

Позитронные исследования элементов свободного объема в полимерных газоразделительных мембранах

© В.П. Шантарович, Ю.А. Новиков*, З.К. Азаматова

Институт химической физики Российской академии наук,
117334 Москва, Россия

* Институт общей физики Российской академии наук,
117942 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 30 июня 1997 г.)

Работа представляет часть исследований, направленных на превращение позитронного метода в инструмент количественных исследований микродефектности полимеров. На основе позитронных данных оценивается количество (10^{19} cm^{-3}) и эффективные радиусы элементарных свободных объемов (0.2–2.8 nm) в газоразделительных полимерных мембранах политриметилсилилпропине (ПТМСП) и пористом полифениленоксиде (ПФО 200 и $70 \text{ m}^2/\text{g}$). Расчеты облегчаются использованием взаимодополняющих друг друга математических программ RATFIT и CONTIN, а также возможностью оценки коэффициентов диффузии позитрония в образцах ПФО с различной удельной поверхностью.

Исследования элементов свободного объема (ЭСО) в полимерных системах представляет значительный интерес, так как от размера и количества этих элементов зависят многие механические и физико-химические свойства полимеров. Между тем до последнего времени не было прямых методов исследования количества и размеров ЭСО. В этих условиях возможности метода позитронной аннигиляции (ПА) представляются весьма заманчивыми. Они наметились с момента опубликования Брандтом модели "свободного объема" [1]. По этой модели позитроний — связанная система позитрон-электрон (символ Ps) стремится локализоваться до аннигиляции в ЭСО, а аннигиляционные характеристики (времена жизни и интенсивности долгоживущих компонент во временном распределении аннигиляционного излучения) дают информацию соответственно о количестве и размере дефектов (свободных объемов) [2–4]. До недавнего времени для вычисления аннигиляционных характеристик использовалась математическая программа RATFIT, анализирующая временное распределение аннигиляционного излучения в терминах нескольких экспонент, характеризующихся скоростями распада $\lambda_i/1/\tau_i$ и интенсивностями I_i . Грегори и Джин [5,6] впервые использовали для этого распределения обратное преобразование Лапласа с тем, чтобы получить непрерывное распределение времен жизни позитронов в аннигиляционном спектре (программа CONTIN). В принципе это позволяет получить распределение элементарных свободных объемов (ЭСО) по размерам.

В настоящей работе мы использовали обе программы (RATFIT и CONTIN) для изучения необычно больших для полимеров времен жизни позитрония (элементов свободного объема) в политриметилсилилпропине (ПТМСП), используемом в качестве непористой газоразделительной мембраны, а также в пористом полифениленоксиде (ПФО 200 и $70 \text{ m}^2/\text{g}$), представляющем собой пористую газоразделительную мембрану [7]. Большая концентрация этих объемов обуславливает аномально

высокую проницаемость мембран и появление второй (по отношению к традиционной позитрониевой компоненте τ_3, I_3) долгоживущей компоненты (τ_4, I_4 : около 6 ns для ПТМСП и примерно до 30 ns в пористом ПФО) во временном распределении аннигиляционного излучения. Очевидно, две компоненты соответствуют наличию двух групп пор различных размеров. Наши предварительные данные по ПТМСП были недавно подтверждены в работах Консолати [8] и Ито [9]. Так, в работе [8] при использовании математической программы RATFIT для обработки временных распределений аннигиляции позитронов в ПТМСП также наблюдалась сверхдолгоживущая компонента τ_4 , которая для вакуумированного образца достигала 13 ns при неизменном, по сравнению с нашими измерениями, значении интенсивности I_4 . Это свидетельствует о проницаемости пор и наличии, наряду со столкновительной аннигиляцией, химической реакции позитрония на атмосферном кислороде в поре [10]. В работе [9] с использованием программы CONTIN получено непрерывное распределение пор по размерам в вакуумированном ПТМСП а также в образце, заполненном пластификатором. В отличие от атмосферного кислорода, пластификатор был химически инертен в отношении позитрония, и его введение в пору вызывало не тушение (укорочение времени жизни), а ингибирование образования позитрония (подавление интенсивности компоненты I_4). Одновременно возрастала компонента I_3 . Это может объясняться как частичным заполнением пластификатором пор большого размера (рост количества дефектов меньшего размера), так и увеличением вероятности захвата позитрония в уже имевшиеся ранее дефекты малого размера при полном закрытии больших дефектов (исчезновение альтернативного канала).

Продолжая свои исследования в этом направлении, мы сообщаем наши первые результаты по одновременному применению программ RATFIT и CONTIN для упомянутого уже ПТМСП и образцов ПФО в атмосферных условиях (см. таблицу и рис. 1, 2). Сравнение с дан-

ными по временам жизни для ПТМСП [8] позволяет при этом оценить ошибку, вносимую в оценку радиуса поры пренебрежением химической реакцией позитрония с атмосферным кислородом. Она оказывается весьма заметной и для радиусов пор в ПТМСП может достигать 50–80%. При этом мы исходили из известной и широко используемой формулы Тао и Элдрупа [2,3]. Имея образцы ПФО с охарактеризованной удельной поверхностью и оценивая радиусы пор хотя бы с указанной погрешностью, представлялось заманчивым оценить по порядку величины коэффициент диффузии D позитрония до момента захвата в пору, так как знание этой величины позволяет не только определить относительное распределение пор по размерам R , но и их абсолютную концентрацию N (по вычисляемым из аннигиляционных характеристик скоростям захвата $\nu = 4\pi DRN$ [11]).

Измерения выполнены на спектрометре ORTEC, сбранным по "быстро-быстрой" схеме с разрешающей

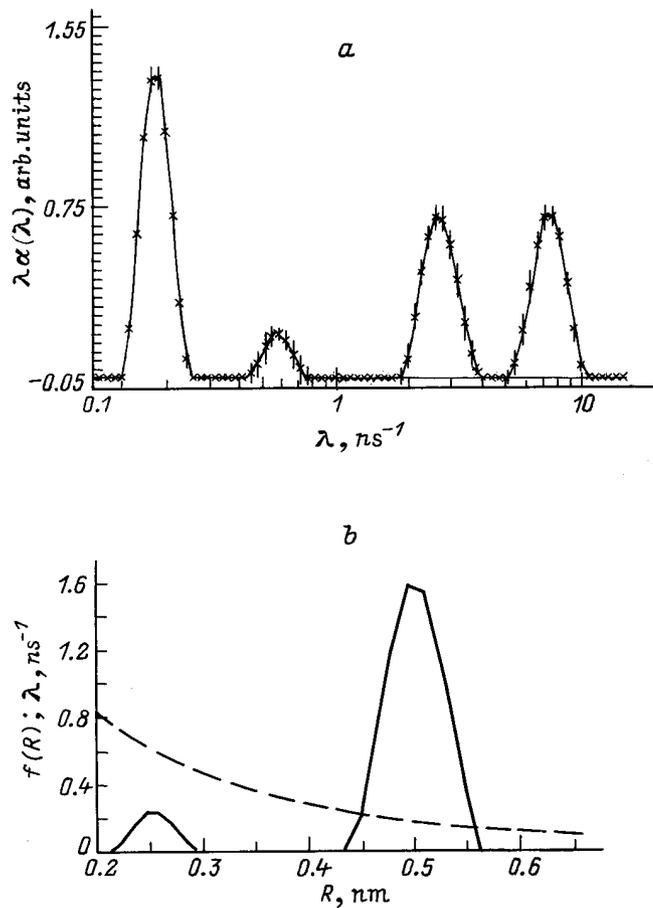


Рис. 1. *a*) Плотность вероятности аннигиляции позитронов и позитрония $\lambda\alpha(\lambda)$ с данной скоростью λ для ПТМСП. *b*) Распределение пор по размерам $f(R)$ в ПТМСП (сплошная линия) по данным позитрониевых компонент $I_3\tau_3$ и $I_4\tau_4$ (два левых пика в шкале скоростей аннигиляции). Штриховой линией обозначена расчетная зависимость [3] скорости аннигиляции λ от радиуса поры R , использованная при получении размеров пор.

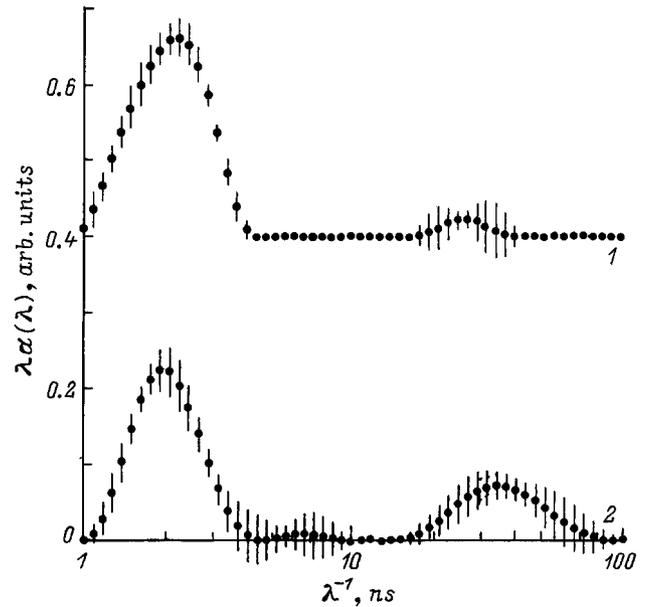


Рис. 2. Данные CONTIN по плотности вероятности аннигиляции позитрония с данным временем жизни ($\tau = \lambda^{-1}$) в ПФО: 70 (1) и 200 m^2/g (2). В программе PATFIT эти компоненты отвечают интенсивностям I_3 и I_4 со средними временами τ_3 и τ_4 соответственно.

способностью (полная ширина пика мгновенных совпадений на полувысоте) 230 ps. Суммарная статистика в каждой из кривых была не менее 10^7 импульсов.

Результаты обработки спектров времени жизни позитронов в ПТМСП и непористом (гомогенном) ПФО с использованием программ PATFIT и CONTIN представлены в таблице. В качестве эталонного образца использовался монокристаллический кремний, имеющий в спектре времен жизни одну компоненту 220 ps. Видно, что гомогенный ПФО имеет спектр, характерный для обычных полимерных материалов. Хотя PATFIT и выделяет здесь две компоненты τ_3 и τ_4 , они довольно близки, имеют интенсивности до 15%, и CONTIN, использованный, как и в случае ПТМСП, в интервале скоростей аннигиляции 0.1–15 ns^{-1} с 75 точками в решении, описывает их одним широким пиком в области 2.3 ns с интенсивностью 31%. В то же время ПТМСП, отличающийся необычно высокой проницаемостью, имеет время жизни 5.58 ns при очень высокой интенсивности 40.5%. Данные PATFIT и CONTIN для ПТМСП имеют весьма хорошее соответствие, что объясняется правильным выбором функции разрешения в варианте обработки по PATFIT. Рис. 1 (*a*) демонстрирует плотность вероятности аннигиляции $\lambda\alpha(\lambda)$ с данной скоростью λ [5] для позитронов и позитрония в ПТМСП, а рис. 1 (*b*) — распределение пор по размерам для ПТМСП, полученное с помощью данных CONTIN и известных формул, взятых из [2,3] и связывающих время жизни позитрония с размером поры. Отметим также, что по имеющимся представлениям [11,12] компонента $I_1\tau_1$ соответствует комбина-

Сравнение результатов обработки временных распределений аннигиляционного излучения в непористой газоразделительной мембране ПТМСП и гомогенном ПФО с использованием математических программ PATFIT и CONTIN

Параметр распределения	ПТМСП		ПФО гомогенный	
	PATFIT	CONTIN	PATFIT	CONTIN
τ_1, ns	0.136 ± 0.006	0.13	0.141 ± 0.008	0.15
τ_2, ns	0.360 ± 0.010	0.40	0.370 ± 0.008	0.35
τ_3, ns	1.520 ± 0.012	1.75	1.780 ± 0.140	2.30
τ_4, ns	5.580 ± 0.020	5.63	3.060 ± 0.130	
$I_1, \%$	23.90 ± 1.40	24.5 ± 0.4	18.35 ± 1.50	14.6 ± 1.2
$I_2, \%$	29.40 ± 1.30	26.7 ± 0.7	50.46 ± 1.21	54.0 ± 2.0
$I_3, \%$	5.58 ± 0.02	5.4 ± 0.8	15.38 ± 2.65	31.0 ± 0.6
$I_4, \%$	40.50 ± 0.30	42.9 ± 3.0	15.80 ± 2.97	

ции процессов аннигиляции синглетного позитрония и делокализованных позитронов, а компонента I_2, τ_2 во многих случаях связана, по крайней мере частично, с аннигиляцией позитронов, локализованных в дефектах небольшого размера в микрообластях повышенной плотности (упорядочения) данного материала. Однако более подробно этот вопрос здесь не обсуждается.

Перейдем теперь к данным по пористому ПФО. Рис. 2 (кривые 1, 2) показывает результаты обработки по CONTIN позитрониевой части спектров времен жизни позитронов в изготовленных из ПФО мембранах с удельной поверхностью 70 и 200 м²/г. Использовано 90 точек для решения в более широком интервале 0.01–15 ns⁻¹. Как видно, для образца 200 м²/г даже в атмосферных условиях наиболее долгоживущая компонента позитрония (правый пик), имеющая по данным PATFIT интенсивность 6.5%, характеризуется средним временем жизни 35 ns. Это несколько больше приведенного нами ранее значения τ_4 для данного материала [4]. Как отмечалось в [4], при таких больших временах жизни позитрония уже не вполне корректно использовать формулы [2,3], пренебрегающие собственной скоростью аннигиляции триплетного позитрония (0.007 ns⁻¹) по сравнению со скоростью аннигиляции позитрония в поре. Поправка [4] приводит к несколько большим (примерно на 30%) значениям радиуса поры, чем рассчитанные по [2,3]. В итоге можно заключить, что по позитронным данным даже в атмосферных условиях в ПФО 200 м²/г присутствуют поры с радиусом примерно 1.4 nm. Используя теперь данную удельную поверхность в качестве верхней границы этой величины для образца в атмосфере, можно сказать, что концентрация пор $N < 3.3 \cdot 10^{19} \text{g}^{-1}$, или, полагая плотность вещества полимера примерно 1 г/см³, $N < 3.3 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$, а среднее расстояние между дефектами (порами) $\lambda > 0.3 \cdot 10^{-6} \text{cm}$. Далее, согласно расчетам [4], даже если обезгаживание ПФО 200 м²/г дает трехкратное увеличение времени жизни, что обычно не достигается, это будет соответствовать удвоению радиуса дефекта. При заданной поверхности это означает уменьшение концентрации пор и соответственно увеличение расстояния между ними. Таким

образом, оказывается, что $0.3 \cdot 10^{-6} < \lambda < 0.5 \cdot 10^{-6} \text{cm}$. Судя по сильному изменению интенсивности самого долгоживущего пика при переходе от удельной поверхности 200 к 70 м²/г (рис. 2), диффузионная длина позитрония до локализации в дефекте $\lambda_D^{Ps} = (6D\tau)^{1/2}$ как раз близка к λ , и можно допустить, что она находится в тех же пределах. Принимая время жизни нелокализованного позитрония τ равным примерно времени жизни свободных позитронов (0.3 ns) в результате получаем, что $0.5 \cdot 10^{-4} < D_{Ps} < 1.5 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$. Заметим, что именно величина $10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ принималась нами ранее [11] для оценки концентрации дефектов в ПТМСП. При этом оказывается, что количество дефектов, объединенных правым пиком на рис. 1 (b) и рассчитанных из скорости захвата ν по соотношению $\nu/4\pi DR$, составляет несколько единиц на 10^{19}cm^{-3} .

В заключение отметим, что попытки оценок коэффициента диффузии нелокализованного позитрония делались и ранее [13,14], причем оценка [14] относилась к резинам. Использовалась формула (2) [4], связывающая величину $I_3/(I_2 + I_3)$ с коэффициентом диффузии позитрония. При трехкомпонентном описании указанное отношение приближенно представляет вероятность выхода позитрония в пору. Однако и этот подход не является совершенным, ибо выделить точное количество делокализованного позитрония на фоне аннигиляции свободных позитронов затруднительно. В то же время примечательно, что авторы [14] пришли к значению $D_{Ps} = 0.2 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$, близкому к нижней границе нашей оценки.

Малость найденного коэффициента диффузии по сравнению со значением $D_+ = 10^{-1} \text{cm}^2/\text{s}$ [15], характерным для свободных позитронов в полимерах, говорит о том, что диффундирует именно позитроний, а не позитрон, локализация которого в поре могла бы сопровождаться образованием позитрония.

Очевидно, точность наших оценок может быть повышена при работе с обезгаженными образцами.

Авторы признательны профессору Р.Б.Грегори (Кентский университет, США) за любезно предоставленную математическую программу CONTIN.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-03-08325).

Список литературы

- [1] W. Brandt, J. Spirn. Phys. Rev. **142**, 231 (1966).
- [2] S.J. Tao. J. Chem. Phys. **56**, 5499 (1972).
- [3] M. Eldrup, D. Lightbody, J.N. Sherwood. Chem. Phys. **63**, 51 (1981).
- [4] В.П. Шантарович, Ю.П. Ямпольский, И.Б. Кевдина. Химия высоких энергий **28**, 1, 53 (1994).
- [5] R.B. Gregory, Zhu Yongkang. In: Positron and Positronium Chemistry / Ed Y.C. Jean. World Scientific, Singapore (1991). P. 136; R.B. Gregory. J. Appl. Phys. **70**, 9, 4665 (1991).
- [6] Q. Deng, Y.C. Jean. Macromolecules **26**, 30 (1993).
- [7] Yu.P. Yampolskii, V.P. Shantarovich, F.P. Chernyakovskii. et al. J. Appl. Polym. Sci. **47**, 1, 85 (1993).
- [8] G. Consolati, J. Genco, M. Pegoraro, L. Zanderighi. J. Polym. Sci. Pt B: Polym. Phys. **B34**, 357 (1996).
- [9] K. Okamoto, K. Tanaka, M. Ito, H. Kita, Y. Ito. In: Proc. 10th Int. Conf. on Positron Annihilation / Ed. Yuan-Jin He, Y.C. Jean. Mat. Sci. Forum. Trans Tech. Publ., Switzerland (1995). V. 175–178. P. 743.
- [10] А.Д. Мокрушина, А.О. Татур, В.П. Шантарович. Изв. АН СССР. Сер. хим. **6**, 1216 (1973).
- [11] В.П. Шантарович, Ю.П. Ямпольский, И.Б. Кевдина, З.К. Азаматова, В.С. Хотимский. Высокомолекуляр. соединения **A39**, 3, 445 (1997).
- [12] V.P. Shantarovich. J. Rad. Nucl. Chem. Articles **210**, 2, 357 (1996).
- [13] K. Venkatesvaran, K.J. Cheng, Y.C. Jean. Phys. Chem. **88**, 12, 2465 (1984).
- [14] W. Brandt, R. Paulin. Phys. Rev. Lett. **21**, 193 (1968).
- [15] M. Maurino, W. Brandt. Bull. Am. Phys. Soc. **24**, 72 (1979).