

聚对苯二甲酸乙二酯中正电子湮没 寿命参数温度效应的研究*

王淑英 农笔耕 张天保 王海东

(中国科学院高能物理研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

摘 要

对聚对苯二甲酸乙二酯的非晶、低温热处理(54℃)、高温热处理(180℃)以及双轴拉伸等四种不同试样, 测量了室温到180℃范围内不同温度点的正电子湮没寿命谱。根据最小二乘曲线拟合解谱结果, 可知最长寿命成份的湮没参数 τ 和 I 的温度曲线分别灵敏地反映了聚对苯二甲酸乙二酯的玻璃转变过程和结晶过程。据此讨论了正电子湮没寿命参数与PET转变的关联以及PET玻璃转变的有关性质。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、正电子湮没寿命谱、湮没参数温度曲线、玻璃化转变、结晶过程、自由体积

正电子湮没是正电子与负电子发生质能转换的量子电动力学过程, 在正负电子消失的同时发射出 γ 射线。依据正负电子对(e^+e^-)在湮没前一瞬间所处的状态, 可以发生性质不同的湮没过程, 例如, 自由湮没和形成束缚态——正电子素(或称电子偶素, P , 原子)的湮没。自由正电子还可能被介质中电负性缺陷所捕获或直接与分子极性基团形成束缚态(e^+M)而后湮没。 P , 原子具有某些类氢原子的物理化学性质, 极易与介质发生相互作用。 P , 原子中占总数3/4的自旋三重态——ortho- P , (o - P ,) 在真空中具有很长的自湮没寿命: $\tau_0^o \approx 142\text{ns}$, 而且是唯一发射三个 γ 光子的湮没过程(其余任何湮没过程均发射方向相反的两个光子)。其余1/4为自旋单重态-para- P , (p - P ,), 其自湮没寿命仅为 $\tau_0^p = 0.125\text{s}$, 比 τ_0^o 短得多。在抗磁性介质包括大多数高聚物中, P , 原子与介质最普遍的相互作用是所谓pick-off(电子取舍)猝灭。这时, 一部分 P , 原子将与介质分子中自旋相反的电子发生自由湮没, 导致寿命的缩短; 在常温下高聚物中 o - P , pick-off猝灭寿命仅为 $\sim(1-4)\text{ns}$ 。对 p - P , 而言, 由于其 τ_0^p 很短, pick-off寿命较 τ_0^p 略有缩短, 可粗略认为不变。

利用正电子湮没寿命谱仪可以测量出试样中正电子湮没寿命谱线。一般而言, 寿命谱线是由多个指数衰减成份即不同平均寿命(简称寿命)成份叠加而成的。显然, 不同的寿命成份对应于不同的湮没过程。寿命 τ 值取决于正电子湮没前瞬间所在处的电子密度, 后者与介质的微观结构有关。

*1990年9月26日收到; 本工作得到中国科学院重大科研项目和国家自然科学基金的资助。

近十年来,对高聚合物中正电子湮没行为及其与高聚合物性质关联的研究有所扩展与深入^[1-4],正在成为受关注的课题。这些研究促进了正电子湮没谱学(PAS)的发展以及正电子湮没技术(PAT)向高分子科学的渗透。

PET 是最重要的一种聚酯,是高分子科学中重要的基础和应用研究对象之一。仅就国内来说,用动态力学、介电、热学、光学和核磁共振等各种方法已对 PET 的结构、玻璃转变、结晶、熔融以及各种次转变进行了广泛和细致的研究^[5-11]。对 PET 中正电子湮没行为及其应用的研究报道还不多^[12-15]。本文初步研究了四种不同原始状态的 PET 试样在不同温度下的正电子湮没寿命参数的变化,以便进一步认识它们与 PET 转变的关联。

实 验 部 分

样品 本文所用的非晶 PET 薄片(厚度约 1.5mm, $M_n = 15300$, 上海化工二厂生产)和 85°C 双轴拉伸 PET 薄片(0.71 秒拉至 $\lambda = 4$, 属快拉伸)都是由中国科学院化学研究所沈德言提供的。将非晶薄片置恒温箱内,分别以 54°C 恒温 48 小时和 180°C 恒温 24 小时并自然冷却后取出,制得低温热处理和高温热处理试样。表 1 列出一些试样的实测结晶度数值和测量方法。在 DSC 测量中由于 PET 局部熔融再结晶现象的干扰,无法推断试样的原始结晶度。

表 1 一些 PET 试样的结晶度*

试 样 号	试 样 原 始 状 态	结 晶 度 (%)
1	原始非晶	0(X-衍射)
2	65°C 恒温 39 小时缓冷至室温	0(X-衍射)
3	70°C 恒温 17.5 小时缓冷至室温	0(α -衍射)
4	180°C 恒温 24 小时缓冷至室温	39(DSC)
5	85°C 双轴拉伸, $\lambda = 4$, 时间 0.71(s)	40(DSC)

* X-衍射法是委托清华大学材料研究所测量的, DSC 法是委托中国科学院化学研究所测量的

为测量正电子湮没寿命谱,将上述各种 PET 试样分别叠成厚度 $\geq 1.5\text{mm}$ 、面积 $\sim 1\text{cm}^2$ 的各两块试样。将无载体 Na-22 正电子源溶液直接滴在其中一块试样表面,放红外灯下缓慢烘干,用另一块复盖,最后用胶带纸捆紧备用。正电子源强约 5—8 微居里(μCi)。

正电子湮没寿命谱的测量:氟化钡寿命谱仪^[16]的时间分辨能力用 Co-60 γ -射线在 Na-22 能窗下的瞬时峰半高宽表示,为 230ps。试样在样品室中的温度由专门的控温系统控制在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。每种试样的变温程序是:由室温开始,每升高 5—10°C 约费 15—20 分钟,其中包括到达设定温度点的恒温时间。然后在恒温下延续约 50—60 分钟测量寿命谱。从 180°C 降温时,实验点较稀疏但步骤同上。可见总的变温速度比 DSC(10—20°C/分)以及动态力学、介电等方法(1—2°C/分)要慢得多,而且是台阶式的。

正电子湮没寿命谱的数据处理

在各种常见的非晶和半晶柔性链高聚合物中,正电子湮没寿命谱的组成都是复杂的,这

是由于高分子聚集结构复杂,并有利于形成 P_1 原子,使湮没过程的种类和机制复杂化的结果。一般来说,常温以上的寿命谱大都可被分解为四个指数衰减成份,虽然实际情况可能更复杂些。本实验室进行了 PET 寿命谱的四组份拟合解谱。

多指数寿命谱拟合解谱中具有固有的数学计算困难,如各成份之间的强烈并联,同一成份中寿命 τ 与其相对强度 I (寿命 τ 在总谱中占有的份额) 之间的并联(即 τI 乘积为常数, τ 大时 I 必小,反之亦然)以及拟合参数越多迭代过程越不易收敛等。其次,寿命谱仪有限的时间分辨本领,使理想的谱线尤其是短寿命成分(快衰减成分)的分布受到畸变。人们一般都是根据独立测量的谱仪瞬时分辨曲线形状,以单个或多个高斯函数加和表达分辨函数。但实际测量过程中的谱仪分辨函数与测量几何有关,并与谱线测量过程中电子学漂移(通常需一小时或更多时间)有关。这里估且不考虑其它复杂因素,如可能的更多成份或非指数成份等。上述各种因素导致四组份拟合结果有较大的误差。因此,很多研究者采用三组份拟合解谱,或有约束的四组份拟合解谱。但这样作时会损失信息和掩盖真相;另外约束条件本身的可靠性尚待阐明。上述情况往往引起实验者之间结果的不一致以及解释上的多样性。

本实验室一般对寿命谱进行四组份和三组份自由拟合的比较,对部分谱线还进行是否卷积分辨函数的比较。从比较中看出,在本文谱仪分辨条件下,三组份拟合时主要发生了四组份拟合下的 τ'_1, τ'_2 和 τ'_3 的混合(包括相应的 I'_i),成为新的 τ_1, τ_2 和 I_1, I_2 。而 τ'_4, I'_4 基本保留了原有数值,成为 τ_3 和 I_3 (τ_3 略小于 τ'_4 , I_3 略大于 I'_4 , 在分析误差范围内符合),而且 τ_3, I_3 随温度变化趋势能代表 τ'_4, I'_4 的相应特征。由于三组份分析误差较小, τ_3, I_3 温度曲线变化规律更为明显。下文将据此进行结果的归纳和讨论。

结果与讨论

本文实验结果综合表示于图 1、2 和 3 的 τ_3-t 升、降温曲线以及 I_3-t 升、降温曲线中。以下将归纳主要的实验现象并讨论正电子湮没寿命参数与 PET 试样中温度转变的关联。

1. 关于寿命谱的组成

为便于讨论,首先叙述目前人们对高聚物中正电子湮没寿命谱在四组份解谱下各成份对应的湮没过程性质与机制的认识。根据聚四氟乙烯^[17-19]、聚乙烯和聚丙烯^[10]以及聚甲基丙烯酸甲酯^[19]这几种高聚物中正电子湮没磁猝灭测量和其它间接测量结果,证明其中最长寿成份 (τ'_4, I'_4) 和中等成份(或次长成份: τ'_3, I'_3) 相应的湮没过程为 $o-P$, 猝灭。前者被归结为 P_1 在非晶区或无序区分子链之间自由体积孔穴内的 pick-off 猝灭; 后者的湮没机制尚无定论,有人推测^[20, 21]为 $o-P$, 在分子链内部或者一部分是在晶区与非晶区界面缺陷中的 pick-off 猝灭,因 τ'_3, I'_3 与温度的关联大体较弱。对于最短的寿命成份即 $\tau'_1 \sim (100-200)P$, 来说,若其来源于单一的 $p-P$, 湮没过程,则其相对强度 I'_1 理应等于 $I_p = (I'_3 + I'_4)/3$ 。但在四组份自由拟合下,往往 $I'_1 \sim 20\%$, 明显大于 I_p 。其差额部分的来源尚待阐明。次短成份 $\tau'_2 \sim (0.3-0.4)ns$ 是相对强度最大的一个成份,即 $I'_2 \sim 50\%$, 而且在柔性链高聚物中具有普遍性,一般被认为是正电子在总体(非定域态)中与电子的自由湮没。 P_1 形成分数大,则 I'_2 变小,反之亦然。关于 PET 中各寿命成份

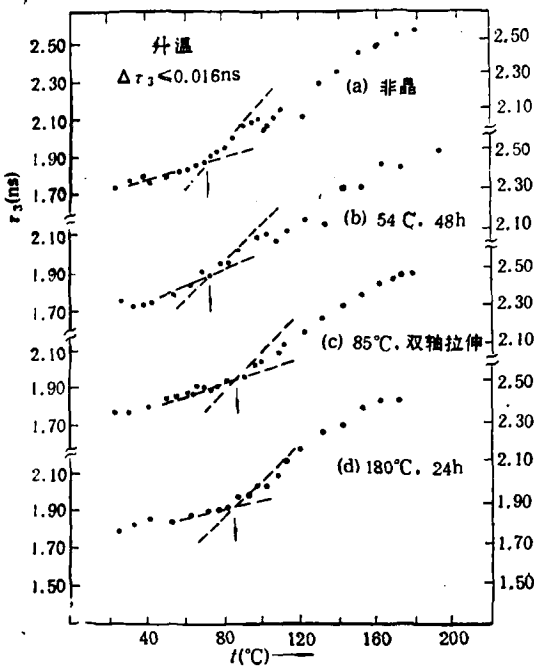


图1 τ_3-t 升温曲线

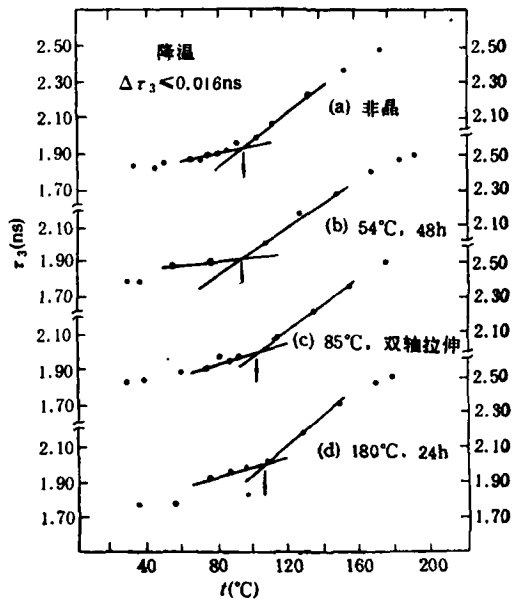


图2 τ_3-t 降温曲线

的性质与归属问题, 本文遵循以上论述. 但其中次长成份湮没过程的性质尚待用磁猝灭实验进行检验.

2. 关于 τ_3-t 和 I_3-t 曲线的总趋势

在实验温度范围内, 若暂不考虑变温曲线中细致的变化结构, 则四种 PET 升温过程中的 τ_3 均由室温时 $\sim 1.75\text{ns}$ 上升到 180°C 时的 $\sim 2.50\text{ns}$. 总的 τ_3-t 上升速率是一致的. 降温过程也有类似现象. 同样, 对于 I_3-t 曲线, 除 4 号试样 (180°C 热处理) 外, 1—3 号试样 (依次为非晶, 54°C 热处理和 85°C 双轴拉伸) 的 I_3 值均从升温时室温的 $\sim 18\%$ 上升到 180°C 的 $\sim 25\%$. 但在降温时, 在 $< 90^\circ\text{C}$ 一侧, I_3 普遍下降为 $\sim 15\%$, 并与 4 号试样升、降温时的室温值一致. 再者, 4 号试样的 I_3 和 τ_3 温度曲线, 在升、降温过程中基本重合, 而且没有明显的细致变化结构. 至于低温一侧斜率转变温位的差别, 将在后面进行讨论.

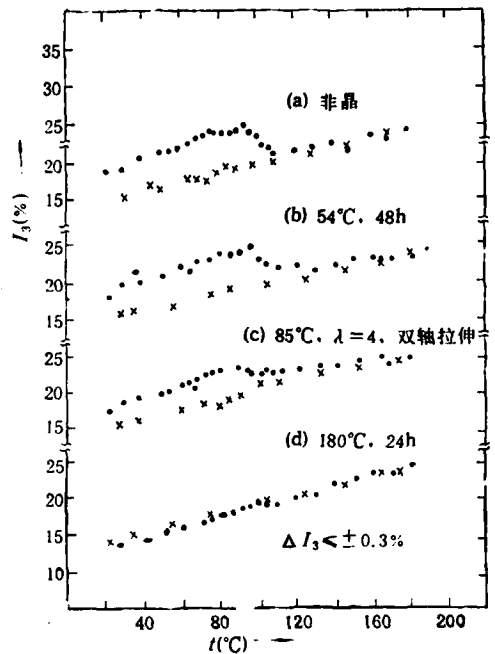


图3 I_3-t 升、降温曲线

根据第 1 小节中所述的正电子湮没谱

学的认识以及本文的数据处理结果, 可将 τ_3, I_3 归结为 $\sigma-P$, 在非晶区自由孔穴内的湮没寿命参数。 τ_3 与孔穴内壁电子密度成反比因而与体积成正比, I_3 则代表孔穴数量或浓度。上述实验事实说明, τ_3, I_3 是对四种不同 PET 试样中同一湮没过程的衡量。对于 4 号试样, 其升温测量前的原始状态已有相当程度的结晶度^[1], 换句话说其中非晶区体积分数较低; 因而室温下 I_3 值比非晶 PET 要低。此外, 4 号试样是在原有热处理基础上又经约两昼夜升、降温测量。就其结晶度而言, 可能已接近平衡。因而, 除 T_g 温位附近外, 升、降温过程中 τ_3, I_3 基本重合。对于 2 号试样, 由表 1 中 2、3 号试样的结晶度数据可推知其结晶度应为零, 符合上述讨论。有趣的是 3 号即 85°C 双轴快拉伸试样。在室温下, 它呈现出与 1、2 号试样相近的 τ_3, I_3 数值。由此推测, 这种处理至少未造成试样显著的取向结晶, 这从下节讨论的冷结晶现象也可看出。文献[8]认为, 在较高温度下拉伸时, 小尺度取向已在拉伸过程中松弛。

3. 关于 τ_3-t 和 I_3-t 曲线中的细微变化结构

1 号和 2 号试样在 $\sim(95-110)^\circ\text{C}$ 范围内, τ_3-t 升温曲线中呈现出明显的小鼓包, 即 τ_3 上升斜率先变小, 然后变大; 而在同一温区, I_3-t 升温曲线首先明显下跌, 然后上升。3 号试样也有类似现象, 只是程度上较小。但以上三个试样的 τ_3, I_3 降温曲线均未在该温区出现下跌, 和 4 号试样一样。本文认为, τ_3-t 升温曲线中的上述结构反映了 PET 的冷结晶过程。根据文献[5]中图 15.24 所示, PET 在 $\sim 90^\circ\text{C}$ 突然开始结晶, 这时结晶度可达 $\sim 30\%$; 到 $\sim 160^\circ\text{C}$ 结晶度继续增大, 直至 $\sim 230^\circ\text{C}$, 可达 50% 或更大些; 温度再增高时, 结晶度不再增加。为了检验本文上述推测, 将两片 PET 非晶试样模拟寿命谱测量升温程序进行加热; 其中一片最高至 94°C , 另一片至 100°C , 分别恒温一小时后迅速冷却, 进行 DSC 测量。由图 4 所示的示意图可以看出, 在前者的 DSC 谱低温一侧出现冷结晶放热峰, 而后者则否。证明上述判断是合理的。4 号试样的升、降温曲线中未呈现冷结晶过程, 其理由如上节所述。但 3 号试样与之不同; 虽然其冷结晶程度较非晶 PET 小些, 但有明显冷结晶现象。这说明热拉伸后取向结晶至少并不显著, 与前节讨论的一致。

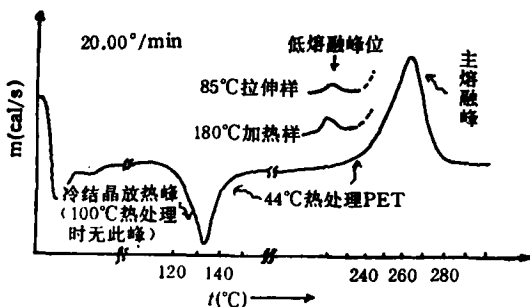


图 4 非晶 PET 模拟加热后 DSC 示意图*

* 委托中国科学院化学研究所测量

根据正电子湮没谱学的认识, 当高聚物结晶度增大时, 非晶区体积分数降低, 因而 I_3 应下降, 与实验事实吻合。至于 τ_3 的行为, 实验结果表明, 在 PET 结晶度增加时, 有一定程度的下降。这可以理解为: 结晶的存在对非晶区施加了某种约束, 使其中自由孔穴体积缩小。符合高分子科学中一般已知的事实。

4. τ_3-t 升、降温曲线与 PET 玻璃转变过程的并联

在四种不同 PET 试样的 τ_3-t 升温曲线中 $\sim(70-85)^\circ\text{C}$ 温区内, 呈现出 τ_3-t 曲线斜率的明显转折。以图 1(a) 和 (b) 所示的非晶 PET 和 54°C 热处理 PET 为例, 它们各自的斜率转折点为 $\sim 70^\circ\text{C}$, 均可由第 2 节所述小鼓包在侧两条虚线交叉点确定。这是

因为, 如果没有紧接着 T_g 后的 95°C 附近的冷结晶过程的干扰, 则 τ_3 应沿右侧虚线所示的斜率上升。按照正电子湮没谱学的理解, 在交叉点前后斜率的明显变化反映了自由孔穴体积的不同膨胀率。这一温区与已知的非晶 PET 玻璃转变温位基本吻合。3号试样与1、2号类似, 但交叉点温位较高, $\sim 90^\circ\text{C}$, 表明热拉伸对 T_g 的显著影响。4号试样交叉点在 $\sim 85^\circ\text{C}$, 显示出结晶区存在的影响。

更有趣的是 τ_3 的降温曲线。由于四种 PET 在降温前已经历了从室温到 180°C 长时间的加热, 均应具有相当的结晶度, 并在相当程度上消除了处理历史的影响。事实上, 它们的斜率转折点均在 $92-105^\circ\text{C}$ 范围内。虽然降温曲线中实验点不够密集, 但 T_g 明显升高的趋势是一致的。此外, 如果说典型的半晶高聚物如 PP、PE 等应有双玻璃转变现象, 分别属于不受结晶影响的非晶区和晶区之间的非晶区, 则上述 T_g 数值应代表半晶 PET 中的后者。但在 70°C 附近有无转折是难以确定的。这一方面是由于实验点不密集; 另一方面可能是由于加热时最高只到 180°C , 形成的晶粒较小, 分布很广, 使非晶区的分布较分散, 多数是受晶区约束的。因而不受晶区约束的非晶区份额较少, 使 $\sim 70^\circ\text{C}$ 的转变不明显。总之, 利用湮没寿命参数能否观察到 PET 中双玻璃转变, 以及试样历史对其影响等问题, 有待进一步细致的测量并与传统手段进行比较研究。

5. 对 PET 玻璃转变性质的一个推论

由上述结果和讨论看出, 在 PET 玻璃转变温区, 不论升温或是降温, τ_3 曲线均呈现出明显的斜率转折; 但在 I_3 升、降温曲线中, 至少未呈现明显的转折趋势。根据本文数据处理方法, 基本上可以排除数据分析方法带来的因素, 因此, 本文提出以下推论: 即 PET 玻璃转变中主要是非晶区自由孔穴的膨胀, 而不是孔穴数目或密度的增加。而高分子科学中关于玻璃转变的自由体积理论^[22]在定量处理时, 只涉及总自由体积, 这应该是孔穴大小与数目的乘积。

正电子湮没谱学中关于 P_1 原子形成以及 $o-P_1$ pick-off 猝灭的自由体积模型^[23]认为, 当高聚物中存在的自由孔穴体积大至有利 P_1 形成(提供足够低的电子密度和 P_1 停留的空间)或者能够捕获 P_1 原子时, $o-P_1$ 猝灭主要发生在这些孔穴位子上。这是由 $o-P_1$ 中电子与分子电子云的量子力学交换排斥作用决定的。很多高聚物中正电子湮没实验结果表明, 在非晶和半晶(甚至结晶度高达 80% 以上)的高聚物中都具备这一条件。 $o-P_1$ 在自由孔穴中的猝灭速率取决于正电子波函数与孔穴壁上分子电子云波函数的重叠程度, 因而取决于孔穴的大小。孔穴体积小时, 重叠程度高, 正电子感受到的电子密度较高, 猝灭速率快, 因而其倒数即平均寿命短。孔穴体积大时, 与上述相反。(但超过一定大小时, 寿命趋于饱和)。 T_g 前后 τ_3 曲线斜率的明显转折表明 T_g 后孔穴体积的膨胀。由此看出, 自由体积理论和自由体积模型二者是定性符合的; 而利用 PAT, 通过 τ_3 、 I_3 两个湮没参数有可能了解玻璃转变过程的细节。

当仔细观察 I_3 曲线时, 在 80°C 左右是有细致结构的, 如 1、2、3 号试样。看来, 这和 PET 的 T_g 与冷结晶温度彼此邻近有关。但文献[24]根据聚丙烯中 I_3 曲线的变化, 认为在玻璃转变时, 除孔穴体积的膨胀外, 数目也是增加的, 但该作者不能排除其它因素的影响。关于本文推论的可靠性和普遍性有待进一步细致的研究。

致谢 本工作得到中国科学院化学研究所钱人元先生的支持和关心, 并审阅文稿提出有益的意见。

该所沈德言、沈静姝二同志提供了部分试样,进行了有益的讨论。天津师范大学林荫浓教授对本工作给予支持。申屠雁明博士对实验予以协助。一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Stevens, J.R., *Methods Exp. Phys.*, 1980,16A,371
- [2] Eldrup, M., "Positron Solid State Physics" Ed. Brandt, W., Dupasquier, A., Editric Compositore-Bologna, 1983,P644
- [3] Goworek, T., "Positron Annihilation" Ed. Dorekens-Vanpraet, L., Dorikens, M., Segers, D., World Scientific 1988, P. 117
- [4] Shantarovich, V.P., *ibid.*, P.965
- [5] 钱保功、许观藩、余赋生著“高聚物的转变与松弛”,科学出版社, 1986
- [6] 关家玉、徐慧、梅基邦、郭美华,高分子通讯,1980,(6),372
- [7] 刘树全、王世榕、刘尚琪,高分子通讯,1981,(4),247
- [8] 何嘉松、钱人元,高分子通讯,1987,(5),364
- [9] 沈德言、杨小霞、朱善农、吴其辉、闻再庆,高分子通讯, 1980,(4),209
- [10] 陈寿敏、钱人元,高分子通讯,1965,(4),264
- [11] 漆宗能、李绪发、钱人元,高分子通讯,1968,(2),68
- [12] Stevens, J.R., Edwards, M.J., *J. Polym. Sci.*, 1970,C30,,297
- [13] Jain, P. C., Bhatnagar, S., *J. Phys.*, 1972,C-5,2156
- [14] Jaeng P. K., Chang S.P., Chuang S.Y., "Positron Annihilation" Ed. Coleman, P.G. Sharma, S. C., Diana, L.M., North-Holland Pub. Comp., 1982, P.736
- [15] 徐端夫、曹必松、郁伟中,高分子学报,1988,(5),321
- [16] 张天保、王淑英、曹必松、邓景康,科学通报,1985,(8),573
- [17] 王淑英、张天保、申屠雁明、王海东、杨广明,高能物理与核物理,1990,(1),1
- [18] Consolati, G., Quasso, F., *Applied Phys.*, 1990, A50,43
- [19] Dauwe, C., Motoko Kwete, "Positron Annihilation" Ed. Solemon, G., Sharma, S.C., Diana L.M., North Holland Pub. Comp., 1982, P.663
- [20] Kindl, P., Puff, W., Sormmann, H., *Phys. Stat. Sol.*, 1980,(a)58,489
- [21] Kindl P. Reiter, G., "Positron Annihilation" Ed. Dorekens-Vanpraet, L., Dorekens, M. and Segers, D., World Scientific, 1988, P.806
- [22] 何曼君著“高分子物理学”,复旦大学出版社,1983
- [23] Brandt W., Berko, S. and Walker, W.W., *Phys. Rev.*, 1960, B120,1289
- [24] Lind, J.H., Jones, P.I. and Pearsall, G.W., *J. Polym. Sci., Part A*,1986, V24,3033

INVESTIGATION ON TEMPERATURE EFFECTS OF POSITRON ANNIHILATION LIFETIME PARAMETERS IN PET POLYMER

WANG Shuying, NONG Bigeng, ZHANG Tianbao, WANG Haidong

(Institute of High Energy Physice, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080)

ABSTRACT

The positron annihilation lifetime spectra of four different kinds of specimen of polyethylene terephthalate (PET): amorphous, 54°C annealed, 180°C annealed and 85°C stretched have been measured in a temperature region of 22—180°C. According to the results of least square curve fitting to the spectra, it can be seen that the temperature curves of the longest lifetime annihilation parameters sensitively respond glass transition and crystallization of the PET specimens.

Key words Polyethylene terephthalate (PET), Positron annihilation lifetime spectrum, Temperature curve of annihilation parameter, Glase transition, Grystallization, Free volume