知识介绍

应用于聚合物中的正电子湮没寿命谱技术

马俊涛，黄荣华

（四川大学高分子研究所、高分子材料工程国家重点实验室，成都 610065）

摘要：正电子湮没寿命谱技术是一种新型聚合物结构探测与表征技术，针对此技术在聚合物自由体积研究中的应用，首先介绍了该技术的基本原理和应用理论，接着针对寿命谱数据的处理手段和计算方法，对国内外的研究进展进行了概述和总结，最后展示了该技术在聚合物材料研究中用于基本理论、实际运用和结构理论等三个方面的情况。

关键词：正电子湮没寿命谱技术；自由体积；正电子素；数据处理；应用；综述

前言

正电子湮没寿命谱技术（PALS）是一种原位探针技术[1~3]，在过去 20 年里广泛用于探测固体、液体中的缺陷或孔穴的性质。

聚合物自由体积的概念最早是由 Fox 和 Flory 提出的[4]，从广义上讲就是指聚合物材料中未被占据的无规分布的孔穴（静态）和由于物质密度涨落、分子运动时形成的空间（动态）；从分子运动角度来看，它也是分子链段运动所需的空间[5]。自由体积与聚合物的许多物理化学性质密切相关[6~7]，如粘度、粘弹性、玻璃化转变及塑性屈服等。研究自由体积有助于了解聚合物结构与性能之间的关系。在过去几十年里，大量研究工作均集中在自由体积的物理性质和理论研究上，而对自由体积孔穴的形状、大小和分布等内容研究较少。目前测量微结构的技术有荧光探针分析[8]，光敏分子标记法[9~12]，小角 X 射线和中子散射分析法[13~15]以及 PALS[16~18]。散射方法只能从介质电子密度的涨落推导出自由体积，对小于 $1\times10^{-9}m^3$ 的孔穴则无能为力；光敏法和荧光法由于在介质孔穴中引入形状探针分子而引起干扰，所以只能得到较粗略的估计值；与前述几种方法相比，PALS 的探针较小（直径约 0.106nm），不会对体积产生显著的影响，并且正电子优先定域、湮没在孔穴和缺陷等处，其寿命、强度与自由体积孔穴的大小及数量、分布密切相关，是一种用于表征自由体积尺寸和浓度的极为有用的技术。

我国对 PALS 技术的研究和使用大约从 1978 年开始，用于聚合物凝聚态的研究是近几年才开始的，陆续有多个单位进行了该项工作[2,5,19~21]。

本文将从 PALS 技术的原理、应用理论以及寿命谱数据的处理方法等方面进行综述，最后对该技术在聚合物中的应用进行了概述。

作者简介：马俊涛（1974 年 - ），男（汉族），新疆库尔勒市人，四川大学高分子研究所 99 级博士研究生，1996 年、1999 年在西南石油学院分别获工业化学学士学位和应用化学硕士学位，主要从事新型水溶性聚合物的研制与应用工作。

1　PALS技术简介

在聚合物中，正电子可以以两种状态存在，自由正电子和正电子-电子束缚态(Ps)。根据正电子和电子的自旋组合状态，又可以将Ps分为正正电子素(o-Ps)和仲正电子素(p-Ps)：o-Ps中正电子与电子平行同向旋转，遇到反旋电子而湮没，从发射到湮没的时间即为其寿命，在真空中其寿命可达142ns，而在聚合物中缩短到1～5ns；p-Ps中两元素平行反向旋转，平均寿命为0.125ns；自由正电子在相同介质中的平均寿命约为0.4ns。

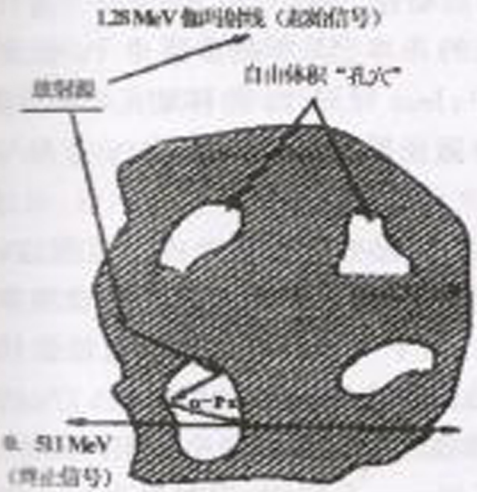


图1　利用PALS探测玻璃态聚合物中自由体积孔穴的简略示意图

o-Ps在聚合物中可以优先定域在低电子密度区域，即孔穴中，而其湮没速率(湮没寿命值的倒数)是o-Ps波函数与孔穴中电子波函数的重叠几率的函数[23,24]，所以o-Ps的寿命值取决于孔穴的大小，即孔穴越大，o-Ps遭遇电子而湮没的几率减小，湮没寿命也越长，反之亦然。此外，Ps的湮没强度与自由体积孔穴的浓度或数目有关[25]。通过测定正电子在聚合物中的湮没寿命和强度，经过适当的处理，即可得到有关自由体积孔穴大小和数量的信息。图1为此技术的简略示意图。

Ps-自由体积理论最早由Brandt提出[22]，然后Tao等针对分子液体对孔穴体积与正电子湮没寿命之间的关系进行了定量研究[26]。目前最常用的模型是一个具有均匀厚度电子层的无限势阱。在此模型中，聚合物中的o-Ps可以近似看作处于一个半径为R_0的球形势阱中的粒子，该势阱的势在$r > R_0$时为无限大，而在$r < R_0$时为零。假设在$R < r < R_0$之间有一个电子层，厚度为$\Delta R = R - R_0$，对于只有简单共价键且不存在正电子素的猝灭基团的体系，ΔR约等于0.165nm[26,27]。进而又假设电子层中o-Ps的湮没寿命平均为0.5ns，该假设已得到证实[6,23]，这样就可以得到孔穴半径(R)与o-Ps寿命(τ_3)的半经验公式[26]：

$$\tau_3 = \frac{1}{2}\left[1 - \left(\frac{R}{R_0}\right) + \frac{1}{2\pi}\left(\sin\frac{2\pi R}{R_0}\right)\right]^{-1} \qquad (1)$$

该半经验公式广泛地应用于对各种聚合物体系自由体积的研究中，并取得较好的效果。当然此方程有其一定的局限性，只适用于不含Ps化学猝灭基团的聚合物，如聚苯乙烯、环氧树脂等[29]。

2　湮没寿命谱数据的处理

对于湮没寿命谱的处理，其数据的有效性以及o-Ps寿命值所反映的信息是否具有对应性等问题，近几年来有较为激烈的争论，争论的焦点集中在o-Ps粒子在其寿命时间范围内是否只存在于一个孔穴中，从而其寿命值与孔穴大小是否具有一一对应关系，进而影响到反映出的孔穴体积大小及分布能否计算等根本问题上[31,30,27]。

自从Brandt等提出Ps-自由体积理论以来，至少已有三种不同的理论模型用于实验研究o-Ps寿命与自由体积孔穴之间的关系：

(1)具有均匀厚度的电子层的无限球形势阱模型[26,32,28]；

(2)有限一维正方形势阱模型[33]；

(3)有限球形势阱模型[30]。

最突出的矛盾即是模型(1)与模型(3)之间的关于一一对应的问题。Yu 等提出模型(3)时认为,推导出式(1)的描述 Ps 行为的"bubble"模型不适用于聚合物体系,并提出了方程(1)的三点不足。通过在有限球形势阱中的一系列理论计算,得出了 o-Ps 平均寿命与平均自由体积孔穴大小之间的关系式,认为(a)o-Ps 的探测范围具有一个下限值,小于该值的孔穴将无法被测出,因此无法反映体系中所有孔穴的信息;(b)根据 o-Ps 粒子的移动几率,在其寿命范围内,o-Ps 定域在一个孔穴的几率小于 1%,即一个 o-Ps 的寿命会包括几个孔穴大小的信息,亦即 o-Ps 的寿命值只能反映体系内自由体积孔穴的平均大小,不存在一一对应关系。针对模型(3)的结论,Jean[27] 和 Baugher[31] 进行了争论。Baugher 通过双阱和多阱模型计算了 Ps 在孔穴中定域的几率,认为在多阱中 Ps 会发生"Anderson 定域",因而在其衰变湮没过程中只存在于一个孔穴中;Jean 针对 Yu 的移动几率的计算,指出其模型的缺陷,对其所用的假设参数提出疑问,并结合部分最新研究结果肯定了 Ps 寿命与孔穴大小存在一一对应关系。

不论争论的结果如何,目前较公认的有:(a)o-Ps 可探测的孔穴大小的确存在一个范围,Dammert 认为是在 0.185 ~ 2nm 范围内[6],Simon 等从分子动态模拟角度指出 o-Ps 对于分子振动频率高于 10^9 Hz 的振动所产生的动态自由体积无法测量[24]。尽管如此,由于一般玻璃化和次级松弛转变的频率小于 10^9 Hz(在正常实验条件下),所以对一般情况下的结果不会有明显的影响;(b)Ps 的寿命值与孔穴大小之间存在一一对应关系,从而可以借助不同的方法计算出平均自由体积孔穴大小、孔穴的数量以及分布;(c)Ps 会优先定域于介质中低电子密度区域——孔穴中,但对所有的孔穴其定域的几率相同[34],而不是优先占有大孔穴。

3 湮没寿命谱数据的计算

3.1 常规计算方法

通过测量正电子寿命,可以得到如图 2 所示的典型谱图,利用式(2)对谱图数据进行分解[23,24,35]:

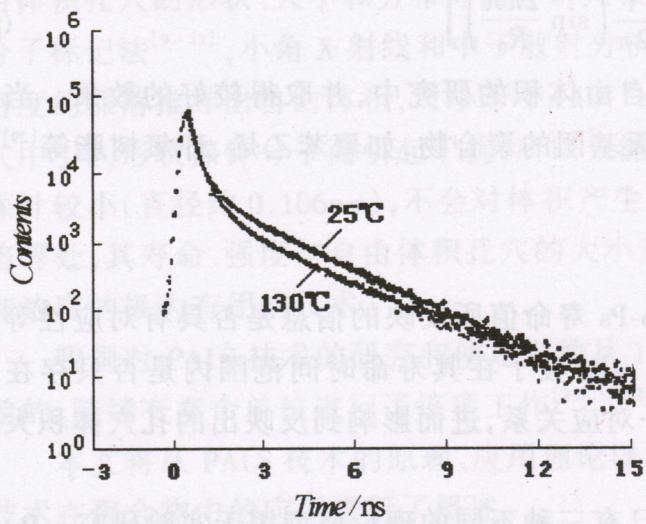


图 2 聚苯乙烯在不同温度下的 PALS 谱图

每个谱图的总计数为 15×10^6;

曲线表示不同时间下的计点数

$$y(t) = R(t)^* \left(N_t \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \lambda_i e^{-\lambda_i t} + B \right) \quad (2)$$

其中 λ_i 为第 i 组分的寿命值(τ_i)的倒数,$\alpha_i\lambda_i$ 为该组分的强度 I_i,$R(t)$和 $N(t)$分别为仪器的解析函数和归一化的总计数,而 B 为背景值。最通用的思路是将谱图分解成三个组分,分别对应于前述的仲正电子素(p-Ps),自由正电子和正正电子素(o-Ps)。由于 o-Ps 的寿命最长,而且定域湮没于自由体积孔穴中,在谱图中易于确定,因此一般用 o-Ps 的寿命值 τ_3 来计算孔穴的大小。对映的 o-Ps 强度(I_3)与孔穴数目有关,因此可以用半经验公式(3)来计算聚合物的自由体积(f_v):

$$f_v = AV_f I_3 \quad (3)$$

式中 V_f 为计算出的自由体积孔穴的体积(nm^3),根据假设可知:

$$V_f = \frac{4}{3}\pi R^3 \tag{4}$$

R 为(1)式计算出的孔穴的半径值。式中的 A 为实验参数可用其它物理参数如玻璃化温度以上或以下的特征膨胀系数进行校正[36],对一般的聚合物而言,A 值在 0.001 到 0.002 范围内。

通过计算出的 τ_3、V_f、I_3、f_v 与实验条件(如温度 T、压力 P、结晶度等),就可以监测聚合物材料内部微结构的变化,从而将结构变化与性能变化联系在一起。

也有研究者[19]利用 $\tau_1(I_1)$,$\tau_2(I_2)$,的数据分别对应不同的归属,得出了有益的结果,如 τ_2 不仅与正电子在聚合物体系中本体内的湮没有关,还与界面相密切相关,从而可以用 I_2 作为复合体系材料界面相的一种表征。

由于前述的图谱数据进行分解时,有可能引入人为误差,所以还有研究者[3]将分解的各寿命组分加和,利用正电子平均湮没寿命来反映高分子材料中总自由体积的特性。

目前常规方法对图谱数据的分解有专用的软件包 PATFIT[37],其中有 POSITRONFIT,POSITRONFIT-EXTEND,RESOLUTION 等。

3.2 连续寿命分析方法

由于在聚合物中的自由体积孔穴存在一个分布,所以湮没寿命谱可以表达成连续函数的形式,该方法最早由 Schrader 提出[38],连续函数的形式如下:

$$y(t) = R(t) * \left(N_s \int_0^\infty \lambda a(\lambda) e^{-\lambda t} d\lambda + B \right) \tag{5}$$

式中 λ 为湮没速率(τ^{-1}),B 仍为背景值,$\lambda a(\lambda)$ 是湮没几率密度函数,通过该函数进行简单的 Laplace 变换,即可得到湮没积分函数 $y(t)$。利用已知正电子寿命的试样的参考谱图,可以确定解析函数 $R(t)$,进而可以对未知谱图进行去卷积(deconvolute)得到孔穴体积的连续分布。

为了实现这一目的,Provencher[40]最早编制出名为 CONTIN 的计算机程序进行积分转换,Gregory 和 Zhu[41]利用 PALS 谱图对该程序进行了修正。通过此方法可以将图 2 转换为图 3 所示曲线,图中的 3 个峰分别对应 p-Ps,自由正电子和 o-Ps 的寿命分布。

由前述的争论可知 o-Ps 寿命与自由体积孔穴半径值存在一一对映关系,所以寿命的连续分布也包含了孔穴大小分布的信息。

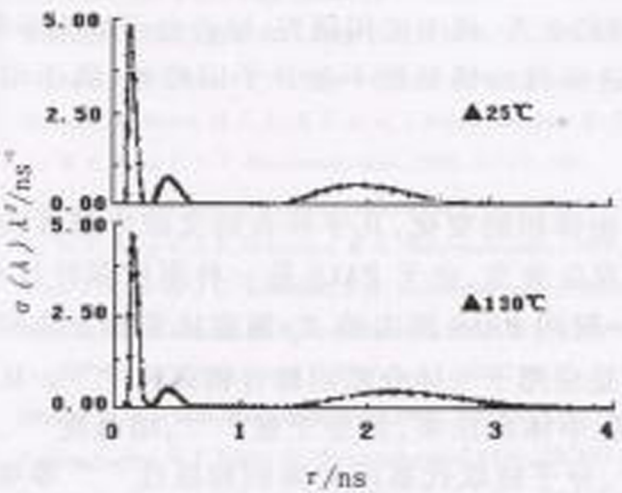


图 3　聚苯乙烯在 25℃和 130℃时的正电子寿命分布情况
此分布是由 CONTIN 进行 Laplace 变换后得到的

自由体积孔穴的半径几率密度函数 $R_f pdf(R)$可以表达为[38]:

$$R_f pdf(R) = -3.32 \frac{\left[\cos\left(\frac{2\pi R}{R+1.66}\right) - 1\right] a(\lambda)}{(R+1.66)^2 \cdot K(R)} \tag{6}$$

式中 $K(R)$是不同半径孔穴捕集 Ps 的速率的修正因子,定义为 $K(R) = 1.0 + 8.0R$。o-Ps湮没在半径为 R 到 $R + dR$ 范围的孔穴的比例为 $R_f pdf(R) \cdot dR$。利用(6)式可以将图 3 中右侧的 o-Ps 峰转换成图 4。

同样根据模型中球形势阱的假设,可以得

到自由体积几率密度函数 $V_f pdf(V_f)$:

$$V_f pdf(V_f) = R_f pdf(R)/4\pi R^2 \quad (7)$$

这样就可以得到图 5 所示的自由体积分布与自由体积大小之间的关系曲线,从而可以更加直观的看到体系内自由体积的分布情况。Liu, Deng 和 Jean 等将该方法计算所得结果与 Turnbull-Cohen 自由体积理论以及根据 Simha-Someynsky 晶格模型计算得出的结果进行了比较,结果为一致[29],从而证实了该方法的可行性。

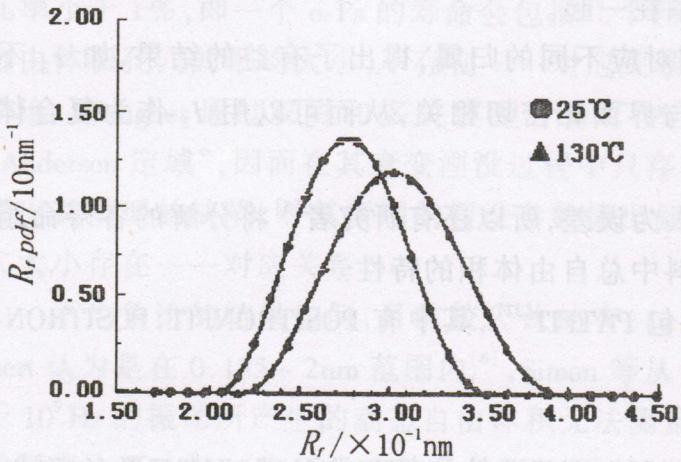


图 4 聚苯乙烯中自由体积分布与自由体积孔穴半径的关系曲线

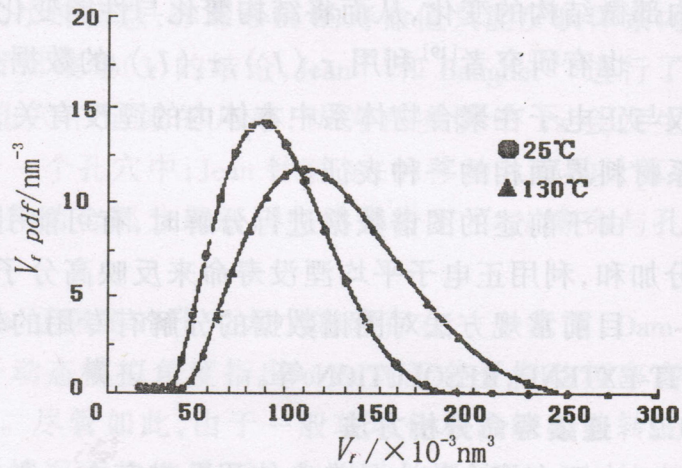


图 5 聚苯乙烯中自由体积分布与自由体积孔穴大小的关系曲线

近年来又有研究者在以上基础上对数学处理及计算机程序进行了深入处理,目前较常用的程序有 CONTINPALS[34] 和 MELT[42],从而可以更加直观地研究自由体积与立构规整度、分子量、材料分散度等之间的关系。

4 在聚合物中应用

PALS 在聚合物凝聚态结构研究中应用非常广泛,如前机理所述,该方法对微结构的变化非常敏感,并可以将这种变化与宏观性能联系在一起。从始至今,其应用主要集中于聚合物内部和外部环境改变时正电子素湮没寿命强度的变化情况,寻找对应关系,属于基本理论;将 PALS 结果做为对聚合物性能变化的监测指标,研究结构与性能之间的关系,属于实用研究;结合分子动力学等,构建分子模型,对比 PALS 结果与模型理论计算结果,进而找出模型的不足并予以完善,属于结构理论研究。

4.1 基本理论研究

研究最多的内容是聚合物在温度变化过程中自由体积的变化,几乎所有的文献中都涉及这一内容,对映于聚合物的特征温度(T_g, T_m 等),τ、I 会发生突变,由于 PALS 是一种原位探针技术,所以在体系宏观性质改变之前即可反映出微观变化,一般用 PALS 测出的 T_g 温度比常规方法所测出的值要低[5,35,44]。压力变化对微结构也有影响,尤其是应用于气体分离的聚合物薄膜[38,45]。从内部结构而言,涉及结构改变的因素都会在 τ 和 I 的变化中体现出来,如分子量[35,43]、结晶度[25]、交联度[44]、分子结构的立构规整度[6]、分子量分散度[21,43]、分子链取代基团的体积和极性[21,46]等等。对于不同的聚合物体系而言,所得结果也不尽相同,如有的研究者认为结晶度对湮没寿命没有影响[25],而另有研究者给出的结果却与之相反[24]。此方法不仅对单一聚合物体系有效,对复合材料

或共混材料也同样有效，如高密度聚乙烯(HDPE)/乙丙三元橡胶(EPDM)/炭黑(CB)三相复合材料[5]，非晶聚碳酸酯与半晶共聚酯的溶混物[24]。

4.2 实用研究

Hasan 和 Boyce 利用 o-Ps 的湮没寿命(τ_3)和强度(I_3)作为平均自由体积变化的指标来研究 PMMA 的屈服和后屈服(postyield)行为[7]，得出较好的结果。Ricardo 和 Welington 等用 PALS 来研究刺激-响应型水凝胶的结构变化，针对聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAAm)中结构变化引起的 τ_3、I_3 的变化，研究了微观聚合物-聚合物分子链相互作用[47]。Hong 和 Jean[38] 以及 Bohlen，Wolff 等[34] 研究了用于气体分离的玻璃态聚合物薄膜，得出了气体渗透率与自由体积孔穴分布的关系。Chia-ming 等还将此方法用于非线性光学聚合物材料中，揭示了生色基团周围自由体积孔穴与聚合物性能的关系[48]。

4.3 结构理论研究

芬兰的 Dammert[6]，Niemela 和 Sundholm[45] 等采用 Voronoi 多面体模型，利用 Voronoi 镶嵌技术(tessellation)研究了聚合物体系中已占据和未占据体积的空间分布，利用分子力学和分子动力学针对 13 种不同的芳香族聚砜建立了非晶孔穴模型，以及针对聚苯乙烯和聚甲基苯乙烯研究了立构规整度对自由体积的影响，结果与 X 射线衍射结果一致。法国与加拿大的研究者[46] 利用 Monte Carlo 模拟技术研究了电子的运动性对正电子素形成的影响。匈牙利和德国的研究者[43] 针对 PMMA 体系，利用较为理想的金刚石晶格(diamond lattice)模型进行了研究并与 PALS 结果进行了对比，认为该模型忽略了分子链间的物理和化学相互作用。

PALS 技术作为一种新型聚合物结构探测与表征技术，虽然目前的研究仍大多集中于基本理论研究，实用研究和结构理论研究还处于探索阶段，但其优越性能所展现的广阔的应用前景将吸引更多的中外高分子科学家在此领域作出新的探索。

参考文献：

[1] Rabek J F. Experimental Methods in Polymer Chem. New York: John Wiely and Sons, 1980, ch19

[2] 林东，王少龄. 物理学报，1992，41(4)：668.

[3] Siegel R W. Ann Rev Mate Sci, 1980, 10: 393.

[4] Fox T G, Flory P J. J Phys Chem, 1951, 55: 211.

[5] 李桂芝，叶美玲，施良和. 高分子材料科学与工程，1997，13(4)：73.

[6] Dammert R M, Maunu S L, Neelov I M, et al. Macromolecules, 1999, 32(6): 1930.

[7] Hasan O A, Boyce M C, Li X S, et al. J Polym Sci: part B: Polym Phys, 1993, 31(2): 185.

[8] Yu W C, Sung C S P. Macromolecules, 1988, 21(2): 365.

[9] Victor J G, Torkelson J M. Macromolecules, 1988, 21(12): 3490.

[10] Yu W C, Sung C S P, Robertson R E. Macromolecules, 1988, 21(2): 255.

[11] Royal J S, Victor J G, Tockelson J M. Macromolecules, 1992, 25(2): 729.

[12] Royal J S, Torkelson J M. Macromolecules, 1992, 25(18): 4792.

[13] Tanabe Y, Muller N, Fischer E W. Polym J, 1984, 16(2): 445.

[14] Song H H, Roe R J. Macromolecules, 1987, 20(11): 2723.

[15] Nojima S, Roe R J, Rigby D. Macromolecules, 1990, 23(19): 4305.

[16] Raaska T, Niemela S, Sundholm F. Macromolecules, 1994, 27(20): 5751.

[17] Jean Y C. Microchem J, 1990, 42, 72.

[18] Yu Z, Yasdi U, McGervey J D. J Polym Sci: Part B: Polym Phys, 1994, 32(15): 2637.

[19] 欧玉春,朱进,王采林. 高分子材料科学与工程,1996.12(6):48.
[20] 吕素平,王淑英,漆宗能. 高分子材料科学与工程,1996,12(4):87.
[21] Qi C, Wang T.J Polym Sci: Part B: Polym Phys, 1999, 37(5): 465.
[22] Brandt W, Berko S, Walker W W. Phys Rev, 1960, 120, 1289.
[23] Kobayashi Y, Zheng W, Meyer E F. Macromolecules, 1989, 22(5): 2302.
[24] Simon G P, Zipper M D, Hill A J. J Appl Polym Sci, 1994, 52(9): 1191.
[25] Nakanishi H, Jean Y C, Smith E G. J Polym Sci: part B: Polym Phys, 1989, 27(7): 1419.
[26] Tao S J. J Chem Phys, 1972, 56(12): 5499.
[27] Jean Y C. Macromolecules, 1996, 29(17): 5756.
[28] Nakanishi H, Wang S J, Jean Y C, In Positron Annihilation Studies of Fluids, Sharma S C, Ed., World Science Publish: Singapore, 1988, 292.
[29] Liu J, Deng Q, Jean Y C. Macromolecules, 1993, 26(26): 7149.
[30] Yu Z, McGervey J D, Jamieson A M, et al. Macromolecules, 1995, 28(18): 6268.
[31] Baugher A H, Kossler W J, Petzinger K G. Macromolecules, 1996, 29(22): 7280.
[32] Eldrup M, Lightbody D, Sherwood J N. Chem Phys, 1981, 63(1): 51.
[33] Zerda T W, Hoang G, Miller B, et al. Mater Res Soc Symp Proc, 1988, 121(1): 65.
[34] Bohlen J, Wolff J, Kirchheim R. Macromolecules, 1999, 32(11): 3766.
[35] Porto A O, Silva G G, Magalhaes W F. J Polym Sci: part B: Polym Phys, 1999, 37(3): 219.
[36] Wang Y Y, Nakanishi H, Jean Y C. J Polym Sci: part B: Polym Phys, 1990, 28(9): 1431.
[37] Kirkegaard P, Eldrup M, Mogensen O E, et al. Comput Phys Commun, 1981, 23(2), 307.
[38] Hong X, Jean Y C, Yang H, et al. Macromolecules, 1996, 29(24): 7859.
[39] Schrader D M. In Positron Annihilation. Coleman P G, Sharma S C, Diana L M, Ed, North-Holland : Amsterdam, 1982, p912.
[40] Provencher S W. Comput Phys Commun, 1982, 27(2): 229.
[41] Gregory R B, Zhu Y. Nucl Instrum Methods in Phys Rev: Sect A, 1990, 290: 172.
[42] Shukla A, Peter M, Hoffmann L. Nucl Instrum Methods in Phys Rev: Sect B, 1993, 310: 355.
[43] Suvegh K, Klapper M, Domjan A, et al. Macromolecules, 1999, 32(4): 1147.
[44] Jean Y C, Sandreczki T C, Ames D P. J Polym Sci: part B: Polym Phys, 1986, 24(6): 1247.
[45] Niemela S, Leppanen J, Sundholm F. Polymer, 1996, 37(18): 4155.
[46] Billard J, Gonlet T, Germ J P. J Chem Phys, 1998, 108(6): 2408.
[47] Ricardo G S, Roberto F S, Welington F M. Polymer, 1998, 39(16): 3815.
[48] Huang C M, Hellmuth E, Jean Y C. Polym Mater Sci Eng, Vol 80, Spring meeting, Mar 21 – 25, 1999, ANAHEIM, CALIFONIA, 382.

Positron Annihilation Lifetime Spectra Used in Polymer Materials

MA Jun-tao, HUANG Rong-hua

(*The State Key Lab. of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*)

Abstract: Positron annihilation lifetime spectrum is a useful technique to test and characterize polymer structure, such as the research of free volume. At first, the principle and the practical theory of this technique were introduced respectively, then the methods to deal and to process with the data from lifetime spectra have been reviewed, at last the application of this technique was introduced from three aspects: basic theory, practical usage and structural theory.

Key words: Positron annihilation lifetime spectra; Free-volume; Positronium; Data processing; Application; Review