

界面极化和自由体积尺寸对正电子素形成的影响

夏亚一¹ 齐陈泽² 王宝义³ 孙旭东² 胡幼华² 王天民⁴

1 (兰州大学材料科学系 兰州 730000)

2 (绍兴文理学院应用化学研究所 绍兴 312000)

3 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

4 (北京航空航天大学理学院 北京 100083)

摘要 测量了高冲聚苯乙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯和高冲聚苯乙烯分别与其它 3 种材料的共混物随时间测量的正电子湮没寿命谱。结果显示,所有测量样品的长寿命组分 τ_3 值不随时间变化,而且大部分样品相应的长寿命强度 I_3 也保持不变,仅有几种聚合物随时间呈现减小。 I_3 的减小被认为是在测量过程中聚合物表面电场形成的结果。 I_3 保持不变则与聚合物体内的自由体积尺寸和在测量过程中形成的界面极化密切相关。

关键词 高冲聚苯乙烯, 高密度聚乙烯, 低密度聚乙烯, 聚丙烯, 共混物, 正电子湮没

中国分类号 O631.1⁺1

近十几年来,正电子湮没寿命谱(PALS)已作为研究聚合物微观结构特性—自由体积的重要手段之一^[1-3]。一般认为,入射到材料中的正电子以自由正电子或正电子素(Ps)形式瞬间存在,随后湮没^[4,5]。对聚合物而言,一个寿命谱通常被拟合成三寿命组分,两个短寿命组分 τ_1 和 τ_2 与 p-Ps 湮没和自由正电子湮没相关,而长寿命组分 τ_3 与 o-Ps 湮没相关,而与 τ_3 相对应的强度 I_3 与 Ps 形成几率(P)相关,当 Ps 在湮没前不发生化学反应, $I_3=3/4(P)$, τ_3 和 I_3 通常被作为表征聚合物自由体积平均尺寸和浓度的重要参数^[6,7]。然而,一些实验结果^[8,9]已经表明 I_3 不仅与自由体积浓度相关,而且与聚合物分子的极性^[10]、测量时的外加电场^[11]等相关。因此,研究影响 I_3 变化的相关因素,将能够帮助我们进一步理解正电子的湮没机理和考虑使用 I_3 计算自由体积浓度可能引起的误差。

在我们以前的文章^[12-14]中,我们已经报道了在 PALS 测量期间,在聚合物表面有电场形成的试验结果,此电场能引起非极性和弱极性聚合物的 I_3 随测量时间的延长而减小,例如:聚苯乙烯、苯乙烯(80%,质量分数)-甲基丙烯酸甲酯(20%)共聚物^[12,13]等,但电场不能引起强极性聚合物的 I_3 的变化,例如:聚甲基丙烯酸甲酯^[9,13],聚丙烯腈^[13]、苯乙烯(20%,质量分数)-甲基丙烯酸甲酯(80%)共聚物^[13]

等。Mogensen^[15]根据在辐射化学研究中观察到的实验现象和在聚合物材料、溶液介质中的正电子湮没实验数据,提出了正电子素形成的 Spur 反应模型,认为热化的正电子与被激化的自由电子在一定的范围内运动结合形成 Ps,这个范围被称为 Spur 尺寸,尺寸越大,Ps 形成的几率越高。同时,认为正电子和电子在结合形成 Ps 前的运动过程中有可能与介质中的分子、离子、捕获剂等发生反应,Ps 形成必然与电子和正离子的重新组合、电子和正电子与介质分子的反应、分子中的极性基团捕获正电子、电场导致正电子和电子扩散出 Spur 等竞争。电场能驱使正电子和电子扩散出 Spur,分子中的极性基团也捕获可能与正电子形成 Ps 的电子,二者都能使正电子和电子形成 Ps 的几率减小,当强极性基团对 Ps 的影响明显大于电场效应时, I_3 受电场的影响将明显减小。

最近,我们测试了一系列非极性的高冲聚苯乙烯(HIPS)、聚丙烯(PP)、高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)和 HIPS-PP、HIPS-LDPE、HIPS-LDPE 共混物样品随时间的正电子湮没谱,测试结果显示所有样品的最长寿命 τ_3 均不受测量时间的影响,大部分样品的 I_3 也不随测量时间变化,仅仅 PP、HIPS(40%)-PP(60%,质量分数)、HIPS(10%)-PP(90%,质量分数)和 HIPS(40%)-HDPE

浙江省自然科学基金(RC01050,501066)项目

第一作者:夏亚一,男,1966年出生,1999年于兰州医学院获硕士学位,现为兰州大学材料物理与化学专业博士研究生,副教授

通讯作者:齐陈泽, qichenze@zscas.edu.cn

收稿日期:2004-03-10,修回日期:2004-06-03

(60%, 质量分数) 共混物的 I_3 随测量时间明显减小, 这个实验结果似乎与我们早先关于电场效应的报道不同^[12-14]。实际上, 在我们的研究体系, 聚合物样品随时间测量时, 在其表面仍然有电场形成, 但电场效应与其它影响 I_3 的因素 (如较强的界面极化、大的自由体积孔穴尺寸等) 相比, 对 I_3 的作用较小。在这篇文章中, 我们将报道这些实验结果和讨论。

1 实验材料和方法

1.1 材料和样品的制备

高冲聚苯乙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯均从兰州化学工业公司石油化工厂购买。这些聚合物的物理性能分别为: 高冲聚苯乙烯, 密度 $1.0332 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 重均相对分子质量 $\sim 25 \times 10^4$; 聚丙烯, 密度 $0.9071 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 重均相对分子质量 $\sim 25 \times 10^4$, 等规度 96%; 高密度聚乙烯, 重均相对分子质量 $\sim 20 \times 10^4$, 密度 $0.9524 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 支化度 3; 低密度聚乙烯, 密度 $0.9125 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 重均相对分子质量 $\sim 15 \times 10^4$, 支化度 21。样品制备通过两个步骤: (1) 两种聚合物高速搅拌均匀混合 5 min (搅拌速度: $80 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), 然后融化 (温度: $165-190$) 搅拌均匀, 由造粒机 (日本现代机器制造) 重新造粒。(2) 粒状共混物用平板硫化机 (上海第一橡胶机械厂制造) 压成 5 mm 厚的测试样品。操作条件: 压力 10 MPa, 温度 (170 ± 5) , 时间 $(13 \pm 1) \text{ min}$ 。

1.2 样品物理性能测试

密度测量用毛细管比重瓶法, 在测量前检查样品是否有气孔或气泡, 浸渍液使用重蒸的新鲜蒸馏水, 测量温度 20 , 测量误差估计是 $\pm 0.2\%$ 。

使用 Q-6796 介电常数仪 (德国 CEAS 公司制造) 测量聚合物的介电常数, 测量频率为 50 Hz。

1.3 正电子湮没寿命谱测量

正电子湮没寿命谱测量使用 EG&G ORTEC 快-快寿命谱仪, 放射源是以 Kapton 为衬底的 ^{22}Na 夹心源。源强 $6 \times 10^5 \text{ Bq}$, 系统的分辨率为 230 ps, 每隔 2 h 自动收集一个数据, 每个谱的计数大于 10^6 , 所有寿命谱用 PositronFit-88 程序^[16]进行三寿命拟合, 拟合中作了源修正。 τ_3 的误差为 $\pm 0.01 \text{ ns}$, 而 $I_3\%$ 的误差为 $\pm 0.5\%$ 。所有测试在室温下进行。温度 (20 ± 0.5) , 相对湿度 60%。

2 结果和讨论

图 1 描绘了各种聚合物材料的密度与 HIPS 含量的关系, 结果显示, 随 HIPS 含量的增加, 共混物的密度增大。在相同 HIPS 含量的情况下, 共混物密度的顺序是 $D_{\text{HIPS-HDPE}} > D_{\text{HIPS-LDPE}} > D_{\text{HIPS-PP}}$ 。

图 2 显示最长寿命 τ_3 随测量时间基本保持不变, 这一实验现象与 Li 等^[9]和我们以前关于 τ_3 不受测量时间变化的结果一致。 τ_3 是表征聚合物自由体积平均尺寸的重要参数, o-Ps 湮没几率的减少并不影响 τ_3 值。另外, 在我们的实验中使用的放射源是弱源, 平行实验有较好的重复性, 实验过程中的辐射效应不能使聚合物产生新的诱导缺陷^[17]。根据 Tao^[6]和 Eldrup 等^[7]提出的 τ_3 与平均自由体积半径 (R) 的关系式 (1), 计算得到 R 的结果见表 1。

$$1/3 \tau_3 = 2 \{ 1 - R/(R+0.1656) + \sin \pi [2R/(R+0.1656)]/2 \} \quad (1)$$

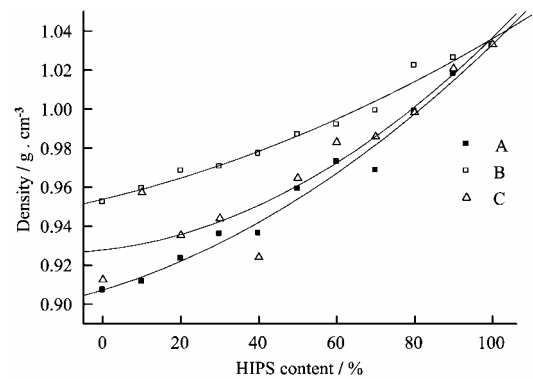


图 1 HIPS 含量与密度的关系

Fig.1 Density as a function of HIPS content

(A) HIPS-PP, (B) HIPS-HDPE, (C) HIPS-LDPE

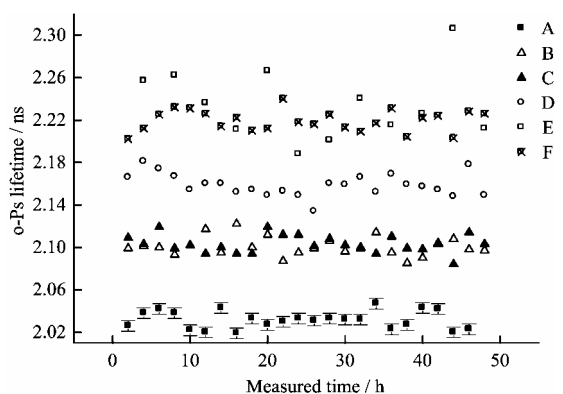


图 2-1 PALS 测量时间与 o-PS 寿命的关系

Fig. 2-1 The o-Ps lifetime as a function of PALS measured time

(A)HIPS, (B)HIPS(90%)-PP(10%), (C) HIPS(70%)-PP(30%) (D) HIPS(40%)-PP(60%), (E) HIPS(10%)-PP(90%) (F) PP

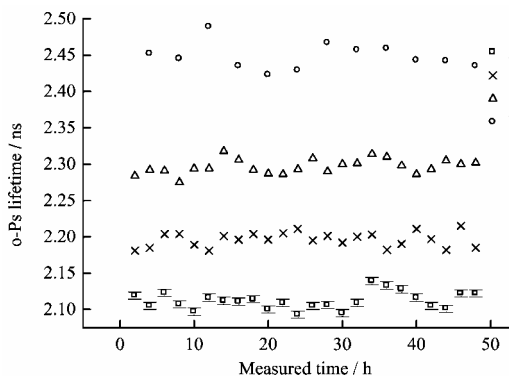


图 2-2 PALS 测量时间与 o-PS 寿命的关系

Fig. 2-2 The o-PS lifetime as a function of PALS measured time

(A)HIPS(70%)-HDPE(30%), (B) HIPS(40%)-HDPE(60%), (C) HIPS(10%)-HDPE(90%), (D) HDPE

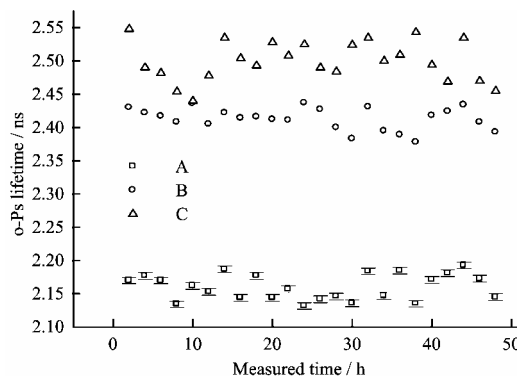


图 2-3 PALS 测量时间与 o-PS 寿命的关系

Fig.2-3 The o-PS lifetime as a function of PALS measured time

(A) HIPS(90%)-LDPE(10%), (B) HIPS(30%)-LDPE(70%) , (C) LDPE

表 1 介电常数 ϵ 和平均自由体积半径 R

Table 1 Dielectric constant ϵ and average radius R of free volume holes

样品 Sample	ϵ	τ_3/ns	R/nm
HIPS	3.15	2.028 ± 0.018	0.2874
HIPS(90)-PP(10)	3.23	2.103 ± 0.018	0.2941
HIPS(70)-PP(30)	3.18	2.101 ± 0.017	0.2939
HIPS(40)-PP(60)	3.09	2.157 ± 0.024	0.2988
HIPS(10)-PP(90)	2.93	2.258 ± 0.047	0.3074
PP	2.4	2.221 ± 0.020	0.3043
HIPS(90)-HDPE(10)	3.18	-	-
HIPS(70)-HDPE(30)	3.07	2.115 ± 0.023	0.2952
HIPS(40)-HDPE(60)	2.97	2.197 ± 0.017	0.3022
HIPS(10)-HDPE(90)	2.95	2.297 ± 0.022	0.3091
HDPE	2.82	2.456 ± 0.033	0.3234
HIPS(90)-LDPE(10)	3.17	2.162 ± 0.030	0.2992
HIPS(30)-LDPE(70)	2.92	2.409 ± 0.027	0.3196
HIPS(10)-LDPE(90)	2.96	-	-
LDPE	2.3	2.493 ± 0.054	0.3263

比较相同 HIPS 含量共混物的 R 。我们可以观察到下列的变化规律： $R_{\text{HIPS-LDPE}} > R_{\text{HIPS-HDPE}} > R_{\text{HIPS-PP}}$ 。这三类聚合物样品都是不相溶共混物^[18, 19]，大分子链主链结构均是 C - C 键。PP 有较高的等规度，支链为体积较小的甲基，而 HDPE 和 LDPE 的支链体积较大，LDPE 的支化度明显高于 HDPE，因而我们认为大分子链支链的结构是影响 R 的主要因素。

HIPS、PP、HDPE 和 LDPE 的分子结构中没有极性基团，所有样品都是由非极性聚合物组成。在一般情况下，在非极性聚合物延长的 PALS 测量期间，聚合物表面形成的电场能够使正电子和自由电子扩散出 Spur， I_3 随测量时间的曲线开始明显减小，然

后保持不变。然而，在我们目前的非极性聚合物研究体系，测试结果（图 3）显示，在测量的误差范围内，仅仅有几个样品的 I_3 随测量时间而减小，例如：HIPS(40%)-HDPE(60%) 共混物的 I_3 随时间从 31.84% 下降到 29.26%，PP 均聚物的 I_3 从 25.71% 下降到 20.50%，HIPS(10%)-PP(90%) 的 I_3 从 25.57% 下降到 20.27%，HIPS(40%) -PP(60%) 的 I_3 从 32.39% 下降到 28.45%，而大部分样品的 I_3 不随测量时间变化，形成的表面电场不能引起部分非极性聚合物的 I_3 减小。这表明 I_3 的变化不仅与表面电场有关，而且与其它因素有关。比较图 3 和表 1 的数据，我们能够发现当介电常数 ϵ 和平均自由体积孔穴半径 R 较大时， I_3 将不随测量时间的延长而变化。 ϵ

是与介质极化和分子极化相关的一个常数^[20]。HIPS 是两相结构体系,即由分散相橡胶和连续相聚苯乙烯组成,橡胶相由橡胶粒子以及包藏在它内部的聚苯乙烯和接枝在橡胶分子上的聚苯乙烯枝链所构成,连续相是均聚的苯乙烯。PP、HDPE 和 LDPE 都是部分结晶聚合物,由结晶相和无规相构成。而且,HIPS 与其它三种聚合物间没有好的相容性。因此在测试样品内部有许多相界面存在,界面间的过渡区域的凝聚态结构一般比较松散,自由体积孔穴尺寸较大,利于增加链段的运动空间,在电场的作用下,易在过渡区引起界面极化^[21],过渡区域周围的分子产生瞬间偶极现象,产生偶极的部位起着类似于分子中的极性基团捕获正电子或自由电子的作用,导致 Spur 尺寸减小,使由于场效应引起的热化正电子和电子扩散出 Spur 的作用减弱。另外一方面,由于在自由体积孔穴较大的区域,电子密度较低,有利于 o-Ps 湮没。

综上所述,我们认为在延长的 PALS 测量期间,聚合物表面有电场形成,电场能引起 I_3 随测量时间的延长而减小。但当聚合物体内的平均自由体积孔穴半径 R 较大时,在 Spur 范围内的热化正电子和电子捆绑形成正电子素的几率受电场的作用使正电子和电子扩散出 Spur 的影响较小。自由体积的孔穴半径越大,电场对正电子素形成的影响越小。另外,对介电常数 ϵ 较高的多相非极性聚合物体系,界面极化对正电子素形成的影响大于电场,极化效应起着类似于极性基团捕获正电子的作用。因而,我们推断较大的 R 和 ϵ 是导致一些非极性聚合物的 I_3 不随测量时间减小的重要因素。

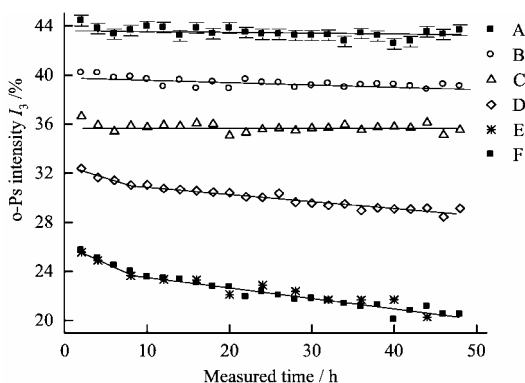


图 3-1 PALS 测量时间与 o-PS 强度 I_3 的曲线

Fig. 3-1 The o-Ps intensity as a function of PALS measured time

(A) HIPS, (B) HIPS(90%)-PP(10%), (C) HIPS(70%)-PP(30%)
(D) HIPS(40%)-PP(60%), (E) HIPS(10%)-PP(90%), (F) PP

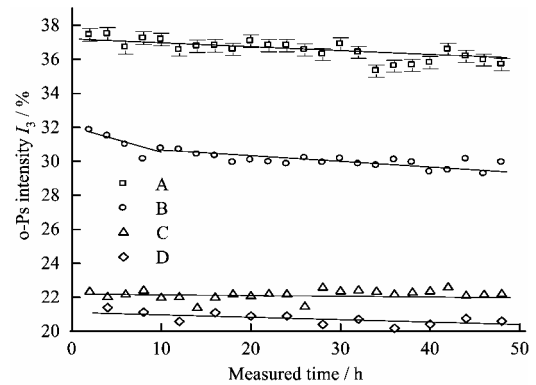


图 3-2 PALS 测量时间与 o-PS 强度 I_3 的曲线

Fig. 3-2 The o-Ps intensity as a function of PALS measured time

(A)HIPS(70%)-HDPE(30%), (B)HIPS(40%)-HDPE(60%),
(C) HIPS(10%)-HDPE(90%), (D) HDPE

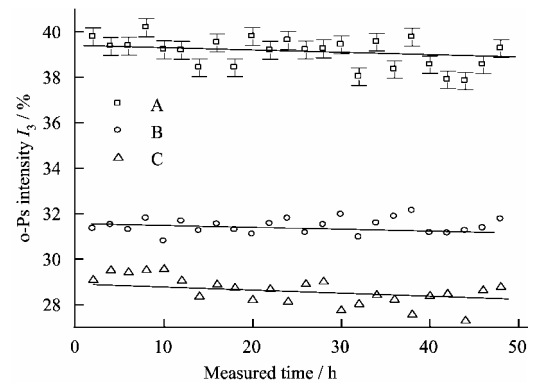


图 3-3 PALS 测量时间与 o-PS 强度 I_3 的曲线

Fig. 3-3 The o-Ps intensity as a function of PALS measured time

(A) HIPS(90%)-LDPE(10%)
(B) HIPS(30%)-LDPE(70%), (C) LDPE

参考文献

- 1 Hamielec A E, Eldrup M, Mogensen O E, *et al.* J Macromol Sci Macromol Chem. 1973, **C9**(2): 305—337
- 2 Jean Y C, Dupasquier A P, Mills Jr. Positron spectroscopy of solid. IOS, Amsterdam, 1995. 503—308
- 3 Pethrick R A. Prog Polym Sci. 1997, **22**:1—5
- 4 Stevens J R. Methods in experimental physics, (ed. Fava R A), Vol.16A, New York: Academic Press. 1980. 371—372
- 5 Wang S J, Jean Y C. Positron and positronium chemistry (Eds. Shrader D M, Jean Y C), Elsevier, Amsterdam.1988. 255—257

- 6 Tao S J. J Chem Phys. 1972, **56**, 5499—5504
- 7 Eldrup M, Colemal P G. Positron annihilation. Amsterdam: North-Holland Pub, 1982
- 8 Mogensen O E. Appl Phys. 1975, **6**: 315—322
- 9 Li X S, Boyce M C. J Polym Sci: Polym Phys. 1993, **31**: 869—872
- 10 Wastlund C, Maurer F H. J Polymer. 1998, **39**: 2897—2901
- 11 Brandt W, Wilkenfeld J. J Phys Rev. 1975, **B12**: 2579—2582
- 12 Qi C Z, Zhang S, Wu YJ, *et al.* J Polym Sci: Polym Phys, 1999, **37**: 2476—2485
- 13 Qi C Z, Wang W, Wu Y J, *et al.* J Polym Sci: Polym Phys, 2000, **38**: 435—442
- 14 Qi C Z, Ma D, Hu Y H, *et al.* J Polym Sci: Polym Phys, 2001, **39**: 332—336
- 15 Mogensen O E. J Chem Phys, 1974, **60**: 998—1002
- 16 Kikegaard P, Pedersen N J, Eldrup M. National Laboratory. DK-4000 Roskilde, Denmark, February 1989
- 17 Hu Y H, Qi C Z, Liu WM, *et al.* J Appl Polym Sci, 2003, **90**: 1507—1512
- 18 胡幼华, 齐陈泽, 刘维民, 等. 核技术, 2003, **26**(7): 556—560
- HU Youhua, QI Chenze, LIU Weimin, *et al.* Nucl Tech, 2003, **26**(7): 556—560
- 19 Badia A, Duplatre G. Radiation Phys and Chem. 1999, **54**: 151—153
- 20 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 分子物理. 第 1 版. 上海: 复旦大学出版社, 1999. 377—380
- HE Manjun, CHEN Weixiao, DONG Xixia. Molecular physics. Shanghai: Fudan University Press, 1999. 377—380
- 21 武军, 李和平. 高分子物理和化学. 第 1 版. 北京: 轻工业出版社, 2001. 210—212
- WU Jun, LI Heping. Macromolecule physics and chemistry. Beijing: China Light Industry Press, 2001. 210—212

Influence of interfacial polarization and size of free volume hole on positronium formation

XIA Yayi¹ QI Chenze² WANG Baoyi³ SUN Xudong² HU Youhua² WANG Tianmin⁴

1 (Department of Material Science, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

2 (Institute of Applied Chemistry, Shaoxing College of Arts and Sciences, Shaoxing 312000, China)

3 (Institute of High Energy Physics, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

4 (Science School of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract The measurements of positron annihilation lifetime spectra (PALS) have been performed on high impact polystyrene (HIPS), polypropylene (PP), high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE) and a number of HIPS-PP, HIPS-HDPE and HIPS-LDPE blends. The results show that the longest lifetime component τ_3 remains constant during extending PALS measurement for all measured polymers, and corresponding intensity I_3 with time decreases only for several polymers. The decrease of I_3 is interpreted as a result of electric field build up during prolonged PALS measurement. The constant I_3 with time has been found to correlate with interfacial polarization during measurement and larger size of free volume holes in the polymers.

Key words High impact polystyrene, High density polyethylene, Low density polyethylene, polypropylene, Blend, Positron annihilation

CLC O631.1⁺1