

正电子湮没技术在聚合物中的应用^{*}

姚献东¹ 赵益汝¹ 季根忠^{1,2} 孙旭东¹ 王天民³ 齐陈泽¹

(1. 绍兴文理学院应用化学研究所, 绍兴 312000;

2. 中科院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 3. 北京航空航天大学理学院, 北京 100082)

摘要 介绍正电子湮没技术的实验方法、谱图解析方法, 概述近几年该技术在聚合物领域的应用和研究进展。

实验结果证明, 正电子湮没技术是一种先进的材料微观结构—自由体积的探测和表征技术。同时, 提出该技术在聚合物研究中使用测量参数 σ -ps 强度 I_3 计算自由体积分数所存在的问题。

关键词 正电子湮没寿命谱 正电子素 自由体积 聚合物

正电子是电子的反粒子, 通常用 e^+ 表示, 正电子除所带电荷与电子电荷符号相反以外, 其它性质均与电子相同。1932 年, Anderson 在研究宇宙射线时首次发现了正电子。20 世纪 70 年代后期, 正电子湮没实验方法作为一门全新的实验技术得到了迅速的发展。目前, 该技术已成为研究凝聚态物质内部电子结构缺陷的重要手段^[1]。与其它技术相比, 它具有灵敏度高、干扰小和对测试样品无损等特点。因此, 在近十几年内, 用正电子湮没技术研究高分子材料的领域日益扩大。正电子湮没技术包括正电子湮没寿命谱(PALS)、多普勒宽谱(DBS)和角关联谱(ACAR)三种实验技术。用正电子湮没技术研究聚合物结构—性能的相互关系已成为材料物理特性研究的重要方面。

聚合物自由体积的概念最早是由 Fox 和 Flory^[2] 提出来的。他们认为聚合物材料中的体积由两部分组成: 一部分为原子所占有; 另一部分是自由体积, 包括分子无规则堆砌产生的原子尺寸的缺陷等。自由体积以“乳穴”分布在整个聚合物体内部, 这种“乳穴”的存在为分子和原子运动提供了所需的空空间。因此, 自由体积的大小、浓度、尺寸、分布宽度与高聚物的物理和化学性质有关, 如粘度、粘弹性等。PALS 技术是一种原位探针技术, 平均注入量因材料各异而不同, 一般为数十至数百个微米, 形成的正电子素尺寸仅为 0.106 nm, 不会对自由体积产生显著的影响, 并且正电子优先定域, 湮没在低电子密度的孔穴和缺陷等处, 其最长寿命(τ)及对应强度(I_3)分别与自由体积孔穴的尺寸和浓度有关。

笔者介绍 PALS 技术的实验方法、谱图解析及在聚合物中的应用等。

1 PALS 的实验方法

在正电子实验中, Na^{22} 通常作为放射源, 正电子

源在发射出一个正电子的同时, 即产生一个能量为 1.28 MeV 的 γ 光子, 当这个正电子在试样中湮没后放出能量为 0.511 MeV 的 γ 光子, 两个 γ 光子发射的时间间隔, 即为正电子的湮没寿命。湮没寿命可通过核电子学中的时间谱仪测量。由实验得到的寿命谱是 n 个指数函数的叠加, 以正电子湮没寿命作为横坐标, 累积次数为纵坐标。累积次数按公式 (1) 计算:

$$N(t) = \sum_{i=1}^n I_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (1)$$

式中: $N(t)$ —— t 时刻的累积次数;

I_i ——正电子湮没浓度;

n ——指数函数的数目。

在聚合物中, 正电子以两种状态存在: 一种是与电子直接发生湮没的自由正电子; 另一种是与电子形成类似与氢原子的束缚态——正电子素(ps)。根据正电子与电子的自旋状态, ps 可分为单重态正电子素(p-ps)和三重态正电子素(o-ps)。Tao 和 M. Eldrup^[3] 根据量子力学原理, 将自由体积“乳穴”视为一个具有均匀电子层厚度的无限深的球势阱, 提出了自由体积“乳穴”半径和与 o-ps 寿命 τ 的半经验公式, 见公式 (2):

$$\tau = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2} \pi \sin \frac{2\pi R}{R_0} \right)^{-1} \quad (2)$$

式中: R ——平均自由体积“乳穴”半径;

R_0 ——球势阱半径。

$\Delta R = R_0 - R$, ΔR 为球势阱内表面电子层厚度, 对于只有简单共价键不存在正电子素的猝灭基团的体系, 一般采用的经验参数 $\Delta R = 0.165 \text{ nm}$, 根据测量 o-ps 最长寿命 τ 就可以计算出 R 。

^{*} 浙江省自然科学基金项目(RC01050, 501066)

收稿日期: 2003-08-06

2 PALS 的谱图解析

以公式(1)为基础的计算机程序 PATFIT 对聚合物及其复合材料的 PALS 进行解谱, 对聚合物材料一般实行 3 寿命拟和, 计算出 2 个短寿命 τ_1 、 τ_2 和一个长寿命 τ_3 , 以及它们的对应强度 I_1 、 I_2 、 I_3 。湮没寿命 τ 与湮没处电子浓度成反比, 反映了聚合物材料的结构特征, 而强度 I 代表了具有相应湮没寿命的正电子在孔穴中湮没的可能性, 由于 o—ps 的强度 I_3 与孔穴数目成正比^[4], 故 R 可由公式(2)得到, 因此, 可用半经验公式(3)来计算聚合物的自由体积分数 f_v :

$$f_v = AV_1I_3 \quad (3)$$

式中: A ——比例参数;

V_1 ——自由体积孔穴的平均体积, 为 $4/3 \cdot R^3$;

I_3 ——长寿命强度。

通过测量得出 τ_3 、 I_3 和比例参数 A [A 与实验条件(如温度、压力、结晶度等)有关], 就可以获得聚合物内部的微观结构变化信息, 从而将微观结构变化和性能变化联系在一起。对极性聚合物 I_3 的归属, 目前已有实验表明, 极性基团能捕获可能形成正电子素的正电子或热化电子, 导致正电子素形成几率减少, 因而对极性聚合物 I_3 应根据实验条件做一些修正。例如, C. Wastlund 等^[5] 利用公式(4)对(苯乙烯/丙烯腈)共聚物的 I_3 进行了修正:

$$I_3 = I_3^0 A + \frac{1-A}{(1+SC)} \quad (4)$$

式中: I_3^0 、 I_3 ——分别为苯乙烯和丙烯腈的湮没强度;

C ——丙烯腈在共聚物中的含量;

S ——拟合参数;

A ——与极性物质性质相关的常数。

目前, 用此常规方法对 PALS 谱图解析的专用软件有 PAFIT^[6], 包括 POSITRONFIT, POSITRONFIT-EXTENDED, RESOLUTION, CONTIN 等, 其中 CONTIN 程序可计算自由体积的连续分布。

3 PALS 在聚合物中的应用

近十几年来, PALS 技术已被广泛应用于高分子领域。根据研究聚合物内在结构特性和外界因素可以粗略分为两大类:

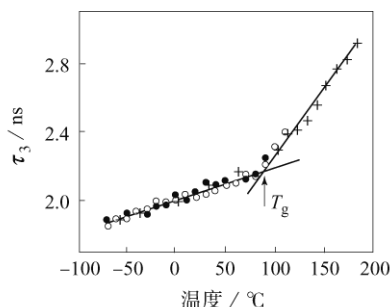
第一类: 用 PALS 研究各种共聚、共混、无机或有机掺杂高分子材料的组成对微观结构的影响, 聚合物的玻璃化转变、相变、分子量、大分子链间的交

联、氢键等。例如齐陈泽^[7,8] 等用 PALS 测量了系列(苯乙烯/丙烯酸)共聚物的组成对材料微观结构自由体积的影响, 提出了大分子链侧基体积和极性是影响自由体积变化的重要因素, 侧基的体积效应和极性效应均能使自由体积孔穴尺寸增大。聚合物中部分晶体的形成使共聚物分子链的堆集更紧密, 自由体积孔穴尺寸急剧减小; 并认为当共聚物的平均分子量超过 1×10^5 时, 继续增加分子量, 使分子链增长, 导致端基数量减少对自由体积孔穴尺寸的影响可忽略。

J. Lui 等^[9] 分别研究了聚苯乙烯(PS)与双酚 A、四甲基双酚共混物中两组分间的相容性, 测量了两种共混物的自由体积特性。结果显示, 四甲基双酚的自由体积孔穴尺寸明显比 PS 大, 四甲基双酚/PS 共混物的自由体积分数与两者纯聚合物组分的加和性相比显现负偏差, 认为四甲基双酚与 PS 的相容性比双酚 A 与 PS 间的相容性好, 主要是由于 PS 的自由体积尺寸不能容纳 PS 的分子链侧基和端基所致。王采林等^[10] 通过正电子湮没参数 τ_2 和 I_2 研究了高密度聚乙烯(HDPE)/碳酸钙复合材料中有机和无机相的界面特性, 并将 PALS 测量的微观结果与宏观的力学性能(冲击强度、断裂强度)相关联, 认为高分子混合体系中增强两相间的相互作用是提高多相材料增韧、增强的重要因素。J. Bokek^[11] 测量了增塑剂邻苯二甲酸二辛酯在 PVC 中的含量与其自由体积特性变化的关系。结果表明, 自由体积孔穴尺寸和浓度均随增塑剂含量的增加而提高。增塑剂有效地减小了聚合物分子链间的相互作用力。从微观角度解释了增塑剂的增韧机理。Z. L. Peng 等^[12] 在 $-70 \sim 180^\circ\text{C}$ 条件下, 选择三种不同的热处理过程, 测量了 PS 的正电子谱, 确定了玻璃化转变温度(T_g)为 87.3°C 。由于在 T_g 附近, 链节和链节的运动导致了自由体积膨胀, 因此, 最长寿命 τ_3 在 87.3°C 急剧增加(见图 1)。

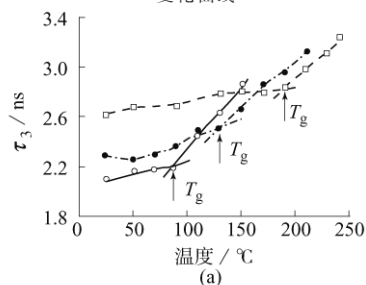
H. I. Li 等^[13] 根据 PALS 测量了温度-正电子湮没参数 [τ_3 、 I_3 和 f_{app} (f_{app} 为表观自由体积分数)] 曲线(见图 2), 确定了 PS/聚苯醚(PPO)(1:1)共混物的 T_g 。所得结果与 DSC 结果进行了比较, 认为 PS/PPO 共混物的 T_g 将随 PPO 含量的增加而升高, 证明了 PALS 是测量聚合物 T_g 的有效方法。

H. F. M. Mohamed 等^[14] 研究了不同粘均分子量 PS 的 PALS(见图 3)。PS 的粘均分子量小于 1×10^5 时, τ_3 随分子量的增加而减小, 而相应强度 I_3 急

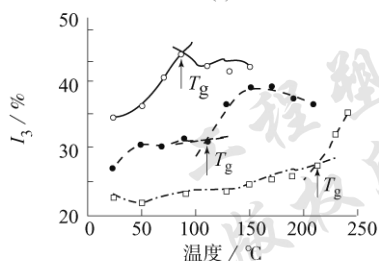


+—恢复过程; ●—加热过程; ○—冷却过程

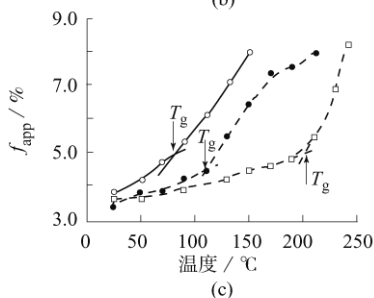
图1 PS经三种不同热处理过程的o-ps寿命 τ_3 随温度的变化曲线



(a)



(b)



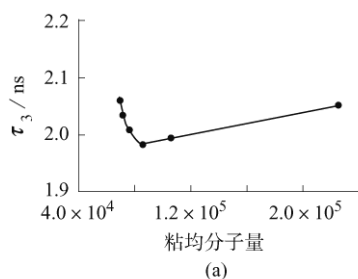
(c)

○—PS/PPO=100/0; ●—PS/PPO=50/50;

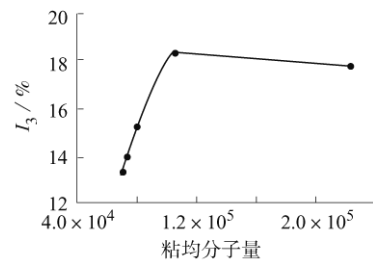
□—PS/PPO=0/100

图2 τ_3 , I_3 和 f_{app} 随温度的变化曲线

剧增大。分子末端基的增加有利于自由体积的孔穴尺寸的减小和浓度的增加。环氧树脂(EP)类高分子材料在交联前后,其凝聚态结构和化学结构都发生了明显的变化。T. Koike 等^[15] 综述了 EP 在交联前后的粘弹性,比较了使用偶联剂和不用偶联剂时粘弹性、介质弛豫时间、离子电导率与自由体积的关系。T. Suzuki 等^[16] 在不同温度下跟踪测试由 EP、偶联剂和催化剂组成的液态混合体系从液态转变为固态的聚合过程。根据 PALS 测量参数 τ_3 和 I_3 的变



(a)



(b)

图3 o-ps 寿命 τ_3 和对应强度 I_3 随 PS 粘均分子量的变化曲线

化,确定了凝胶时间和固化时间。固化后,三维网络结构的形成使 EP 的自由体积分数增加。聚合物分子间的氢键是比范德华力强的分子间作用力,氢键的形成对聚合物材料的性能有明显的影响。R. M. Hodge 等^[17] 用 PALS 比较、研究了聚甲基丙烯酸 2-羟基乙酯(PHEMA)和聚甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯(PEEMA)的自由体积特征,PHEMA 中由于羟基的存在,分子间有氢键产生,自由体积孔穴尺寸和浓度都明显比 PEEMA 小,HEMA 和 EEMA 的共聚物的自由体积孔穴尺寸、浓度及自由体积分数也呈现随着 HEMA 在共聚物中的含量增加而降低的趋势。

第二类:用 PALS 研究聚合物在各种外界因素作用下引起其结构和性能的变化。如辐照^[18]、气体吸附、热、力学等。辐照可引起高聚物分子的交联和降解,此时其自由体积大小和数目就会发生相应的变化,而 PALS 中长寿命 o-ps 组分的寿命(τ_3)及强度(I_3)对自由体积的变化十分敏感。T. Suzuki 等^[19] 研究了聚丙烯(PP)在低温 γ 辐照下的弛豫现象,认为在晶态部分分子链局部的热运动能快速达到平衡,因而 PP 中晶态部分的弛豫时间比非晶态部分短。同时,在 1 MGy γ 射线辐照条件下,样品经历了冷却到 100 K、加热到室温、再冷却到 100 K 的过程,观察到 I_3 在第一冷却阶段几乎保持不变,在第二冷却阶段呈现明显的增加,认为辐照引起了聚合物分子链的断裂,使聚合物分子裂解重组。V. Sanchez 等^[20] 研究了橡胶态的 PP、玻璃态的聚四氟乙烯对苯、正己烷、环己烷、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸

和水等气体吸附性, 橡胶态的 PP 吸附非极性气体苯、正己烷和环己烷后, τ 和 I_3 均减小, 而玻璃态的 PTFE 在吸附上述气体后, τ 几乎保持不变, I_3 呈现减小, 认为这一实验现象与聚合物所处的热力学状态有关。并通过不同的吸附机理给予了解释, 同时对极性气体水、丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯在两种材料中的吸附机理进行了探讨, 并结合 Spur 模型研究了极性分子对 I_3 产生的影响。A. J. Hill 等^[21] 研究了聚碳酸酯 (PC) 在物理老化过程的自由体积特性变化, o—Ps 寿命 τ 不随老化时间而变化, 但 I_3 随时间呈指数衰减, 根据老化过程中的自由体积变化, 可研究该材料脆—韧转变的关系。

4 结语

PALS 作为一种全新的材料微观结构的探测和表征技术, 已被广泛应用于高聚物的各个领域, 通过使用 PALS 技术表征聚合物材料的微观结构, 能提供各种高分子材料体内的许多化学、物理性质变化的信息。随着人们对正电子在聚合物材料中的湮没机制的进一步深入探讨, 正电子湮没技术一定可以为高分子科学的微观结构研究提供更多的信息。

参考文献

- 1 郁伟中. 正电子物理及其应用. 北京: 科学出版社, 2003.
- 2 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990.
- 3 Eldrup M. Positron Annihilation. Amsterdam: North-Holland Pub. Colemal P G (Eds), 1982.
- 4 Li H L, Ujihira Y. Variation of size, numerical concentration and size distribution of free volume of heat shrink polyethylene prepared by electron irradiation cross-linkage with temperature probed by positron annihilation technique. *Polymer*, 2000, 41: 93
- 5 Wastlund C, Maurer F H. Free-volume properties of styrene-maleic anhydride and styrene-acrylonitrile copolymer. *J Polymer*, 1998, 39 (13): 2 897
- 6 Kirkegaard P, Eldrup M, Mogensen O E, et al. Program system for

analyzing positron lifetime spectra and angular correlation curves. *Comput Phys Commun*, 1989, 23 (2): 307

- 7 Qi C Z, Zhang S. A study on free volume of acrylonitrile-styrene copolymer and methacrylate-styrene copolymer by using positron annihilation. *J Polym Sci B Polym Phys*, 1999, 37: 465
- 8 Qi C Z, Zhang S. A study on free-volume properties of styrene-acrylic ester type copolymer. *J Polym Sci B Polym Phys*, 1999, 37: 2476
- 9 Lui J, Jean Y C, Yang H. Free-volume hole properties of polymer blends probed by positron annihilation spectroscopy: miscibility. *Macromolecules*, 1995, 28: 5 774
- 10 王采林. 高聚物微观结构特性的正电子谱学研究: [博士论文]. 上海: 复旦大学, 1995.
- 11 Borek J, Osoba W. Free volume in plasticized polyvinyl chloride. *J Polym Sci B, Polym Phys*, 1996, 34: 1 903
- 12 Peng Z L, Olson B G, et al. Temperature and time dependence of orthopositronium formation in polystyrene. *Polymer*, 1999, 40: 3 033
- 13 Li H L, Ujihira Y, Nanasawa A, et al. Estimation of free volume in polystyrene-polypheylene ether blend probed by the positron annihilation lifetime technique. *Polymer*, 1999, 40: 349
- 14 Mohamed H F M, Abd El-Aziz N S. Study on polystyrene via positron annihilation lifetime and doppler broadened techniques. *Polymer*, 2001, 42: 8 013
- 15 Koike T. Viscoelastic behavior of epoxy resins before crosslinking. *Advances in Polymer Science*, 1999, 148: 139
- 16 Suzuki T, Oki Y, et al. Positron annihilation and polymerization of epoxy resins. *Material Sci Forum*, 1992 (105 ~110): 1 725
- 17 Hodge R M, Simon G P, et al. Free volume and water uptake in a copolymer hydrogel series. *J Polym Sci B Polym Phys*, 1998, 36: 463
- 18 Suzuki T, Ito Y. Radiation effect on positronium formation in low-temperature polyethylene. *Radiation Phys and Chem*, 2000, 58: 485
- 19 Suzuki T, Oki Y. Radiation effect on polypropylene studied by the relaxational behaviour at low temperature using positron annihilation. *Polymer*, 1996, 37: 5 521
- 20 Sanchez V, Lopez R. Positron annihilation lifetime study of vapor sorption in polypropylene and polytetrafluoroethylene. *J Appl Polym Sci*, 1995, 56: 779
- 21 Hill A J, Heater K J, et al. The effects of physicals aging in polycarbonate. *J Polym Sci B Polym Phys*, 1990, 28: 387

APPLICATION OF POSITRON ANNIHILATION TECHNIQUE IN THE FIELD OF POLYMER

Yao Xiangdong¹, Zhao Yiru¹, Ji Genzhong^{1,2}, Sun Xudong¹, Wang Tianmin³, Qi Chenze¹

(1. Institute of Applied Chemistry, Shaoxing College of Arts and Sciences, Shaoxing 312000, China;

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemistry and Physics, Lanzhou 730000, China;

3. Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100082, China)

ABSTRACT The analysis of data from the lifetime spectra on basics of the principle and the experimental method of this technique were introduced respectively. The application and the development of this technique in the field of polymers are reviewed in recent years. Many experimental results have shown that the positron annihilation technique is an advanced technique for the test and characterization of the polymer microstructure, such as the free-volume of polymers. In addition, it is suggested that the measuring parameter o-ps and intensity I_3 do not always appropriated to be calculated as a measure of the fraction free volume.

KEYWORDS positron annihilation lifetime spectrum (PALS), positronium, free-volume, polymer