙烯/多壁碳纳米管复合材料内部微观结构演化规律为切入点, 系统研究电子辐照后聚合物复合材料的力学行为, 分析辐照效应对变形过程中微观结构演化规律影响的内在原因.

2 实验材料制备与表征

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 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 11 nm, 长度约 $10 \mu\text{m}$. 利用 HAAKE RHEOMIX OS 密炼机采取机械共混法制备复合材料样品, 为保证 MWCNTs 在基体中分散性良好, 改变机械混合过程中的转子转动速度和混炼温度, 利用美国 FEI 公司的 Quanta 200 FEG 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对复合材料在低温 (77 K) 产生的脆性断口表面进行分析, 以便直观地观察到 MWCNTs 在 LDPE 中的分布情况, 最终确定最佳转子转动速度和混炼温度分别为 80 r/min 和 $140 \text{ }^\circ\text{C}$. 为去除复合材料内部残余应力并完善结晶形态, 需将模压成型后的样品置于表面平滑玻璃板之间并置于真空烘箱中, 升温至 $95 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 30 min, 随后以 $0.1 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 匀速降至室温, 最终获得了碳纳米管含量为 2 wt.%、厚度为 $300 \mu\text{m}$ 的复合材料. 图 1 给出了 LDPE 基体和 LDPE/2% MWCNTs 复合材料低温脆性断口的 SEM 照片. MWCNTs 呈现两种分布状态, 一是沿断面水平分布, 表现为明亮的线条; 另一种是垂直于断面分布, 表现为许多亮度较高的点. 无论哪种分布形态, 均可看出 MWCNTs 在基体中的分布比较均匀, 说明碳纳米管在复合材料中具有良好的分散性. 基于 Monte Carlo 计算可知, 110 keV 电子可以穿透本项目设计的样品厚度. 因此, 本文选用 110 keV 电子作为辐照源, 束流为 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 辐照注量分别 5×10^{14} , 1×10^{15} , 5×10^{15} 和 $1 \times 10^{16} \text{ e/cm}^2$.

2.2 同步辐射 X 射线小角散射 (SAXS) 及广角衍射 (WAXD) 表征

利用上海同步光源 BL16 B1 线站的 SAXS 及 WAXD 对 110 keV 电子辐照前后 LDPE/MWCNTs

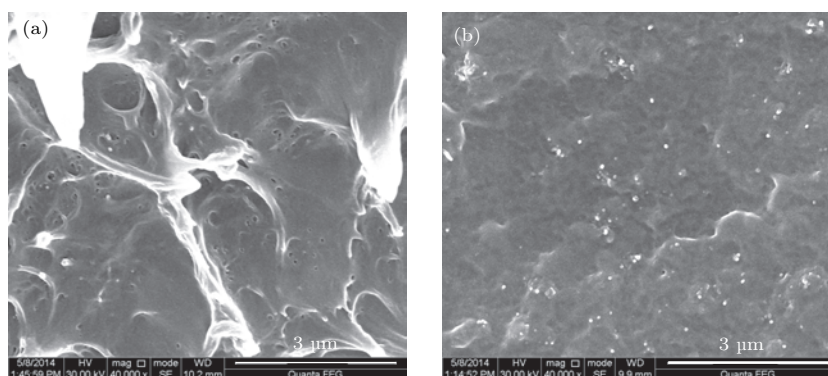


图 1 LDPE 及 LDPE/MWCNTs 复合材料在 77 K 下的断口 SEM 图片 (a) LDPE; (b) LDPE/2% MWCNTs

Fig. 1. SEM fracture image of LDPE and LDPE/MWCNTs composites at 77 K: (a) LDPE; (b) LDPE/2% MWCNTs.

复合材料的微观结构演化进行表征. 图2所示为电子辐照后复合材料的SAXS和WAXD强度分布曲线. 可以看到, 110 keV 电子辐照条件下, 复合材料的SAXS信号强度随辐照剂量呈下降趋势, 说明辐照效应降低材料的散射能力, 这主要原因是辐照条件会使MWCNTs产生位移效应. 经110 keV 电子辐照后WAXD信号强度峰无明显变化. 此

外, 与未经辐照的样品类似, 经110 keV 电子辐照样品的SAXS强度分布曲线未出现长周期结构的散射峰信号, 在WAXD强度分布曲线上, 也未出现MWCNTs的特征衍射峰, 这些现象都说明110 keV 电子辐照未改变MWCNTs组元在LDPE基体中的分布状态, MWCNTs仍具有良好的分散性.

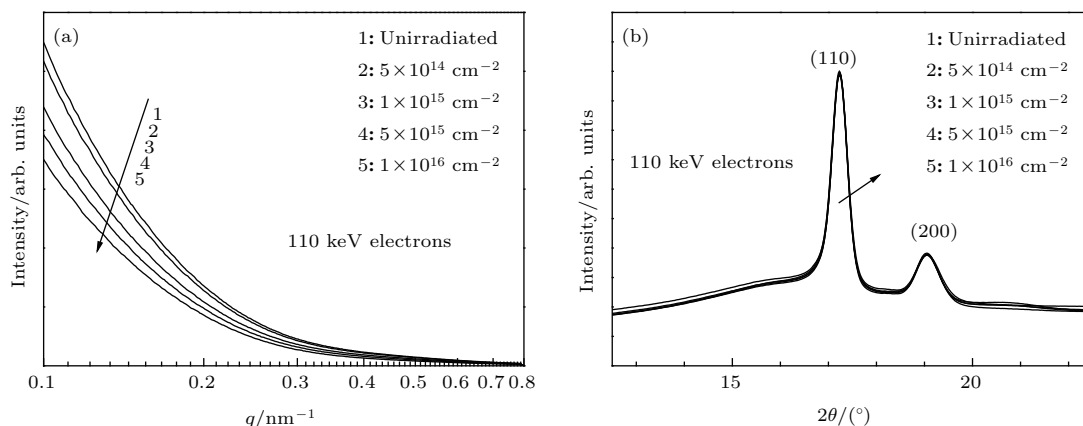


图2 110 keV 电子辐照时 LDPE/2% MWCNTs 复合材料的 SAXS 和 WAXD 强度分布曲线 (a) SAXS 强度分布曲线; (b) WAXD 强度分布曲线

Fig. 2. The (a) SAXS and (b) WAXD intensity distribution curves for LDPE/2% MWCNTs composite irradiated with 110 keV electrons for various fluences.

表1给出了110 keV 电子辐照后复合材料的界面层畸变度与辐照剂量的关系. 可见, 电子辐照提高了LDPE/MWCNTs复合材料的界面层畸变度, 界面层畸变度随电子辐照剂量增加而提高. 这是由于辐照可使LDPE基体及MWCNTs产生电离效应, 形成非成对电子所致. LDPE基体与MWCNTs两者的非成对电子发生反应, 可增强彼此之间界面层的交互作用, 从而有利于提高材料的界面层畸变度.

表1 LDPE/ MWCNTs 复合材料中界面层畸变度 σ 与辐照剂量的关系

Table 1. The σ vs. fluence for the interfacial layer in LDPE/MWCNTs.

Fluence /cm ⁻²	0	5 × 10 ¹⁴	1 × 10 ¹⁵	5 × 10 ¹⁵	1 × 10 ¹⁶
σ	0.824	0.897	1.280	2.241	3.647

3 实验结果

3.1 拉伸变形行为表征

图3给出了110 keV 电子辐照时LDPE/MWCNTs复合材料的拉伸曲线. 可以发现, 电子辐照后复合材料的拉伸曲线呈现出与辐照前不

同的特征, 随辐照剂量增加, 复合材料的屈服强度显著增加, 呈现明显的应变强化趋势, 而断裂延伸率降低, 辐照剂量达到1 × 10¹⁶ cm⁻² 时很快断裂.

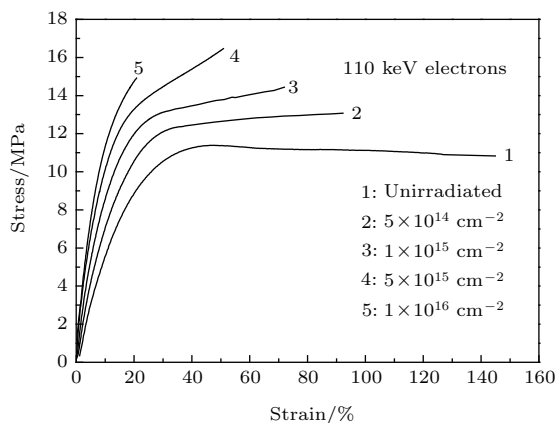


图3 110 keV 电子辐照后 LDPE/ MWCNTs 复合材料的拉伸曲线

Fig. 3. Tensile curves of LDPE/MWCNTs composites irradiated with 110 keV electrons for various fluences.

3.2 原位拉伸过程中的微观结构演化表征

3.2.1 SAXS分析

在上海光源小角散射线站, 对电子辐照 LDPE/

MWCNTs 复合材料拉伸过程中的 SAXS 信号进行了原位测试分析, 散射花样如图 4 所示, 图中拉伸方向为水平方向. 利用 Fit2D 软件对数据进行处理, 获得了不同注量电子辐照后复合材料在拉伸过程中的 SAXS 强度分布曲线, 包括沿赤道 (Equator) 方向的 SAXS 强度分布曲线及 SAXS 强度沿方位角分布曲线. 基于数据分析结果, 从不同角度揭示 MWCNTs 组元及辐照效应对复合材料在拉伸变形过程中微观结构演化所产生的影响.

图 5 为样品沿赤道方向的 SAXS 强度分布曲线. 图中横轴为散射矢量 q , 纵轴为散射强度 $I(q)$. 图 6 为电子辐照后复合材料沿赤道方向的 SAXS 信

号强度不变量随应变量的变化情况.

由图 6 可知, 在未变形 (应变量为零) 时, 经电子辐照后 LDPE/MWCNTs 复合材料的 SAXS 信号不变量较小, 随着辐照注量的增加, SAXS 信号不变量显著降低. SAXS 信号不变量变化反映复合材料的散射能力, LDPE/MWCNTs 复合材料的散射能力由 MWCNTs 组元和 LDPE 基体的散射能力共同决定. 在前期研究中发现, 110 keV 电子辐照对 LDPE 材料的 SAXS 信号强度散射不变量没有影响, 但会对 MWCNTs 产生影响, 故上述现象主要是由于 110 keV 电子辐照使 MWCNTs 产生位移效应, 尺寸收缩引起的 [20].

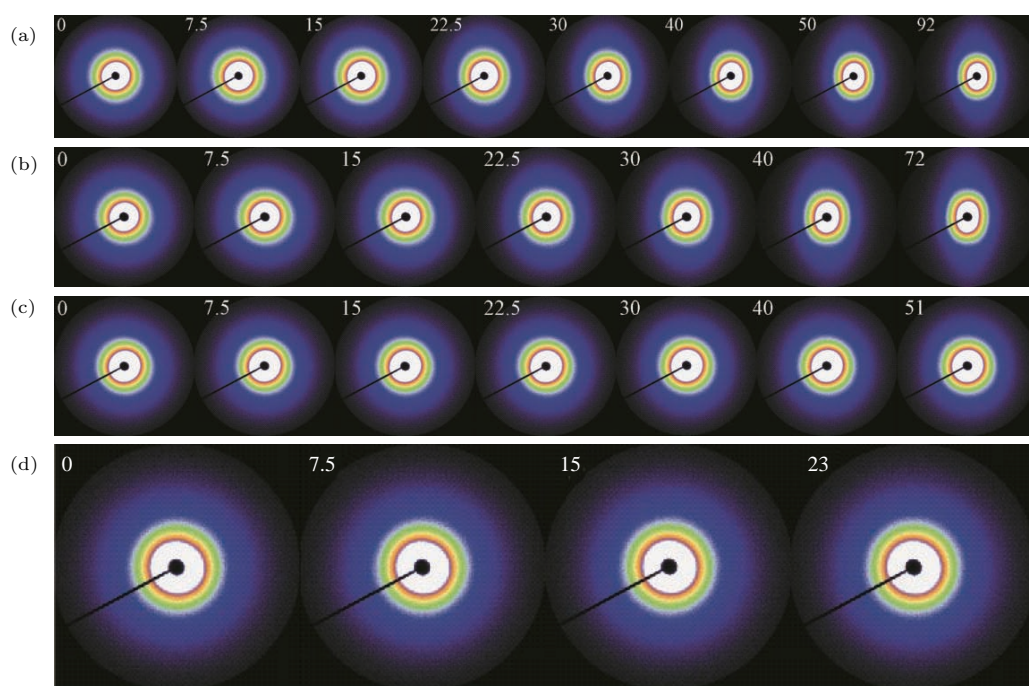


图 4 (网刊彩色) 110 keV 电子辐照的 LDPE/MWCNTs 变形时的 SAXS 散射花样 (a) $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$; (b) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (c) $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (d) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

Fig. 4. (color online) SAXS patterns for LDPE/MWCNTs composite irradiated with 110 keV electrons for various fluences during tensile deformation: (a) $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$; (b) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (c) $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (d) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

在原位拉伸过程中, MWCNTs 的散射能力不会发生明显变化. 可以认为, 随应变量增加, LDPE/MWCNTs 复合材料散射能力的变化主要是由 LDPE 基体的微观结构变化引起的. 拉伸应变量 $< 20\%$ 时, LDPE/MWCNTs 样品的 SAXS 信号强度不变量变化不大. 随应变量继续增加, 未辐照复合材料的 SAXS 信号强度不变量呈下降趋势, 说明复合材料内原始晶体开始逐渐发生破碎, 导致材料的结晶度下降. 经注量为 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的

电子辐照后, 复合材料的 SAXS 信号强度不变量的下降速率与未辐照样品相同. 表明在该电子辐照注量下, 复合材料基体的原始片晶破碎未受到电子辐照的影响. 当电子辐照注量为 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时, 经辐照后复合材料的 SAXS 信号强度不变量下降速率有所降低, 这表明电子辐照使 LDPE 基体中的原始片晶破碎受到制约. 当电子辐照注量超过 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时, 复合材料的 SAXS 信号强度不变量随应变量的增加不再发生明显变化,

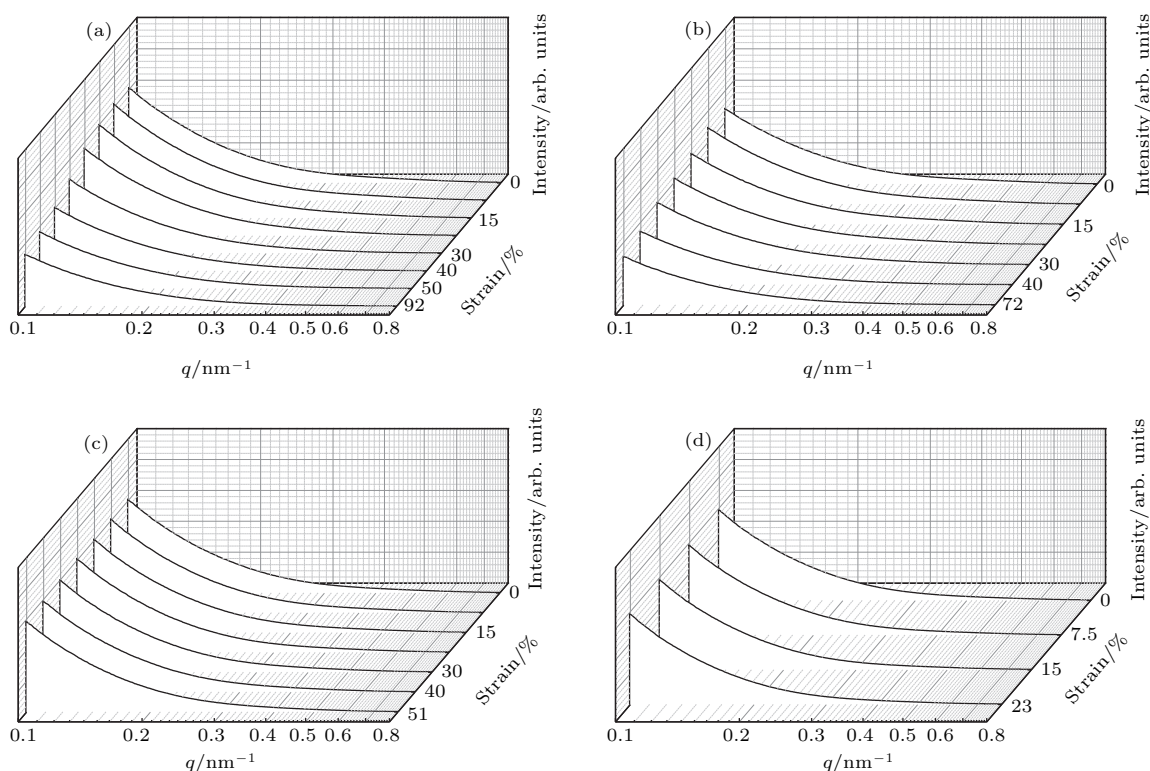


图5 110 keV 电子辐照的 LDPE/MWCNTs 变形时沿赤道方向的 SAXS 强度分布曲线 (a) $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$; (b) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (c) $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (d) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

Fig. 5. SAXS intensity distribution curves along the equator for LDPE/MWCNTs composite irradiated with 110 keV electrons for various fluences during tensile deformation: (a) $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$; (b) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (c) $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (d) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

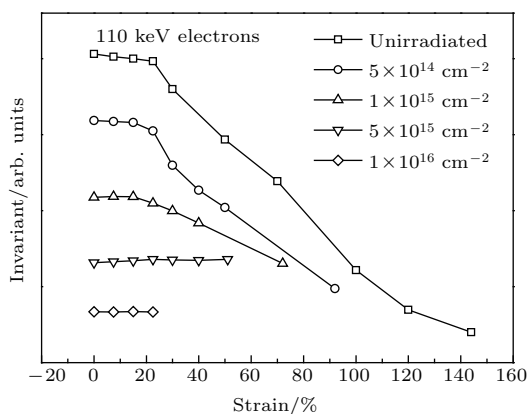


图6 110 keV 电子辐照的 LDPE/MWCNTs 沿赤道方向的 SAXS 信号不变量与应变量的关系

Fig. 6. Invariant vs. strain along the Equator for LDPE/MWCNTs composite irradiated with 110 keV electrons for various fluences.

说明复合材料基体中原始片晶破碎过程已受到完全抑制, 不再对复合材料散射能力的降低产生影响. 上述分析结果表明, 110 keV 电子辐照能够制约 LDPE 基体变形, 并与辐照注量密切相关, 从而使 LDPE/MWCNTs 复合材料应变诱发的片晶破碎过程受到制约.

根据不同辐照条件下 LDPE/MWCNTs 复合材料的 SAXS 信号, 可计算 110 keV 电子辐照的样品在拉伸过程中的 $I(\phi)$ 与 ϕ 的关系以及取向因子 f 与应变量的关系, 结果分别如图 7 和图 8 所示. 由于 LDPE 基体和 MWCNTs 组元在拉伸变形过程中均会发生取向变化, 这里获得的取向因子包含 LDPE 基体和 MWCNTs 组元共同的取向信息.

由图 8 可见, 在应变量为零时, 未辐照和辐照的 LDPE/MWCNTs 复合材料的取向因子均约为零, 这表明 110 keV 电子辐照并不影响 LDPE 基体和 MWCNTs 组元的取向. 拉伸应变量为 $<20\%$ 时, 未辐照和辐照的 LDPE/MWCNTs 复合材料的取向因子基本相同, 并且没有随应变量的增加而发生明显变化, 这是因为在该变形阶段辐照对非晶区分子链的取向未产生明显影响. 当应变量为 $>20\%$, 与未辐照的样品相比, 随应变量的增加, 经辐照样品的取向因子下降速率降低, 且下降速率随辐照注量的增加而进一步降低. 这种变化趋势也表明 110 keV 电子辐照能够制约 LDPE/MWCNTs 复合材料的变形, 导致 MWCNTs 组元和 LDPE 基体在样品拉伸过程中难于发生应变诱发的取向变化.

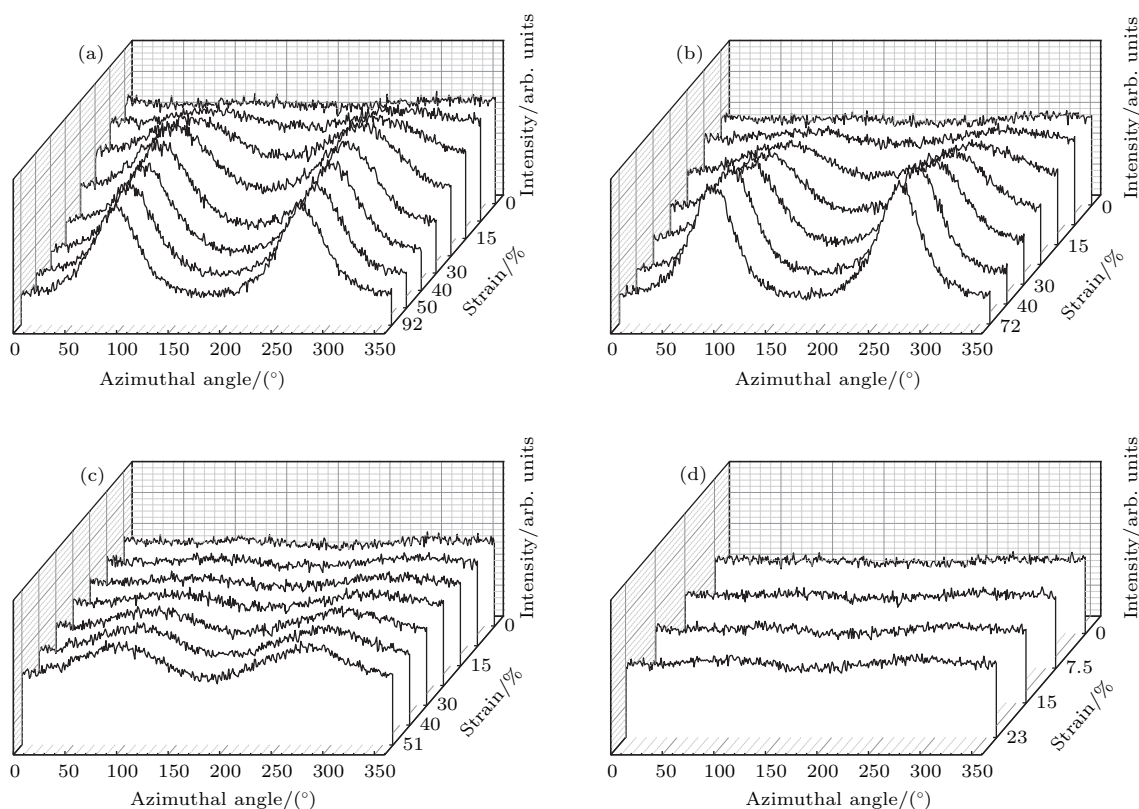


图7 110 keV 电子辐照时 LDPE/MWCNTs 的 $I(\phi)$ - ϕ -strain 关系图 (a) $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$; (b) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (c) $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (d) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

Fig. 7. $I(\phi)$ - ϕ -strain curves for LDPE/MWCNTs composite irradiated with 110 keV electrons for various fluences: (a) $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$; (b) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (c) $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (d) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

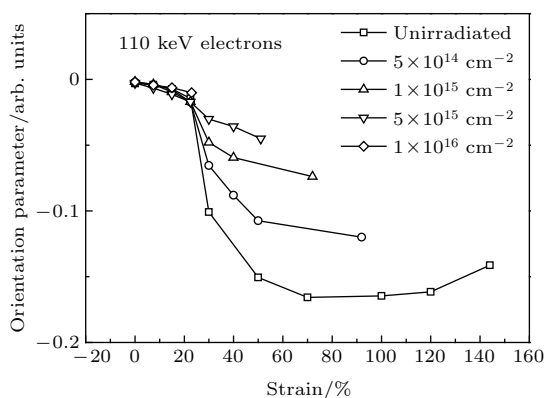


图8 110 keV 电子辐照时 LDPE/MWCNTs 的取向因子与应变量的关系

Fig. 8. The orientation parameter vs. strain for LDPE/MWCNTs composite irradiated with 110 keV electrons for various fluences.

依据 Porod 定律, 根据图 5 中的 SAXS 强度分布曲线, 经计算可得到不同注量 110 keV 电子辐照时 LDPE/MWCNTs 复合材料在拉伸变形过程中两相界面层的应变与畸变度的关系. 不同注量电子辐照的复合材料未变形时, 两相界面层呈现 Porod 正偏离效应 (见表 2). 在拉伸变形过程中,

随着应变增加, 两相界面层始终呈现 Porod 正偏离效应. 表 2 和图 9 为不同注量电子辐照时复合材料沿赤道方向的畸变度. 可以发现, 经辐照的样品中 MWCNTs 组元与 LDPE 基体之间界面层的畸变度随应变及辐照注量而变化, 复合材料的界面层畸变度随辐照注量增加而提高, 随应变的增加, 界面层畸变度也呈上升趋势. 与未辐照复合材料不同的是, 辐照样品界面层畸变度上升速率较大. 从图 9 可知, 不同辐照注量样品的界面层畸变度随应变增加速率相同, 与应变 $< 20\%$ 时未经辐照样品的界面层畸变度上升速率大致相同.

LDPE/MWCNTs 复合材料的界面层畸变度随应变的变化趋势表明, 110 keV 电子辐照对其变形产生了明显的制约作用. 在拉伸过程中, 未辐照样品的界面层畸变度随应变开始增长速率较大, 而在应变达到 20% 后界面层畸变度增长速率变缓. 这是由于拉伸初始阶段复合材料 LDPE 基体非晶区分子链变形对界面层畸变度的增长起主导作用, 在应变达到 20% 后, 随应变增加, 应变

诱导原始片晶破碎, 进而使界面层畸变度的增长速率变缓. 经电子辐照的复合材料样品由于受到辐照交联点的制约, 在拉伸过程中 LDPE 基体产生应变

强化效应, 加剧 LDPE 基体与 MWCNTs 组元之间的变形错配效应, 表现为复合材料界面层畸变度随应变增加呈现单调增长的趋势.

表 2 不同注量电子辐照后 LDPE/MWCNTs 的应变与畸变度的关系

Table 2. The σ values vs. strain for LDPE/MWCNTs composite irradiated with 110 keV electrons for various fluences during tensile deformation.

Strain/%	σ				
	Unirradiated	$5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	$5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$
0	0.824	0.897	1.280	2.241	3.647
7.5	0.951	1.039	1.428	2.417	3.842
15	1.068	1.172	1.587	2.587	4.069
22.5	1.201	1.298	1.752	2.778	4.239(a)
30	1.318	1.429	1.911	2.952	
50	1.453	1.612(b)	2.132(c)	3.201(d)	
70	1.572	1.776(e)	2.813(f)	3.438(g)	
100	1.686	2.508(h)			
120	1.825				
144	1.938				

注: (a) 应变为 23%; (b), (c), (d) 应变为 40%; (e) 应变为 50%; (f) 应变为 72%; (g) 应变为 51%; (h) 应变为 92%.

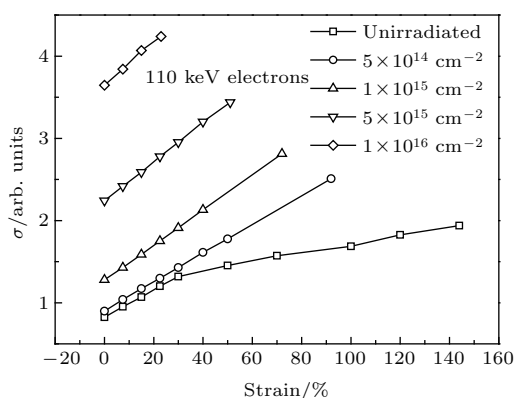


图 9 不同注量 110 keV 电子辐照后 LDPE/MWCNTs 在拉伸过程中畸变度随应变的变化

Fig. 9. The σ values vs. strain for LDPE/MWCNTs composite irradiated with 110 keV electrons for various fluences during tensile deformation.

3.2.2 WAXD 分析

在上海光源小角散射线站, 对电子辐照的 LDPE/MWCNTs 复合材料拉伸过程中的 WAXD 信号进行了原位测试分析, 衍射花样如图 10 所示, 图中拉伸方向为水平方向. 利用 Fit2D 软件对数据进行数据处理, 获得了不同注量电子辐照的复合材料在拉伸过程中的 WAXD 强度分布曲线. 图 11 和图 12 分别给出了拉伸过程中不同注量电子辐照的

复合材料沿赤道方向和子午线方向的 WAXD 强度图. 图中横轴为 2θ 角, 纵轴为衍射强度 $I(\theta)$.

可以发现, LDPE/MWCNTs 复合材料样品的 WAXD 强度图中均有两个明显的特征峰, 分别是 (110) 和 (200) 衍射峰, 即是由 LDPE 基体中稳定正交晶体产生的衍射峰. 随着应变量的增加, (110) 和 (200) 衍射峰的强度发生了变化. 当电子辐照注量低于 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时, 在 WAXD 强度图横轴 15.8° 和 20.1° 的位置出现了新的衍射峰, 这是由复合材料 LDPE 基体中亚稳态单斜晶体产生的衍射峰. 在电子辐照注量高于 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时, 经辐照的样品在拉伸变形过程中未发生马氏体相变, 这表明 110 keV 电子辐照能够抑制复合材料在拉伸过程中产生马氏体相变.

在辐照注量低于 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时, 经辐照的复合材料样品沿赤道方向的 (110) 和 (200) 衍射峰的强度单调下降, 如图 13 所示, 但下降速率低于未经辐照样品. 在辐照注量高于 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时, 经辐照的复合材料样品沿赤道方向的 (110) 和 (200) 衍射峰的强度基本不发生变化, 表明 110 keV 电子辐照可强烈抑制复合材料在拉伸变形过程中出现

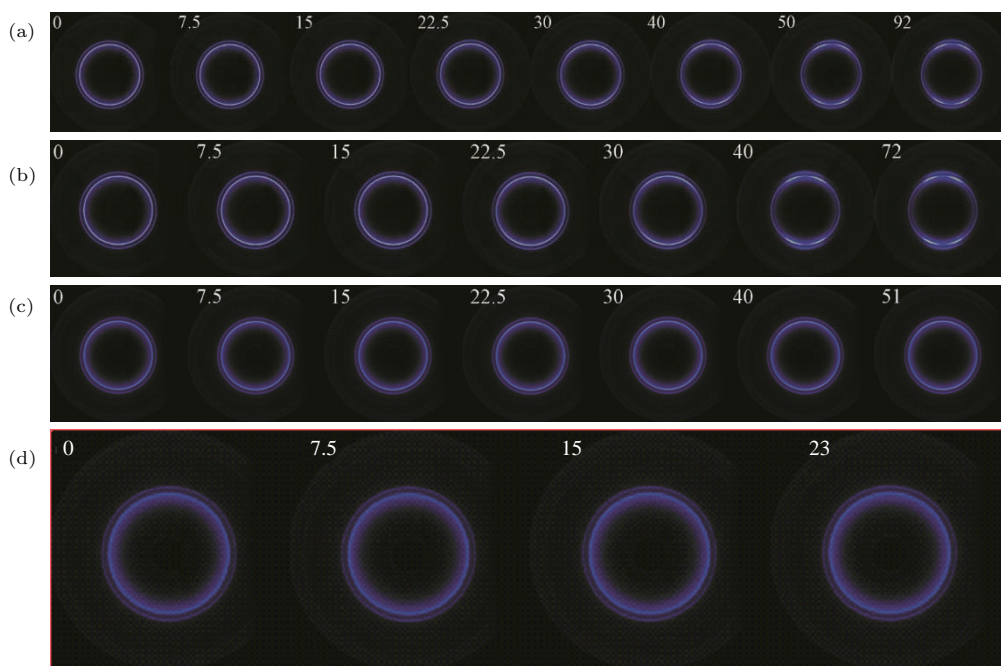


图 10 (网刊彩色) 不同注量电子辐照的 LDPE/MWCNTs 变形时的 WAXD 衍射花样 (a) $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$; (b) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (c) $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (d) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

Fig. 10. (color online) WAXD patterns for LDPE/MWCNTs composite irradiated with 110 keV electrons for various fluences during tensile deformation: (a) $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$; (b) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (c) $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (d) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

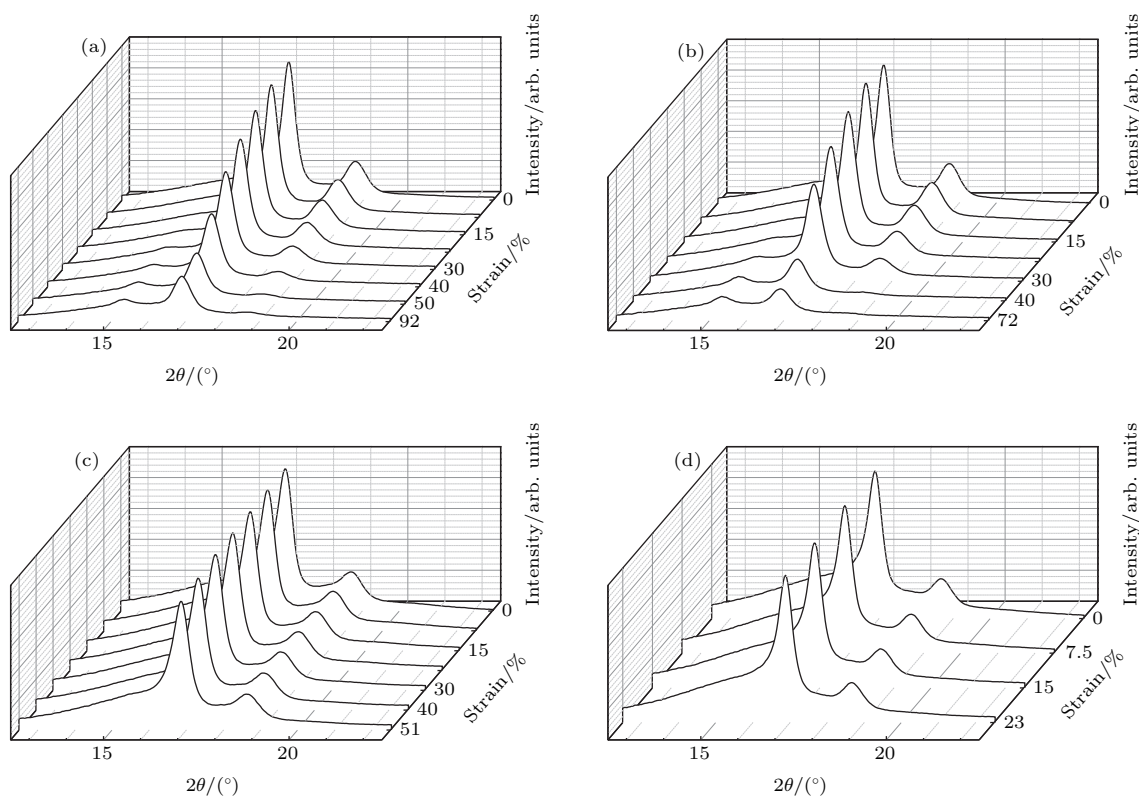


图 11 不同注量电子辐照的 LDPE/MWCNTs 变形时沿赤道方向的 WAXD 强度分布曲线 (a) $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$; (b) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (c) $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (d) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

Fig. 11. WAXD intensity distribution curves along the equator for LDPE/MWCNTs composite irradiated with 110 keV electrons for various fluences during tensile deformation: (a) $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$; (b) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (c) $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (d) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

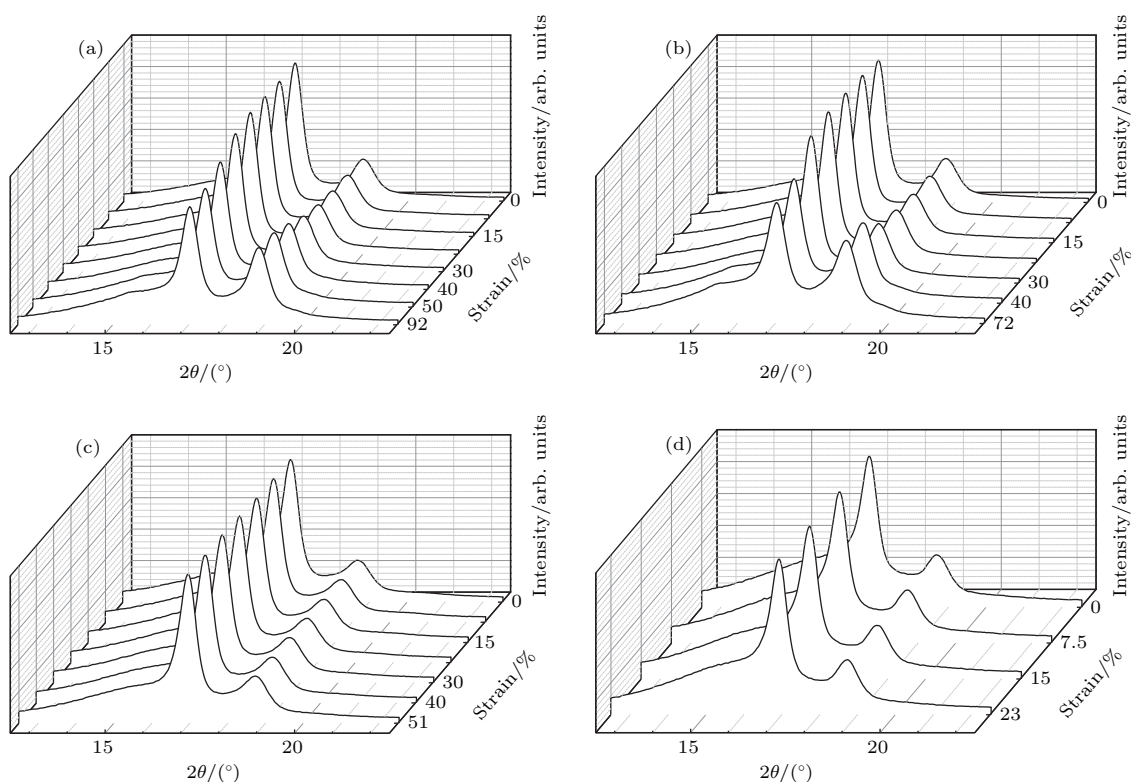


图 12 不同注量电子辐照的 LDPE/MWCNTs 变形时沿子午线方向的 WAXD 强度分布曲线 (a) $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$; (b) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (c) $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (d) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$
 Fig. 12. WAXD intensity distribution curves along the meridian for LDPE/MWCNTs composite irradiated with 110 keV electrons for various fluences during tensile deformation: (a) $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$; (b) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (c) $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (d) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

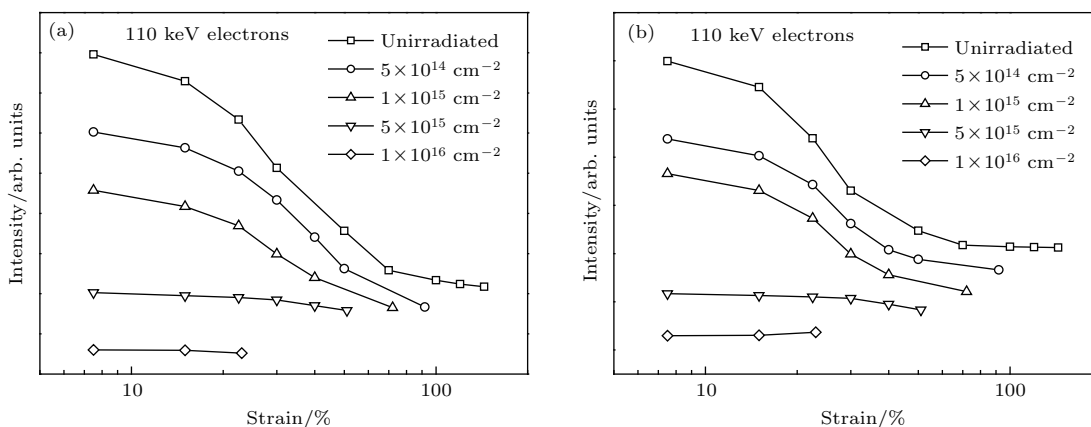


图 13 不同注量 110 keV 电子辐照的 LDPE/MWCNTs 复合材料变形时沿赤道方向的 (110) 和 (200) 衍射峰强度随应变的变化情况 (a) (110) 峰; (b) (200) 峰
 Fig. 13. Intensity of (110) and (200) peaks vs. strain along the equator for LDPE/MWCNTs composites irradiated with 110 keV electrons for various fluences during tensile deformation: (a) (110) peak; (b) (200) peak.

晶体转动, 在较高辐照注量时, 这种晶体转动被完全抑制. 在辐照注量低于 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时, 复合材料沿子午线方向的 (110) 和 (200) 衍射峰的强度变化趋势如图 14 所示. 在电子辐照注量低于 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时, 沿子午线方向的衍射峰强度的变化

趋势与未经辐照样品相同, 但变化速率有所降低. 在电子辐照注量高于 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时, 经辐照样品沿子午线方向的衍射峰强度基本保持不变. 这说明 110 keV 电子辐照可强烈抑制 LDPE/MWCNTs 复合材料应变诱发的原始片晶破碎及新晶体形成,

在较高辐照剂量时, 原始片晶破碎与新晶体形成被完全抑制.

综上分析表明, 110 keV 电子辐照对 LDPE/

MWCNTs 复合材料拉伸变形过程中微观结构影响很大, 对材料变形过程中所出现的原始晶体转动、片晶破碎及新晶体形成均有抑制作用.

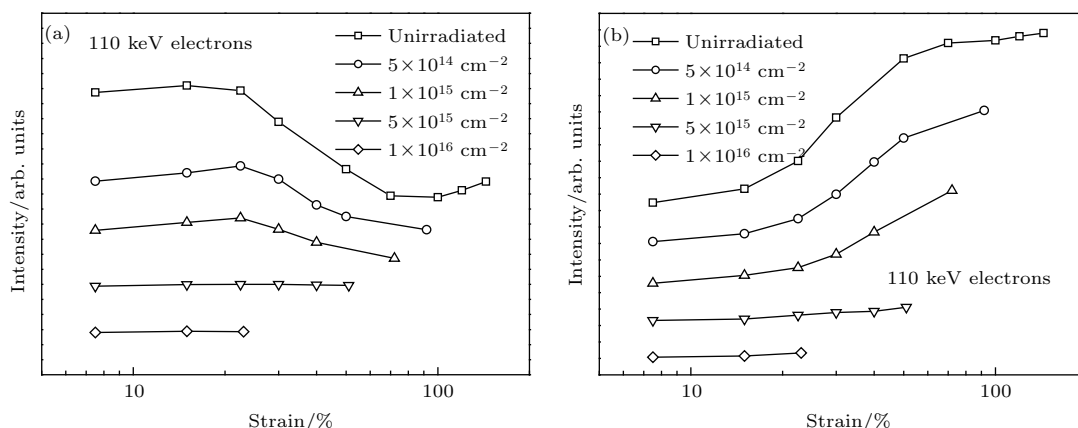


图 14 不同剂量电子辐照的 LDPE/MWCNTs 复合材料变形时沿子午线方向的 (110) 和 (200) 衍射峰强度随应变的变化 (a) (110) 衍射峰; (b) (200) 衍射峰

Fig. 14. Intensity of (110) and (200) peaks vs. strain along the meridian for LDPE/MWCNTs composites irradiated with 110 keV electrons for various fluences during tensile deformation: (a) (110) peak; (b) (200) peak.

4 拉伸变形机理分析

基于上节分析可知, 与未经辐照的 LDPE/MWCNTs 复合材料样品相比, 110 keV 电子辐照可抑制复合材料在拉伸变形过程中产生非晶区分子链变形和晶区变形, 限制 MWCNTs 呈定向排列, 并提高 LDPE 基体和 MWCNTs 之间界面层的畸变度. 随着拉伸变形量的增加, 电子辐照对复合材料中 LDPE 基体变形的抑制作用加强, 导致晶体转动、原始片晶破碎及新片晶形成均受到抑制. 在上述效应的作用下, 与未经辐照 LDPE/MWCNTs 复合材料样品相比, 110 keV 电子辐照可提高复合材料拉伸变形的应力值, 而塑性变形量降低. 此外, 电子辐照对 MWCNTs 取向强化产生弱化作用, 而对界面强化产生增强效应, 同样会导致经电子辐照后 LDPE/MWCNTs 复合材料应力值上升, 而断裂延伸率降低.

5 结 论

本文主要研究了 LDPE/MWCNTs 复合材料在 110 keV 电子辐照条件下的拉伸行为, 基于同步辐射原位测试平台, 对拉伸变形过程中的微观结构演化进行实时表征, 阐明了拉伸性能参数与微观结构演化的关系. 得出以下结论.

1) 经电子辐照后, LDPE/MWCNTs 复合材料拉伸变形行为同未辐照前相比, 电子辐照会导致复合材料屈服强度显著提高, 而断裂延伸率降低, 随着辐照剂量增加, 这种影响趋势会更为明显;

2) LDPE/MWCNTs 复合材料随辐照剂量和应变增加, 非晶区分子链变形和晶区变形会受到制约, 并限制 MWCNTs 呈定向排列, 导致 LDPE 基体与 MWCNTs 组元的界面层畸变度增大;

3) 基于 SAXS 和 WAXD 分析表明, 低能电子辐照可制约 LDPE/MWCNTs 复合材料基体变形, 从而使应变诱发的片晶破碎过程受到抑制, 并且较高剂量电子辐照可强烈抑制晶体转动和新晶体形成;

4) 在拉伸变形过程中, 主要强化机理包括辐照引起 MWCNTs 强化的增强 (界面强化) 和辐照对 LDPE 基体产生交联导致的强化效应.

参考文献

[1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
 [2] Martinez A, Galano A 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 8184
 [3] 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
 [4] Kumar A P, Depan D, Tomer N S, Singh R P 2009 *Prog. Polym. Sci.* **34** 479
 [5] Li Z, Nambiar S, Zhang W, Yeow J T W 2013 *Mater. Lett.* **108** 79

- [6] Njuguna J, Pielichowski K 2004 *Adv. Eng. Mater.* **6** 204
- [7] Nielsen K L C, Hill D J T, Watson K A, Connell J W, Ikeda S, Kudo H, Whittaker A K 2008 *Polym. Degrad. Stab.* **93** 169.
- [8] Martínez-Morlanes M J, Castell P, Martínez-Nogués V, Martínez M T, Alonso P J, Puértolas J A 2011 *Compos. Sci. Technol.* **71** 281
- [9] Rama Sreekanth P S, Naresh Kumar N, Kanagaraj S 2012 *Compos. Sci. Technol.* **72** 390
- [10] Martínez-Morlanes M J, Castell P, Martínez-Nogués V, Martínez M T, Alonso P J, Puértolas J A 2012 *Carbon* **50** 2442
- [11] Campo N, Visco A M 2012 *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **17** 144
- [12] Dintcheva N T, La Mantia F P, Malatesta V 2009 *Polym. Degrad. Stab.* **94** 162
- [13] Sreekanth P S R, Kumar N N, Kanagaraj S 2012 *Compos. Sci. Technol.* **72** 390
- [14] Castell P, Martínez-Morlanes M J, Alonso P J, Martínez M T, Puértolas J A 2013 *J. Mater. Sci.* **48** 6549
- [15] Rui E R, Yang J Q, Li X J, Liu C M, Tian F, Gao F 2014 *J. Appl. Polym. Sci.* **131** 40269
- [16] Liu Y P, Cui K P, Tian N, Zhou W Q, Meng L P, Li L B, Ma Z, Wang X L 2012 *Macromolecules* **45** 2764
- [17] Ma Z, Shao C G, Wang X, Zhao B J, Li X Y, An H N, Yan T Z, Li Z M, Li L B 2009 *Polymer* **50** 2706
- [18] Tang Y J, Jiang Z Y, Men Y F, An L J, Enderle H F, Lilge D, Roth S V, Gehrke R, Rieger J 2007 *Polymer* **48** 5125
- [19] Schneider K, Zafeiropoulos N E, Stamm M 2009 *Adv. Eng. Mater.* **11** 502
- [20] Yang J Q, Li X J, Ma G L, Liu C M, Zou M N 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 136401 (in Chinese) [杨剑群, 李兴冀, 马国亮, 刘超铭, 邹梦楠 2015 物理学报 **64** 136401]

Tensile deformation mechanism of PE/CNTs irradiated by electrons*

Ma Guo-Liang¹⁾ Yang Jian-Qun²⁾ Li Xing-Ji^{2)†} Liu Chao-Ming²⁾ Hou Chun-Feng¹⁾

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

2) (School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(Received 27 April 2016; revised manuscript received 6 June 2016)

Abstract

Polyethylene/carbon nanotube (PE/CNT) composites with high hydrogen content as a kind of structural material for space radiation shielding have extensive potential applications in future aerospace field due to their unusual radiation shielding, lightweight, and easy processing. In the space irradiation environment, the composites are sensitive to radiation damage, which changes their microstructures, directly affecting their mechanical performances and shielding effectiveness. Low energy electrons (<200 keV) are important radiation environmental factors. Effects and mechanisms for mechanical damage of PE/CNTs composites induced by low energy electrons are studied, which has important academic value and practical significance. Previous research mainly involves the qualitative evaluations of the changes in the mechanical performance index of polymer nanocomposites. The inner relationship between microstructural change induced by radiation and mechanical behavior of the nanocomposites, especially in the PE/CNTs composites has not been studied in depth so far. In this paper, low-density polyethylene (LDPE)/ multi-walled carbon nanotube (MWCNT) composites are chosen as a research object. Based on 110 keV electron irradiation, tensile deformation mechanism of the LDPE/MWCNT composite is studied. The synchrotron radiation X-ray small angle scattering (SAXS) and wide angle diffraction (WAXD) are used to reveal the real-time microstructure evolutions of the nanocomposites after and before irradiation in the process of stretching. Tensile deformation mechanisms of LDPE/MWCNT composite after and before the 110 keV electron irradiation are revealed. Experimental results show that the tensile deformation behavior for the irradiated LDPE by 110 keV electrons is different from that for unirradiated sample. The electron irradiation increases the tensile strength of the LDPE/MWCNT composite and reduces the elongation at break. Moreover, with increasing the irradiation fluence, the tensile strength and the elongation at break of the LDPE/MWCNT composite significantly increases and decreases, respectively. The electron irradiation could hinder the deformations of the LDPE matrix including crystalline case and amorphous case, constrain the fragmentation of original lamellae, the directional arrangement of the MWCNTs, the formation of new crystal and the rotation of lamellae, especially in higher irradiation fluence. During tensile deformation, the main strengthening mechanism for the irradiated LDPE/MWCNT composites by the 110 keV electrons is crosslinking strengthening effect in LDPE matrix. On the other hand, enhanced interaction (mainly interface strengthening) between MWCNTs and LDPE matrix induced by irradiation is attributed to the main strengthening mechanism for the irradiated LDPE/MWCNT composites. These results could provide a theoretical basis and technical support for the reasonable design and successful application of CNT-based polymer composites as structural material for space radiation shielding.

Keywords: nanocomposite, electron irradiation, synchrotron radiation, tensile properties

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

DOI: 10.7498/aps.65.178104

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

† Corresponding author. E-mail: mgl0721@163.com