

用正电子湮没探测高聚物的自由体积特性¹⁾

王少阶 王采林

(武汉大学物理系, 武汉 430072)

摘要 简要介绍了用正电子湮没谱探测高聚物的微观结构(特别是非晶区自由体积尺寸和浓度)的方法,给出了几种具有简单链结构的高聚物的玻璃化转变,自由体积浓度的标度行为,自由体积形成能的直接测量等方面的最新应用结果。由此表明,正电子湮没谱学在分子物理研究领域具有十分广阔的应用前景。

关键词 正电子湮没,高聚物,自由体积

自30年代高分子学科建立以来,高分子工业得到迅速发展,现今世界上三大合成材料——塑料、橡胶和纤维的产量,按体积计算早已超过钢铁。为解决与材料应用有关的问题并实现高分子设计,必须深刻理解材料微观结构与其宏观性能之间的关系,这正是高分子物理研究的核心。人们曾用各种近代物理实验方法来探测高聚物的结构。例如,早期曾用大角度X射线衍射确定了半晶高聚物是由晶区和非晶区组成的,并由此建立了高聚物的两相模型:晶区的高分子链呈高度有序排列,且具有平移对称性;在非晶区,分子链呈无序的松散排列,无平移对称性和长程序;分子链段之间存在大量原子尺度、尺寸各异的孔洞,人们称其为自由体积,它包括具有分子尺寸的空穴和分子链无规堆砌产生的结构缺陷。由于这种自由体积可提供分子活动的空间,故自由体积孔洞的尺寸、浓度以及自由体积尺寸分布等都是与分子输运性质密切相关的重要因素。在此基础上提出的自由体积理论^[1],已成功地解释了高分子材料的粘滞性、粘弹性、玻璃化转变、时温等效原理和弛豫现象乃至导电高分子的导电机理。然而,有关直接测量自由体积尺寸和浓度的实验技术还很不成熟且报道较少。几年前曾有用光致色谱(photochromic spectroscopy)和荧光光谱(fluorescent spectroscopy)及小角X射线衍射测自由体积的报道^[2-4],但它们都有局限性。例

如,光致色谱和荧光光谱需在高分子材料中注入示踪原子,因而会改变原有自由体积特性,影响实验结果;而小角X射线衍射则不能探测孔径小于 10 \AA 的自由体积。近年的研究表明,正电子湮没技术是一种探测高聚物自由体积特性的新实验方法,具有灵敏、原位、无干扰等特点。它能直接给出自由体积孔洞的尺寸、浓度、自由体积分数等重要信息^[5]。本文将简要介绍用正电子湮没谱学探测高聚物的微观结构(特别是自由体积特性的原理与实验方法),并给出一些应用实例。

1 实验原理

1.1 自由体积尺寸的确定

正电子是电子的反粒子,它进入物质后通过各种非弹性碰撞过程损失能量并慢化到热能 $\left(\frac{3}{2}k_B T\right)$ 。慢化后的正电子在介质中扩散时,遇电子即发生湮没,并发射出特征湮没光子。人们用近代实验核物理学方法可以精确测定这些湮没光子的时间谱、能谱及角关联谱,从而得到物质中电荷密度和动量密度分布的信息。在此基础上发展起来的正电子湮没谱学,已成为研究固体缺陷和电子结构的有力工具^[6]。在高分

1) 国家自然科学基金资助项目。
1994年4月11日收到。

子材料中,正电子不仅可与电子直接湮没,还可与周围介质中的一个电子形成准束缚态——正电子素 (positronium, 简记为 Ps) 而后湮没^[7]. 基态正电子素据其自旋态可分为单态(记为 P-Ps) 和三重态(记为 o-Ps), 它们在真空中的自湮没寿命可用量子电动力学计算, 分别为 125 ps 和 140ns. 在 高分子材料中形成的正电子素热化后也在介质中扩散, 并优先局域于自由体积孔洞之中. 由于正电子素的尺寸仅 1.06 Å, 且为电中性, 因此它对自由体积的干扰极小, 故它是一个极为独特的自由体积原位探针. 正电子素在自由体积中的寿命与自由体积尺寸相关, 可用经典量子力学方法来求解正电子素的寿命与自由体积孔洞 R 的关系. 为简单起见, 我们假设 Ps 束缚在一半径为 R₀ 的无限深球形势阱中, 其薛定谔方程的径向部分 $\Psi(r)$ 可写为

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} [r^2 \Psi(r)] + \left\{ \frac{2M}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \Psi(r) = 0, \quad (1)$$

式中 $M = 2m_e$ 为 Ps 的质心质量, E 为能量本征值, V(r) 为势函数, 且

$$\begin{aligned} V(r) &= 0 \quad (\text{当 } r < R_0), \\ V(r) &= \infty \quad (\text{当 } r \geq R_0), \end{aligned} \quad (2)$$

故处于球形势阱中 Ps 基态 ($n = 1, l = 0$) 的径向波函数为

$$\Psi(r) = \sqrt{\frac{2}{R_0}} \sin\left(\frac{\pi r}{R_0}\right) / r \quad (r < R_0), \quad (3.1)$$

而在阱外

$$\Psi(r) = 0 \quad (r > R_0). \quad (3.2)$$

为了计算局域在自由体积孔洞中 Ps 的湮没率, 应先知道电子密度的分布函数 $\rho_-(r)$, 这往往不是一件容易的事. 为此, 人们常采用一种半经验的近似方法^[8], 即假定球势阱内有一厚度为 $\Delta R = R_0 - R$ 的均匀电子层, Ps 原子仅在此电子层内湮没. 若 Ps 在电子层内的几率为 P, 且其平均湮没率为 λ , 则 Ps 的湮没率可表示为

$$\lambda = P\lambda. \quad (4)$$

由于 Ps 的波函数已知, 故

$$\begin{aligned} P &= \int_R^{R_0} |\Psi(r)|^2 r^2 dr \\ &= 1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right), \end{aligned} \quad (5)$$

而

$$\lambda = 1/4\lambda_{p-Ps} + 3/4\lambda_{o-Ps} \approx 2\text{ns}^{-1}, \quad (6)$$

式中 1/4 与 3/4 表示每形成四个 Ps 原子中有一个 p-Ps 和三个 o-Ps. 由于寿命是湮没率的倒数, 故实验测得的 o-Ps 寿命与自由体积半径 R 之间有如下关系:

$$\begin{aligned} \tau = \lambda^{-1} &= (2P)^{-1} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R_0} \right. \\ &\left. + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right) \right]^{-1}, \end{aligned} \quad (7)$$

式中 τ 和 R 的单位分别为 ns 和 Å. 参数 ΔR 可由实验拟合决定, 对高聚物, $\Delta R = 1.656$ Å^[9]. 上述计算在自由体积孔洞内 Ps 原子湮没率的量子力学图象示于图 1 中.

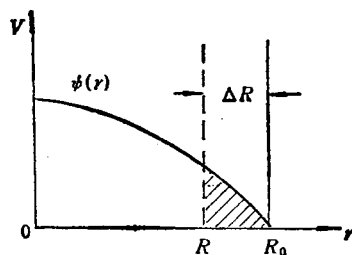


图 1 Ps 原子局域于自由体积孔洞的图象

1.2 正电子寿命谱技术

常用的正电子湮没实验方法有三种, 即正电子湮没寿命谱, 正电子湮没辐射角关联和湮没辐射能谱的多普勒展宽测量^[10], 此外还有近年发展起来的用于表面及界面研究的慢正电子束技术. 在高聚物研究中, 目前用得最多的是正电子湮没寿命谱, 所用正电子源通常是 β^+ 放射源 ^{22}Na . 它在发出一个正电子后会立即发射一个能量为 1.28 MeV 的 γ 光子, 该光子可作为正电子起始信号, 而正电子进入样品后湮没发射的能量为 0.511 MeV 的 γ 光子可作为停止信号. 常用图 2 所示的正电子寿命谱仪来测量起始信号与停止信号间的时间间隔. 这是核物理中常用的快-快符合时间谱仪^[6]. 正电子源强

度约 $10\mu\text{Ci}$ ，两片厚度约 1mm 的样品将源包成夹心式结构。为了得到较高的探测效率和较好的时间分辨率，探头常采用 BaF_2 晶体与 XP2020Q 光电管组成。实验测得的寿命谱常可表示为多指数之和

$$N(t) = \sum_{i=1}^n I_i e^{-\lambda_i t}, \quad (8)$$

式中 n 表示指数项的数目， λ_i 和 I_i 分别表示正电子从第 i 态湮没的速率和相对强度，而第 i 态的正电子寿命 τ_i 则是 λ_i 的倒数。如前所述，在聚合物材料中，正电子除直接与电子湮没外，还可形成正电子素，故高分子中有下述可能状态：正电子态(自由态和局域态)、p-Ps 和 o-Ps，其中 p-Ps 寿命仅约 0.125ns ，而 o-Ps 因局域于自由体积孔洞中且与电子层中的电子湮没(也叫拾取湮没-Pick-off annihilation)并发射两个 γ 光子，故其寿命谱的范围为 0.5 至几个 ns。高聚物中正电子寿命谱的分析目前用得较多的是 PATFIT 程序^[14]。它认为实验测得的正电子寿命谱是理想寿命谱(多指数函数)与仪器分辨函数卷积的结果，故通过去卷积可得到理想寿命谱。常常得到三个寿命分量：最短寿命分量 $\tau_1 \approx 0.13\text{ns}$ ，且 $I_1 = 7\% - 20\%$ ，归因于 p-Ps 湮没；中间寿命分量 $\tau_2 = 0.3 - 0.5\text{ns}$ ，且 $I_2 \approx 40\% - 60\%$ ，归因于正电子的直接湮没；长寿命分量 $\tau_3 = 0.5 - \text{几个 ns}$ ，强度 $I_3 = 10\% - 30\%$ 是 o-Ps 在自由体积中湮没所致，且 τ_3 和 I_3 的大小与自由体积孔洞尺

寸和自由体积浓度相关。

由于上述分析正电子寿命谱的程序需要预先指定寿命成分数，且由(7)式和长寿命分量 τ_3 求得的自由体积半径 R 是自由体积孔洞的平均半径。而对实际高聚物材料而言，其自由体积大小可能是不同的，即有一分布，这应与一个连续的正电子寿命(或正电子湮没率)分布相对应。近年来根据这一思想发展起来的 CONTIN 程序^[12]使用拉普拉斯变换法来求解正电子湮没率的连续分布函数，由此可得到自由体积尺寸分布，这无疑比仅用自由体积的平均半径要精确得多。目前我们已成功地将 CONTIN 程序移置在 PC 机上运行，并研究了分辨函数、总计数、道宽等因素对计算结果的影响^[13]。

1.3 自由体积浓度和自由体积分数

在高聚物研究中，我们不仅关心自由体积的尺寸，也关心自由体积浓度以及自由体积占样品总体积的份额——自由体积分数 f 。在典型高聚物中，常温常压下的 f 值约为 5% 。如前所述，当用 PATFIT 程序分析高聚物中的正电子寿命谱时， τ_3 是 o-Ps 的寿命，可由 τ_3 算出自由体积半径 R 。假设自由体积为球形，则其体积 $V_f = 4/3\pi R^3$ ，若设自由体积浓度为 C_f ，则自由体积分数为

$$f = C_f V_f. \quad (9)$$

在高聚物中，Ps 优先局域于自由体积孔洞中，根据正电子捕获模型，可近似认为 o-Ps 强度 I_3 与自由体积浓度 C_f 成正比。因此我们可将上式改写成

$$f = C \cdot I_3 V_f, \quad (10)$$

这里 C 为一常数，可由实验确定。在有些研究中只需知道自由体积分数的相对变化，故可引入相对自由体积分数 f_r

$$f_r = I_3 V_f = I_3 \cdot 4/3(\pi R^3), \quad (11)$$

由上述分析可见，测量高聚物中的正电子寿命谱可得到有关自由体积尺寸、浓度、自由体积分数等重要信息。下面将以我们课题组近年来的研究结果为例，说明正电子湮没谱学在分子物理中的应用。

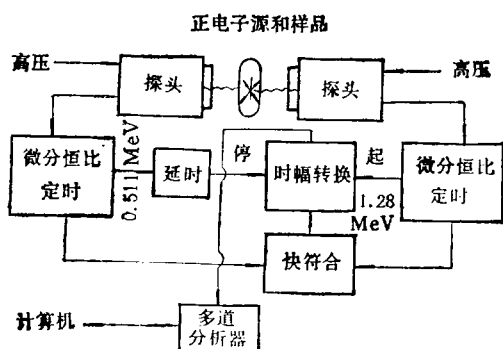


图2 正电子寿命谱仪方框图(图中正电子源夹在两个样品之间,多道分析器记录的正电子寿命谱可用计算机在线分析)

2 应用举例

2.1 高聚物的结构转变

高聚物在升温或降温过程中的转变与松弛,如结晶高聚物的熔融转变,非晶态高聚物的玻璃化转变以及温度下降到玻璃化转变温度 T_g 以下的次级转变,均与高分子中长短不同的链段、侧基、支链的分子运动相关。根据自由体积的 WLF 方程^[1],自由体积分数是温度的函数。图 3 示出了我们测得的低密度聚乙烯(LDPE)中 o -Ps 随温度的变化^[14]。由图 3 可见, o -Ps 随温度增加的速率在不同温区是不同的,对各温区分别作线性拟合,由两条直线的交点可得到几个特征温度。它们是 160K, 240 K, 和 305K, 分别相应于 LDPE 的次级转变温度 T_r , 玻璃化转变温度 T_g 以及 T_c 。当温度低于 T_g 时,高聚物处于玻璃态,特别是当 $T < T_r$ 时,所有分子和链段的运动都几乎冻结,自由体积不随温度变化,仅有微小的热膨胀,故此温区内 o -Ps 寿命只有微小增加。当温度高于次级转变温度 T_r 且低于 T_g 时, o -Ps 寿命随温度明显增加,这表明侧链、支链开始运动,但聚乙烯仍为玻璃态。当温度高于 T_g 时,材料由玻璃态转变为橡胶态,特别是在 $T_g < T < T_c$ 范围内, o -Ps 寿命随温度急剧增加,这是由于主链段的短程扩散运动(微布朗运动)需要

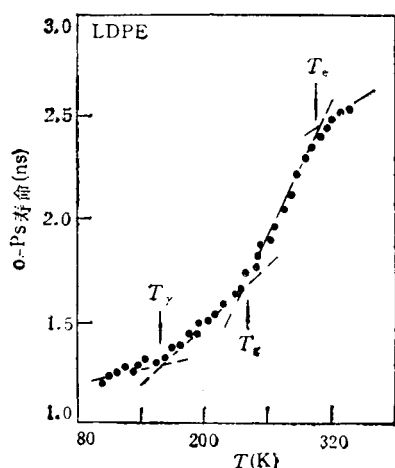


图 3 低密度聚乙烯中 o -Ps 寿命与温度关系

更大的自由体积并导致自由体积急剧膨胀所致。转变点 T_c 是以前其他方法所未探测到的, o -Ps 寿命在 T_c 以上变慢可能是高聚物此时发生了由高弹态到液态的转变,而在液体中可能有 Ps 气泡态形成^[15],因此 o -Ps 寿命已不完全取决于自由体积尺寸。

2.2 高聚物自由体积浓度的标度行为

自从 de Gennes 把铁磁体在居里点附近的相变理论应用于高分子链构象处理并开拓高分子的标度理论以来^[16],人们对某些物理量在玻璃化转变温度 T_g 附近是否具有标度行为也很感兴趣。最近,我们用正电子湮没寿命测量研究了几种高聚物中自由体积浓度的标度行为^[17]。我们测量了聚丁二烯(PB)和聚丙烯(PP)中正电子寿命谱随温度的变化,又重新分析了早先测得的聚乙烯的正电子寿命谱^[14]。我们发现在这些高聚物中,当温度高于 T_g 时, o -Ps 强度随温度变化规律极为相似,即在 T_g 以上的 15—20K 范围内, I_1 变化不大,而在 $T_g + 20$ K 以后, I_1 随温度急剧上升。我们认为,在这些具有简单结构的高聚物中, $I_1(T)$ 在 T_g 以上的变化具有强烈的相似性预示着存在某种标度关系,即 $I_1(T) \sim (T - T_g)^\beta$ 。这种形式的标度关系非常适合于用重整化群方法分析自由体积孔洞的产生过程^[16]。我们先将 PB 和 PP 中的 $\ln[I_1(T)/I_1(T_g)]$ 对 $\ln[(T - T_g)/T_g]$ 作图(见图 4),并对曲线作分段直线拟合,两直线交于 T_c 。在 $T_g \leq T < T_c$ 温区,直线的斜率几乎为零,而在 $T_c \leq T < T_g$ 温度范围内,直线斜率为 β ,且无论对 PB 还是 PP, β 均为 0.267。对线型高分子高密度聚乙烯(HDPE)和支化高分子低密度聚乙烯(LDPE)进行类似分析后,发现它们与线型高分子 PB 和 PP 有相似的结果,特别是线型高分子 HDPE 的 β 也为 0.267,而 LDPE 的 $\beta = 0.434$,这表明支化高分子 LDPE 有更多的侧链和端基,它们比主链更容易作短程扩散运动。由上述结果可知,仅当温度大于 T_c ($\approx T_g + 15$ K) 时才会产生大量新的自由体积,故 T_c 才是橡胶态的起始温度。可将上述四种高聚物中自由体积浓度

的标度行为总结如下:

$$\begin{cases} C_f = C_1, \\ C_f = C_2(T - T_g)^{\beta}, \end{cases} \quad (12)$$

式中 C_1, C_2 为常数。

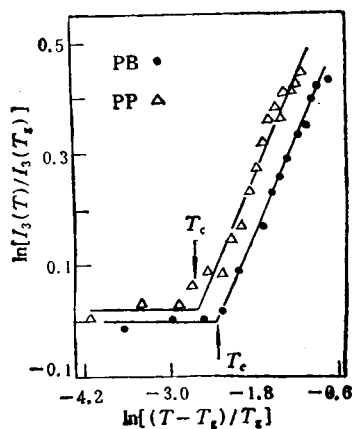


图4 PB 和 PP 中 σ -Ps 强度的标度行为

2.3 高聚物中自由体积形成能测量

自由体积孔洞产生的过程实际上是某一链段与其邻近链段发生分离的过程,故自由体积形成能是克服链段间相互作用所需作的功,它来源于链段热涨落能量。根据自由体积点阵模型^[11],可得到自由体积分数 f 和温度之间的如下关系:

$$E = k_B \ln [f(T)/f(T_g)] / (T_g^{-1} - T^{-1}). \quad (13)$$

根据前面得到的 PB, PP, HDPE 和 LDPE 中正电子寿命测量结果,我们计算了这些高聚物中自由体积形成能随温度的变化,HDPE 和

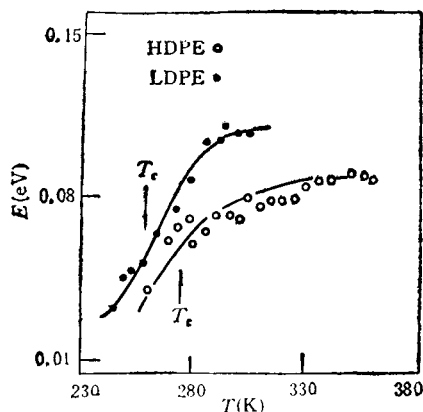


图5 测得的 HDPE 和 LDPE 中自由体积形成能随温度的变化

LDPE 的结果示于图 5 中。由图 5 可见, T_g 以下, E 值较小,它来源于自由体积的热膨胀;当 $T \geq T_g$ 时, E 值迅速增加,这对应于自由体积的急剧产生;而当 T 接近 T_g 时, E 趋于饱和值,表明自由体积增大到一定程度后相应的形成能几乎不变。

2.4 其他应用

除了研究高分子的温度关系外,我们还广泛研究了高聚物的力学性能与自由体积的关系。例如,研究了玻璃态聚四氟乙烯 (PTFE) 和橡胶态聚乙烯 (PE) 的单轴拉伸形变^[19,20]。观察到线性形变区自由体积尺寸和浓度均随形变而增加,并在屈服点附近达到最大值;此外还观察到 PTFE 在应变硬化阶段自由体积减小,而 PE 在应力软化阶段自由体积尺寸几乎不变;还研究了聚氯乙烯 (PVC) 的应力弛豫过程^[21],发现弛豫过程中虽然自由体积尺寸和浓度会变化,以便局域应力逐渐达到均匀,但自由体积分数在弛豫过程中几乎不变。另外,我们还研究了高分子混合体系——聚丙烯/乙丙橡胶 (PP/EPDM) 和高分子复合材料高密度聚乙烯/碳酸钙 (HDPE/CaCO₃) 的两相和界面相互作用^[22,23],将正电子湮没参数与冲击强度和断裂强度等宏观特性关联后发现,高分子混合体系中存在很强的两相相互作用是材料增韧、增强的来源。除了力学性能外还研究了导电高分子聚苯胺 (PAN) 和固体电解质 PEU^[24,25] 中自由体积特性与掺杂浓度及温度的关系,并探讨了导电机理,限于篇幅就不一一介绍了。

综上所述,近年的研究进展表明,正电子湮没谱学在探测高聚物微观结构,特别是自由体积特性中有其独到之处,是一种灵敏及原位无干扰的探测技术。此外,新发展起来的慢正电子束还将为高分子薄膜以及表面、界面提供又一强有力的研究手段。随着研究的不断深入,可以预期正电子湮没谱学将对高分子学科作出更为广泛而深刻的贡献。

参 考 文 献

- [1] M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry.

- Amer. Chem. Soc.*, **77**(1955),3701.
- [2] J. G. Victor and J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **21**(1988), 3490.
- [3] W. C. Yu and C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **21**(1988),365.
- [4] R. J. Samuels, *J. Polym. Sci. A*, **6**(1968), 1101.
- [5] Y. C. Jean, *Microchem. J.*, **42**(1990), 72.
- [6] W. Brandt and A. D. upasquier (ed.), *Positron Solid-State Physics*, North-Holland, Amsterdam, (1983),1.
- [7] 王少阶,物理, **14**(1985),205.
- [8] S. J. Tao, *J. Chem. Phys.*, **56**(1972),5499.
- [9] H. Nakanishi, S. J. Wang and Y. C. Jean, *Positron Annihilation Studies of Fluids*, World Scientific, Singapore, (1988),292.
- [10] 王少阶,高能物理, No. 3(1981), 22.
- [11] Kirkegaard et al., *Comp. Phys. Commun.*, **23**(1981),307.
- [12] R. B. Qregory, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 4665.
- [13] Z. Tang and S. J. Wang, The 10th Int. Conf. on Positron Annihilation (ICPA-10), Beijing, May 23—29, Trans. Tech. Publications, (1994).
- [14] D. Lin and S. J. Wang, *J. Phys: Condens. Matter*, **4**(1992),3331.
- [15] S. J. Wang, H. Nakanishi and Y. C. Jean, *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**(1991), 2167.
- [16] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ., Ithaca, (1979),265—315.
- [17] C. L. Wang and S. J. Wang, The 10th Int. Conf. on Positron Annihilation (ICPA-10), Beijing, May 23—29, Trans. Tech. Publications, (1994).
- [18] T. S. Chow, *J. Chem. Phys.*, **79**(1983), 4602; *Adv. Polym. Sci.*, **103**(1992),149.
- [19] C. L. Wang, B. Wang, S. Q. Li and S. J. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**(1993), 7515.
- [20] S. J. Wang, C. L. Wang and B. Wang, *J. Physique IV*, **3**(1993), 275.
- [21] C. L. Wang and S. J. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**(1994),3593.
- [22] C. L. Wang, S. J. Wang, W. G. Zheng et al., *J. Physique IV*, **3**(1993), 261.
- [23] S. J. Wang, C. L. Wang, X. G. Zhu et al., *Phys. Status Solidi (a)*, **142**(1994),275.
- [24] Z. L. Peng et al., *Synthetic Metal*, **64**(1994), 33.
- [25] Z. L. Peng et al., *J. Appl. Phys.*, **75**-1(1994), in press.

静电电位测量的现状与发展¹⁾

刘尚合 魏光辉

(机械工程学院静电研究所,石家庄 050003)

摘要 静电电位是最重要的静电参数之一,其测量方法可分为接触式和非接触式两大类。“信号自屏蔽-电荷耦合”原理克服了传统的“接地屏蔽-电压输入”原理的缺点,其仪器具有输入电阻高(大于 $10^{14}\ \Omega$)、动态特性好、抗干扰能力强等特点。利用激光、光导纤维和现代电子技术研究新的测试原理和系统,是该领域当前的发展趋势。

关键词 静电电位,测量,信号自屏蔽,原理

早在本世纪40年代,有人就报道过,在西伯利亚的冬天,会遇到少数身上带电的“怪人”,与他握手会使你受到电击,严重时看到放电的火花,打得你针刺般的疼痛。随着科学技术的飞速发展,高分子材料广泛应用,在干燥的环境中这种“怪人”到处可见。近代静电测试技术已经证实,这种所谓的“怪人”并不奇怪,它是人体静电在作怪。今天采用静电电位动态测试仪可以直接观测到人在走路或与其他物体接触、

分离时,人体静电电位的变化情况。如果人穿绝缘鞋或站在绝缘地面上,这时人体会带上几千V甚至几万V的高电位(以大地作为零电位参考点)。人与大地之间相当于一个充电的电容器,两个人握手时之所以产生电击,是因为他们的静电电位不同。显然,两人之间的电位差越大,释放的静电能量就越大,电击程度越严

1) 1994年5月3日收到。