

УДК 541.64.539.3

## АНИГИЛИЯ ПОЗИТРОНОВ В ДЕФОРМИРОВАННОМ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

© 1995 г. И. Б. Кевдина\*, М. С. Аржаков\*\*, В. П. Шантарович\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 28.04.94 г.

Методом аннигиляции позитронов исследованы структурные превращения в ПММА, происходящие при деформировании и последующем упругом восстановлении в пределах стеклообразного состояния. Одноосное сжатие сопровождается уменьшением концентрации микрообластей свободного объема в разупорядоченных областях полимера, характеризующихся пониженной плотностью упаковки. При этом упругое восстановление при повышенных температурах (но ниже  $T_g$ ) протекает без заметного изменения доли свободного объема как в разупорядоченных, так и в упорядоченных областях полимера. Обсуждены возможности применения позитронного метода для исследования микроструктуры и структурных превращений в полимерных материалах.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время расширился круг работ, посвященных исследованию элементарных свободных объемов в полимерных материалах методом аннигиляции медленных позитронов [1 - 6]. Особенность этих работ состоит в попытке извлечения количественной информации о микроструктуре полимеров, а не просто в наблюдении корреляции аннигиляционных характеристик с интенсивностью внешних воздействий. Такой подход требует соответствующего математического аппарата и развития определенных физических представлений. К ним относятся, например, модель захвата позитронов и позитрония в дефекты, обсуждавшаяся еще Брандтом [7, 8]; представление о преимущественной локализации позитронов в упорядоченных областях полимера, а позитрония (связанной системы электрон-позитрон) – в разупорядоченных; соответствующие кинетические уравнения [1]; выявление во временных распределениях аннигиляции позитронов в некоторых полимерах двух позитрониевых компонент, одна из которых имеет время жизни более 10 нс, и расчеты среднего радиуса дефекта по наблюдаемому времени жизни [9, 10]. Наконец, предложена математическая программа CONTIN для получения непрерывного распределения дефектов в полимерном материале по размерам на основании данных о временном распределении аннигиляции позитронов в этом материале [4].

В настоящей работе использовали метод аннигиляции позитронов для изучения эволюции элементарных свободных объемов в процессе вынужденно-эластической деформации ПММА и

ее последующего восстановления в пределах стеклообразного состояния. Следует отметить, что позитронный метод уже применялся для исследования температурных переходов в ПММА в интервале  $-200 \dots +250^\circ\text{C}$  [5], а также для изучения микроструктуры полимера [6].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цилиндрические образцы ПММА высотой и диаметром 5 мм предварительно отжигали при температуре стеклования ( $120^\circ\text{C}$ ) в течение 1 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры ( $20^\circ\text{C}$ ) со скоростью 2 град/мин.

Деформирование образцов проводили в режиме одноосного сжатия на динамометре UTS-10 (ФРГ) при  $20^\circ\text{C}$  со скоростью 0.1 мм/мин (2 %/мин) до деформации 30%. После этого образцы разгружали с той же скоростью.

После разгружения деформированные образцы релаксировали в свободном состоянии при  $60$  и  $90^\circ\text{C}$ . За восстановлением вынужденно-эластической деформации следили по изменению линейного размера – высоты образцы  $h_p$ . Измерения проводили до достижения постоянного значения  $h_{p\infty}$ . Результаты этих измерений представлены в табл. 1.

Измерения характеристик распределения по времени аннигиляции позитронов (времена жизни и интенсивности соответствующих компонент) проводили при  $20^\circ\text{C}$  на временном спектрометре фирмы "Ortec" с функцией разрешения (полная ширина кривой мгновенных совпадений на полувысоте 225 пс). Вклад от аннигиляции позитронов в материал источника  $^{22}\text{NaCl}$  в никеле-

Таблица 1. Деформационные характеристики образцов ПММА

Образец	$h_0$ , мм	$h_{\text{деф}}$ , мм	$\varepsilon_{\text{ост}} = (h_0 - h_{\text{деф}})/h_0, \%$	$T_p, ^\circ\text{C}$	$h_{p_s}$ , мм	$\varepsilon_{\text{ост}}^{\text{рел}} = (h_0 - h_{p_s})/h_0, \%$
А Исходный образец с указанной предысторией						
B	5.0	4.2	16.5	-	-	-
C	5.2	4.3	17.3	60	4.6	11.5
D	4.9	4.0	18.4	90	4.4	10.2

вой фольге был не более 20% и учитывался программой. Аннигиляционные характеристики  $\tau_i, I_i$  по результатам машинной обработки, выполненной с использованием математической программы POSITRONFIT [11], представлены в табл. 2.

Изменения количества и размеров микрообластей свободного объема в результате сжатия и последующей релаксации образцов ПММА рассчитывали по методике, описанной подробно в работах [1, 6, 9]. При этом свободные объемы, локализующие позитрон (компоненты со временем жизни  $\tau_2$  и интенсивностью  $I_2$ ) и позитроний (компонента  $\tau_3, I_3$ , а также компонента  $\tau_4, I_4$  в случае четырехкомпонентного разложения), представляли в виде трехмерной потенциальной ямы конечной глубины, а процесс захвата в дефект описывали кинетическими уравнениями, предполагавшими преимущественную локализацию позитронов в дефектах более плотных областей полимерной матрицы, а позитрония – в областях пониженной плотности.

Таблица 3 содержит данные о скорости свободной аннигиляции позитронов  $\lambda_p$ , концентрации  $N_p$  и эффективном размере  $R_p$  микрообластей свободного объема в упорядоченных областях ПММА, характеризующихся повышенной плотностью упаковки, и соответствующие величины  $N_{p_s}$  и  $R_{p_s}$  для разупорядоченных областей.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже отмечалось выше, приближенной мерой количества дефектов  $N_p$  и  $N_{p_s}$  являются соответствующие интенсивности компонент в спектре ( $I_2$  и  $I_3$ ), а мерой эффективных радиусов  $R_p$  и

Таблица 2. Характеристики аннигиляционных спектров образцов ПММА

Образец	$\tau_1, \text{ нс}$	$I_1, \%$	$\tau_2, \text{ нс}$	$I_2, \%$	$\tau_3, \text{ нс}$	$I_3, \%$
A	0.242 +0.012	45.0 +5.0	0.514 +0.039	32.2 +4.7	1.93 +0.03	22.8 +0.7
B	0.205 +0.015	50.3 +8.1	0.416 +0.043	32.0 +7.7	1.86 +0.04	17.7 +0.6
C	0.227 +0.015	48.0 +7.0	0.457 +0.045	31.7 +6.9	1.85 +0.04	20.3 +0.7
D	0.215 +0.011	53.0 +6.0	0.469 +0.043	28.9 +5.1	1.91 +0.04	18.1 +0.6

$R_{p_s}$  – времена жизни  $\tau_2$  и  $\tau_3$ . В количественные отношения для этих параметров [1] входят также скорость свободной аннигиляции позитронов и доля позитронов, образующих позитроний в данном полимере  $Q$ . Учитываются также подвижности позитрона и позитрония, определяемые соответствующими коэффициентами диффузии  $D_p$  и  $D_{p_s}$ . В рассматриваемых нами материалах они имеют значения  $0.1 - 1$  и  $10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$  соответственно [1, 7, 8]. При современной разрешающей способности аппаратуры точное определение  $Q$  представляет значительные трудности из-за многообразия процессов аннигиляции. В условиях, когда невозможно разделить в спектрах синглетный позитроний и аннигиляцию нелокализованных позитронов, а также исключить аннигиляцию триплетного позитрония до его локализации (все они дают вклад в самую короткоживущую компоненту  $I_1$ ), точное определение  $Q$  не представляется возможным. Можно лишь сказать, что во всяком случае для образцов ПММА  $Q \geq 4I_3/3$ , что для исходного образца составляет 32%. Естественно считать, что сжатие не меняет доли позитронов, образующих позитроний, а лишь препятствует его проявлению, ликвидируя свободные микрообъемы. Поэтому для оценок принято  $Q = 40\%$  для всех образцов, что близко к значению, принятому ранее в работах [12, 13] для ПЭ.

Из оценок, приведенных в табл. 3, видно, что в результате деформации  $N_p$  меняется очень слабо (примерно с  $0.7 \times 10^{16}$  до  $1.0 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) и едва выходит за пределы ожидаемой в таких случаях 20%-ной ошибки. В то же время  $N_{p_s}$  меняется практически вдвое: с  $15 \times 10^{19}$  до  $7 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . На основании полученных данных можно заключить, что деформирование ПММА (переход от образца А к образцу В) сопровождается уменьшением доли свободного объема в разупорядоченных областях полимера, причем наблюдаемое общее уменьшение свободного объема достигается вследствие уменьшения количества (концентрации) микрообластей свободного объема ( $N_{p_s}$ , табл. 3), а не за счет изменения размеров этих микрообластей ( $R_{p_s}$ , табл. 3).

Связь аннигиляционных характеристик со структурой ПММА обсуждали в работе [6]. На основании сведений о длинах диффузии позитронов и позитрония оценены размеры упорядоченных областей в ПММА и полимерах на основе

**Таблица 3.** Параметры структуры образцов ПММА на основе позитронных данных

Образец	$\lambda_f$ , с <sup>-1</sup>	$R_+ \times 10^{-8}$ , см	$N_+ \times 10^{16}$ , см <sup>-3</sup>	$R_{Ps} \times 10^{-8}$ , см	$N_{Ps} \times 10^{19}$ , см <sup>-3</sup>
A	2.46	3.4	0.7	4.1	14.6
B	3.11	3.4	1.0	4.5	6.6
C	2.67	3.4	0.6	4.2	7.6
D	2.97	3.6	0.9	4.4	6.7

олигоэфиракрилатов ( $\sim 30$  Å) и сделано предположение о преимущественной локализации позитронов в микрообластях свободного объема в пределах упорядоченных структурных элементов, а позитрония – в микрообъемах разупорядоченных областей, отличающихся пониженной плотностью. Очевидно, это соответствует упомянутым уже представлениям [1] об особенностях распределения замедлившихся позитронов и позитрония в полимерной матрице.

Интересно отметить, что размер упорядоченных областей в ПММА, по данным аннигиляции позитронов [6], количественно коррелирует с электронно-микроскопическими оценками этих областей ( $\sim 20 - 30$  Å) [14].

Восстановление вынужденно-эластической деформации ПММА при повышенных температурах в пределах стеклообразного состояния (переход от образца В к образцам С и D) протекает без заметного изменения концентрации и размеров микрообластей свободного объема как в упорядоченных ( $N_+$ ,  $R_+$ ), так и в разупорядоченных ( $N_{Ps}$ ,  $R_{Ps}$ ) структурных элементах полимера (табл. 3).

Следует, однако, подчеркнуть, что размер микрообластей свободного объема в слабоупорядоченных местах ПММА, оцениваемый по величине эффективного радиуса  $R_{Ps}$ , составляет 0.3 - 0.4 нм<sup>3</sup> для всех исследованных образцов. Это значение по порядку величины соответствует как величине активационного объема релаксационного перехода с участием сегмента (0.8 - 1.0 нм<sup>3</sup>),

так и объему самого статистического сегмента ПММА (0.9 нм<sup>3</sup>) [15]. Отмеченный факт может служить свидетельством принципиальной возможности восстановления вынужденно-эластической деформации ПММА при  $T < T_c$ , связанной с сегментальной подвижностью в разупорядоченных областях полимера.

Таким образом, позитронный метод предоставляет хорошую возможность исследования микроструктуры полимерных материалов, а также структурных превращений в полимерах, в частности в ПММА, при деформации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goldanskii A.V., Onischuk V.A., Shantarovich V.P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1987. V. 102. P. 559.
2. Govorek T. // Phys. Stat. Sol. (a). 1987. V. 102. P. 511.
3. Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Chernyakovskii F.P., Kornilov A.I., Plate N.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 47. P. 85.
4. Deng Q., Jean Y.C. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 30.
5. Kindl P., Reiter P. Positron Annihilation. Singapore: World Scientific, 1989. P. 806.
6. Кевдина И.Б., Сивергин Ю.М., Шантарович В.П. // Химия высоких энергий. 1995.
7. Brandt W., Mourino M. // Bull. Am. Phys. Soc. 1979. V. 20. № 1. P. 72.
8. Brandt W., Paulin R. // Phys. Rev. 1972. V. 5. № 7. P. 2430.
9. Шантарович В.П., Ямпольский Ю.П., Кевдина И.Б. // Химия высоких энергий. 1994. № 1. С. 53.
10. Kobayashi Y., Haraya K., Kamiya Y., Nattori S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1992. V. 65. P. 160.
11. Kirkegaard P., Eldrup M. // Comp. Phys. Commun. 1972. V. 3. № 2. P. 240; 1974. V. 7. № 3. P. 401.
12. Balta Calleja F.J., Serna J., Vincente J., Segovia M.A. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. № 1. P. 253.
13. Гольданский А.В., Онищук В.А., Шантарович В.П., Акутин М.С., Ениколова Н.Б., Лебедева Е.Д. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 3. С. 633.
14. Аржаков С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1975.
15. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.

## Positron Annihilation in Oriented Poly(methyl Methacrylate)

I. B. Kevdina\*, M. S. Arzhakov\*\*, and V. P. Shantarovich\*

\* Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

\*\* Moscow State University, Moscow, 119899 Russia

**Abstract** – Structural rearrangements in glassy PMMA on polymer deformation and elastic strain recovery in glassy state were studied by positron annihilation lifetime spectroscopy. Uniaxial compression was shown to be accompanied by a decrease in concentration of microregions with high free volume in disordered polymer regions, which were characterized by low packing density. Elastic strain recovery at elevated temperatures but below glass transition point  $T_c$  proceeds without any noticeable changes in fractional content of free volume both in disordered and ordered polymer regions. The advantages of positron annihilation lifetime spectroscopy for studying microstructure and structural rearrangements in polymers were discussed.