

高聚物正电子谱学的研究进展*

王波 王少阶

(武汉大学物理系 武汉 430072)

摘要 简要介绍了近年来正电子谱学在聚合物微结构研究中的主要应用及进展.大量实验事实表明,正电子谱学是表征高聚物微结构的极灵敏方法.

关键词 正电子谱学,高聚物,微结构

ADVANCES IN THE STUDY OF POLYMERS BY POSITRON SPECTROSCOPY

WANG Bo WANG Shao Jie

(Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract Positron spectroscopy is a new and sensitive microanalytical probe for characterization of polymer microstructures. We report recent advances in this area, including studies on the free volume properties, structural transition, miscibility of blending polymers, physical aging, doping of functional polymers, interfacial interaction of multiphase polymers, etc.

Key words positron spectroscopy, polymer, microstructure

1 引言

自1930年英国物理学家狄拉克在求解相对论性自由电子的狄拉克方程预言正电子存在,1932年美国物理学家 Anderson 在宇宙射线的研究中发现正电子以来,正电子谱学作为一种新兴的、高科技的核技术在材料科学的研究中得到了广泛应用.近些年来,关于高聚物微结构的正电子谱学研究正方兴未艾,成为当今世界研究的热点之一.虽然高分子学科的发展已有半个多世纪,但关于高分子链结构(链的构象、支化、交联及序列结构)、聚集态结构(晶态、非晶态、多相体系)、聚合物的表面界面结构,以及它们与宏观的物理化学性能的关联,仍然是当今高分子物理研究的前沿.正电子作为电子的反粒子和微探针,在探测高聚物的微结构、纳米量级的微空洞、结构转变与松弛、表面、界面特性,及共混、共聚物的相容性等方面,是其他实验技术所不及的.本文简要介绍了正电子谱学在聚合物研究中的进展.

2 自由体积的大小、浓度及分布的确定

大量的实验研究表明,高聚物很多物理性质都

与原子尺度的自由体积相关,像力学性质、粘滞性、粘弹性、玻璃化转变、时温等效原理和弛豫现象等.自由体积是高聚物的一种重要的本征缺陷,从分子运动的角度看,它是分子链段运动所需的空间;从结构上看它是分子链间无规分布的空穴.正因为自由体积与分子链的输运性质密切相关,而分子链的运动又会影响到高聚物的很多宏观性质,因而探测纳米量级微空洞及原子尺度自由体积的性质显得尤为重要.然而,直接测量高分子材料中自由体积特性的报道甚少,像光致色谱(photochromic spectroscopy)、荧光光谱(fluorescent spectroscopy)、电子顺磁共振及小角X射线衍射在使用过程中都有局限性.实验研究表明,新兴的核技术正电子谱学(positron spectroscopy)是探测高聚物自由体积特性最灵敏的微探针,能直接给出自由体积空洞的尺寸、数量及分布信息,并且具有原位无干扰的特点^[1].

正电子进入物质后先通过各种非弹性散射过程损失能量并慢化到热能.慢化后的正电子在介质中继续扩散,在扩散的路径上遇到电子即发生相对论性的质能转化过程,即正电子和电子湮没后发出 γ

* 国家自然科学基金和湖北省科委基金资助项目
1999-08-09 收到初稿,1999-10-12 修回

光子:



通过测量湮没光子的时间谱、能谱及角关联谱,即可得到物质中的电荷密度和动量密度分布等信息.在 高分子材料中,正电子不仅可与电子直接湮没,还可以与介质中的电子形成亚稳态的原子结构——正电子素(positronium,简记为 Ps)而后湮没.根据组成正电子素的正电子与电子的自旋态可分为自旋单态(p-Ps)和自旋三重态(o-Ps).由于正电子素的尺度仅为 1.06 Å,且 o-Ps 优先局域在自由体积中形成并湮没,故测量 o-Ps 的湮没参数,即可得到高分子材料的微结构信息.o-Ps 寿命和强度分别表征自由体积空穴的大小及数量^[1].根据量子力学的原理,Tao 和 Eldrup^[2,3]等人经计算得到球形自由体积半径 R 和 o-Ps 寿命 τ 的如下关系:

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

利用正电子谱学测量的 o-Ps 寿命和(2)式,可得到高分子材料中平均自由体积空洞的大小.通过测量 o-Ps 寿命温度的变化即可确定高聚物最重要的性质——玻璃化转变和结构松弛.这种确定结构转变的方法比化学中常用的差热分析(DSC)更灵敏,同时还可以给出自由体积随温度的变化及不同温度下分子链的运动情况.

利用正电子谱学研究自由体积特性的第一个重要的进展是王采林^[4]关于具有线性链结构高聚物中自由体积空洞的标度行为的发现:

$$I \sim (T - T_g)^\beta, \quad (3)$$

$$\beta = \frac{d[\ln I_3(T)/I_3(T_g)]}{d[\ln(T - T_g)/T_g]}, \quad (4)$$

此处 I 表示 o-Ps 的强度, $I_3(T)$ 和 $I_3(T_g)$ 分别表示在温度 T 和 T_g 时 o-Ps 的强度.指数 β 的值可以用来表征链的支化程度.这是第一次发现这种普适行为.

利用正电子谱学研究自由体积特性的第二个进展是关于自由体积空洞的各向异性结构的研究.在导出(2)式时为了使分析计算简单,假定自由体积空洞是球形,实际情况是自由体积空洞具有各种可能的形状,Jean 等人利用正电子湮没寿命谱和角关联测量技术研究了 o-Ps 寿命和椭球自由体积空洞的关联,并研究了自由体积的各向异性结构,这是研究自由体积特性的重要进展^[5,6].

利用正电子谱学研究高聚物自由体积特性的第三个进展是利用正电子寿命谱的连续分析程序决定

自由体积的大小、数量及分布.在此之前,我们假定正电子湮没寿命谱具有如下的分立谱的形式:

$$Y(t) = R(t) \times \left| N_t \sum_{i=1}^n \lambda_i a_i e^{-\lambda_i t} \right| + B, \quad (5)$$

式中 i 为正电子寿命分量的标号, N_t 为总计数, λ_i 为第 i 分量的湮没率,它是相应寿命的倒数, $\lambda_i a_i$ 为第 i 分量的强度, $R(t)$ 为仪器的分辨函数.使用分立谱的解谱程序 PATFIT^[7]处理(5)式,得到几个离散的平均寿命,这是一种很好的近似.但是,严格的数据处理是将正电子寿命视为连续分布,应将(5)式求和改为积分:

$$Y(t) = R(t) \times \left[N_t \int_0^\infty \lambda(\lambda) e^{-\lambda t} d\lambda \right] + B. \quad (6)$$

Provencher 和 Gregory 等^[8,9]先后用数值逆拉普拉斯变换法解方程(6),发展了一种解连续谱的 CONTIN 程序.尽管 CONTIN 程序的提出很早,由于该程序须在大容量的 VAX 机上运行,不利于 CONTIN 的普及和正电子湮没率的实时在线分析.直到唐政等人^[10]改进原有的程序,使其能在 PC 机上运行,CONTIN 才得以广泛应用,该程序对长寿命的分析效果更佳.使用 CONTIN 程序分析聚合物中正电子湮没寿命谱,不仅可以得到自由体积的大小和数量,同时还可以得到自由体积的分布.图 1 显示了共混物 PP/EPDM [polypropylene (PP) 和 ethylene-propylene-diene monomer (EPDM)] 中自由体积半径 R 的分布 $f(R)$ ^[11]:

$$\left\{ \begin{aligned} f(R) &= \frac{2 C \Delta R a(\lambda)}{K(R) (R + \Delta R)^2} \left| 1 - \cos \frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right| \\ \int_0^\infty f(R) dR &= 1 \end{aligned} \right. \quad (7)$$

虽然实现了 CONTIN 在 PC 机上运行,极大地方便

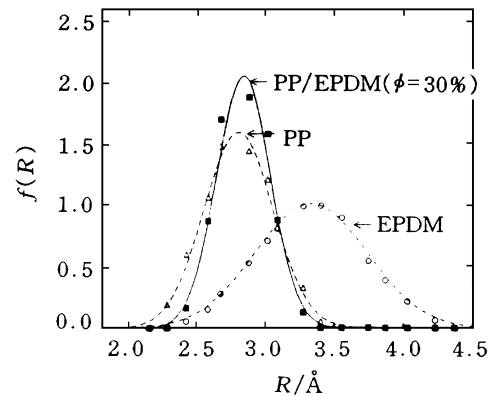


图 1 共混高聚物 PP/EPDM 中自由体积空洞半径的分布(CONTIN 分析)^[11]

了使用者,但由于它要求总计数高达 10^7 ,收谱时间长,加之需要退火很好的单晶样品作为参考谱,因此 CONTIN 使用起来仍不太方便.近几年,Shukla^[12] 等人发展了一种求解正电子寿命谱连续分布的新方法(最大熵方法)——MELT 程序,最初是用来求解像金属、超导体和半导体中短寿命的连续分布.后来 Wastlund^[13] 等人用 MELT 求解 o- Ps 长寿命的连续分布.与 CONTIN 相比, MELT 的最大优点是不需要参考谱,总计数 $\sim 10^6$ 即可,其分辨率比 CONTIN 高^[14].王采林和 Dlubek 等人^[15,16] 比较了 CONTIN 和 MELT 程序分析计算机模拟谱和实验谱的结果,发现用上述两种方法求得的 o- Ps 的平均寿命和积分强度是完全一致的,并且发现 MELT 对零时间道的要求很严,它的微小变化(± 0.01 道),也可能导致异常显著的差别.

3 慢正电子束技术的发展及应用

自 70 年代末至 80 年代初,一种新的载能粒子——低能正电子束在美国问世以来,低能慢正电子束得到蓬勃发展,不仅成为正电子谱学研究的前沿领域,还发展出了一系列基于正电子束的表面实验新技术,如正电子再发射显微镜(PRM)、低能正电子衍射(LEPD)、扫描正电子微探针(SPM)、正电子透散电镜(TPM),以及正电子俄歇谱仪(PAES)等,在表面、界面及膜材料的研究中显示出巨大的潜力和独特的优越性,无疑将会促进和推动高分子材料表面、界面的研究,为聚合物中纳米量级空洞的三维扫描成像,为高分子材料的分子设计与改性提供崭新的探测技术.但由于低能慢正电子束设备的造价高、技术复杂,还有很多问题有待进一步的解决与完善,如何提高慢化效率、减小正电子的束斑、建立强正电子束成为人们普遍关注的问题.关于此项技术的研究目前主要集中在发达国家.将慢正电子束技术应用到聚合物研究中还处于起步阶段.Cao 等人用低能慢正电子束研究了聚合膜材料中正电子素的形成机理,比较了 Ps 形成的 free volume model, ore gap model 和 spur model,用不同能量的正电子入射到高分子膜材中,观察 o- Ps 强度的变化,据此证明在聚合物中 Ps 的形成更适合用自由体积模型描述^[17].Tagawa 等人利用慢正电子束研究了辐照诱导的自由体积的变化^[18].尽管目前用慢正电子束研究高分子材料的报道还较少,但可以断言,随着慢正电子束技术的发展、完善和推广应用,慢正电子束技

术将在聚合物的表面与界面、微结构的表征中发挥其他实验技术不可替代的作用.

4 聚合物微结构研究的领域

随着高分子材料的广泛应用,人们对其性能的要求越来越高,高分子材料的分子设计与改性受到普遍关注,共混、共聚和互穿网络是化学上常用的改性方法.在研究此类多相多组分高聚物中,有两个极为重要的问题:其一是相容性;其二是不同相间的相互作用.为了适应高分子材料科学的发展,研究多相多组分高分子材料的微结构及上述重要性质已成为正电子谱学研究的热点之一.Liu 和 Jean^[19] 用正电子寿命技术研究了共混物 TMPC/PS (tetra methy bisphenola polycarbonate/ polystyrene) 的自由体积特性,并用如下的经验方程讨论相互作用参数 β :

$$f = f_1 \varphi_1 + f_2 \varphi_2 + \beta f_1 f_2 \varphi_1 \varphi_2 \quad (8)$$

f_1 和 f_2 表示均聚物的自由体积分数, φ_1 φ_2 是两种均聚物在共混物中所占的比例.若 $\beta = 0$,则表示简单共混;若 $\beta \neq 0$,则表示两相间有相互作用.Li 和 Jean^[20] 利用 CONTIN 分析了共混物 polystyrene - polyphenylene(PS/PPE) 中自由体积半径的分布随组分的变化,如图 2 所示,并分析了自由体积变化的原因.Sonsa 等人^[21] 使用正电子湮没寿命谱研究了共聚物中聚合物与聚合物间的相互作用.

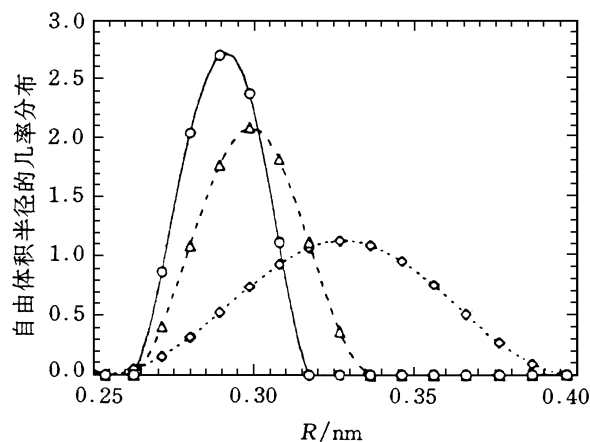


图 2 共混高聚物 PS/PPE 中自由体积空洞半径的分布随其组分的变化(CONTIN 分析)^[20]

(...◇... PS/PPE:0/100; ...△... PS/PPE:50/50;
—○— PS/PPE:100/0)

判断共混、共聚物的相容性的重要判据之一是看其是否存在两个玻璃化转变温度(与组成共混共聚物的两种均聚物相对应).如果只有一个玻璃化转

变温度 T_g , 且

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}}, \quad (9)$$

则表明这两种均聚物是相容的. 此处 W_1 和 W_2 分别表示均聚物在共混物中所占的比例. 如果实验观察到两个 T_g 的存在, 则表明这两种均聚物是不相容的. 近来我们研究了嵌段共聚物 poly[ethylene oxide - poly(ethylene terephthalate) PEO/PET] 的结构转变特性如图 3 所示.

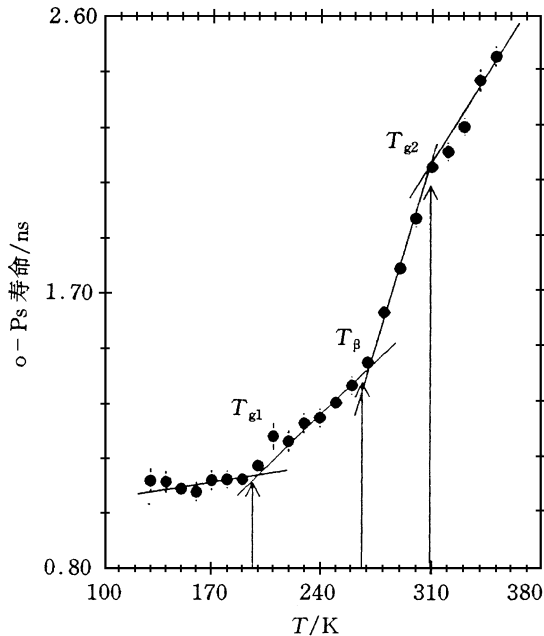


图 3 嵌段共聚物 PEO/PET 中 o-Ps 寿命随温度的变化 (PATFIT 分析)

由图 3 可知, 由于两个 T_g 共存, 表明 PEO 和 PET 是不相容的. 我们还利用 MELT 程序分析了在组分固定的情况下, 上述嵌段共聚物自由体积空洞半径的分布随温度的变化, 如图 4 所示. 根据图 3 和图 4 可以确认, 在此嵌段共聚物中存在相分离.

功能高分子材料是高分子材料研究的重点之一. Hodge^[22] 等人利用正电子湮没寿命谱研究了凝胶高分子电解质中自由体积对其离子电导率的影响. 王波、彭治林等人^[23,24] 利用实验测得的正电子湮没参数 (自由体积和自由体积分数) 和 WLF 方程

$$\begin{cases} \log \frac{\sigma(T)}{\sigma(T_g)} = \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \\ C_2 = f_g / \alpha = T - T_0 \\ f_T = f_g + \alpha(T - T_0) \end{cases}, \quad (10)$$

首次基于实验测量的自由体积参数建立了高分子固体电解质 poly(ether urethane) - LiClO₄ 的电导率 σ 与自由体积分数的直接定量关系:

$$\log_{10} \sigma(T) = \log_{10} \sigma(T_g) + C_1 \left| 1 - \frac{f_T}{f_g} \right|, \quad (11)$$

如图 5 所示. 在上述关系式中, T_0 由自由体积分数外推到零确定, f_T 和 f_g 分别表示温度 T 和 T_g 时的自由体积分数. 上式表明离子电导率随自由体积分数的增加而增加, 揭示了离子运输的自由体积机理.

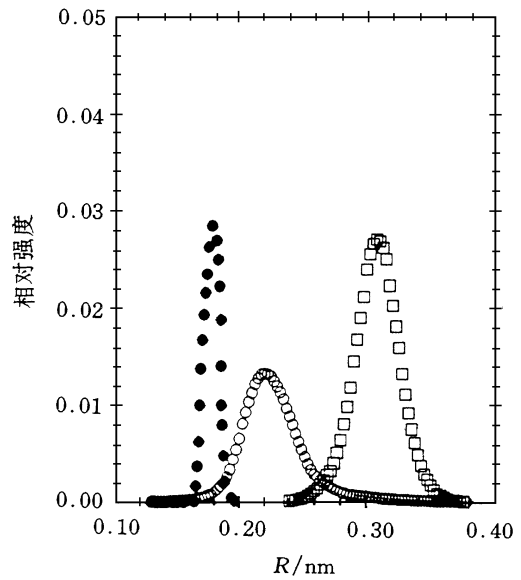


图 4 嵌段共聚物 PEO/PET 中自由体积空洞半径的分布随温度的变化 (MELT 分析) (□ 330 K; ○ 270 K; ● 170 K)

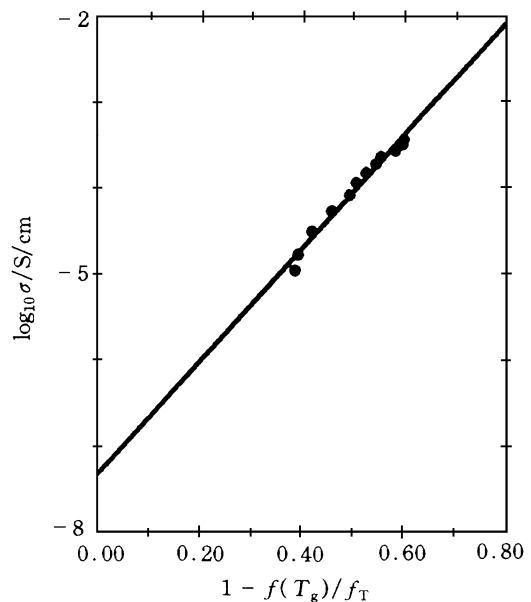


图 5 导电高分子 PEO - LiClO₄ 络合物的电导率随自由体积分数的变化 (PATFIT 分析)^[23,24]

有机非线性光学材料是功能高分子研究的热点之一. Huang 和 Jean^[25] 使用正电子寿命测量技术分析了在 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 中掺杂

不同的生色团后自由体积特性的变化.发现 PMMA 掺杂后玻璃化转变温度 T_g 升高.这类研究具有重要的意义,因为它可以给出生色团杂质周围局部自由体积环境及链段迁移等微观信息.从而为提高非线性光学性能提供实验依据.

高分子材料的老化是其使用过程中必须考虑的极为重要的问题,研究老化过程中微结构和自由体积特性的变化具有重要意义.我们研究了老化时间对 poly(ethylene terephthalate) (PET) 的自由体积特性和结构转变的影响,发现随老化时间增加,其玻璃化转变温度升高,并且利用公式

$$\phi(t) = \frac{I_3(t) - I_3(eq)}{I_{3T}(eq) - I_3(eq)} = \exp\left[-\left|\frac{t}{\tau_0}\right|^{\beta}\right] \quad (12)$$

计算了自由体积弛豫函数 $\phi(t)$,如图 6 所示.实验结果表明,在老化过程中由于发生结构弛豫和链段的重排而引起自由体积的减少^[26].

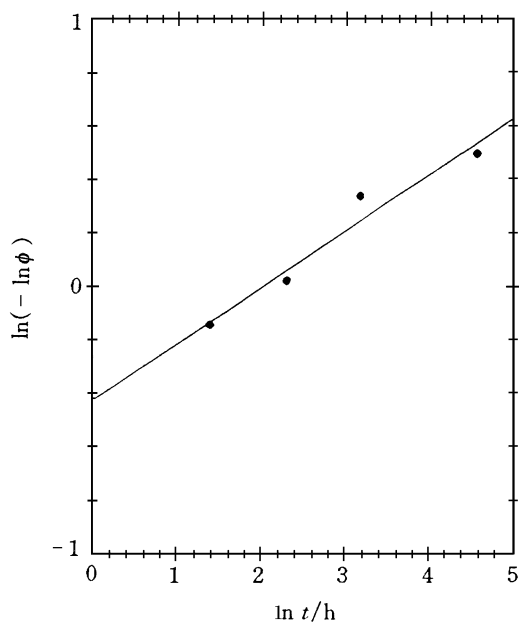


图 6 自由体积弛豫函数 $\phi(t)$ 随老化时间的变化^[26]

近来, Dammer^[27]等人用 MELT 程序分析了聚苯乙烯中自由体积特性随其链的近程结构(全同立构、间同立构和无规立构)的变化, Prooijen^[28]和 Bohlen^[29]等人分别利用正电子湮没寿命谱分别研究了聚乙烯的退火和淬火效应,及聚碳酸酯在吸附气体后自由体积特性的变化,并辅之以理论模拟计算.这对研究聚合物的结晶行为、片晶和折叠表面的性质是极为重要的. It^[30]等人利用正电子湮没寿命谱研究了 poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPA) 凝胶在 VPT(volume phase transition) 过程中自由体积特性的变化.上述研究提供的信息都是高分子材

料科学工作者极为感兴趣的.

综上所述,近年来的研究进展表明,正电子谱学是探测高聚物的微结构及纳米量级自由体积空洞特性极灵敏的原位(in situ)、无干扰探测技术.研究内容正向深度和广度发展,涉及高分子科学的方方面面,引起了高分子物理界和材料科学界的广泛关注.正电子谱学和已渐露端倪的崭新的实验技术——慢正电子束技术,在高聚物微结构的研究中具有广阔的应用前景.

参 考 文 献

- [1] Jean Y C. Microchemical J., 1990, 42:72
- [2] Tao S J. J. Phys. Chem., 1972, 56:5499
- [3] Eldrup M, Lightbody D, Sherwood J N. Chem Phys., 1981, 63:51
- [4] Wang C L, Wang S J. Phys. Rev., 1995, B51:8810
- [5] Lou Y, Rhee Y, Yen H L *et al.* J. Radi. & Nucl. Chem., 1996, 211:85
- [6] Jean Y C, Shi H, Pai G H *et al.* Mater. Sci. Forum, 1995, 175-178:691
- [7] Kirkegaard P, Eldrup M, Mogensen O *et al.* Comp. Phys. Comm., 1981, 23:307
- [8] Provencher S W. Comp. Phys. Comm., 1982, 27:229
- [9] Gregory R B. Nucl. Instr. & Meth., 1991, A302:496
- [10] Tang Z, Wang S J. Nucl. Instr. & Meth., 1995, A355:548
- [11] Wang C L, Wang S J, Qi Z N. J. Polym. Sci. B, 1996, 34:193
- [12] Shukla A, Peter M, Hoffmann L. Nucl. Instr. & Meth., 1993, A355:310
- [13] Wästlund C, Maurer F H J. Nucl. Instr. & Meth., 1996, B117:467
- [14] Chen Z Q, Wang S J. Nucl. Instr. & Meth., 1999, B149:343
- [15] Wang C L, Maurer F H J. Macromolecules, 1996, 29:8249
- [16] Dlubek G, Hubner Ch, Eichler S. Nucl. Instr. & Meth., 1998, B142:191
- [17] Cao H, Zhang R, Yuan J P *et al.* J. Phys. Condens. Matter, 1998, 10:10429
- [18] Tagawa S, Kanzaki K, Huang G M, *et al.* 5th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry, (PPC-5), Hungary, 1996, 125
- [19] Liu J, Jean Y C. Macromolecules, 1995, 28:5774
- [20] Li H L, Ujihira Y, Nanasawa A *et al.* Polymer, 1999, 40:349
- [21] Sousa R G, Freitas R F, Magalhaes W F. Polymer, 1998, 39:3815
- [22] Hodge R M, Allen P E M *et al.* Polymer, 1999, 40:329
- [23] Wang B, Li S Q, Wang S J. Phys. Rev., 1997, B56:503
- [24] Peng Z L, Wang B, Li S Q *et al.* J. Appl. Phys., 1995, 77:334
- [25] Huang C M, Helimuth E W, Jean Y C. J. Phys. Chem., 1998, B102:2472
- [26] Wang B, He C Q, Zhang J M *et al.* Phys. Lett., 1997, A235:557

- [27] Dammert R M, Maunu S L, Maurer F H J *et al.* *Macromolecules*, 1999, 32:1930
- [28] van Prooijen M, Jorch H H, Stevens J R *et al.* *Polymer*, 1999, 40:5111
- [29] Bohlen J, Wolff J, Kirchheim R. *Macromolecules*, 1999, 32:3766
- [30] Ito K, Ujihira Y, Yamashita T *et al.* *Polymer*, 1999, 40:4315



作者简介

王波,男,1950年出生.教授,武汉大学应用物理系副系主任.现任全国正电子谱学专业委员会委员,物理与电子信息科学学院学位委员会委员,科研方向为正电子谱学及其在材料科学中的应用,主要从事高聚物的正电子谱学研究.发表科研论文20多篇,

多数论文被国际三大索引检索,“用正电子谱学表征高聚物的微结构”获得1996年度国家教委科技进步二等奖.



王少阶,男,1942年出生.武汉大学教授,博士生导师.现任国际正电子谱学专业委员会委员,全国核物理学会副理事长,湖北省核物理学会理事长,湖北省有突出贡献的中青年专家.长期从事核技术及其应用研究,发表正电子方面科研论文近200篇,其中60%的论文被国际三大索引检索.主持的科研课题凝聚态物质的缺陷与相变和高分子微结构的正电子谱学研究分别获得国家教委科技进步二等奖.

中国科学院北京人工晶体研究发展中心简介

中国科学院北京人工晶体研究发展中心成立于1999年,位于北京中关村,由非线性光学材料科学家、第三世界科学院院士陈创天教授出任中心主任.

“晶体中心”隶属于中国科学院知识创新工程试点北京物质科学研究基地,依托在理化技术研究所,它的目标是:形成有特色的功能晶体材料作用机理、分子设计和制备科学的知识创新体系,成为我国人工晶体及光电子产业的技术源头之一.晶体中心的主要研究内容包括:从光电子晶体材料的分子设计、新材料探索出发,对光电子晶体材料的合成、相关

系、晶体生长、光、电性能测量等进行系统的研究,发现并开发出可供实际应用的新型光电子晶体材料;对现有重要的光电子晶体材料的生长和后加工技术进行研究和改进,使后加工技术水平达到国际一流水平;从而改变我国目前在晶体的后加工技术方面的落后状态;开展晶体材料的器件设计及研究,开发具有我国特色的新型光电子器件.晶体中心将积极开展与国内外同行的学术合作,并热忱欢迎海内外青年学者参加中心的研究工作.

(中国科学院北京人工晶体研究发展中心 吴以成)