

УДК 541.64:539.124.6

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ
АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ**

**Онищук В. А., Пудов В. С., Шантарович В. П.,
Ясина Л. Л.**

С помощью позитронной методики исследованы образцы поли-4-метилпентена-1, окисленные при различных температурах в интервале от 120 до 160°. Оценена средняя по этому интервалу энергия активации по отношению к окислению раздельно для аморфных и кристаллических областей. Для аморфных областей она оказалась равной $99,0 \pm 4,6$, а для кристаллических $183,1 \pm 12,4$ кДж/моль. В интервале от 140 до 150° выявлен фазовый переход.

Позитронная методика находит широкое применение при исследовании электронной структуры и микродефектов в конденсированном состоянии вещества [1]. Попав в среду, позитроны (например, от радиоактивного источника Na^{22}) термолизуются за времена 10^{-12} — 10^{-13} с. На излете позитрон может образовать атом позитрона Ps (атом e^+e^-), подхватив электрон либо по механизму «щели Оре» [2], либо из шпура, созданного самим же позитроном при торможении [3]. При замедлении до тепловых энергий можно практически пренебречь возможностью аннигиляции позитрона [1]. Термолизавшись, позитрон аннигилирует, находясь либо в квазисвободном делокализованном состоянии, либо будучи захваченным каким-нибудь дефектом, либо образовав связанное состояние с каким-то центром. Те же пути аннигиляции возможны и для позитрона. Каждому механизму аннигиляции отвечает некоторое свое среднее время жизни позитрон может образовать атом позитрона Ps (атом e^+e^-), подхватив временем позитронной методики. В настоящей работе исследовали возможность получения из спектров аннигиляции позитронов для полукристаллических полимеров раздельной информации об окислении аморфной и кристаллической областей образцов.

В качестве объекта исследования были взяты образцы поли-4-метилпентена-1, окисленные при различных температурах в интервале от 120 до 160°. Аннигиляционные спектры снимали при 20° на стандартной установке фирмы «ORTEC» с функцией разрешения, имеющей полную ширину на половине высоты ~ 300 пс. В качестве источника позитронов использовали соль Na^{22}Cl , осажденную на подложку из майлара. В подложке источника аннигилировало $\sim 10\%$ всех позитронов. Спектры обрабатывали на ЭВМ [4]. При обработке в трех компонентах, без наложения ограничений, время жизни «дложивущей» (третьей) компоненты для всех исследованных образцов практически оставалось без изменения (на уровне $2,64 \pm 0,10$ нс). В табл. 1 приведены результаты обработки спектров с фиксированным значением $\tau_3 = 2,64$ нс.

Компоненту со временем жизни $\tau_3 = 2,64$ нс интерпретировали как обусловленную pick-off-аннигиляцией¹ орто-позитрона (*o*-Ps), захваченного дефектами (объем 200 \AA^3) [5] аморфных областей; компоненту со временем жизни $\tau_2 = 0,9$ нс сопоставляли с аннигиляцией *o*-Ps в дефектах (объем $\sim 30 \text{ \AA}^3$) кристаллических областей. В компоненту с $\tau_1 \approx 0,35$ нс вносит вклад аннигиляция из состояния *пара*-позитрона и из состояний делокализованных позитрона и орто-позитрона.

Для полимеров приведенная выше интерпретация компонент со временами τ_1 и τ_3 общепринята [6]. В пользу выбранной нами трактовки компоненты со временем жизни τ_2 свидетельствует следующее. Для близкой по значению времен жизни компоненты в тефлоне ($\tau_2 \approx 1,2$ нс) ее интенсивность возрастает при увеличении степени кристалличности образца ($I_2 \approx 9,3 \pm 1,5\%$ для $\beta \approx 44\%$ и $I_2 = 14,3 \pm 1,5\%$ для $\beta \approx 76\%$ [7]). Следова-

¹ Аннигиляция позитрона позитрония на «чужом» электроне.

тельно, она связана с кристаллической фазой. В простейших молекулярных кристаллах часть авторов соотносит компоненте со временем жизни ~ 1 нс аннигиляцию α -Ps в вакансиях [8]. Однако существует также мнение, что компонента с $\tau \approx 1$ нс обусловлена позитронами, захваченными дефектами [9–11]. Для нашего случая вторая трактовка неудовлетворительна. Действительно, пусть вторая компонента ($\tau_2 \approx 0,9$ нс) обусловлена локализованными позитронами. При окислении исследуемого полимера происходит разрыв полимерных цепей и возникают связанные с этим дефекты структуры. Но при увеличении числа дефектов должна возрасти скорость захвата ими позитронов, а с нею и интенсивность I_2 . Это не согласуется с результатами, приведенными в табл. 1 (зависимость I_2 от

Таблица 1

Результаты исследования аннигиляции позитронов

Температура окисления, °C	Вре- мя, мин	τ_1 , нс	I_1 , %	τ_2 , нс	I_2 , %	τ_3 , нс	I_3 , %
Не окислен		$0,363 \pm 0,003$	$60,6 \pm 0,6$	$0,892 \pm 0,032$	$10,9 \pm 0,4$	2,64	$28,5 \pm 0,3$
120	80	$0,315 \pm 0,004$	$59,6 \pm 0,6$	$0,870 \pm 0,043$	$11,3 \pm 0,4$	2,64	$29,1 \pm 0,3$
	160	$0,338 \pm 0,004$	$63,8 \pm 0,6$	$0,851 \pm 0,042$	$11,0 \pm 0,4$	2,64	$25,2 \pm 0,2$
	320	$0,355 \pm 0,004$	$65,3 \pm 0,6$	$0,838 \pm 0,042$	$11,4 \pm 0,6$	2,64	$23,3 \pm 0,3$
	960	$0,369 \pm 0,005$	$68,9 \pm 1,2$	$0,914 \pm 0,042$	$10,6 \pm 1,1$	2,64	$20,5 \pm 0,3$
160	10	$0,328 \pm 0,004$	$61,0 \pm 0,6$	$0,838 \pm 0,034$	$13,0 \pm 0,4$	2,64	$26,0 \pm 0,2$
	30	$0,352 \pm 0,004$	$62,6 \pm 0,6$	$0,926 \pm 0,038$	$13,5 \pm 0,4$	2,64	$23,9 \pm 0,3$
	60	$0,370 \pm 0,004$	$69,6 \pm 0,8$	$1,031 \pm 0,046$	$8,3 \pm 0,7$	2,64	$22,1 \pm 0,3$
130	80	$0,351 \pm 0,004$	$59,8 \pm 0,6$	$0,844 \pm 0,040$	$12,2 \pm 0,4$	2,64	$28,0 \pm 0,3$
	140	$0,350 \pm 0,004$	$62,6 \pm 0,6$	$0,904 \pm 0,040$	$12,8 \pm 0,4$	2,64	$24,6 \pm 0,3$
	150	$0,358 \pm 0,004$	$61,1 \pm 0,6$	$0,902 \pm 0,045$	$11,6 \pm 0,4$	2,64	$27,3 \pm 0,3$

времени окисления при постоянной температуре). Вероятно, справедливо предположение о позитрониевой природе промежуточной компоненты.

Для извлечения информации из результатов, приведенных в табл. 1, мы использовали следующие правдоподобные предположения. Образование Ps происходит по шпуровому механизму. Позитроний образуется в основном в квазисвободном состоянии, после чего может быть захваченным каким-либо дефектом.

1. Возникающие при окислении дефекты могут привести к ингибированию образования позитрония как за счет захвата ими электронов из шпура, созданного позитроном, так и за счет понижения подвижности электронов и позитрона. Одновременно увеличивается вероятность захвата образовавшегося позитрония. Конкуренция этих двух процессов может привести как к увеличению, так и к уменьшению интенсивности долгоживущих компонент I_2 и I_3 .

2. В аморфных областях полимера за времена, много меньшие среднего времени жизни α -Ps в наведенных при окислении дефектах, из них происходит туннелирование позитрония в более крупные исходные дефекты. Поэтому долгоживущая третья компонента относится к аморфным областям, а промежуточная — к кристаллическим.

3. Можно пренебречь диффузией позитрония между областями с аморфной и кристаллической структурой, что справедливо при размерах областей $\geq 10^{\circ}$ Å.

По аналогии с ингибированием выхода W позитрония электронными акцепторами в жидкостях, где имеет место зависимость [12] $W = W_0 / (1 + K[A_c])$ при $K > 0$, примем такую же зависимость и для ингибирования выхода Ps наведенными при окислении дефектами. Тогда с учетом возможности захвата позитрония этими дефектами получим

$$I_i = \frac{W_0}{1 + KN_{ok}} \cdot \lambda_i / (\lambda_f + \lambda_a - \lambda_d), \quad (1)$$

где N_{ok} — концентрация дефектов окисления в кристаллической ($i=2$) или аморфной ($i=3$) фазе; λ_s — скорость захвата Ps из квазиводного состояния; λ_f — скорость аннигиляции квазиводного, а λ_d — захваченного в дефект позитрония. В аморфных областях полимеров число дефектов велико даже в исходном (неокисленном) образце [13] ($N_{ok} \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$), в силу чего $\lambda_s \gg \lambda_f - \lambda_d$ и поэтому

$$I_3(0)/I_3(x) \approx 1 + ax, \quad (2)$$

где x — безразмерная положительная величина, пропорциональная количеству наведенных при окислении дефектов.

Таблица 2

Значение интенсивностей компонент I_2 и I_3 и параметров x

T°	I_3	x	I_2	x
120	$28,3 \pm 0,09$	$0,0552 \pm 0,0060$	$10,9 \pm 0,4$	$0,000 \pm 0,022$
130	$28,4 \pm 0,3$	$0,0504 \pm 0,031$	$11,7 \pm 0,4$	$0,048 \pm 0,025$
140	$24,6 \pm 0,3$	$0,424 \pm 0,036$	$12,8 \pm 0,4$	$0,124 \pm 0,032$
150	$25,0 \pm 0,3$	$0,384 \pm 0,031$	$12,9 \pm 0,4$	$0,131 \pm 0,033$
160	$22,1 \pm 0,3$	$0,743 \pm 0,038$	$8,3 \pm 0,7$	$0,882 \pm 0,029$

При аппроксимации экспериментальных значений выражение (2) естественнее заменить на

$$I_3(0)/I_3(x) = b + ax \quad (3)$$

Зависимость количества образовавшейся при окислении гидроперекиси, а также и числа наведенных при этом дефектов от времени окисления t дается эмпирическим соотношением [14] $N=N_{\max}[1-\exp(-\alpha t)]^2$. Поэтому вместо x в выражение (3) необходимо подставить величину $[1-\exp(-\alpha t)]^2$. Аппроксимация по методу наименьших квадратов экспериментальных данных для $I_3(t)$ при 120° дает для входящих в выражение (3) параметров значения²

$$a=0,417 \pm 0,007$$

$$b=0,984 \pm 0,002$$

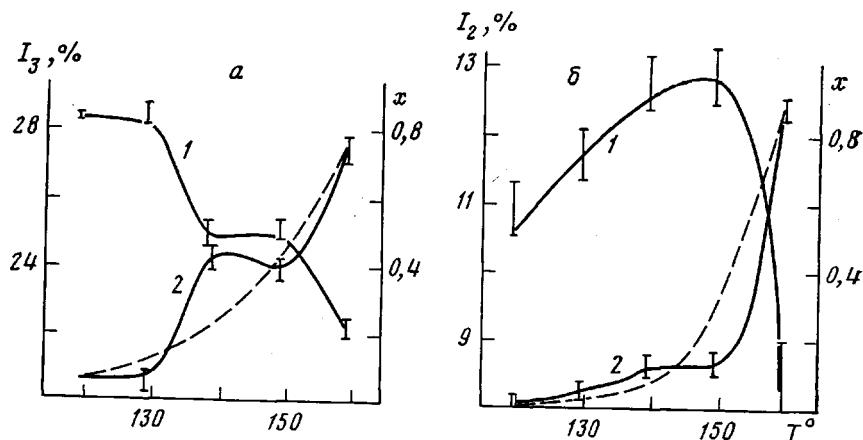
$$\alpha=(0,0045 \pm 0,0002) 1/\text{мин}$$

С помощью полученной аппроксимации была произведена экстраполяция величин $I_3(t)$ и $x(t)$ на одно и то же время окисления ($t=60$ мин) при всех исследованных температурах. Результаты этой экстраполяции приведены в двух первых столбцах табл. 2 и изображены на рисунке, а. Аналогичная процедура может быть проделана и для зависимости $I_2(t)$. Однако в кристаллических областях исходного (неокисленного) полимера число дефектов, в которые может произойти захват позитрония, не настолько велико, чтобы в формуле (1) можно было бы пренебречь величиной $\lambda_f - \lambda_d$ по сравнению с λ_s . Поэтому увеличение концентрации наведенных при окислении дефектов может сначала привести к возрастанию I_2 (область, где $\lambda_s \ll \lambda_f - \lambda_d$) за счет увеличения вероятности захвата позитрония, а затем, когда число дефектов становится велико и все образовавшиеся атомы позитрония ими захватываются ($\lambda_s \gg \lambda_f - \lambda_d$), — к падению I_2 за счет уменьшения вероятности образования позитрония.

Из результатов, приведенных в табл. 1, видно, что при 120° окисление в кристаллических областях полимера практически не происходит (постоянство $I_2(t)$ в пределах ошибок), а при 160° имеет место описанный выше характер зависимости I_2 от t (возрастание с последующим убыванием при увеличении t). Аппроксимируя при 160° функцию $I_2(t)$ параболой

$$I_2(t)=ax^2+bx+c, \quad (4)$$

² Величину $I_3(0)$ принимали равной значению I_3 для исходного (неокисленного) полимера.



Зависимости интенсивностей долгоживущих компонент (1), а также степени окисления (2) от температуры для аморфной (а) и кристаллической фаз (б)

где $x = [1 - \exp(-\alpha t)]^2$, I_2 выражено в %, а $I_2(0)$ равно значению I_2 для исходного образца, получим

$$\alpha = -24,1 \pm 1,1$$

$$b = 18,3 \pm 0,5$$

$$c = 10,9 \pm 0,4$$

$$\alpha = (0,047 \pm 0,002) 1/\text{мин}$$

Результаты экстраполяции с помощью выражения (4) величин $I_2(t)$ и соответствующих им значений x на одно и то же время ($t=60$ мин) приведены в двух последних столбцах табл. 2 и изображены на рисунке, б.

По полученной зависимости степени окисления от температуры (зависимость $x(T)$) можно извлечь информацию об энергии активации (по отношению к окислению) одновременно в аморфной и кристаллической областях полимера, а также о происходящих там фазовых переходах.

Так, полагая, что при одном и том же времени окисления $x(T) = -A \exp(-E/RT)$, где T — температура окисления в К, и пренебрегая зависимостью A от T , получим, что в аморфных областях $E = E_a = 93,0 \pm 3,8$, а в кристаллических — $E = E_a = 154,5 \pm 10,5$ кДж/моль.

Значения энергии активации и ошибок оценивали по методу наименьших квадратов.

На рисунке штриховой кривой изображена зависимость $x(T)$, полученная с найденными значениями энергии активации. Видно, что в интервале температур от 140 до 150° в поли-4-метилпентене-1 происходит фазовый переход. Поскольку наиболее крупные дефекты, в которых может локализоваться позитроний, находятся вблизи раздела областей с упорядоченной и разупорядоченной структурами, скорее всего обнаруженный фазовый переход происходит на поверхности кристаллитов. Приведенные выше энергии активации являются усредненными для конформаций до и после фазового перехода. При большом числе точек по температуре с помощью позитронной методики, в принципе, можно было бы получить значение энергий активаций в каждой из конформаций как в аморфной, так и в кристаллической областях.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения с помощью аннигиляционной методики информации о реакциях, идущих одновременно в аморфной и кристаллической областях полимера. Также (одновременно в обеих областях) могут быть обнаружены фазовые переходы.

ЛИТЕРАТУРА

1. West R. N. Advances Phys., 1973, v. 22, № 3, p. 264.
2. Ore A. Univ. Berg. Arb. Naturwiss. Rekke, 1949, № 9.
3. Mogensen O. E. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, № 3, p. 998.
4. Онищук В. А., Шантарович В. П. Программа обработки временных спектров аннигиляции позитронов. М.: ВНТИцентр, 1980, № 3, с. 85.
5. Eldrup M., Pedersen N. J., Sherwood J. N. Phys. Rev. Letters, 1979, v. 43, № 19, p. 1407.
6. Brandt W., Spirn I. Phys. Rev., 1966, v. 142, № 1, p. 231.
7. Tao S. J., Green J. H. Proc. Phys. Soc., 1965, v. 85, № 545, p. 463.
8. Mogensen O. E., Eldrup M. J. Glaciol., 1978, v. 21, p. 85.
9. Tao S. J. Appl. Phys., 1976, v. 10, № 1, p. 67.
10. De Blonde G., Chuang S. Y., Hogg D. M. Canad. J. Phys., 1972, v. 50, № 14, p. 1619.
11. Chang S. Y., Tao S. J. Appl. Phys., 1976, v. 11, № 1, p. 247.
12. Гольданский В. И., Солоненко Т. А., Шантарович В. П. Докл. АН СССР, 1963, т. 151, № 8, с. 608.
13. Арачин Л. Г., Есинов Ю. К., Жердев Ю. В., Мусаэлян И. Н., Шантарович В. П. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 3, с. 900.
14. Пудов В. С., Нейман М. Б. В кн.: Старение и стабилизация полимеров/Под ред. Кузьминского А. С. М.: Химия, 1966, с. 5.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15.VII.1981

STUDY OF OXIDIZED POLYMERS BY POSITRON ANNIHILATION METHOD

Onishchuk V. A., Pudov V. S., Shantarovich V. P., Yasina L. L.

Summary

The poly-4-methylpentene-1 samples oxidized at various temperatures in the 120-160° range have been studied with the aid of positron technique. The activation energy of the oxidation averaged overall this range was evaluated for amorphous and crystalline domains separately. For amorphous parts its value is 99.0 ± 4.6 , while for crystalline - 183.1 ± 12.4 kJ/mol. In the 140-150° range the phase transition was revealed.