

用正电子湮没研究高聚物聚甲基丙烯酸甲酯的结构转变与自由体积特性*

林 东¹⁾ 王少阶

武汉大学物理系, 武汉 430072

1991年4月17日收到

在20—150℃温度范围内,测量了高聚物聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中的正电子湮没寿命谱和湮没辐射多普勒展宽谱随温度的变化.两种正电子湮没参数的温度关系均一致反映了高聚物PMMA中的结构变化.108℃和48℃处的变化与玻璃化转变和 β 相变有关,而本实验发现正电子湮没特征在84℃处出现异常,这可能是此温度下少量自由体积孔洞的连通所致.由实验测得的 $o\text{-Ps}$ 寿命及其相对强度计算了PMMA中自由体积孔洞的尺寸及自由体积分数随温度的变化.

PACC: 7870B; 6140K; 6470P

一、引 言

高聚物材料在工业上得到日益广泛的应用,建立其结构和性能之间的关系是人们关心的课题.研究表明,高聚物中存在自由体积,而且高聚物的许多重要物理特性,如粘弹性,直接与原子尺度的自由体积相关.正电子湮没技术是一种研究物质微观结构的新方法,在高聚物研究中也得到广泛的应用^[1].这是因为正电子进入高聚物后,有相当大的几率在自由体积中形成正电子素,又称 Ps 原子.它是电子和正电子的准束缚态.其形成和湮没特征取决于高聚物中自由体积的尺寸和浓度.与常规方法相比,它是一种原位(in situ),无干扰探针,能得到有关高聚物中自由体积大小、形状、分布以及自由体积分数等一系列十分有用的信息.

PMMA俗称有机玻璃,是一种非晶态高聚物,这是由于其分子主链上带有不对称的较大侧基,故对称性较差,难以形成规整的结晶结构.PMMA分子链按照不对称侧基的排列方式可以有三种空间构形,即全同立构、间同立构和无规立构.全同立构的PMMA由于分子链规整性较好,可以形成较为有序的结构,而间同立构和无规立构的PMMA分子链规整性较差,倾向形成比较无序的结构^[2].分子链的构形不同,其物理化学性质(如玻璃化转变温度)也不同.通常的PMMA材料可以同时含有这三种构形的分子,其相对比例由制备方法决定.PMMA材料的温度特性是人们感兴趣的课题.本文报道用正电子

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 现在地址: 华中师范大学物理系, 武汉, 430070.

湮没寿命测量和湮没辐射的多普勒展宽测量研究 20—150°C 温度范围内 PMMA 的微观结构变化的主要结果。

二、实 验

实验用样品取自商品有机玻璃板材, 其线膨胀系数在 35—85°C 范围内为 $7.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 。样品厚为 2mm, 尺寸为 20mm \times 20mm, 表面光洁、无银纹和明显划痕。实验前样品在 100°C 真空退火 20h, 再自然冷却到室温并放置数天, 以保证退火后结构弛豫过程充分进行, 然后进行正电子湮没测量。

我们采用两种正电子湮没实验方法, 即正电子寿命测量和湮没辐射的多普勒展宽测量。正电子寿命谱仪为 ORTEC-583 快定时电路组成的快-快符合系统, 探头为 BaF₂ 晶体和 XP2020Q 光电倍增管组成。系统时间分辨率约为 230Ps (用 ⁶⁰Co 放射源的瞬发符合峰测得)。源强 20 μ Ci 的 ²²Na 正电子源置于两片 PMMA 样品中成夹心式, 然后将源与样品置于样品室中, 样品室保持真空(约 10^{-5} Torr)。样品室温度由控温仪自动控制, 精度为 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。对 PMMA 样品, 温度变化范围为 20—150°C, 温度间隔约为 5°C。实验中先进行升温测量, 然后再降温测量, 每个点停留约 1.5h, 每个正电子寿命谱积累的积分计数为 5×10^9 。多普勒展宽测量采用 CANBERRA 公司的高纯锗探头组成的 γ 能谱仪, 谱仪的能量分辨率为 1.4keV(对 514keV 的 γ 射线)。多普勒展宽测量的样品、正电子源及变温装置均与正电子寿命测量相同。但为了消除热历史的影响, 实验前对样品又进行了一次热退火处理(方法同前)。多普勒展宽仅作了升温测量, 每个温度点停留 40min, 每个谱的积分计数为 10^6 。

三、结果与讨论

1. 正电子寿命测量结果

实验测得的正电子寿命谱均用 Positronfit Extended 程序作三分量拟合^[3]。短寿命 $\tau_1 \approx 0.12\text{ns}$, 中间寿命 $\tau_2 \approx 0.35\text{—}0.40\text{ns}$, 长寿命 $\tau_3 = 1.8\text{—}2.5\text{ns}$ 。它们分别是由于仲正电子素(p-Ps)、正电子以及正正电子素(o-Ps)的湮没所致。特别是 τ_3 , 它反映正电子素在自由体积中的湮没特征, 对高聚物的结构变化十分敏感^[4,5]因此本文将主要讨论 τ_3 及其相对强度 I_3 随温度的变化。

图 1 和图 2 分别示出 PMMA 中 o-Ps 寿命 τ_3 及其相对强度 I_3 随温度的变化。由图可见, 升温测量结果与降温测量结果重复很好, 没有观察到热滞后现象。通过对 τ_3 - T 曲线的分段直线拟合, 可以发现 48°C 和 108°C 处两个转折点, 而且 48°C 的转折更为明显。此外, 还观察到在 80—100°C 范围内, τ_3 有反常变化。即 τ_3 偏离直线, 有几个小峰。尤其是 84°C 处, τ_3 值比直线上的值大 3%, 约为三个标准实验偏差。从图 2 所示结果, I_3 随温度的变化远不如 τ_3 明显。在 20—150°C 范围内, I_3 增加约 6%, 且基本上是线性增加。但同样在 84°C 附近观察到 I_3 有一反常变化, 即有一谷值, 它正好与前述 τ_3 的变化相对应。

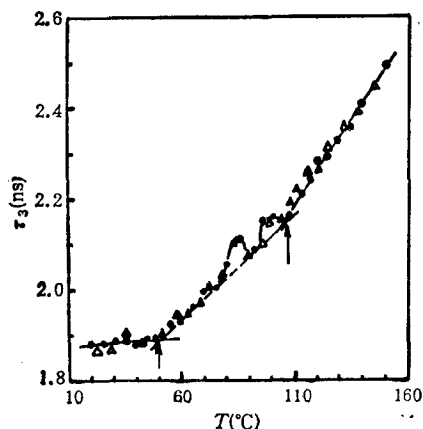


图1 PMMA 中 *o*-Ps 寿命与温度的关系
● 为升温; △ 为降温

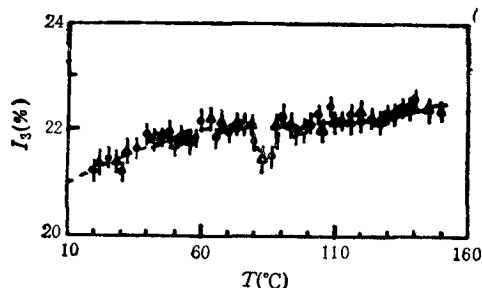


图2 PMMA 中 *o*-Ps 强度与温度的关系
符号说明同图1

由图1所示 τ_3 - T 曲线上所得到的转变温度与其它方法的测量结果基本一致^[2]。108 $^\circ\text{C}$ 处的转变,是由无规立构和间同立构 PMMA 的玻璃化转变所致。由于正电子方法对聚合物中自由体积的变化十分敏感,即使在聚合物宏观性质发生改变之前,只要当聚合物的结构或分子运动在微观上开始发生变化,正电子的湮没参数均可灵敏地反映出来,因此由正电子方法测得的玻璃化转变温度 T_g 通常要比其它一些方法(如 DSC 方法)得到的 T_g 值略低几度^[4]。而 48 $^\circ\text{C}$ 处的转变则可能与两种不同的分子运动机制有关,一种为全同立构 PMMA 的玻璃化转变,主要表现为全同立构 PMMA 分子长链段的协同运动;另一种为 PMMA 的 β 转变,表现为侧链酯基的内旋转运动。尽管在远低于 T_g 的温区,分子的长链段运动被冻结,但是对应于 β 转变的这种侧链的运动仍然存在,通常可在 50 $^\circ\text{C}$ 附近的较宽温区内进行^[2]。由于 PMMA 分子的所有侧链酯基均可产生这种内旋转运动;因此 β 转变对于 PMMA 的微观结构的影响较大,故 τ_3 在 48 $^\circ\text{C}$ 处的变化很显著。尽管 τ_3 随温度变化的总趋势是明显增加的,但 I_3 随温度变化甚小,这表明在上述结构转变过程中自由体积孔洞的数量变化不大。这是由于 PMMA 的分子链带有较大侧基,在运动时有较大位阻,这使得分子链段的运动主要为平衡位置附近的局部运动,不容易发生短程扩散运动。因此温度的增加只是使分子链间的距离增大,即表现为自由体积孔洞尺寸的增加,而没有产生新的自由体积孔洞,所以 I_3 变化不大。

至于 τ_3 和 I_3 在 84 $^\circ\text{C}$ 处的反常变化,由于其变化量大大超过实验误差,且升温与降温两次测量均一致证实这种变化的存在,可见这确是 PMMA 的结构变化所致。尽管未见文献报道过这一反常变化,但从我们的实验数据分析, τ_3 增加,意味着自由体积增大,而 I_3 减少,表明自由体积数量减少。因此我们认为这是由于某种形式的分子运动使得 PMMA 中的一部分自由体积连通的结果,类似于金属中的空位聚团现象。当然这种分子运动的微观机制还有待进一步探讨。

2. 多普勒展宽测量结果

众所周知,湮没辐射的多普勒展宽谱对固体结构变化十分敏感,在缺陷研究中常采用

线形参数。由于 Ps 原子可在高聚物的自由体积中形成, 故在高聚物的多普勒展宽谱中包含正电子湮没和 Ps 湮没两方面的贡献。由于 Ps 原子主要与周围分子最外层的价电子发生湮没, 其多普勒能移 ΔE 通常较小, 尤其是仲正电子素, 即 p-Ps 的多普勒能移更小^[6], 因此 Ps 湮没较多集中在多普勒展宽谱的中心区, 而正电子湮没在翼区有较高的比重。为有效地研究正电子的多普勒展宽特征, 本文采用参数 W , 即翼参数, 其定义为远离中心的某一翼区计数与多普勒展宽谱的计数之比。它主要反映正电子与周围分子的核心电子(即高动量电子)的湮没。按照文献[6]的办法, 将 p-Ps 和 o-Ps 湮没得到的多普勒展宽谱近似为高斯型分布, 其半宽度分别取定为 1.0keV 和 1.9keV。由于谱仪分辨率的影响(实验中高纯锗探测器的能量分辨率为 1.4keV), 实验测得的谱为上述本征谱与分辨函数的卷积。由此算得实验测得的谱中 p-Ps 和 o-Ps 湮没的多普勒展宽谱的半宽度分别为 1.72keV 和 2.36keV。在计算翼参数时, 将翼区取在多普勒能移 $\Delta E \geq 1.95\text{keV}$ 处, 由此可算得 p-Ps 和 o-Ps 湮没计数落在所选翼区的几率分别为 0.8% 和 5.1%, 可见翼区计数中约 90% 为正电子湮没所贡献。此外, 由正电子寿命测量知, I_3 即 o-Ps 强度, 故 Ps 形成率为 $\frac{4}{3} I_3$ 。这样正电子湮没所占比例为 $(1 - \frac{4}{3} I_3)$ 。故多普勒展宽谱下的总计数(在减去本底以后)与 $(1 - \frac{4}{3} I_3)$ 的乘积即为该谱中正电子湮没总数。而翼区面积与此正电子湮没总数之比即为本实验取定的参数 W 。这样修正过的参数 W 基本上消除了 P 湮没的影响, 能较真实地反映 PMMA 中正电子湮没的多普勒展宽。由于此参数 W 主要反映正电子与高动量核心电子的湮没, 因此对结构有序程度敏感。虽然 PMMA 为一种非晶态高聚物, 但其分子链排列并非完全无序。当其结构有序程度较高时, 那些容易捕获正电子的“缺陷”, 如空位、链末端、折叠链等的浓度也较低。这样, 正电子与核心电子发生湮没的几率增加, W 值就大。可见参数 W 的变化可以描述 PMMA 结构有序度的变化。图 3 示出参数 W 的温度关系。

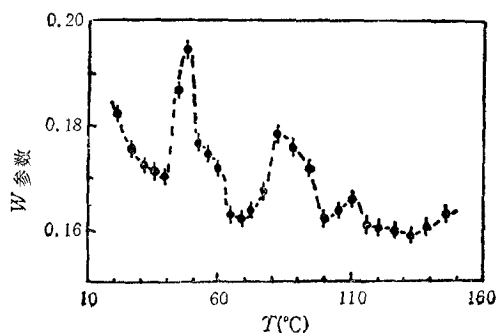


图 3 PMMA 中参数 W 与温度的关系

由图 3 可见, 随着温度升高, W 值的趋势变小, 可见 PMMA 的结构有序度随温度升高而降低。更有趣的是温度曲线上有三个峰, 其峰顶温度分别为 48°C, 84°C 和 108°C, 不仅与正电子寿命测量得到的三个转变温度完全一致, 而且能更准确地指示结构转变过程的整个温度区域及其中心温度。例如第一个峰对应的温区为 40—64°C。峰点温度为 48°C, 由峰形的不对称可知该转变包含两个阶段, 可能分别对应全同立构 PMMA 的玻璃化转变和 PMMA 的 β 转变两种机制。

3. PMMA 自由体积的温度关系

正电子素, 即 Ps 原子在高聚物的自由体积中形成并在其中湮没。o-Ps 的湮没寿命与自由体积孔洞半径间的经验关系已由 Eldrup 最先给出^[7]。此外, 如果认为自由体积中

的 Ps 原子是处于一无限深球势阱中,可以得到 o-Ps 湮没寿命 τ_3 与自由体积半径 R 间的关系为

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

式中 $R_0 = R + \Delta R$, 且对高聚物, ΔR 的最好拟合值为 1.66 \AA ^[4]. 这样可由实验测得的 τ_3 值计算出 PMMA 中自由体积孔洞(假设为球形)的半径 R . 图 4 示出 R 随温度的变化. 由图 4 可知,当温度从 20°C 增加到 150°C 时, R 从约 2.7 \AA 增加到约 3.3 \AA .

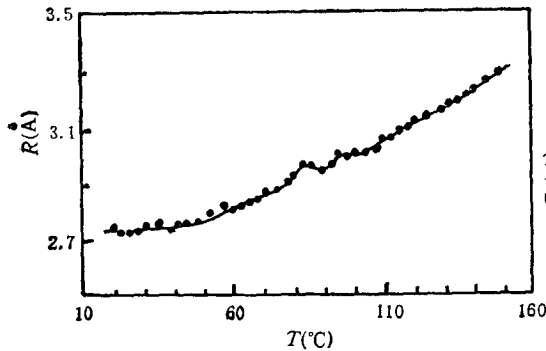


图 4 PMMA 中自由体积孔洞半径 R 与温度的关系

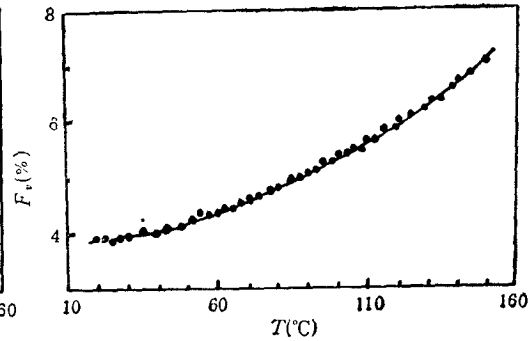


图 5 PMMA 中自由体积分数 F_v 与温度的关系

自由体积分数表示高聚物材料中自由体积在总体积中所占的比例. 它是高聚物材料的重要物理参数之一. 由于 o-Ps 的湮没强度与自由体积孔洞的相对数量成正比^[8,9], 故自由体积分数 F_v 可用下式表示:

$$F_v(T) = c_f V_f(T) I_3(T), \quad (2)$$

式中 c_f 为比例系数, $V_f = \frac{4}{3} \pi R^3$ 为自由体积孔洞的大小. 按文献[8,9]方法, PMMA 自由体积的热膨胀系数为 $\alpha_f = 2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 故有

$$F_v(T) = F_v(T_0) + \alpha_f(T - T_0). \quad (3)$$

由上述二式可得

$$V_f(T) \cdot I_3(T) - V_f(T_0) \cdot I_3(T_0) = \frac{\alpha_f}{c_f} (T - T_0). \quad (4)$$

用最小二乘法对 $V_f(T) \cdot I_3(T) - T$ 的关系曲线进行直线拟合, 可得直线斜率 $\frac{\alpha_f}{c_f}$, 并由 α_f 之值求得比例系数 $c_f = 2.14 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$. 将此值代入(2)式, 可求得各温度 T 下的自由体积 F_v . 图 5 示出这一结果. 值得指出的是图 1、图 2 中在 84°C 附近 τ_3 和 I_3 的反常变化在 $F_v - T$ 曲线上已观察不到, 这进一步证实在该温区自由体积的总和无异样变化, 只是由于少量自由体积孔洞之间的连通导致孔洞尺寸变大, 但数量减少.

四、结 论

通过对高聚物 PMMA 在 20°C 至 150°C 温度范围内的正电子湮没寿命谱和多普勒

展宽谱的测量,研究了 PMMA 的结构转变及自由体积性质,得到了自由体积平均尺寸和分数的温度变化关系。多普勒展宽谱的线形参数对 PMMA 的结构转变十分敏感,并能反映出转变过程中结构有序度的变化。结果表明,正电子寿命谱和多普勒展宽谱可以成为研究高聚物中自由体积和结构变化的独特的实验手段。

- [1] Y. C. Jean, *Microchemical Journal*, **42**(1990), 72.
- [2] 中国科学技术大学高分子物理教研室,《高聚物的结构与性能》,科学出版社,(1981).
- [3] P. Kirkegaard and M. Eldrup, *Comp. Phys. Commun.*, **7**(1974), 401.
- [4] D. M. Schrader and Y. C. Jean (Eds.), *Positron and Positronium Chemistry*, Elsevier Sci. Pb., Amsterdam, (1988).
- [5] A. V. Goldanskii, V. A. Onishuk and V. P. Shantarovich, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **102**(1987), 559.
- [6] J. Serna *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **98**(1986), 171.
- [7] M. Eldrup, in "Positron Annihilation", P. G. Coleman *et al.* (Eds.), North-Holland Pb. Amsterdam, (1982).
- [8] Y. C. Jean, T. C. Sandreczki and D. P. Ames, *J. Poly. Sci.*, **B24**(1986), 1247.
- [9] H. Nakanishi, Y. Y. Wang, Y. C. Jean, T. C. Sandreczki and D. P. Ames, in "Positron Annihilation", L. Dorikens-Vanpraet *et al.* (Eds.), World Sci. Pb., Singapore, (1988).

STRUCTURAL TRANSITIONS AND FREE-VOLUME PROPERTIES OF PMMA POLYMER STUDIED BY POSITRON ANNIHILATION

LIN DONG WANG SHAO-JIE

Department of Physics, Wuhan University, Wuhan, 430072

(Received 17 April 1991)

ABSTRACT

Positron lifetime and Doppler broadening of annihilation radiations have been measured for PMMA polymer in temperature range from 20°C to 150°C. The o-Ps annihilation and Doppler broadening data consistently show the structural changes in PMMA. The transitions at 48°C and 108°C are attributed to the β transition and glass transition of PMMA respectively. An anomalous change of o-Ps lifetime and intensity around 84°C is found to be the result of the mergeance among some freevolume voids. The results of Doppler broadening measurement also give the information about the variations of degree of structural order. The temperature dependences of size and concentration of free volume in PMMA are estimated from the experimental o-Ps annihilation parameters.

PACC: 7870B; 6140K; 6470P