

正电子湮没技术(PAT)在分子材料中的应用(上)

李桂芝 施良和 叶美玲

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室, 北京, 100080)

提要 本文引用 70 多篇文献, 综述了正电子湮没技术(主要是正电子湮没寿命技术)近 10 年来在分子材料各个领域中的应用。

关键词 正电子湮没技术, 分子材料

1 引言

自 1932 年安德逊在宇宙射线中发现正电子以来, 正电子湮没谱法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、相变等问题的重要手段之一^[1]。

早在 1967 年, 就有文献报道了有关正电子湮没技术在分子材料中的应用, 这方面的早期工作见文献[2, 3]。但在 80 年代以前, 该技术主要应用于研究金属和半导体材料, 在分子材料领域中的应用较少。与其他应用于分子材料领域的测试技术相比, 正电子湮没技术(Positron Annihilation Technique, PAT)具有下列特点: (1)它是一种原位探测技术, 干扰小; (2)正电子受原子核排斥在远离原子核的孔穴处湮没, 其寿命与孔穴电子密度有关, 而电子密度又随孔穴大小而变化, 故对于原子尺度(0.1~1.5nm)的自由体积, PAT 是极其灵敏的探针^[4]; (3)它是一种无损检测技术^[5]; (4)实验设备较简单。正因为如此, 近十几年来, 用正电子湮没技术研究分子材料的领域日益扩大, 出现了大量文献, 但仅有几篇以引用少量文献的综述出现^[4, 6, 7]。并且, 也有少数物理学家研究了正电子在分子材料中湮没的各寿命组分的归属^[8, 9]。

PAT 包括 3 种实验技术: 正电子湮没寿命(Positron Annihilation Lifetime, PAL)、多普勒展宽(Doppler Broadening Spectroscopy,

DBS)、角关联(Angular Correlation of Annihilation Radiation, ACAR), 其中, 正电子湮没寿命技术(PALT)在分子材料中应用最多。本文主要对用该技术表征多种分子材料的结构以及它们在各种外界因素作用下结构和性能的变化文献进行综述。

2 实验原理

2.1 正电子与正电子素

正电子是电子的反粒子, 它与电子的质量相等, 但却带有单位正电荷, 其自旋与电子一样, 等于 $(1/2)h$, 但磁矩与电子磁矩大小相等、符号相反。正电子能够束缚一个电子而形成一种短寿命的原子-正电子素(Positronium, 简称为 Ps)。根据正电子与电子的自旋是互相平行还是反平行, Ps 形成两种状态, 即三重态正电子素(o -Ps)和单态正电子素(p -Ps), 这两种正电子素具有不同的宇称。 p -Ps 寿命较短,



李桂芝 1967 年出生于山东省东营市。1985 年考入北京航空航天大学高分子材料专业。1989 年被推荐免试入北航研究生院攻读硕士学位。1991 年入中国科学院化学研究所, 在施良和先生的指导下从事聚合物共混及物性方面的研究工作。

1994 年 7 月获高分子化学与物理学理学博士学位。现在山东大学化学学院从事有关分子的教学与科研工作。已在国内、国际学术会议及期刊上发表文章 8 篇。

但 *o*-Ps 寿命较长。

2.2 正电子寿命及自由体积

正电子寿命测试原理如图 1 所示,NaCl 中 Na^{22} 通常被用作正电子源。正电子源在发射出一个正电子的同时产生一 γ 光子,其能量为 1.28MeV,这个 γ 光子的出现可看作零点信号。当正电子在试样中湮没后放出能量为 0.511MeV 的 γ 光子,该信号作为终止信号。两信号之间的时间为正电子寿命谱的横坐标,累积次数为纵坐标。典型的正电子寿命谱如图 2 所示,该寿命谱为几个指数函数的叠加,由公式 (1) 可求得正电子寿命 $\tau^{(4)}$ 。

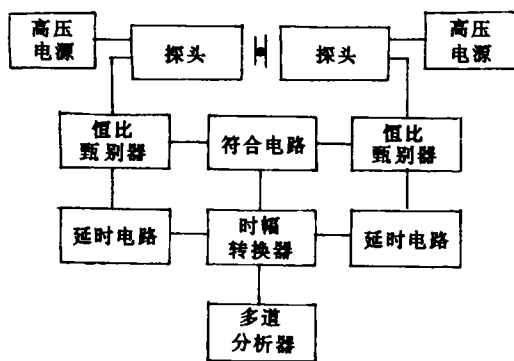


图 1 正电子寿命谱仪原理

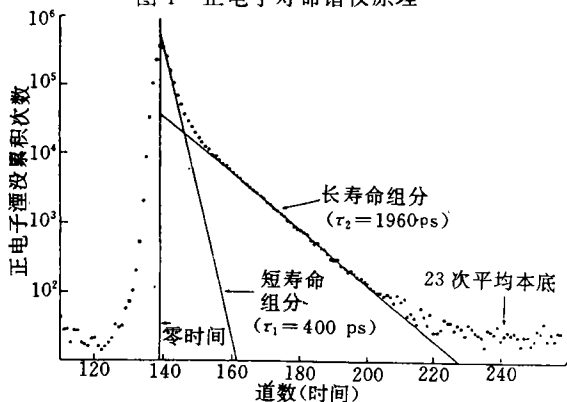


图 2 典型的正电子寿命谱

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

式中 $N(t)$ —— t 时刻的累积次数;
 I_i ——正电子浓度;
 n ——指数函数的个数。

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间无规分布的孔穴;从分子运动角度来看,它又是分子链段运动所需的空间。自由体积与高分子的许多物理化学性质密切相关。例如自由体积与材料的力学性能(弹性模量和粘弹性)直接相关^[10],它可以描述聚合物分子的运动学和动力学行为^[4],此外,它还依赖于离子导电聚合物的电导率^[7]。但在过去几十年,尽管大量工作均花在理解自由体积的物理性质上,但仅得到极少的有关自由体积孔穴形状、大小和浓度的信息。在该领域,用于微结构的探针有正电子湮没谱、光敏法和荧光光谱以及小角散射。散射方法对于小于 10nm 的孔穴测试十分困难,而且光敏法和荧光方法由于孔穴中引入形状探针而引起额外干扰,因此,所得到的孔穴尺寸的数值均为粗略估计值。故正电子湮没技术是一种用于表征自由体积孔穴尺寸和浓度的极有用的探针^[4]。

2.3 PALT 应用于高分子材料的一般原则

根据量子力学的一般原理,Tao 和 Eldrup 等^[11]提出了 *o*-Ps 湮没寿命与自由体积孔穴半径间的经验公式,即:

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

式中, $R_0 = R + \Delta R$, R_0 为球势阱的半径(将自由体积孔穴视为无限深的球势阱); ΔR 为球势阱内表面电子层的厚度,是一经验参数,对于高分子材料,一般取 0.1656nm。利用此公式可以得到自由体积孔穴半径的平均值。

自由体积分数表示高分子材料中自由体积在总体积中所占的比例,它是高分子材料的重要物理参数之一。由于 *o*-Ps 的湮没强度(I_3)与自由体积孔穴的相对数量成正比^[12,13],故自由体积分数 F_v 可用下式表示:

$$F_v(T) = C_f V_f(T) I_3(T) \quad (3)$$

式中 C_f 为比例系数, $V_f = \frac{4}{3}\pi R^3$ 为自由体积孔穴的体积。按文献[12,13],高分子材料自由体积的热膨胀系数 α_f 与 F_v 之间的关系式为:

$$F_v(T) = F_v(T_0) + \alpha_f(T - T_0) \quad (4)$$

由上述两式可得:

$$\begin{aligned} V_f(T) \cdot I_3(T) - V_f(T_0) \cdot I_3(T_0) \\ = \frac{\alpha_f}{C_f}(T - T_0) \end{aligned} \quad (5)$$

用最小二乘法对 $V_f(T)I_3(T)-T$ 的关系曲线进行直线拟合,可得直线斜率 α_f/C_f , α_f 可用其他实验手段测得,故可求出 C_f 。将此值代入式(3),即可求出各温度下的自由体积分数 F_v 。

3 PALT 在 高分子材料中的应用

正电子湮没寿命技术(PALT)已应用于表征具有不同结构的多种高分子材料,如非晶、结晶、交联高分子及高分子导体、液晶、溶液、多相体系等。并且还研究了各种外界条件作用下高分子材料结构和性能的变化。下面分类进行综述。

3.1 高分子非晶材料

一般情况下,高分子非晶材料的正电子寿命谱按衰减指数形式分为三寿命组分。最短寿命组分与 p -Ps 湮没有关;中间寿命组分对应于自由正电子的湮没;长寿命组分归因于 o -Ps 撞击湮没(Pick-off annihilation),该寿命的大小及强度(τ_3 、 I_3)与高分子非晶材料中的自由体积孔穴的大小和浓度有关。

林东等^[14,15]在 20~150℃ 范围内测量了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的正电子寿命谱。由图 3 可知,PMMA 在变温过程中出现两种转变,即玻璃化转变和 β 转变, T_g 、 T_β 分别为 108℃、48℃。从图 3、图 4 可清楚地观察到 τ_3 、 I_3 在 84℃ 左右出现异常, τ_3 有一峰值,而 I_3 则有一谷值,可能是此温度下少量自由体积孔穴连通所致。根据相应的公式,由实验测得的 o -Ps 寿命及相对强度计算了 PMMA 中自由体积孔穴的尺寸及自由体积分数随温度变化的数值,见图 5、图 6。值得注意的是在图 3、图 4 中观察到的 τ_3 、 I_3 在 84℃ 附近的反常变化在 F_v-T 曲线上却观察不到,进一步证明了在该温区内自

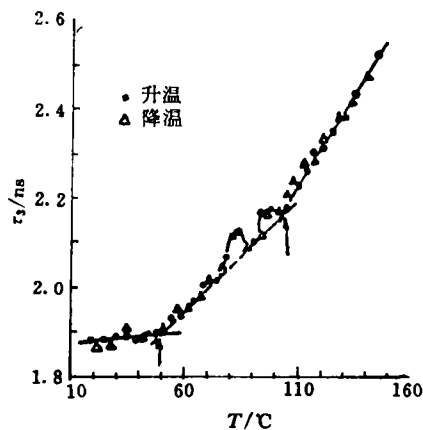


图 3 PMMA 中 o -Ps 寿命与温度的关系

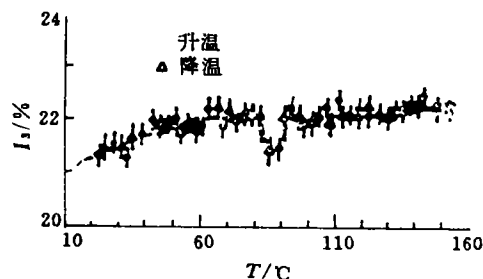


图 4 PMMA 中 o -Ps 强度与温度的关系

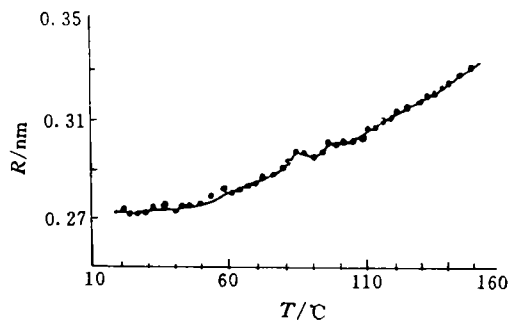


图 5 PMMA 中自由体积孔洞半径 R 与温度的关系

由体积的总和无异常变化,只是由于少量自由体积孔穴之间的连通导致孔穴尺寸变大,但其数量减小。

无规 PS 在 253~393K 温度范围内的 o -Ps 寿命(τ_3)随温度(T)变化曲线表明,高分子量、低分子量 PS 的 T_g 分别为 359K、355K。从 I_3-T 曲线上除了可观察到在 350K 左右的 T_g 外,还在 273~280K 范围内观察到另一次级转

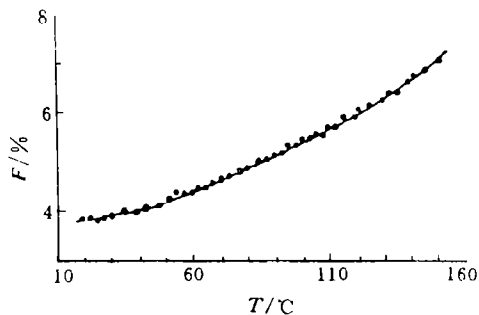


图 6 PMMA 中自由体积分数 F_v 与温度的关系

变,即 β 转变,它与 PS 中苯环侧基的运动有关,用其他表征高分子热弛豫的手段很难检测到^[16]。此外, J. E. Kluin^[17]对具有不同分子量的 PS 在 20~230°C 范围内研究了其正电子寿命谱,对 τ_1 、 τ_2 和 τ_3 的归属作了分析,并且用 T_{ao} 公式计算了自由体积孔穴半径。

聚醋酸乙烯酯(PVAc)的正电子寿命温度谱反映出升温过程中其结构的变化^[18]。玻璃化转变在 32°C 左右。 τ_3 、 I_3 在 $T < T_g$ 时均呈增加趋势, I_3 增加得更快一些,表明在该温度范围内($T < T_g$)总自由体积的增加主要归因于自由体积孔穴数目的增加。当 $T > T_g$ 时, I_3 略减小, τ_3 增加较快,故总自由体积的增加主要源于自由体积孔穴尺寸的增加。并且,也计算了自由体积孔穴半径及自由体积分数。

Y. Suda 等^[19]用 PALT 研究了由 PVAc 皂化产生聚乙烯醇(PVA)的过程,得出结论: τ_3 随皂化程度增加而减小,而 I_3 几乎不变。这是由于皂化度越大,高聚物中 -OH 越多,形成氢键的几率越大,氢键使分子间作用力增加,从而使之靠得更紧密,故自由体积孔穴尺寸减小。从皂化度为 65%、100% 的 PVAc 在 25~205°C 范围内的正电子寿命谱可知它们的 T_g 分别为 45°C、98°C,这是由于皂化度越高,氢键越多,从而阻碍了大分子及其链段的运动所致。

此外, P. Arifov 等^[20]用 PAT 研究了多种高弹体的微结构缺陷。

可见, PALT 不仅用于研究高分子非晶材料的玻璃化转变及各种次级弛豫过程,还可研

究分子量、氢键等对其结构的影响。

3.2 高分子结晶材料

PALT 已用于研究多种高分子结晶材料,如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚醚醚酮(PEEK)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等。最初用三寿命拟合处理数据,后来用四寿命模型来分析这些高分子结晶材料的正电子寿命谱。各寿命组分的内含为^[21,22]:最短寿命组分(τ_1 、 I_1)归因于 p -Ps 湮没;第二寿命组分(τ_2 、 I_2)包括所有不形成正电子素、直接与分子中电子作用而湮没的正电子,该正电子一般在稠密区(晶区)湮没;第三、四寿命组分均归于 o -Ps 湮没,只是 τ_3 、 I_3 的正电子素湮没位置为晶区、非晶区间的界面区;最长寿命组分(τ_4 、 I_4)源于 o -Ps 在非晶区(无定形区)的湮没。

线性、支化 PE 的正电子寿命温度谱^[22]如图 7 所示。从线性 PE 的 τ_1 - T 曲线上可观察到以下转变: -150°C、-100°C、-20°C、+40°C、

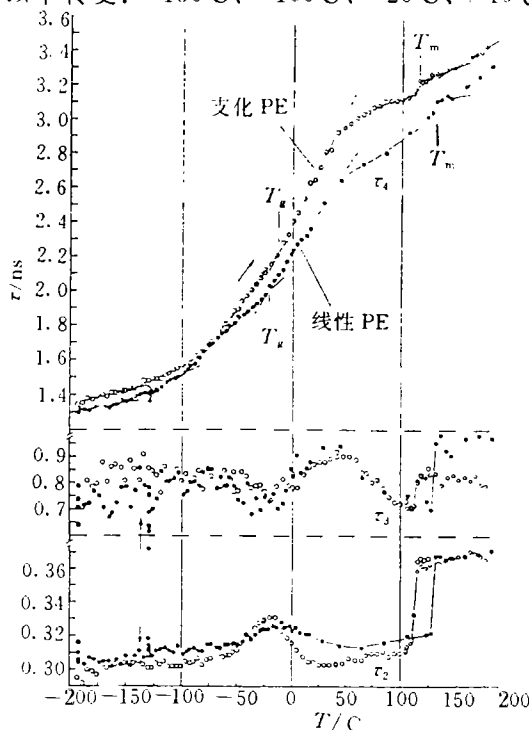


图 7 线性 PE(·)和支化 PE(○)的正电子寿命与温度的关系 (其中, $\tau_1=115\text{ps}$ 固定)

+130℃、+150℃。其中,线性、支化的 T_g 分别为 -20℃、-13℃,线性、支化 PE 的熔点分别为 130℃、114℃,在此处, τ_2 、 τ_3 变化较大,因而可推知这两个寿命组分与晶区有关。与线性 PE 相比,支化 PE 在 -58℃ 出现一转变,是由支化链段运动所致。+40℃ 处的转变标志着晶区中分子运动的开始,+150℃ 处的转变与整个大分子链的协同运动有关。另外,文献[23]给出了 PE 中长寿命 τ_3 与非晶相含量的关系:当非晶相含量增加(即结晶度减少)时,非晶相中自由体积孔穴的尺寸增大,并给出了 PS 在 PE 非晶相中的扩散系数为 $10^{-6}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。

聚四氟乙烯(PTFE)在 -190~420℃ 温度范围内的正电子寿命谱(图 8、图 9)表明^[24,25]: $\tau_4 - T$ 曲线上约在 -110℃ 处有一转变为玻璃化转变。当 $T < T_g$ 时,自由体积孔穴大小几乎不变;当 $T > T_g$ 时,由温度升高而引起的自由体积膨胀使得其大小随温度升高而增加。但 I_4 在 $T < T_g$ 时却随温度升高而降低,由于 $\alpha_{\text{非晶}} > \alpha_{\text{晶}}$,在晶区、非晶区之间的界面层出现应力带,

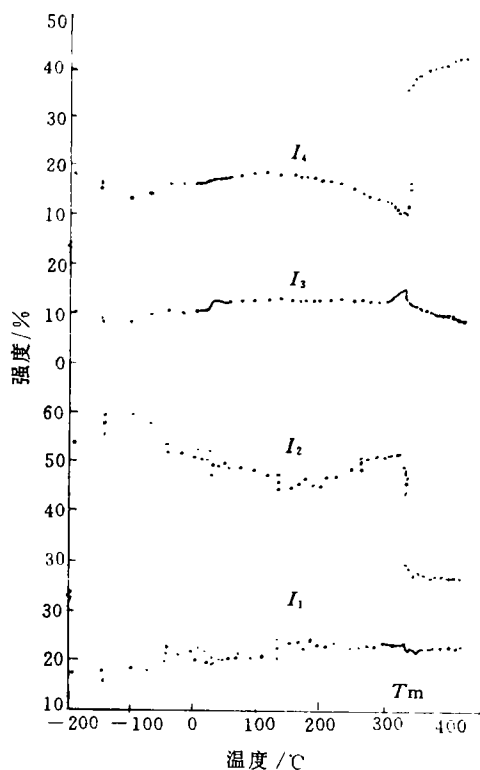


图9 相对强度 I_4 、 I_3 、 I_2 、 I_1 与温度的关系

导致许多自由体积孔穴连通成较大的孔穴。 I_3 在 19℃ 处有较大变化,与晶区单斜晶或三斜晶向六方晶转变相对应。 I_4 在 100℃ 下减小,源于二次结晶开始。 τ_4 在 200℃ 处有一拐点,为非晶区的二次弛豫。 T_m 为 327℃, I_4 、 τ_4 在此处均有巨大变化。且 Ludwig Breitenhuber 认为:最短寿命组分(τ_1 、 I_1)除了 p -Ps 湮没外,还包括短寿命的正电子束缚态的湮没。

由聚丙烯(PP)在 26~150℃ 内的正电子寿命温度谱^[21](四寿命拟合)可知: τ_1 、 τ_2 和 τ_3 分别为 125ps、400ps、1.3ns,与温度关系很小; τ_4 在 26℃ 时为 2.7ns,而在 150℃ 时为 4.1ns,随温度升高而逐渐增大。John H. Lind 等^[26]研究了全同立构 PP 退火、淬火试样在升降温过程中的正电子寿命谱,得出 o -Ps 寿命谱与热循环无关,而其强度却变化较大。即自由体积平均尺寸与热循环无关,但自由体积孔穴数目强烈依赖于热历史。并且,淬火样品的自由体积浓度

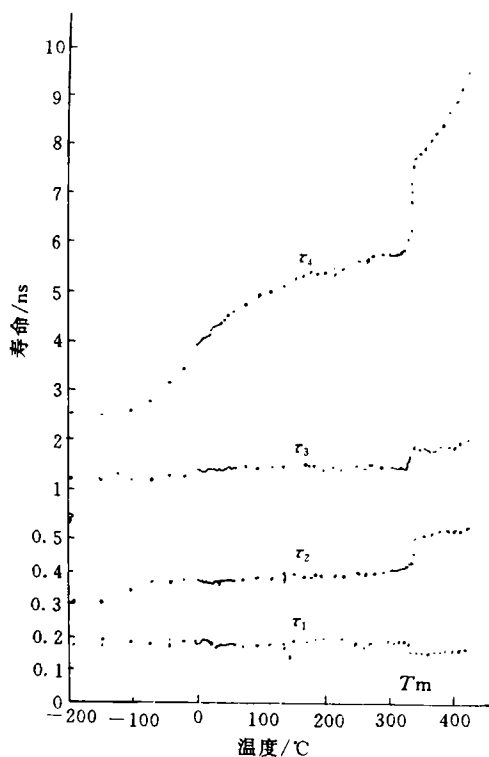


图8 正电子寿命 τ_4 、 τ_3 、 τ_2 、 τ_1 与温度的关系

受热历史的影响比退火样品大。

S. Y. Wang 等^[27,28]首次用四寿命拟合法处理了聚氯乙烯(PVC)在-261~195℃范围内的正电子寿命谱。由于PVC分子极性较高,τ₂、I₂均较小。从长寿命组分的寿命值与温度关系曲线可知:-210℃、-60℃处出现β₂、β₁转变, T_g在90℃左右,140℃、175℃出现两个转变,可能与结晶熔融有关。各转变的机理仅靠PAT难以弄明白。

尽管在PE中其非晶相中自由体积的孔穴尺寸随结晶度减小而增大,但PEEK的正电子寿命谱中第三寿命组分(τ₃、I₃)与结晶度的关系表明^[29],τ₃不随结晶度变化而变化,即PEEK非晶相中的自由体积孔穴尺寸与结晶度无关,但自由体积孔穴数目却随非晶相含量增加呈线性增加。故半结晶PEEK的无定形相与完全不结晶PEEK中的无定形性质相同。

从PET按三寿命或四寿命模型处理的在20~180℃范围内的正电子寿命谱可知^[30,31],其T_g在75~92℃内,且与取向、热处理有关;I₃在100~110℃处降低,说明冷结晶现象发生。此外,有人用PALT研究了PHB^[32]、PVDF^[33]等的玻璃化转变及相变过程。

总之,PALT可用于研究高分子结晶材料的结构、晶相的相变、非晶相中的玻璃化转变及各种次级弛豫过程。

3.3 交联高分子材料

交联高分子材料品种很多,如环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯等,但用PAL技术研究最多的该类材料为环氧树脂。

T. Suzuki 等^[34]用PAT研究了环氧树脂由液体变为固体的聚合过程。把由固化剂、催化剂和环氧树脂组成的混合液体从室温加热到预固化温度(70℃)的过程中,τ₃逐渐增加。当固化反应开始后,τ₃随固化时间增加而减小,由τ₃随固化时间变化最大所对应斜率处的点,可确定凝胶时间。经过13小时后,τ₃、I₃为常数,这一时间为固化时间。固化过程中,链生长、支化、交联形成三维网状结构。I₃随固化时间单调增

加,说明固化反应随时间线性进行,试样中的固体含量随时间线性增加。固化基本结束后,在135℃处I₃、τ₃均有较大变化,与其玻璃化转变相对应。

Y. C. Jean 等^[12]研究了具有不同交联度的4种环氧树脂在-78~250℃范围内正电子寿命谱。用三寿命模型对数据进行处理。最短寿命组分τ₁ = 0.13 ± 0.03ns,强度I₁ = 20 ± 5%,归因于p-Ps和Ps跟分子间的湮没;中间寿命组分,τ₂ = 0.40 ± 0.05ns, I₂ = 55% ± 5%,源于正电子、正电子和分子间的湮没;这两种短寿命组分的寿命值和强度随温度变化不大。长寿命组分,τ₃ = 1.3~2.7ns, I₃ = 20% ± 5%,为聚合物中o-Ps湮没。由图10、图11

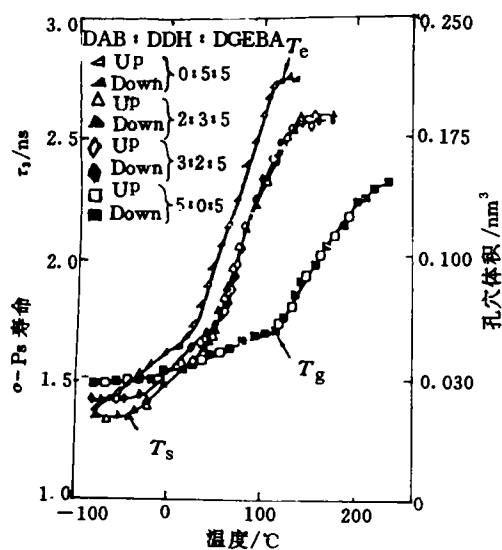


图10 具有不同交联度的4种环氧树脂的o-Ps寿命与温度的关系

可知,τ₃、I₃在升降温过程中的数据可以重复,无滞后现象。从τ₃-T曲线上可观察到有两个转变:(1)次级玻璃化转变(T_s),由侧基或链段局部模式运动引起,当T<T_s时,τ₃随交联度增加而增大;(2)玻璃化转变温度T_g与主链链段运动相对应,当T>T_g时,基体处于橡胶态,τ₃随交联度增加而减小。另外,从τ₃-T曲线上还可观察到裂解温度T_e。T_s、T_g、T_e均随交联度增加而线性增大。一般情况下,交联度越大,I₃

则越大。

此外,其他研究者^[35~37]用 PAT 对具有 B 不同交联度的环氧树脂结构进行研究,并计算了不同温度下自由体积孔穴的平均尺寸及自由体积分数。

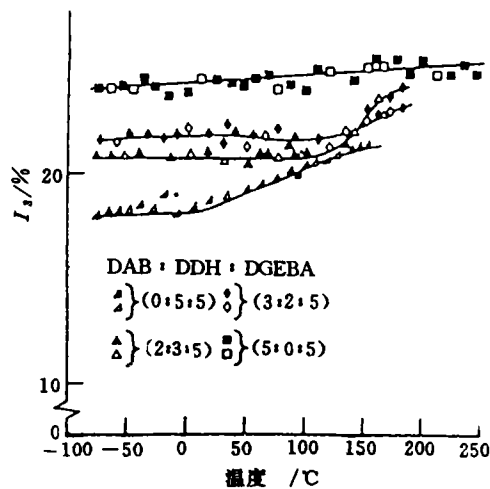


图 11 具有不同交联度的 4 种环氧树脂的 o -Ps 强度与温度的关系

(上接第 111 页)

- | | |
|---|---|
| 23 刘方新等. 高分子材料科学与工程, 1992, 8(2): 50 | 30 王铁军等. 5' STTT 论文报告会摘要集, 成都, 1990, 607 |
| 24 曾汉民, 陆耘, 林志勇. 工程塑料应用, 1988, (3): 45; 1989, (2): 3 | 31 黄千钧. 工程塑料应用, 1988, (2): 27 |
| 25 岳传龙等. 工程塑料应用, 1991, (3): 28 | 32 朱健. 塑料, 1989, (4): 31 |
| 26 赵清香, 王玉东等. 高分子物理学术论报告会预印集. 南京, 1990, 111; 大连, 1991, 119; 郑州大学学报(自然科学版), 1992, 24(3): 75; 塑料工业, 1993, (2): 37 | 33 蔡琼英, 江龙英. 工程塑料应用, 1989, (1): 17 |
| 27 李新法等. 塑料工业, 1993, (2): 42; 1993, (6): 49 | 34 曾汉民, 陈海宁. 高分子材料科学与工程, 1986, 2(5): 55; 1988, 4(5): 32; 曾汉民, 孔栢岭. 工程塑料应用, 1988, (1): 8; 高分子材料科学与工程, 1988, 4(6): 68; 高分子学报, 1989, (1): 75 |
| 28 杨始望等. 高分子物理学术论报告会预印集, 大连: 1991, 37 | 35 张利华等. Chinese J Polym Sci 1989, 7(1): 55; 应用化学, 1990, 7(2): 20; Science in China (Series A), 1990, 33(9): 1115 |
| 29 王尚儿, 莫志深等. 同上, 161 | |

Progress in Study on Structure and Property of Nylon 1010 Part II. Crystallization, Melting, Property and Modification

Zhu Chengshen

(Department of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Summary The progress on the crystallization process and kinetics, crystal melting and transformation, properties such as dilute solution property, thermal degradation and dynamic mechanical property of nylon 1010 and its modifications by copolymerization, blending, grafting, filling, reinforcing and cross linking are reviewed.

Key words nylon 1010, crystallization, melting, property, modification