

正电子湮没技术(PAT)在高分子材料中的应用(下)

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)

3.4 高分子导体

高分子导体有两种:(1)靠共轭分子链导电的高分子;(2)因掺入小分子而具有导电作用的高分子。现在已有人用PAT研究了这两类高分子的电导性及导电机理。

Sharma等^[38]研究了两种共轭高分子聚吡咯甲磺酸酯和聚氟化吡咯在10~295K温度范围内的正电子寿命谱及电导率。用两寿命拟合处理数据。 τ_1 为正电子由“自由态”的湮没,可在聚合物掺杂物引起的浅势阱中发生; τ_2 则对应于正电子在电子密度较低的晶格缺陷中的湮没。并且, τ_1 、 τ_2 所对应的两个区域由于分子间相互作用不同而具有各自的热膨胀,并且热可使正电子脱离势阱。因而,从电导率数据可知电荷沿晶格畸变传递,而正电子湮没参数又可表明这些畸变区域的电子结构,故两者有机结合可以进一步阐明共轭高分子的导电机理。

尹传元^[39]等用正电子湮没技术和几种辅助测量方法(如小角X射线散射、高阻测量等等)研究了多嵌段聚醚氨酯脲的结构和直流导电性,结果表明,当硬段(二异氰酸酯与二元胺扩链形成)含量增加、软段分子量减少或不变、有序区(晶区)增大、但微畴的体积却变小,则单位体积里的微畴数目和极性链间形成的氢键增多,电子的直接传输通道增加。同时相邻的微畴间距减小,有利于电子在相邻微畴间“跳跃”,而有序区(非晶区)相应减小,自由体积也随着减小,亦有利于电子在无序区(非晶区)中的不同态之间“跳跃”,导致材料的直流电导率增大。而当硬段含量不变或相接近,随着软段分子量增大,微畴体积和相邻微畴间距增大,自由体积增大,直流电导率减小。

彭治材等^[40]用PAT测量了不同浓度盐酸

掺杂的聚苯胺(PAn)粉末样品的正电子寿命谱,该谱作三分量拟合。 τ_3 、 I_3 不随pH值变化而变化。 I_2 随pH增加而有较大增加,且其变化趋势与电导率随pH值变化的趋势相同。这是因为在中性PAn中,缺陷主要来自非晶区中的空位和链缺陷;在掺杂态,因 Cl^- 半径小,故 Cl^- 掺入只造成其附近区域晶格畸变产生负电荷陷阱而对样品掺杂前已存在的捕获位置影响不大, I_2 增加主要源于掺杂的 Cl^- 产生的缺陷态。又因为部分质子酸掺杂使PAn形成了导电区(安全掺杂区)和非导电区间的相分离,随着掺杂浓度的增加, I_2 增加,导电区增多,大量导电区的形成降低了导电区之间的势垒,从而导致PAn的电导率增加。

此外,王波等^[41]用PAT研究了另一种可用掺杂法制备的导电高分子聚氧化乙烯的自由体积特性。

3.5 高分子液晶

高分子液晶是一种既具有液体流变性、又具有固体晶体各向异性的物质。根据制备方法的不同分为热致型液晶和溶致型液晶两种。目前有人用正电子寿命技术研究液晶的形成过程及变温过程中其结构的改变^[42]。

Sonian Millan等^[43]用PALT研究了溶致型液晶10-十一碳烯酸钠在紫外线辐射下形成高分子液晶的过程以及该液晶在20~60℃升温过程中的各种相变。正电子湮没参数 τ_2 对液晶结构改变极为敏感。故由 $\tau_2 \sim t$ (辐射时间)曲线可知,在辐照开始的3分钟内 τ_2 迅速下降至一最低点,表明从六方晶相向片晶相的转变开始,再过10分钟, τ_2 达到一平台,该片晶相性质变稳定。然后将该高分子液晶升温,从20℃到60℃,观察其相变过程,如图12所示。 τ_2 随

温度升高而逐渐增大,40℃时(A点)达到最大值,由片晶相转化为六方晶相的相变开始;当 $T > 40^\circ\text{C}$, τ_2 降低,在45℃处(B点)降至最小值,另一相变开始,即六方晶相转变为向列相;在45~53℃内, τ_2 又增加,53℃处(C点)为第三个相转变点,这时向列相转变为各向异性相。最后, τ_2 下降,当温度为60℃时,下降至另一最低点(D点),即各向异性相转变为各向同性相。总之, τ_2 对分子取向度极为敏感。

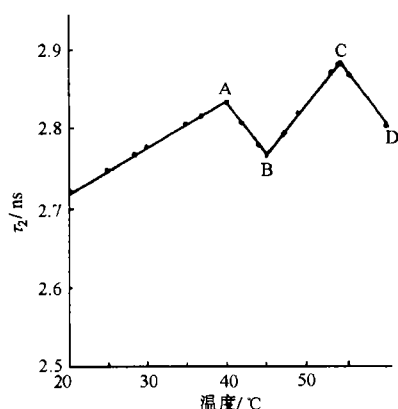


图 12 10-十一碳烯酸钠水体系中的高分子液晶由片晶相开始的多个热致相变

热致型聚乙二醇(PEG)液晶在室温下的 o -Ps正电子素寿命值^[44]及由该数值通过Tao公式计算得的自由体积尺寸表明,尽管该液晶在室温下具有极有序的微观结构,但它仍包含较大的自由体积。

3.6 高分子溶液

用正电子湮没技术可获得有关液体和溶液结构的许多信息^[45],并且已用该技术研究了多相小分子体系溶液中的胶束行为^[46~49]。近几年来,该技术也被应用于研究高分子溶液的胶束行为。

熊兴民等^[50]用PAT研究了苯乙烯-二甲基硅氧烷二嵌段共聚物在正庚烷溶剂中胶束的形成过程。按三寿命拟合处理数据,且正电子素 o -Ps生成几率对溶液中微相变化十分敏感。按 I_3 随浓度 c 变化可分为3个区:I区,共聚

物分子开始聚集, I_3 略增大;II区,聚集体数目增加, I_3 下降,当其数目增加至一定程度时,变为每一聚集体中聚集数的增加,即 I_3 达到一较高平台;III区, I_3 下降,聚集体由线性结构变为紧密的球形结构,对应于 I_3 达到一较小平台。此外,该作者还研究了此共聚物胶束的温度行为^[51],结果表明:在一定的温度范围内 o -Ps寿命和强度随温度的陡然变化反映了溶液中共聚物分子聚集态随温度变化所经历的不同阶段的变化。

杨荣杰等^[52]用PAT并结合超速离心的方法研究了苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)在选择性溶剂中所形成胶束的温度行为。

3.7 高分子多相体系

高分子多相体系分为无机填料填充的高分子复合物和由两种高分子或一种高分子中不同链段所形成的多相结构。由于正电子湮没参数对相结构及各种转变极为敏感,因而,PAT已被应用于研究高分子多相体系。

Arifov等^[53]用PAT研究了两种具有不同粒径的碳黑填充的聚丁二烯体系。 I_3 ~填料分

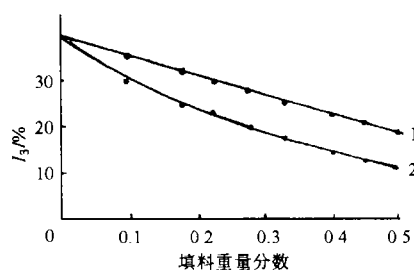


图 13 填充碳黑的聚丁二烯试样的 o -Ps强度(I_3)与碳黑填充分数间的关系

数关系曲线如图13所示。 I_3 随碳黑含量增加而下降,且填充碳黑粒径越小(填料2), I_3 下降越快,说明粒径小的碳黑,在该橡胶相中分散很好。填充橡胶的 o -Ps强度(I_3)符合下列公式(假设正电子在填料和聚合物中的湮没效应可叠加):

$$I_3 = I_3^0 \left(1 - \frac{Kc}{1 + Kc} \right); \quad K = \frac{V_H}{1 - V_H}, c = \frac{\alpha_H}{\alpha_n}$$

式中 I_3^0 ——纯橡胶体系的长寿命组分强度;

V_H ——填料体积分数;

α_H, α_n ——分别为填料和聚合物的正电子吸收系数,其中, $c_1 = 2.45$ (填料 1), $c_2 = 5.5$ (填料 2)。

另外,有人研究了 HDPE/CaCO₃ 的界面特性^[54]。

Belkecem Djermouni 等^[55]用两寿命拟合的正电子寿命谱研究了从 4 种不同的溶剂中浇注成膜的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) 的相行为。结果如图 14 所示。对于从良溶剂甲苯、四氯化碳中得到的浇注膜来说,其

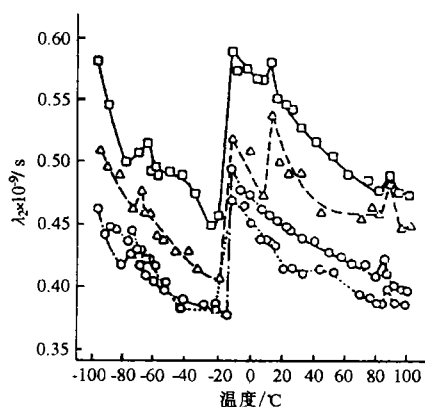


图 14 从甲苯、四氯化碳、醋酸乙酯、甲乙酮 4 种溶剂中得到的 SBS 浇注膜的 λ_2 与温度的关系

○ 四氯化碳; ○ 甲苯;
△ 甲乙酮; □ 醋酸乙酯

$\lambda_2(1/\tau_2) \sim T$ 上有 3 个转变: -70°C 、 -14°C 、 85°C 。而对于从不良溶剂醋酸乙酯、甲乙酮中得到的浇注膜,除了上述 3 个转变外,还在 $+10^\circ\text{C}$ 处出现第 4 个转变, -70°C 、 85°C 处的转变分别为聚丁二烯相,聚苯乙烯相的玻璃化转变; -14°C 、 10°C 处的转变与不同的界面结构相对应,在 -14°C 处转变所对应的界面相中聚丁二烯相富集,而在 $+10^\circ\text{C}$ 处转变所对应的界面相中则是聚苯乙烯相富集。因此,溶剂对 SBS

浇注膜相结构有较大的影响。

Vasserman 等^[56]研究了儿种橡胶-橡胶共混体系的相容性。结果表明,若室温下共混体系的 I_3 与组分含量成线性关系,说明该体系在热力学上是相容的。反之,则为不相容的共混体系。根据这一原则,丁二烯橡胶-异戊二烯橡胶共混体系是相容的,而丁二烯橡胶-丁腈橡胶则为不相容的共混体系。

此外,有人对 PE/PTFE^[57]、PP/EPDM (乙丙橡胶)^[54]、由 PS 组成的互穿网络 (IPN)^[58] 等体系进行了研究。

3.8 各种外界因素作用下高分子结构和性能的变化

随着正电子湮没技术在高分子材料领域应用的进一步推广,近年来,大量文献报道了用 PAT 研究外界因素 (如温度、辐射、力学、湿度等) 作用下高分子结构和性能的变化。

3.8.1 高分子材料的物理老化 (温度作用)

高分子材料的物理老化为玻璃态的高分子由非平衡态向平衡态转变的弛豫过程。一般情况下,通过在稍低于 T_g 的某一温度下进行退火处理来达到。在这一过程中,通过分子链段的局部运动,使高分子自由体积孔穴大小及数目发生变化,故可用 PAT 对高分子材料物理老化过程进行研究。

无定形 PC 在物理老化过程中的 PAT 数据表明^[5,59]: τ_3 几乎不随老化时间而改变;但 I_3 随老化时间增加呈指数衰减 (如图 15 所示)。Hill 等用 Narayanaswamy 结构弛豫模型处理数据,并得出平衡弛豫时间 (τ_0) 随退火温度升高而降低的结论。最后讨论了老化过程中自由体积的变化与该材料脆-韧转变的关系。

沈世瑜^[60]等研究了结晶超高分子量聚乙烯 (PE) 退火过程中的正电子湮没参数的变化。发现随着退火的进行,各寿命分量的相对强度在不断地改变,但这种变化不是线性的,而是在开始几分钟内变化最快,随后达到饱和而变化很小,类似于一般的动力学弛豫。在这一弛豫过程中,结晶愈来愈完善、片晶尺寸愈来愈小,结

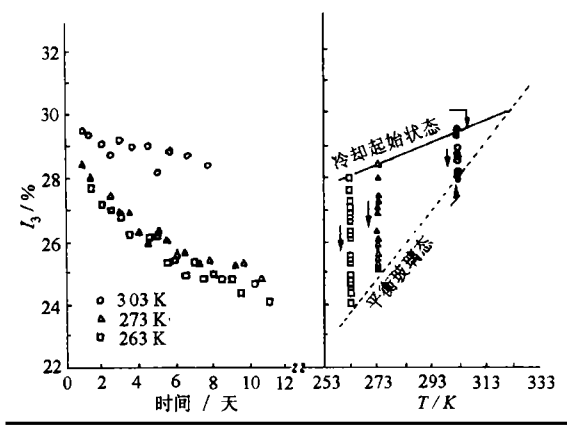


图 15 老化过程中 I_3 弛豫过程与自由体积恢复的关系

晶度增加(I_2 增加)。对于非晶相,热处理开始时由于链段滑移扩散,产生大量孔穴,因而 τ_3 、 I_3 增加,即自由体积尺寸及分数增加;但随着片晶的完善,结晶相中缺陷的减少,自由体积尺寸及分数也相应地减少,直到达到一平衡值。

此外,有人用 PAT 研究了聚醋酸乙烯酯^[18]、掺杂碘和非掺杂态聚苯醚(PPO)^[61]退火处理后结构的变化。

表 1 拟合所得正电子寿命谱参数(τ_1 、 τ_2 、 τ_3 为寿命值(ps),
 I_1 、 I_2 、 I_3 分别为相应成分的相对强度)

辐照剂量, kGy	τ_1	I_1	τ_2	I_2	τ_3	I_3
0	182.5	40.66	407.9	36.50	2183	22.84
50	205.2	40.30	424.9	40.77	2317	18.93
80	171.8	30.20	382.9	49.45	2170	20.35
100	204.9	42.30	433.7	37.93	2323	19.77
150	203.4	41.13	421.3	39.96	2260	18.91
化学交联	160.7	30.74	381.5	47.09	2073	22.17

时,虽然交联仍可发生,但断链反应却更多一些,故 I_3 下降、 τ_3 增大。而对环氧树脂来说, γ -辐照不仅能引起自由体积变化,还会使其产生交联并形成凝胶,即发生相变^[67]。

3.8.3 高分子材料的力学行为 王少阶等研究了 PE^[68]、PTFE^[54]在形变过程中其正电子湮没参数的变化,并结合应力-应变曲线推知,拉伸过程可分为弹性形变、应变软化和塑性形变

3.8.2 γ -辐照下的高分子材料 γ -辐照高聚物可引起分子链交联和降解两种效应,何者为主取决于高聚物种类、辐照剂量以及辐照速率等。由于高分子发生交联或降解反应时,其自由体积大小及数目也会发生相应的变化。而 PAL 谱中长寿命 o -Ps 组分的寿命值(τ_3)及强度(I_3)对自由体积的变化十分敏感,故该技术已被应用于研究 PE^[62~64]、PTFE^[64]、聚(2,6-萘二甲酸乙二醇)(PEN)^[65]和环氧树脂^[66]等高分子材料经 γ -辐照后结构变化。如 PE 在辐照剂量率为 2.5kGy/h 下^[63],经不同辐照剂量辐照后其正电子寿命谱参数如表 1 所示。由表 1 可知在辐照剂量较小(<50 kGy)时,产生的自由基浓度也较小,自由基相隔较远故不能结合而形成网状结构,而同时辐照引起断链,使自由体积孔穴数目减少,平均尺寸增大,因而寿命谱中 I_3 降低、 τ_3 增加。当辐照剂量增加到一定程度,即 80kGy 时,自由基数明显增加,若两个自由基相邻时便可结合在一起形成网状结构,故自由体积孔穴数目增加,平均尺寸减小,因而 I_3 增加、 τ_3 减少;当剂量进一步增大(>100 kGy)

3 个阶段。如 PE 在弹性形变阶段, τ_3 、 I_3 均增加,说明随应力增加,卷曲分子和缠结链段被拉伸,原来缠结在一起的链段在拉伸过程中分离; τ_2 、 I_2 增加说明在此弹性形变过程中,球晶也发生了由球形变为椭圆形的形变,且球晶内部的折叠链的表面和弯曲部分、晶体之间的界面均构成捕获正电子的陷阱。应变软化阶段, τ_3 、 I_3 几乎不变, τ_2 急剧下降, I_2 随形变增加而增加,

说明此形变过程中微观结构的变化主要发生在晶区。塑性形变阶段, τ_3 基本不变, I_3 连续下降, 表明自由体积分数减少, 即发生再结晶过程; I_2 增加, 说明球晶破裂, 片晶滑移, 形成微纤结构。此外, 有人用 PAT 表征了 PC^[69] 在拉伸过程中小形变范围内的结构变化。

Tishin 等^[70]研究了聚酰亚胺(PI)形变后的弛豫过程。根据正电子湮没参数在这一过程中的变化可把该过程分为两个阶段:(1) 快速弛豫过程, τ_1 迅速减小, 表明正电子湮没区域内的电子密度减小;(2) 慢速弛豫过程, I_2 逐渐减小, 由于假晶区增多, 可使正电子湮没的微孔穴数目减小。另外, 王采林等^[54]研究了结晶 PVC 的应力弛豫过程。

Jean 等研究了压力对胺固化环氧树脂结构^[71,72]以及对该高分子玻璃化转变和自由体积热膨胀系数的影响^[73]。该作者研究了 100℃ ($>T_g$)、25℃ ($<T_g$) 两温度下 τ_3 、 I_3 随压力变化曲线, 并由此计算了自由体积孔穴大小 V_f 及自由体积分数 f_v , 由公式 $\beta_f = - \left(\frac{\partial f}{\partial p} \right)_T$ 可求得可压缩率 β_f 。在 25℃ 时, β_f 为常数, 其值为 $0.35 \times 10^{-4} \text{MPa}^{-1}$; 在 100℃ 下, β_f 由 0MPa 压力下的 $2.4 \times 10^{-4} \text{MPa}^{-1}$ 单调下降为 300MPa 压力下的 $0.45 \times 10^{-4} \text{MPa}^{-1}$ 。在两个温度下 β_f 不同, 作者认为, 在环氧树脂中有两种自由体积, 一种由末端基组成, 具有较大的可压缩率; 另一种则由网络结构组成, 具有较小的可压缩率。此外, 该作者还研究了不同压力下环氧树脂在 22~100℃ 内的正电子寿命谱。从中得到 T_g , 并计算了 f_v 、 α_f (自由体积热膨胀系数)。 T_g 随外加压力增加而增大, α_f 在 T_g 以上、以下有两个数值, 且 $\alpha_f(>T_g) > \alpha_f(<T_g)$, 这两个 α_f 均随外加压力增大而减小, 并逐渐接近于一恒定值。

3.8.4 高分子材料的吸湿性 有些高分子材料极易吸水, 当水分子进入高分子后, 会对其结构和性能产生较大的影响。近年来, 许多物理学家和化学家已用 PAT 研究了环氧树脂^[74,75]、聚酰胺(PA)^[76]、聚酰亚胺(PI)^[74] 等高分子材

料的吸湿作用。

环氧树脂吸水后, o -Ps 寿命值(τ_3)随吸水量增加而降低。Mac Queen 等给出了吸水量和 o -Ps 寿命(τ_3)、强度(I_3)之间的关系式, 故用正电子寿命谱可无损检测环氧树脂的吸湿量。

PA 吸水后, τ_3 、 I_3 变化较复杂, 由于水进入 PA 会与其大分子作用而削弱分子间的氢键作用, 从而使其 T_g 下降。故当吸水量 ($<2\%$) 较小时, 测试温度在 T_g 以下, τ_3 、 I_3 随含水量增加而降低, 主要由于该高聚物密度随含水量增加而降低。当吸水量较高时, 吸水使 T_g 下降, 并低于测试温度, 因而处于高弹态的 PA 分子运动较容易, 随含水量的增加, 自由体积扩张, 故 τ_3 、 I_3 随含水量增加而增加。

此外, 还有人用 PAT 研究了各种有机小分子在 PE 中的渗透作用^[77]。

4 结束语

近十几年来, 正电子湮没技术作为灵敏的无扰原子探针, 已广泛应用于高分子材料科学的各个领域。用 PAT 研究了各种高分子材料的相变、玻璃化转变及次级弛豫过程以及交联、氢键、分子量等对高分子结构的影响, 而且还研究了高分子溶液、多相体系及在各种外界因素(辐照、湿、热、力学)作用下高分子结构和性能的变化。但由于高分子材料正电子寿命谱中的短、中寿命组分的湮没机理仍不清楚, 故有些研究者对同一高分子体系的正电子寿命参数给出不同的解释, 这些阻碍了该技术在高分子领域中的进一步应用。高分子学家和物理学家有待于结合其他用以表征高分子结构的方法, 探明各寿命组分的湮没机理, 使正电子湮没技术成为高分子材料领域中微观结构的独特探针。

5 参考文献

- 1 Hautojarvi P (ed). Positron in Solid, Spring Berlin, 1979
- 2 Hamielec A E, Eldrup M and Mogensen O, et al. J Macromol Sci, Revs Macromol Chem, 1973, C9(2):305
- 3 Stevens J R. Methods Exp Phys, 1981, (16):371
- 4 Jean Y C. J Microchemical, 1990, (42):72

- 5 Hill A J, Jones P L and Lind J H, et al. J Polym Sci, 1988, A26;1541
- 6 Wang S Y. Materials Science Forum, 1992, 105~110: 1775~1778
- 7 王波, 李世清, 王采林等. 核物理动态, 1993, 10(1): 34~38
- 8 Consolati G and Quasso F. Appl Phys, 1990, A50;43~48
- 9 Goldanskii A V, Onishuk V A and Shantarovich V P. Phys Stat Sol, 1987, (a)102:559
- 10 Ferry J D (ed). Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd, New York, 1980
- 11 Eldrup M. Positron Annihilation, Coleman P G (Eds). Amsterdam; North-Holland Pub, 1982
- 12 Jean Y C, Sandreczki T C and Ames D P. J Polym Sci, (B) Polym Phys, 1986, (24):1247~1258
- 13 Nakanishi H, Wang Y Y, Jean Y C, Sandreczki T C and Ames D P. Positron Annihilation, Dorikens Vanpraet L (Eds). Singapore; World Sci Pub, 1988, 787~789
- 14 Lin D, Wang B and Li X H, et al. Materials Science Forum, 1992, 105~110:1637~1640
- 15 林东, 王少阶. 物理学报, 1992, 41, (4):668~673
- 16 Anand D Kasbekar and Phillip L Jones. J Polym Sci, 1989, A27:1372~1382
- 17 Kluin J E and Faupel F. Materials Science Forum, 1992, 105~110:1613~1616
- 18 Kobayaski Y, Zheng W and Meyer E F, et al. Macromolecules, 1989, 22(5):2302~2306
- 19 Suda Y, Uedono A and Ujihira Y. Materials Science Forum, 1992, 105~110:1721~1724
- 20 Arifov P, Vasserman S and Tishin S. Physica Status Solidi, 1987, A102:565
- 21 Tanaka M and Takebe K. Materials Science Forum, 1992, 105~110:1737~1740
- 22 Reiter G and Kindl P. Phys Stat Sol, 1990, A118:161
- 23 Abbe J Ch, Duplatre G and Serna J. Positron Annihilation. Dorikens Vanpraet L (Eds). Singapore; World Sci Pub, 1988, 796
- 24 Ludwig Breitenhuber, Peter Kindl, Heiz Sormann and Werner Puff, Nuclear Instruments and Methods, 1982, 199:143~146
- 25 Kindl and Sormann H, Phys Stat Sol, 1981, (a) 66:627
- 26 John H Lind, Philip L Jones and George W Pearsall, et al. J Polym Sci, (A) Polym Chem, 1986, 24:3033~3047
- 27 Wang S Y, Shentu Y M, Wang H D and Chang T B. Materials Science Forum, 1992, 105~110:1787~1790
- 28 Wang S Y, Shentu Y M and Wang H D, et al. Materials Science Forum, 1992, 105~110:1791~1794
- 29 Nakanishi H and Jean Y C. J Polym Sci, (B) Polym Phys, 1989, (27):1419~1424
- 30 王淑英. 高分子学报, 1992, (2):188
- 31 徐端夫, 曹必松, 郁伟中等. 高分子学报, 1988, (5):321
- 32 Wikinson N J, Archer D and Clayton J M, et al. Materials Science Forum, 1992, 105~110:1819~1822
- 33 Murakami H, Tamaki K and Hirose, et al. Materials Science Forum, 1992, 105~110:1667~1670
- 34 Suzuki T, Oki Y and Numajiri M, et al. Materials Science Forum, 1992, 105~110:1725~1728
- 35 Nakanish H, Wang Y Y and Jean Y C. Positron Annihilation. Dorikens Vanpraet L (Eds). Singapore; World Sci Pub, 1988, 781~783
- 36 Suzuki T, Oki Y and Numajiri M, et al. J Appl Polym Sci, 1993, (49):1921~1929
- 37 Waber J T, Wang R H and Williams J G. Materials Science Forum, 1992, 105~110:1761~1770
- 38 Sharma S C, Krishnamoorthy S, Naidu S V and Eom C I. Physical Review B, 1990, 41(8):5258~5265
- 39 尹传元, 徐炜政, 顾庆超等. 全国第五届正电子湮没谱学会议论文集. 甘肃, 酒泉, 1993, 200~201
- 40 彭治林, 李世清, 戴益群等. 全国第五届正电子湮没谱学会议论文集. 甘肃, 酒泉, 1993, 202~204
- 41 王波, 彭治林, 戴益群等. 全国第五届正电子湮没谱学会议论文集. 甘肃, 酒泉, 1993, 200~201
- 42 Jain P C. Positron Annihilation. Dorikens VanPraet L (Eds). Singapore; World Sci Pub, 1988, 153~157
- 43 Sonia Milla, Rafael Lopez and Juan C, et al. Positron Annihilation. Dorikens Vanpraet L (Eds). Singapore; World Sci Pub, 1988, 558~560
- 44 Sreepad H R, Marthandappa M and Nagappa, et al. Materials Science Forum, 1992, 105~110:1707~1710
- 45 Mogensen O E. Electrochemica Acta, 1988, 33(a):1203~1210
- 46 Byakov V M and Stepanov S V. Materials Science Forum, 1992, 105~110:1505~1508
- 47 Roy Choudhury S, Yadav R and Maitra A N, et al. Materials Science Forum, 1992, 105~110:1517~1520
- 48 Roy Choudhury S, Yadav R and Maitra A N, et al. Materials Science Forum, 1992, 105~110:1521~1524
- 49 Levay B. Materials Science Forum, 1992, 105~110:1629~1632
- 50 熊兴民, 杨巨华, 叶美玲等. 全国第五届正电子湮没谱学会议论文集. 甘肃, 酒泉, 1993, 182~185
- 51 熊兴民, 杨巨华, 叶美玲等. 全国第五届正电子湮没谱学

- 会议论文集. 甘肃, 酒泉, 1993, 186~189
- 52 杨荣杰, 施良和, 叶美玲. Chinese J Polym Sci, 1992, 10 (1); 55
- 53 Arifov P U, Vasserman S N and Tishin T A. Positron Annihilation. Jain P C, Singru R M and Gopinathan K P (Eds). Singapore: World Sci Pub, 1985, 787~789
- 54 Wang C L, Wang S J and Zheng W G, et al. Phys Stat Sol, 1994, (a) 141; 253
- 55 Belkacem Djermouni and Hans J Ache. Macromolecules, 1980, 13; 168~170
- 56 Vasserman S N, Grupper A R and Tishin S A. Materials Science Forum, 1992, 105~110; 1753~1756
- 57 Goldanskii A V, Onischuk V A and Shantarovich V P. Positron Annihilation. Dorikens Vanpraet L (Eds). Singapore: World Sci Pub, 1988, 778~780
- 58 Kasbekar A D, Jones P L and Crowson A. AD - A212162, 1990
- 59 Hill A J, Heater K J and Agrawal. J Polym Sci, (B) Polym Phys, 1990, (28); 387~405
- 60 沈世瑜, 张淑贞, 娄霁弘等. 全国第五届正电子湮没谱学会议论文集. 甘肃, 酒泉, 1993, 190~192
- 61 Ranganathaiah C, Chandrashekhara A and Ravindrachary V, et al. Materials Science Forum, 1992, 105~110; 1683~1686
- 62 Brauer G, Hertle W and Balogh, et al. Phys Stat Sol, 1988, (a) 105; 7~12
- 63 杜一兵, 林荫浓, 白人骥等. 全国第五届正电子湮没谱学会议论文集. 甘肃, 酒泉, 1993, 174~176
- 64 沈世瑜, 张淑贞, 李吴义等. 全国第五届正电子湮没谱学会议论文集. 甘肃, 酒泉, 1993, 193~195
- 65 石践, 张天保, 王淑英等. 全国第五届正电子湮没谱学会议论文集. 甘肃, 酒泉, 1993, 166~168
- 66 Suvegh K, Ranogajec F and Komor Ranogajec M, et al. Materials Science Forum, 1992, 105~110; 1729~1732.
- 67 Huang W F and Lim K C. Materials Science Forum, 1992, 105~110; 1589~1596
- 68 王波. 全国第五届正电子湮没谱学会议论文集. 甘肃, 酒泉, 1993, 172~173
- 69 Ruan M Y, Moaddel H and Yu Z, et al. Materials Science Forum, 1992, 105~110; 1691~1694
- 70 Tishin S A, Capoveckiy M I and Tishin V A, et al. Materials Science Forum, 1992, 105~110; 1741~1744
- 71 Wang Y Y, Nakanishi H and Jean Y C, et al. J Polym Sci, (B) Polym Phys, 1990, (26); 1431~1441
- 72 Jean Y C and Wang Y Y. Positron Annihilation. Dorikens Vanpraet L (Eds). Singapore: World Sci Pub, 1988, 787~789
- 73 Wang Y Y and Jean Y C. Positron Annihilation. Dorikens Vanpraet et al (Eds). Singapore: World Sci Pub, 1988, 784~786
- 74 Jag J Singh, William H Holt and Willis Mak Jr. Nuclear Instruments and Methods, 1982, (201); 485~489
- 75 Mac Queen R C and Granata R D. Materials Science Forum, 1992, 105~110; 1649~1652
- 76 Welander M and Maurer F H J. Materials Science Forum, 1992, 105~110; 1815~1818
- 77 Ito Y, Lopez R and Sanchez V. Materials Science Forum, 1992, 105~110; 1597~1600

Applications of Positron Annihilation Technique (PAT) in Polymer Materials

Li Guizhi, Shi Lianghe, Ye Meiling

(Laboratory of Polymer Physics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Summary A review with 77 references describes the applications of positron annihilation technique (PAT), especially positron annihilation lifetime technique, in many fields of polymer materials since 1980.

Key words Positron annihilation technique, Polymer materials