

正电子湮没技术在聚合物材料科学研究中的应用

王波 李世清 王采林 王少阶

(武汉大学物理系 武汉 430072)

摘要 本文介绍了正电子湮没技术在聚合物材料科学研究中的主要应用,表明:正电子湮没技术在聚合物材料科学的研究中是一种极其有用的实验方法。

关键词 聚合物, 正电子湮没技术, 正电子素, 自由体积。

1 引言

自1930年狄拉克根据量子力学的基本原理预言正电子的存在,1932年安德逊在宇宙射线中发现正电子以来,正电子湮没谱学作为一门崭新的实验技术,从70年代开始得到蓬勃发展,现已成为研究凝聚态物质内部电子结构、缺陷和相变等问题的重要手段之一^[1]。

随着聚合物材料科学的迅速发展,对其研究的方法和手段也很多。例如,X射线衍射、核磁共振(NMR)、电子的顺磁共振(ESR)、红外光谱、热分析法和扫描电镜等,但正电子湮没技术(Positron Annihilation Technique—PAT)具有下列特点:(1)它是一种原位(in situ)探测技术,干扰小。(2)对原子尺度(1~15Å)的自由体积,PAT是极其灵敏的独特探针^[2]。(3)它是一种无损检测技术^[3]。(4)实验设备较简单。正因为如此,使得PAT在聚合物材料科学的研究中得到了广泛的应用。

PAT包括三种实验技术:正电子湮没寿命(Positron Annihilation Lifetime—PAL);多谱勒展宽(Doppler Broadening Spectroscopy—DBS);角关联(Angular Correlation of Annihilation Radiation—ACAR);它们已广泛应用于聚合物材料科学的研究之中。

2 正电子素和自由体积

聚合物由长的分子链组成,每条分子链又由数目很大($10^3 \sim 10^5$)的结构单元构成。这些结构单元可以是均聚物,也可以是共聚物,它

们通过化学键形成不同的结构,如线形的、支化的、网状的和交联的。其结构的复杂性、可变性和物理与化学性能的多样性,使得正电子在其中的行为比在金属与晶体中要复杂得多。最突出的特点是正电子和聚合物中的电子可以形成正电子素Ps,它是一种类氢原子的亚稳结构。形成Ps的正负电子,按其自旋耦合方式的不同可分为单态P—Ps(Para-Positronium)和三重态O—Ps(Ortho-Positronium),它们形成的几率之比为3:1。这两种Ps的本征寿命差异甚远,P—Ps通过双 γ 湮没的自湮没寿命为125ps(10^{-12} s),与金属中自由正电子湮没寿命差不多,O—Ps以三 γ 方式自湮没寿命约140ns(10^{-9} s)。当Ps存在于聚合物中,O—Ps的湮没方式以碰撞湮没(pick-off)为主,即O—Ps中的正电子与介质中一个具有相反自旋的电子相互作用而湮没,其寿命的典型值为1~5ns。

在聚合物中,Ps局域在自由体积中形成并湮没。所谓自由体积,从结构上看,它是高聚物中分子链段间无规分布的空穴;从分子运动的角度看,它又是分子链段运动所需的空间。聚合物的自由体积模型的提出,至今已有40年的历史了。自由体积与聚合物的很多物理和化学性质密切相关。例如,自由体积与材料的力学性质(弹性模量和粘弹性)直接相关^[4],它可以描述聚合物分子的运动学和动力学行为^[2],此外,还依赖于离子导电聚合物的电导率^[5]。

O—Ps的寿命和强度分别表示所研究的

聚合物材料中,原子尺度的空洞和自由体积大小及相应的浓度,有时也用自由体积分数表示研究材料中自由体积的含量.

根据量子力学的一般原理, Tao 和 Eldrup 等人经过计算得到自由体积半径 R 与 O-Ps 的湮没率 λ (即 O-Ps 寿命的倒数) 有如下关系

$$\lambda = 2 \left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right) \right]$$

式中, $R_0 = R + \Delta R$, R_0 为球势阱的半径 (将自由体积空穴视为无限深的球势阱), ΔR 为球势阱内表面电子层的厚度, 是一半经验参数, 对高聚物, 一般取 $\Delta R = 1.656 \text{ \AA}$. 利用此公式, 即可得到自由体积大小的平均值. 现在, Jean 已经用反拉普斯变换的方法, 直接给出 O-Ps 的湮没参数与自由体积大小和浓度的分布关系^[6], 使自由体积理论向前迈进了一大步.

正电子湮没参数的变化可灵敏地反映出聚合物中自由体积的变化、相变过程、结晶度、分子量、交联度和密度的变化, 以及分子、链段运动的图像和结构变化. 因此, PAT 是高聚物材料科学研究中一种极为灵敏的微探针.

3 国际上的研究现状

当前, 国际上对用 PAT 研究聚合物材料的工作开展得较为广泛, 其主要表现在下列方面.

(1) PAT 可以研究聚合物分子运动学和动力学行为, 即各种次级转变和玻璃化转变, 揭示高分子聚合物分子运动的温度依赖性和松弛过程.

正电子的湮没寿命在玻璃转变附近有显著的变化. Jean 作了一系列环氧树脂的温度实验, 对于 DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A): DDH (N, N - dimethyl - 1, 6 - diamino - hexane): DAB (1, 4 - diaminobutane) 为 (5:2:3) 时, 测得 O-Ps 寿命、自由体积的大小与温度的关系, 如图 1 所示^[2].

由图可知, 在不同的温度下, 链段和分子

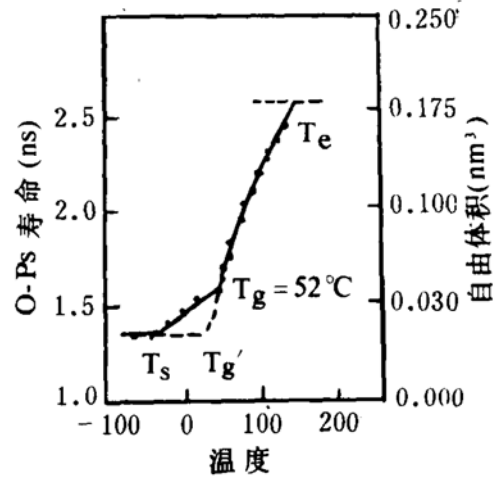


图 1

运动的图像一清二楚. 当 $T < T_s$ (T_s 为次级转变温度) 时, 由于冻结了分子和链段的运动, 于是, 自由体积不变. 当 $T_s < T < T_g$ (T_g 为玻璃转变温度) 时, 侧链、支链开始运动, 自由体积的变化较小, 聚合物仍然处于玻璃态. 当 $T_g < T < T_e$ 时, 包括主链在内的整个分子链开始运动, 聚合物由玻璃态变为橡胶态, 自由体积急剧增加, 捕获正电子的环境电子温度随温度升高而迅速减小, 从而使 O-Ps 寿命变长. 当 $T > T_e$ 时, 聚合物由高弹态变为液态, O-Ps 的寿命又维持不变, 因为在此情况下, 弛豫时间可与 O-Ps 寿命相比拟, 捕获 Ps 的自由体积被液态中的 Ps - bubble 所取代, 这只是一种可能的解释, 还有待进一步研究. 转变点 T_s 是 ESR、NMR 等方法无法探测的, 对于次级转变, 化学中的量热法和热膨胀法也无能为力^[6].

在聚乙烯、聚醚醚酮、聚苯乙烯、聚酯酸乙酯等聚合物的正电子湮没实验中, 也得到与环氧树脂相类似的温度-寿命关系, 同样得到了玻璃化转变和各种次级转变的信息. Hus 等人用 PAT 研究了用于火箭推进剂的填充聚合物的相变问题, 并在玻璃转变温度之上发现一新的相变点, 此相变点又在该材料的使用温度范围内.

Kind 和 Reiter 在用 PAT 研究支化聚乙烯的低温转变和时效时,发现在玻璃化转变温度之下, O-Ps 的强度在降温过程中有明显的滞后(相对升温过程)和弛豫,而 O-Ps 的寿命基本不变,这说明在弛豫过程中自由体积空穴的大小不变,只是非晶区所占的比例在变化.在聚四氟乙烯中也发现了类似的现象.

(2) PAT 可用来研究高聚物的聚集态结构. 高分子的聚集态结构有晶态与非晶态之分和取向与非取向之别. 由于其结构的复杂性和非均匀性,使得同一高聚物材料内有晶区与非晶区、取向与非取向的排列问题. 如果在高聚物内掺有添加剂或其它杂质,或是性质不同的几种高聚物共混时,它们的相互排列形成了高聚物的织态结构. 高分子的聚集态结构是直接影响材料性能的重要因素. 因此,研究高聚物的聚集态结构与其物理和化学性能的关系是大家所关注的问题.

美国塑料回收研究中心和有关大学的科研人员把废旧的聚苯乙烯(PS)和聚乙烯(PE)按一定比例混合,经过特殊处理,得到力学性能类似增强纤维的掺合物. 他们利用 PAT 分析了正电子湮没参数与 PS 和 PE 含量的关系,研究了混合材料中微空洞的大小、浓度和模量与 PS 含量的关系,并得到混合材料的力学性能类似增强纤维,织态结构为三维互串网络时,PS 与 PE 的最佳配比. 这一结果与扫描电镜和 X 射线衍射测试的结果一致. 这一研究成果打破了以前人们认为 PS 和 PE 不相容的旧观念,为不相容的聚合物材料的混合使用开辟了新途径. 此项工作对于废旧物的回收和利用,发挥其使用价值,开辟新的材源都是十分重要的.

Goldanskh 等人用 PAT 研究了在聚乙烯中填充 SiO₂ 后,材料的结构和杨氏模量与 SiO₂ 含量的关系. Jean 测量了聚醚醚酮中 O-Ps 的寿命和强度与结晶度的关系,发现 O-Ps 的强度随结晶度增加而线性下降,而 O-Ps 的寿命几乎不随结晶度变化^[2],如图 2 所示. 这说明:在不同结晶度下,自由体积的大小一

样,变化的只是自由体积的浓度.

Serna 对聚乙烯也做过类似的结晶度实验. Jean、Nakanish 和 Hao 用 ACAR 技术,研究了聚醚醚酮和聚甲基丙烯酸甲酯中,原子尺度的自由体积和取向度的关系^[7],如图 3 所示.

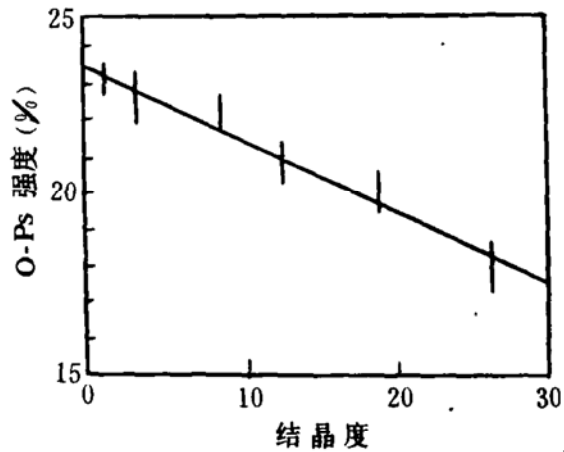


图 2

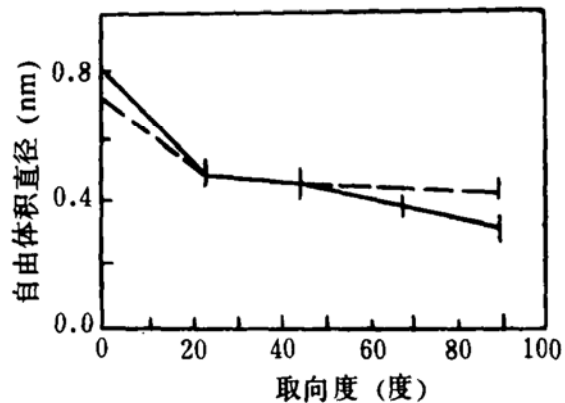


图 3

(3) 可用 PAT 研究聚合物材料辐照前后的结构缺陷和宏观性质的变化. 材料的辐照改性,是材料科学中常用的方法之一. 早在 70 年代, Green、Tao、Chandra 和 Khar 等人就研究了 γ 辐照聚四氟乙烯后正电子湮没参数随材料结构变化的关系. 特别是 Kinal, 研究了 γ 辐照 $(0 \sim 20) \times 10^4 \text{Gy}$ 室温下具有不同结晶度的聚四氟乙烯后,结构变化对正电子湮没参数的影响及结晶度随辐照剂量的变化. 他认为,由于 γ 光子和材料的作用,导致侧链和主链的断裂,产生自由原子团和自由基,它们的浓度与

辐照剂量成正比. 对低结晶度的聚四氟乙烯, 当辐照剂量较小时, 在非晶区内会发生结晶过程. $O-Ps$ 的强度随辐照剂量的增加而很快下降, 直至饱和. 近来, Millan 等人用 PAT 研究了 γ 辐照聚丙烯酰胺后, 其结构的变化.

Duplatre 等人用电子束辐照聚乙烯也发现类似的现象, $O-Ps$ 的强度随辐照剂量的增加而减小, 直到饱和, 如图 4 所示.

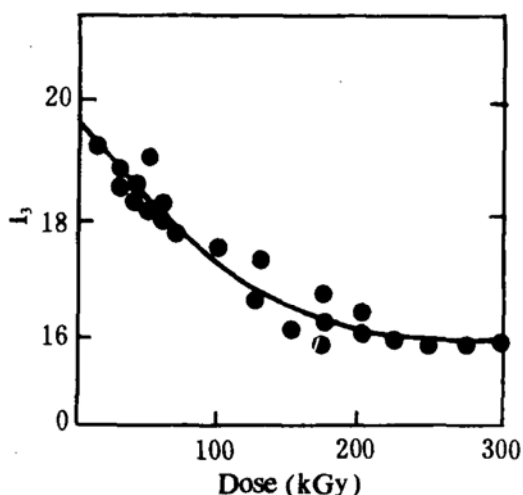


图 4

(4) 可用 PAT 研究导电聚合物的微观结构与电导率的关系. 自从 1977 年白川英树和 Heeger 等人通过掺杂使聚乙炔变为导体以来, 寻找新的导电聚合物材料, 研究其导电机理和提高导电聚合物的电导率与稳定性等引起物理学家、化学家和材料学家的浓厚兴趣. Sharm 等人用 PAL 和 DBS 研究了共轭聚合物 Poly (pyrrole tosylate) 和 Poly (pyrrole fluoride) 的导电机理^[8], 发现在 70~295 K 的温度内, 电导率随温度的增加而增加, 且为非线性关系. Chandrashekara 等人用 PAT 研究了掺碘的 PPO [poly (2, 6 - dimethyl - 1, 4 - phenylene oxide)] 的微观结构的变化及掺杂前后正电子湮没参数随退火温度的变化. 从实验结果得知, 碘杂质主要扩散在无序区域, 电子迁移率的增加引起 $O-Ps$ 寿命的减小. 尽管目前这方面的文章还不多见, 但 PAT 作为研究导电

聚合物的重要方法之一是毋庸置疑的. 特别是对离子导电聚合物, $O-Ps$ 是一灵敏的探针, 因为类聚合物的导电率与自由体积直接相关.

(5) 用 PAT 还可研究在各种外来因素影响下, 高聚物的结构和性能的变化. 除前面已介绍的温度和辐照对材料结构和性能的影响之外, Jean 等人还研究了在不同压力作用下, 聚合物自由体积的变化及其对材料粘弹性的影响^[9]. Aleksanjan 用 PAT 研究了高聚物拉伸后的结构变化.

4 国内研究概况

与国外的研究工作相比, 国内开展这方面的工作较晚, 但近年来, 在研究高聚物的相变、辐照效应、聚合度和力学性质等方面也作了不少工作.

林 东和王少阶用 PAL 和 DBS 方法研究了聚乙烯的结构相变^[10], 聚甲基丙烯酸甲酯的结构转变与自由体积特性^[11], 得到高密度和低密度聚乙烯的玻璃化转变温度及各种次级转变, 发现在玻璃化转变温度 T_g 处, 自由体积空穴的数目最小, 并详细分析了这两种聚合物的结构和分子链的运动随温度的变化关系. 曹必松等人也研究了不同高聚物的玻璃化转变.

王广厚、滕敏康等人利用 PAL 和 DBS 研究了高能电子束辐照聚丙烯和聚乙烯后微观结构的变化. 发现: 在聚丙烯中, $O-Ps$ 的强度不随辐照剂量的增加而变化, 表明聚丙烯中的非晶成分不因辐照剂量的增加而改变, 辐照引起晶区内 α 相和 β 相的转换, 与 Ache 等人的发现一致. 他们还发现经电子束辐照后, 聚乙烯的结构变化与聚丙烯截然不同.

王蕴玉等人用 PAT 研究了有机导体的特性, 陈玲燕等人利用 PAT 研究了不同结晶度的聚四氟乙烯的正电子湮没特性, 为获得长寿命的驻极体提供基础性的参考信息. 最近, 王采林等人研究了聚环氧乙烷的聚合指数与其微观结构的关系, 聚丙烯的相变, 聚四氟乙

的拉伸效应,文章待发表.

5 结束语

近年来, PAT 作为一种独特和极灵敏的微探针, 已被广泛地用来研究聚合物材料科学中的各种问题, 它推动了物理、化学和材料科学等学科的交叉、渗透与发展, 引起科学工作者的极大兴趣. 用 PAT 研究高聚物的微观结构与宏观性能的关系, 对聚合物材料的开发、利用、改性和从分子水平进行特定性能高聚物材料的设计合成, 具有重要的意义. 作为一种崭新的实验方法, PAT 在聚合物材料科学研究中的应用将展示出无限光明的前景.

参 考 文 献

- 1 Hautajarvi P. (ed) "Positron in Solid", Spring Berlin, 1979
- 2 Jean Y C. J. Microchemical, 1990, 42 : 72
- 3 Hill A J, et al. J. Polym. Sic. , 1988, A26 : 1541
- 4 Ferry J D. (ed) "Viscoelastic Properties of Polymers" 3rd, New York 1980
- 5 Papke B L, et al. J. Electrochem. Soc. 1982, 129 : 1694
- 6 阿克洛尼斯 J J 和麦克奈特 W J. "聚合物的粘弹性引论", 吴立衡译, 北京: 科学出版社, 1986
- 7 Jean Y C, et al. Phys. Rev. B. , 1990, 42(15) : 9705
- 8 Sharm S C, et al. Phys. Rev. B. , 1990, 41(8) : 5258
- 9 Jean Y C. (ed) "Positron and Positronium Chemistry", World Scientific Press, 1990
- 10 Lin D, Wand S J. J. Phys. , 1992, 4 : 3313
- 11 林东, 王少阶, 物理学报, 1992, 41(4) : 668

Applications of Positron Annihilation Technique in Studying of Polymer Material Science

Wang Bo, Li Shiqing, Wang Cailin, Wang Shaojie
(Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract In this paper, the applications of positron annihilation technique in studying of polymer material science are reviewed, which indicate that positron annihilation technique is a very useful experimental method in studying of polymers.

Key Words polymer, positron annihilation technique, positronium, free volume.