

НАБЛЮДЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ АНИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ

Арифов П. У., Тишин С. А., Шевченко А. В., Тишин В. А.

Для высокомолекулярных веществ характерно существование широкого спектра времен релаксации от 10^{-10} до 10^{+10} с [1], происхождение которого обусловлено проявлением подвижности на различном молекулярном уровне. Роль кинетических единиц различного размера и разной подвижности могут играть концевые и боковые группы (γ -релаксация), сегменты (α -процессы), микроблоки или микродомены (λ -процессы), целые макромолекулы (η -релаксация), поперечные диполь-дипольные или химические связи (π - и δ -релаксационные процессы) [1–3]. Наличие широкого спектра релаксации является причиной того, что при выборе метода наблюдения молекулярного движения или флюктуационных микроструктур в полимерах необходимо учитывать фактор времени — скорость внешнего воздействия и время наблюдения [1, 4–7].

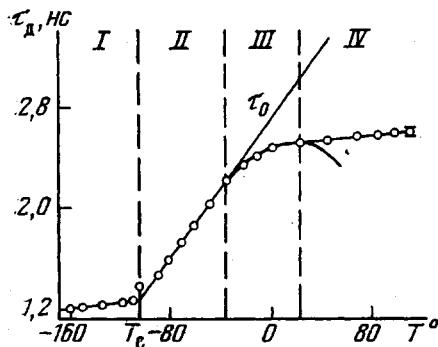


Рис. 1

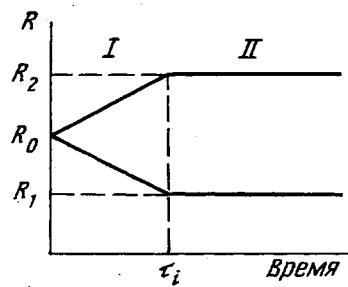


Рис. 2

Рис. 1. Особенности изменений времени жизни долгоживущего компонента спектра τ_d с температурой в полибутидане, а также результаты расчета величины τ_d (толстая сплошная линия) с учетом релаксации микрополостей. I, II — $\tau_i \gg \tau_d$, III — $\tau_i \approx \tau_d$, IV — $\tau_i < \tau_d$

Рис. 2. Модель изменений радиуса микрополостей — ловушек позитрония, со временем: R_1 — минимальный размер полости ($R_1 \approx 2\text{--}3\text{ \AA}$, для квазикристаллической упаковки макроцепей [1]); R_2 — максимальный размер полости ($R_2 \approx 8\text{--}10\text{ \AA}$, порядка величины сегмента макромолекулы)

Как показано в работах [8–10], эффективным средством исследований микроструктуры полимеров может стать позитронная диагностика. Величина времени жизни позитронов ($\sim 10^{-9}$ с) практически всегда (исключение могут составить γ - и α -релаксационные процессы при повышенных температурах $T > T_c$) меньше времени релаксации флюктуационных образований и характеристики аннигиляции, следовательно, несут информацию о статичной, «замороженной» структуре полимера. Однако если величина времени жизни сравнима с временем релаксации, должны наблюдаться искажения аннигиляционных характеристик, вызванные движением структурных элементов. Наблюдение релаксационных эффектов представляется важным для определения границ применимости позитронного метода в исследованиях структуры полимеров, а также для изучения возможностей метода при анализе быстрой структурной релаксации с характерными временами $10^{-10}\text{--}10^{-8}$ с. До настоящего времени подвижность флюктуационных структур не учитывалась при интерпретации

тации позитронных экспериментов в полимерах и эластомерах. Для стеклообразных полимеров это можно считать оправданным, так как измерения обычно проводились при $T < T_c$, когда время релаксации на несколько порядков больше времени жизни самого долгоживущего позитронного состояния. В этом случае величина времени жизни τ_d , согласно модели «пустого свободного объема» [11], дает информацию о размере микрополости, захватившей атом позитрония. Температура стеклования T_c большинства эластомеров намного ниже комнатной и, следовательно, уже в обычных условиях эксперимента априорно нельзя считать микроловушку стабильной относительно времени жизни орто-позитрония (pick-off-аннигиляция).

При экспериментальном наблюдении температурных зависимостей τ_d было обнаружено аномальное с точки зрения модели «свободного объема» [11] поведение величины τ_d при повышенных температурах ($T > T_c + 50^\circ$). С ростом температуры, несмотря на увеличение величины свободного объема, рост τ_d в бутадиеновом и бутадиен-стирольном эластомерах не наблюдался [12, 13], а в тефлоне [14] и эпоксидном полимере [15] величина τ_d даже уменьшалась. Наиболее характерные особенности температурной кривой $\tau_d = f(T)$ можно проиллюстрировать на примере полибутадиена [13] (рис. 1). Видно, что при температурах ниже T_c τ_d с повышением температуры растет слабо (рис. 1, стадия I). Выше T_c скорость изменения τ_d резко увеличивается, и на зависимости $\tau_d = f(T)$ образуется характерный изгиб (рис. 1, стадия II). На первых двух стадиях поведение величины τ_d соответствует изменению величины свободного объема. При температурах выше T_c корреляция изменений τ_d с тепловым расширением нарушается (рис. 1, стадия III). Для объяснения наблюдаемых в этой области температур эффектов нами предлагается модель «схлопывающейся» (релаксирующей) микрополости. Основное назначение модели — проиллюстрировать возможность описания изменений величины времени жизни долгоживущего, «позитрониевого», компонента τ_d спектра времени жизни позитронов с температурой ($T > T_c$) в рамках представлений о быстрой релаксации ловушек позитрония и оценить структурный уровень кинетических единиц, образующих позитроний-чувствительные микрополости в полимерах.

Рассмотрим аннигиляцию в микропоре среднего радиуса R_0 . Будем считать, что зависимость скорости аннигиляции λ_d ($\lambda_d = 1/\tau_d$) от радиуса микропоры имеет вид

$$\lambda_d = \lambda_0 (R_0/R), \quad (1)$$

где λ_0 — скорость аннигиляции в микропоре радиуса R_0 . Микропора может быть либо расширяющейся, либо схлопывающейся; закон изменения радиуса R от времени (рис. 2) описывается уравнениями

$$R_c = R_0 - (R_0 - R_1) at \begin{cases} t = 0, & R_c = R_0 \\ t = 1/a, & R_c = R_1 \end{cases} \quad (2)$$

$$R_p = R_0 - (R_2 - R_0) at \begin{cases} t = 0, & R_p = R_0 \\ t = 1/a, & R_p = R_2 \end{cases}$$

Здесь $a = 1/\tau_i$ (τ_i — время релаксации), t — время. Подставляя выражение для R (2) в формулу (1), можно записать кинетические уравнения для вероятности обнаружить в микропоре атом позитрония (P_c , P_p — соответственно вероятности обнаружения позитрония в схлопывающейся и расширяющейся ловушках)

$$\begin{cases} \frac{dP_c^I}{dt} = -\frac{\lambda_0}{1-mat} P_c, & t \leq \tau_i \\ \frac{dP_c^{II}}{dt} = -\frac{\lambda_0}{1-m} P_c, & \tau_i < t < \infty, \end{cases} \quad (3)$$

где $m = (R_0 - R_i)/R_0$.

$$\begin{cases} \frac{dP_p^{III}}{dt} = -\frac{\lambda_0}{1-nat} P_p, & t \leq \tau_i \\ \frac{dP_p^{IV}}{dt} = -\frac{\lambda_0}{1-n} P_p, & \tau_i < t < \infty \end{cases}$$

Здесь $n = (R_2 - R_0)/R_0$. Выходом позитрония из ловушек пренебрегается. Подробно рассмотрим решение уравнений (3) для схлопывающейся микрополости с начальными условиями

$$P_c^I(0) = \frac{1}{2}, \quad t \leq \tau_i$$

$$P_c^{II}(0) = \frac{1}{2} (1-m)^{\lambda_0/ma}, \quad \tau_i < t < \infty$$

Интегрируя выражение (3), получим спектр времени жизни позитронов от аннигиляции в ловушке $I_c(t) = \lambda_c P_c(t) = \lambda_c^I P_c^I(t) + \lambda_c^{II} P_c^{II}(t)$

$$I_c^I(t) = \frac{1}{2} \lambda_0 (1-mat)^{\frac{\lambda_0}{ma}-1}, \quad t \leq \tau_i$$

$$I_c^{II}(t) = \frac{1}{2} \lambda_0 (1-m)^{\frac{\lambda_0}{ma}-1} e^{-\frac{\lambda_0}{1-m} t}, \quad \tau_i < t < \infty$$

Отсюда среднее время жизни позитрония $\tau_c = \int_0^\infty t I_c(t) dt$

$$\tau_c = \lambda_0^{-1} \left\{ \frac{\lambda_0}{\lambda_0 + a} + (1-m)^{\lambda_0/ma} \left[(1-m) - \frac{\lambda_0}{a} \right] \right\} \quad (4)$$

Рассуждая аналогично, получим выражение для среднего времени жизни позитрония в расширяющейся ловушке

$$\tau_p = \frac{\lambda_0^{-1}}{\left(\frac{na}{\lambda_0} - 1 \right)} \left\{ (1+n)^{-\frac{\lambda_0}{na}} \left[(1+n) \frac{na}{\lambda_0} + \left(\frac{\lambda_0}{a} - n \right) \right] - 1 \right\} \quad (5)$$

Отметим, что для получения конечного интеграла в выражениях (4) и (5) полагалось, что атомы позитрония полностью распадаются за время $t \approx 2\tau_i$. При подобном рассмотрении для случая $3\tau_0 \geq 2\tau_i$ ошибка в определении τ_d ($\tau_d = \frac{1}{2}(\tau_c + \tau_p)$) не превышает 5%.

Как показали численные расчеты по уравнениям (4) и (5), второй член в этих уравнениях, зависящий в том числе и от n или m играет роль малой добавки, и в первом приближении им можно пренебречь. В этом случае

$$\tau_d \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\tau_0 \tau_i}{\tau_0 + \tau_i} + \frac{\tau_0 \tau_i}{\tau_i - \tau_0} \right) \quad (6)$$

Видно, что при $\tau_i \gg \tau_0$ величина $\tau_d = \tau_0$. Для $\tau_i \approx \tau_0$ величина τ_d сильно уменьшается относительно τ_0 (рис. 4).

Обычно полагают, что времена релаксации τ_i в полимерах описываются уравнениями типа Аррениуса [1]

$$\tau_i = B \exp(E_a/kT), \quad (7)$$

где E_a — энергия активации в расчете на одну связь; B — константа.

Из соотношения (6) можно определить τ_i и, логарифмируя $\ln \tau_i = -\ln B + E_a/kT$, получить константы B и E_a уравнения (7). Результаты расчетов для полибутадиена СКДЛ и бутадиен-стирольного эластомера

ДССК-25 приведены в таблице [12, 13]. Найденные из аннигиляционных данных величины энергии активации и константы B , а также значения времени релаксации τ_i хорошо согласуются с полученными ранее теоретическими и экспериментальными оценками этих параметров для описания молекулярной подвижности на сегментальном уровне [1, 2, 4].

Предложенная модель хорошо иллюстрирует экспериментально наблюдаемые [12, 13] изменения времени жизни τ_d с температурой до 50° для бутадиен-стирольного каучука и 20° для полибутадиена. Выше указанных температур величина τ_d , согласно формуле (6), должна уменьшаться и

**Характеристики молекулярного движения для бутадиенового
и бутадиен-стирольного каучуков**

Образец	T°	τ_0	τ_d	τ_i	$E_a, \text{ эВ}$	$B \cdot 10^{12}, \text{ с}^{-1}$
		нс				
СКДЛ	-27	2,31	2,25	14,3	0,155	10,2
	-20	2,35	2,29	12,5		
	0	2,68	2,40	6,3		
	13 *	2,85	2,47	4,4		
	40	3,12	2,50	6,3		
	53	3,30	2,50	5,8		
ДССК-25	0	2,40	2,38	17,0	0,176	9,3
	26	2,71	2,55	11,2		
	40	2,90	2,60	8,5		
	53 *	4,00	2,60	5,4		
	80	4,38	2,60	5,3		
	107	4,80	2,60	5,2		

* Выше указанных температур значения τ_i не описываются постоянными значениями параметров E_a и B уравнения (7).

на температурной зависимости должен наблюдаться максимум (рис. 1). Вероятно, при высоких температурах аннигиляционные характеристики позитрония уже не зависят от температуры, так как позитроний сам способен образовать полость необходимого радиуса, определяемого соотношением энергии межмолекулярного взаимодействия и энергии отталкивания. Подобное рассмотрение лежит в основе «пузырьковой» модели, описывающей аннигиляцию позитрония в органических жидкостях [16]. Как показано в работе [16], в жидкостях позитрониевые характеристики слабо зависят от температуры и определяются соотношением поверхностного натяжения, потенциала отталкивания и тепловой энергии позитрония.

Необходимо отметить, что в случае жесткоцепных полимеров на температурной зависимости τ_d может образовываться максимум, характерный для релаксационной модели позитронийчувствительной микрополости. Кривая с максимумом наблюдалась, например, в тefлоне [14], эпоксидном полимере [15], однако авторы работ [14, 15] делали, как полагаем, менее обоснованные предположения при объяснении наблюдаемого эффекта. Так, в работе [15] формирование максимума связывается с увеличением концентрации свободных радикалов, в то время как в работе [17] на примере различных органических жидкостей показано отсутствие прямой корреляции величины τ_d с интенсивностью сигнала ЭПР, хотя подвижность радикалов в жидкостях должна быть намного выше.

Таким образом, при $\tau_i \gg \tau_d$ (рис. 1, стадии I, II) аннигиляционные характеристики несут информацию о структуре областей, в которых локализуется позитроний. Релаксационная природа дефектов в этом интервале температур не проявляется. Далее при $\tau_i = \tau_d$ вследствие термодинамической нестабильности микрополостей корреляция величины τ_d с теп-

ловым расширением образца нарушается (стадия III). На рис. 1 интервал температур, на котором величина τ_d практически не зависит от температуры, обозначен как стадия IV. Здесь среда по отношению к взаимодействию с позитронием, видимо, представляет собой квазижидкость, параметры позитрониевых ловушек в которой определяются потенциалом отталкивания и интенсивностью межмолекулярного взаимодействия, но не увеличением межмолекулярных промежутков, как это характерно для твердого тела.

Авторы выражают искреннюю признательность А. А. Донцову, С. Н. Вассерману и В. Ю. Тращакову за полезные замечания при обсуждении отдельных результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М.: Высш. школа, 1983, с. 391.
2. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 544.
3. Stadnický S. J., Gilham J. K., Boyer R. F. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 5, p. 1245.
4. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978, с. 310.
5. Экспериментальные методы в химии полимеров/Под ред. Рабека Я. М.; Мир, 1983, ч. 1, с. 384.
6. Лебедев В. П. Успехи химии, 1978, т. 47, № 10, с. 127.
7. Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров/Под ред. Кенинг. Дж. М.: Мир, 1982, с. 264.
8. Варисов А. З., Кузнецов Ю. Н., Прокопьев Е. П., Филиппев А. И. Успехи химии, 1981, т. 50, № 10, с. 1892.
9. Гольданский В. И. Физическая химия позитрона и позитрония. М.: Наука, 1968, с. 173.
10. Арифов П. У., Вассерман С. Н., Тишин С. А. В кн.: Методы позитронной диагностики и расшифровки спектров аннигиляции позитронов. Ташкент: Фан, 1985, с. 133.
11. Бартенев Г. М., Варисов А. З., Гольданский В. И., Мокрушин А. Д., Цыганов А. Д. Физика твердого тела, 1970, т. 12, № 12, с. 3454.
12. Арифов П. У., Вассерман С. Н., Донцов А. А., Тишин С. А. Докл. АН СССР, 1984, т. 277, № 4, с. 889.
13. Арифов П. У., Вассерман С. Н., Донцов А. А., Тишин С. А. Высокомолек. соед. А., 1985, т. 27, № 2, с. 420.
14. Brandt W., Spirn J. Phys. Rev., 1966, v. 142, p. 231.
15. Mogensen O. E., Jasobsen F., Pethrik R. A. Polymer, 1979, v. 20, № 8, p. 1034.
16. Гольданский В. И., Шантарович В. П., Шишkin А. В. Докл. АН СССР, 1976, с. 230, № 2, с. 351.
17. Jean Y., Ache H. J. J. Phys. Chem., 1976, v. 82, № 6, p. 656.

Институт электроники им. У. А. Арифова
АН УзССР

Поступила в редакцию:
11.IV.1986.

Ташкентский политехнический институт
им. А. Р. Беруни