

УДК 541.64:539.124

АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТОВ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ¹

© 1997 г. В. П. Шантарович*, Ю. П. Ямпольский**, И. Б. Кевдина*,
З. К. Азаматова*, В. С. Хотимский**

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

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 11.04.96 г.

Принята в печать 09.07.96 г.

На примере исследований аннигиляции позитронов в двух образцах тройного сополимера этилена, пропилена и норборнена, а также в полимерах с высоким свободным объемом (политриметилсилилпропин и сополимер перфтордиоксона и тетрафторэтилена) рассмотрена зависимость характеристик временного распределения аннигиляционного излучения (I_i, t_i), полученных с использованием математической программы PATFIT, от количества и размера дефектов (элементов свободного объема) в полимерах. Анализ кинетики диффузии и захвата позитронов и позитрония в дефекты показывает, что количество дефектов не пропорционально интенсивности соответствующих компонент в спектре и зависит, в частности, от соотношения скоростей аннигиляции позитрония в дефекте и аннигиляции нелокализованных позитронов. Это обстоятельство необходимо иметь в виду при количественных оценках на основе позитронных данных, позволяющих выяснить роль дефектов различного размера в изменении физико-химических свойств материалов.

ВВЕДЕНИЕ

Позитронный метод представляет интересную возможность исследования концентрации и характерного размера элементов свободного объема в разнообразных системах, в частности в полимерах. Возможности метода базируются на том, что позитроны e^+ и позитроний (связанная система электрон–позитрон, символ Ps) локализуются в дефектах-микрообъемах (или элементах свободного объема), и во временных распределениях аннигиляционного излучения в образцах появляется несколько долгоживущих компонент. Возможны различные подходы к анализу этих распределений, т.е. к выделению указанных компонент: представление распределения в виде суммы экспонент (PATFIT-88 [1]) или замена суммы интегралом; иными словами, анализ непрерывного распределения (программа CONTIN [2, 3]). Далее возникает вопрос перехода от описанного временного распределения аннигиляционного излучения к распределению элементов свободного объема по размерам. Очевидно, в первом случае распределение должно быть дискретным, а во втором – непрерывным. В настоящей работе мы хотели бы акцентировать внимание на некото-

рых обстоятельствах, возникающих при таком переходе, и иллюстрировать их рядом примеров.

Во многих исследованиях полимеров авторы судят об изменениях в характеристиках свободного объема непосредственно по наблюдению аннигиляционных параметров (интенсивностям компонент в распределениях) [4], либо в расчетах предполагают пропорциональную зависимость интенсивностей компонент от концентрации элементов свободного объема [5]. Мы хотим показать, что такое предположение не является вполне строгим, и рассматриваем количественный подход, основанный на решении кинетических уравнений захвата позитронов и позитрония различными элементами свободного объема в полимере.

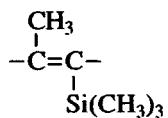
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве иллюстрации применимости наших моделей рассматривали две группы данных (I и II). К первой относятся результаты исследования аннигиляции позитронов в тройных сополимерах этилена, пропилена и норборнена. Сополимер IA имел состав $C_2H_4(71\%)$ – $C_3H_6(24\%)$ – $C_7H_{10}(5\%)$; сополимер IB – $C_2H_4(59\%)$ – $C_3H_6(37\%)$ – $C_7H_{10}(4\%)$. Времена жизни при аннигиляции позитронов в этих веществах, как и для большинства других

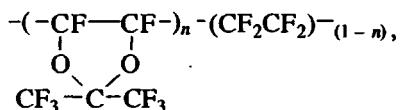
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08325).

полимеров хорошо описываются трехкомпонентным разложением. Для указанных сополимеров получили температурную зависимость спектров времен жизни относительно аннигиляции позитронов в интервале 20–50°C.

Аннигиляция позитронов в двух других исследованных полимерах лучше описывается четырехкомпонентным спектром. К этой группе относится политриметилсилилпропин – образец ПА



и сополимер перфтордиоксона и тетрафторэтена



где $n = 0.9$ (тефлон AF-2400 фирмы "DuPont") – образец ПБ. Оба эти образца отличаются исключительно высокими коэффициентами проницаемости P , диффузии D и растворимости S газов, что связывается с их аномально высоким неравновесным свободным объемом [6–8].

Образец ПА синтезировали в растворе с использованием каталитической системы TaCl_5 –триизобутилалюминий (отношение мономер:катализатор = 100, TaCl_5 : триизобутилалюминий = 1 : 3, температура 40°C, выход полимера 90%). Полимер имел характеристическую вязкость в толуоле 5.7 дL/g. Исследованные пленки образца ПА получали медленным испарением растворителя из раствора в толуоле.

Тефлон AF-2400 имел $M = 3 \times 10^5$ и температуру стеклования 250°C. Пленки сополимера отливали из раствора в перфтортолуоле.

Измерения выполняли на стандартном временным аннигиляционном спектрометре фирмы "Ortec" с разрешением (полная ширина пика мгновенных совпадений на полувысоте) 235 пс. Интегральная статистика для каждого распределения составляла $(0.5\text{--}1.0) \times 10^6$ совпадений. Обработку вели с использованием программы PATFIT-88. Результаты обработки приведены на рис. 1а–1г и в табл. 1, а расчеты изменений количества дефектов, локализующих позитроны и позитроний – на рис. 1д, 1е и в табл. 2.

Как уже отмечено, образцы первой группы (IA и IB) хорошо описываются тремя скоростями аннигиляции ($n = 3$) в общепринятом представлении

$$Y(t) = R^*(t) \left[N_i \sum_{i=1}^n I_i \gamma_i \exp(-\gamma_i t) + B \right] \quad (1)$$

Здесь B – фон случайных совпадений, $R(t)$ – инструментальная функция установки, N_i – нормировочный коэффициент, звездочка обозначает свертку экспонент с функцией $R(t)$, I_i – интенсивность компоненты, имеющей скорость аннигиляции γ_i . Поэтому связь аннигиляционных характеристик с концентрацией дефектов удобно было рассмотреть с помощью системы уравнений, предполагающих один тип дефектов для позитрона и один для позитрония. Еще одна компонента, самая короткоживущая, объединяет при этом аннигиляцию синглетного позитрона и свободную аннигиляцию позитронов. Решение системы уравнений, отражающих эту кинетическую картину, уже рассмотрено нами в работе [9]. Из него следует, что

$$\begin{aligned} I_2 &= (1-Q)v_2/(\lambda_f + v_2 - \gamma_2), \\ I_3 &= (3Q/4)v_3/(\lambda_f + v_3 - \gamma_3) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} v_+ &= v_2 = 4\pi D_+ R_2 N_2, \\ v_{Ps} &= v_3 = 4\pi D_{Ps} R_3 N_3, \end{aligned} \quad (3)$$

где под N_2 и N_3 имеются в виду концентрации дефектов, захватывающих позитроны и позитроний соответственно. Параметры v_+ , v_{Ps} и γ_2 , γ_3 – скорости захвата позитронов и позитрония в дефекты и скорости аннигиляции e^+ и Ps в этих дефектах. Кроме того, в работах [10, 11] получены зависимости скоростей аннигиляции позитрона и позитрония в дефектах (γ_2 и γ_3) от эффективного радиуса R этих дефектов

$$R_2 = F(\lambda_f^+, \gamma_2), \quad R_3 = F(\lambda_f^{Ps}, \gamma_3) \quad (4)$$

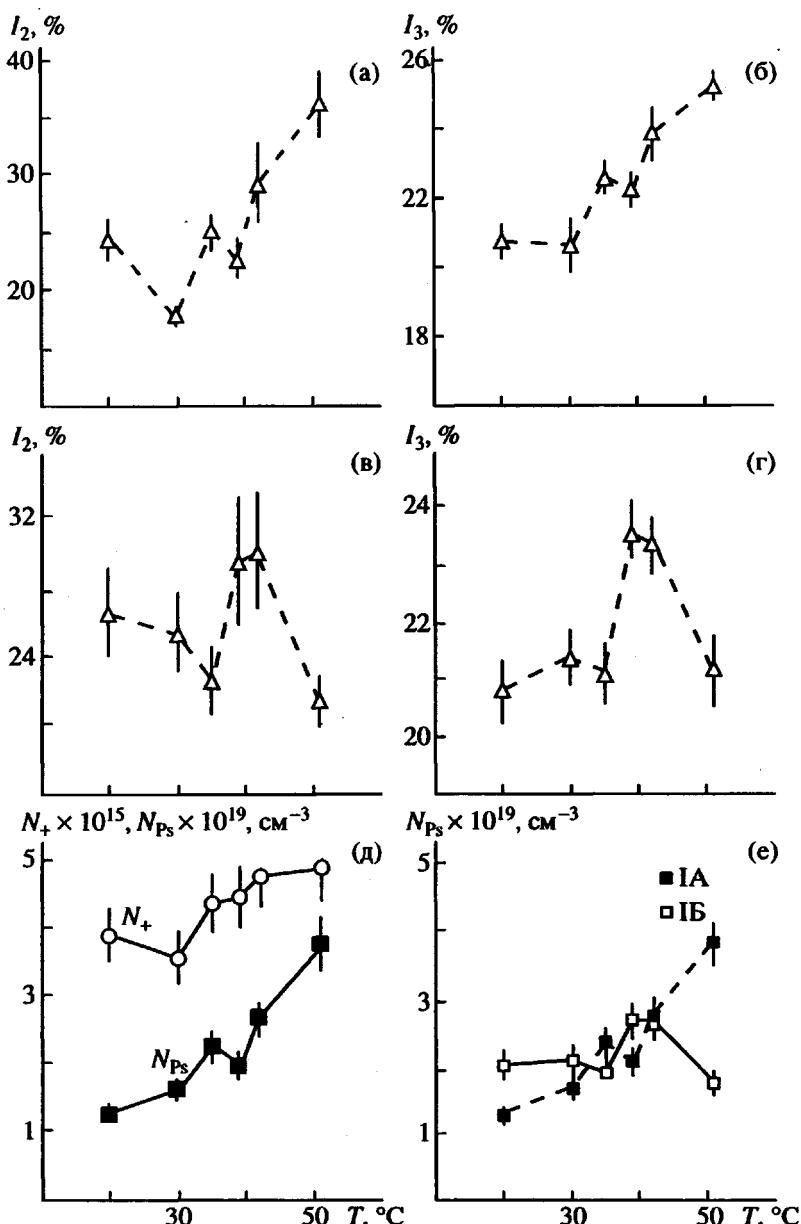
В явном виде мы здесь эти зависимости не приводим.

Параметры λ_f^+ и λ_f^{Ps} обозначают скорости аннигиляции свободных позитрона и позитрония (принятые в расчетах одинаковыми – λ_f). Параметр Q в формулах (2) представляет долю позитронов, образующих позитроний в системе, и на опыте определяется весьма трудно, так как значительные доли позитронов и позитрония могут быть делокализованными, и при этом разделить соответствующие компоненты не представляется возможным. Из уравнений (2) следует, что

$$\begin{aligned} v_+ &= (\lambda_f - \gamma_2)I_2/[(1-Q) - I_2], \\ v_{Ps} &= (\lambda_f - \gamma_3)(4I_3/3)/(Q - 4I_3/3), \end{aligned} \quad (5)$$

и скорости захвата v_+ и v_{Ps} могут быть определены в предельных случаях полного захвата либо позитронов, либо позитрония.

В первом случае $Q - 4I_3/3 = 4(I_1 - I_3/3)/3 = 4I'/3$.



Температурная зависимость аннигиляционных характеристик I_2 и I_3 , а также расчетных параметров N_+ и N_{Ps} для образцов IA (а, б, д) и IB (в, г, е). д – сравнение зависимостей N_+ и N_{Ps} для образца IA, е – сравнение зависимостей N_{Ps} для образца IA и IB.

Во втором случае $(1 - Q) - I_2 = I_1 - I_3/3 = \Gamma$. Тогда

$$\begin{aligned} v_+ &= (\lambda_f - \gamma_2)I_2/\Gamma, \\ v_{Ps} &= (\lambda_f - \gamma_3)I_3/\Gamma, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\Gamma = I_1 - I_3/3$, причем

$$\lambda_f = (\Gamma\gamma' + I_2\gamma_2 + I_3\gamma_3)/(\Gamma + I_2 + I_3), \quad (7)$$

где $\gamma' = \tau_1 + [\tau_1 - \tau_3/(8\tau_3 + 1)]I_3/3\Gamma$ и времена жизни $\tau = 1/\gamma$ выражены в наносекундах.

Из формул (6) видно, что определяемое позитронным методом количество дефектов зависит

не только от I_2 и I_3 , но и от других измеряемых на опыте величин (λ_f , γ_2 и γ_3). Посмотрим, как это проявляется в эксперименте.

На рис. 1а, 1д обращает на себя внимание, что I_2 весьма сильно меняется с температурой, в то время как изменения N_+ довольно невыразительны. Вместе с тем, для I_3 и N_{Ps} наблюдается обратный эффект (рис. 1б, 1д). В самом деле, для образцов IA величина I_2 возрастает от $18 \pm 0.9\%$ до $36.63 \pm 2.92\%$, т.е. вдвое, а $N_2 = N_+$ – только в 1.3 раза. Абсолютные изменения I_3 – всего 5%, тем не менее $N_3 = N_{Ps}$ изменяется почти вдвое.

Таблица 1. Аннигиляционные характеристики образцов IIА и IIБ при трехкомпонентном и четырехкомпонентном анализе

Образец	τ_1 , нс	I_1 , %	τ_2 , нс	I_2 , %	τ_3 , нс	I_3 , %	τ_4 , нс	I_4 , %	χ^2/ν
IIА	0.207 ± 0.003	42.2 ± 0.6	0.595 ± 0.012	18.1 ± 0.6	5.73 ± 0.01	39.7 ± 0.3	—	—	1.38
	0.167 ± 0.006	28.6 ± 1.9	0.396 ± 0.016	28.6 ± 1.6	1.85 ± 0.20	5.1 ± 0.3	5.96 ± 0.04	37.7 ± 0.4	0.998
IIБ	0.256 ± 0.005	40.7 ± 1.7	0.492 ± 0.006	45.4 ± 1.7	5.67 ± 0.02	13.9 ± 0.04	—	—	1.32
	0.204 ± 0.009	22.4 ± 2.3	0.425 ± 0.007	62.1 ± 1.9	1.71 ± 0.25	2.39 ± 0.23	5.96 ± 0.06	13.1 ± 0.2	1.07

Таблица 2. Расчет параметров образцов IIА и IIБ на основе аннигиляционных характеристик при трехкомпонентном и четырехкомпонентном анализе*

Образец	Значения параметров									
	λ_f , 10^9 с ⁻¹	R_+ , Å	$N_+ \times 10^{16}$, см ⁻³	$V_+ \times 10^{-7}$, см ⁻³ /см ⁻³	R_{3Ps} , Å	$N_{3Ps} \times 10^{19}$, см ⁻³	$V_{3Ps} \times 10^{-3}$, см ⁻³ /см ⁻³	R_{4+} , Å	$N_{4Ps} \times 10^{19}$, см ⁻³	$V_{4Ps} \times 10^{-3}$, см ⁻³ /см ⁻³
IIА	1.8	3.2	0.1	1.1	5.5	4.3	30	—	—	—
	2.5	3.1	0.1	17	4.2	6.8	21	6.3	10	110
IIБ	2.4	3.4	0.5	8.2	6.1	1.5	14	—	—	—
	2.6	3.2	1.1	16	4.0	0.8	2.2	6.4	3.0	33

* Точность приведенных величин составляет ~10% и может быть оценена с использованием элементов матрицы, содержащейся в выдаче программ POSITRONFIT по формуле для дисперсии функции f , зависящей от n переменных ξ_i : $D_f = (\bar{f} - \bar{\bar{f}})^2 \approx \sum_{i,j=1}^n \frac{df}{d\xi_i} \frac{df}{d\xi_j} (\xi_i - \bar{\xi}_i)(\xi_j - \bar{\xi}_j) = \sum_{i,j=1}^n \frac{df}{d\xi_i} \frac{df}{d\xi_j} K_{ij} \sigma_{ij}$, где усреднение проводится по n -мерному распределению случайных величин, σ_{ij} обозначает стандартное отклонение переменной, а K_{ij} является элементом матрицы корреляций.

Причина этого весьма принципиальна для оценок концентраций дефектов и наглядно видна из уравнений (6): все дело в разностях между $\lambda_f - \gamma_2$ и $\lambda_f - \gamma_3$. В случае захвата Ps (см. v_{Ps}) скорость аннигиляции γ_3 мала по сравнению с λ_f , и возрастание N_{Ps} соответствует изменению I_3 или даже может быть усилено некоторыми вариациями Γ . Напротив, для скорости захвата позитронов v_+ величина γ_2 сравнима с λ_f , и наблюдаемое возрастание I_2 может быть обусловлено изменением относительного значения разности ($\lambda_f - \gamma_2$) при фактически неизменном v_2 . По-видимому, это имеет место как раз в данном случае, и такое заключение означает фактически, что количество дефектов в уплотненных областях, которые по предположению [9] захватывают позитроны, в тройном этилен-пропиленовом сополимере существенно не меняется в интервале 20–50°C, хотя изменения I_2 весьма значительны.

Резкое уменьшение N_{Ps} при охлаждении образца IА (рис. 1д, 1е) по нашим данным свидетельствует о возникновении уплотненной фазы микрокристаллических включений, где образование позитрония маловероятно. Вывод о наличии структурного превращения подтверждается также выполненными в работе [12] исследованиями широкоуглового рентгеновского рассеяния и подробно там обсуждается. В данном случае мы лишь иллюстрируем, что изменения количества

дефектов могут быть не пропорциональны вариациями интенсивности соответствующей компоненты.

Рассмотрим вторую группу образцов (IIА и IIБ). Анализ показывает, что для этих полимеров удовлетворительный результат дает четырехкомпонентное описание с двумя позитрониевыми временами жизни τ_3 и τ_4 (табл. 1). Покажем, как в таком случае концентрации дефектов связаны с аннигиляционными характеристиками.

Для ортопозитрония, дающего вклад в долгоживущие компоненты, характерна “двуухровневая” картина захвата, описываемая следующими кинетическими уравнениями:

$$\begin{aligned} dP_f/dt &= -\lambda_f P_f - (v_3 + v_4)P_f, \quad P_f(0) = 3Q/4 \\ dP_3/dt &= v_3 P_f - \gamma_3 P_3, \quad P_3(0) = 0 \\ dP_4/dt &= v_4 P_f - \gamma_4 P_4, \quad P_4(0) = 0, \end{aligned} \quad (8)$$

где $P_i(t)$ – вероятность обнаружить позитроний в i -м состоянии в момент времени t .

Таким образом, появление еще одного типа дефектов приводит к добавочному дифференциальному уравнению в системе (8) по сравнению с одноуровневой задачей. Здесь v_3 и v_4 – скорости захвата позитрония в соответствующего типа дефекты, а γ_3 и γ_4 – скорости аннигиляции в них, причем $\gamma_3 = 1/\tau_3$, $\gamma_4 = 1/\tau_4$.

Решение системы уравнений (8) выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} P_f(t) &= (3Q/4)\exp[-(\lambda_f + v_\Sigma)t] \\ P_3(t) &= (3Q/4)v_3[(\gamma_3 - v_\Sigma) - \lambda_f]^{-1} \times \\ &\quad \times \{\exp[-(\lambda_f + v_\Sigma)t] - \exp[-\gamma_3 t]\} \\ P_4(t) &= (3Q/4)v_4[(\gamma_4 - v_\Sigma) - \lambda_f]^{-1} \times \\ &\quad \times \{\exp[-(\lambda_f + v_\Sigma)t] - \exp[-\gamma_4 t]\} \end{aligned}$$

$(v_\Sigma = v_3 + v_4)$. Тогда связанная с ортопозитронием часть временного распределения аннигиляционного излучения имеет вид (без учета функции разрешения)

$$\begin{aligned} Y(t) &= -dP(t)/dt = \Phi(t) + \\ &+ I_3\gamma_3\exp(-\gamma_3 t) + I_4\gamma_4\exp(-\gamma_4 t), \end{aligned} \quad (9)$$

где член $\Phi(t)$ включает короткоживущие компоненты, а

$$\begin{aligned} I_3 &= (3Q/4)v_3/[(\lambda_f - \gamma_3) + v_\Sigma], \\ I_4 &= (3Q/4)v_4/[(\lambda_f - \gamma_4) + v_\Sigma] \end{aligned} \quad (10)$$

Таким образом, мы приходим к системе уравнений для определения скоростей захвата v_3 и v_4 , связанных с компонентами I_3 и I_4 :

$$\begin{aligned} v_3(3Q/4 - I_3) - v_4I_3 &= I_3(\lambda_f - \gamma_3) \\ -v_3I_4 + v_4(3Q/4 - I_4) &= I_4(\lambda_f - \gamma_4) \end{aligned} \quad (11)$$

Откуда

$$\begin{aligned} v_3 &= I_3[(\lambda_f - \gamma_3)(3Q/4 - I_4) + (\lambda_f - \gamma_4)I_4]/A \\ v_4 &= I_4[(\lambda_f - \gamma_4)(3Q/4 - I_3) + (\lambda_f - \gamma_3)I_3]/A \quad (12) \\ A &= (3Q/4 - I_3)(3Q/4 - I_4) - I_3I_4 \end{aligned}$$

Как видно из уравнений (12), зависимости сложнее, чем формулы (5), (6). Каждая из скоростей захвата и соответствующие концентрации дефектов определяются не одной, а двумя интенсивностями с временами жизни τ_3 и τ_4 .

Таким образом, непосредственное использование одной интенсивности для определения количества дефектов данного типа является не вполне строгим. В частности, такое приближение использовано в программе CONTIN [3, 5] в выражении (13) для плотности вероятности радиуса R свободного объема

$$f(R) = -[\alpha(\gamma)/K(R)][d\gamma_3/dR] \quad (13)$$

Здесь $\alpha(\gamma)$ является эквивалентом интенсивностей I_i при дискретном описании спектра по формуле (1). В самом деле, в случае [3, 5]

$$Y(t) = R(t)^* N_i \int_0^\infty \alpha(\gamma) \gamma \exp(-\gamma t) d\gamma + B \quad (14)$$

Звездочкой, как и в формуле (1), обозначена конволюция с приборной функцией разрешения $R(t)$, а N_i представляет собой нормирующий множитель.

К формулам (12) следует добавить выражение (6) для скорости захвата позитронов v_+ , которое не изменяется по сравнению со случаем одного типа дефектов для позитрония. Как и в первом варианте, точные вычисления количества дефектов возможны лишь при знании доли позитронов Q , образующих позитроний, а для оценки v_+ используется формула (6) при

$$I = I_1 - (I_3 + I_4)/3, \quad (15)$$

что соответствует полному захвату позитрония в дефекты, когда

$$Q = 4(I_3 + I_4)/3.$$

Оценка v_3 и v_4 по формулам (11) возможна в предположении полной локализации позитронов, что соответствует

$$Q = 1 - I_2 \quad (16)$$

Последней проблемой является оценка λ_f . В общем случае верна формула

$$\lambda_f = \sum_i I_i \gamma_i, \quad (17)$$

где γ_i обозначает все скорости распада, содержащиеся в уравнении (9), полученном из решения полной системы уравнений, включающей позитроны и синглетный и триплетный позитроний. Например, в случае одной долгоживущей компоненты γ_3 верна формула (7), приведенная выше. Однако не слишком большое отличие дает оценка по формуле (17) с использованием экспериментальных значений при $i = 1, 2, 3$. В случае четырехкомпонентного разложения строгая формула для λ_f получается еще более громоздкой, чем выражение (7). В связи с этим здесь мы предлагаем воспользоваться формулой (17) для случая четырех компонент.

В табл. 2 приведены выполненные таким образом оценки N_+ и N_3, N_4 по формулам (3), (6) и (12) в предположении, что D_{ps} в аморфных, разупорядоченных областях полимера составляет $10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ [14, 15], а D_+ в упорядоченных областях $0.1 \text{ см}^2/\text{с}$ [15].

Таким образом, по совокупности данных, полученных для второй группы образцов, можно сделать следующие выводы. При обработке аннигиляционных спектров образца ПА и АФ-2400 в трех компонентах (табл. 1) наблюдается аномально большое время жизни τ_2 , что заставляет предположить вклад позитрония и в эту компоненту. Кроме того, значения известного статистического критерия χ^2/v [1] сильно отличаются от единицы, указывая на неадекватность подобного

разложения. Напротив, при обработке спектров в четырех компонентах статистические критерии существенно ближе к единице. Расчет по формулам (3), (6) и (12) (табл. 2) показывает, что в этих полимерах имеются значительные концентрации элементов свободного объема с радиусами выше 6 Å. Особенна велика концентрация подобных элементов свободного объема в образце ЦА, что и обуславливает более высокие значения P и D для газов в этом образце по сравнению со всеми другими полимерами, в частности и с АФ-2400 [6–8].

Таким образом, рассматриваемая модель спектров времен жизни позитронов не только качественно объясняет особенности транспортных свойств таких необычных полимеров (это можно сделать и путем анализа непосредственных характеристик аннигиляционного излучения τ_i , I_i), но и дает основу для количественного описания микроструктуры полимеров со сверхвысоким свободным объемом.

Наши вычисления по формулам (15), (16) выполнены при некоторых упрощающих предположениях относительно параметра Q – доли позитронов, образующих позитроний в исследуемом материале. Для точного определения этой величины необходимы дополнительные эксперименты. В заключение заметим, что основанный на программе PATFIT подход не противопоставляется CONTIN, однако, как показывает предварительный опыт [10, 12] и полученные в настоящей работе данные, может давать сведения о роли дефектов различного размера в изменениях физико-химических свойств материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirkegaard P., Pedersen N.J., Eldrup M. PATFIT-88: A Data Processing System for Positron Annihilation on Mainframe and Personal Computers. Risoe: Danish National Laboratory, rep. № M-2740. 1989.
2. Gregory R.B., Yongkang Zhu. // Positron and Positronium Chemistry / Ed. by Jean Y.C. Singapore: World Scientific, 1991. P. 136.
3. Gregory R.B. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 9. P. 4665.
4. Davis W.J., Pethrik R.A. // Eur. Polym. J. 1994. V. 30. № 1. P. 1289.
5. Deng Q., Jean Y.C. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 1. P. 30.
6. Tabata K., Matsuya M., Masuda T., Higashimura T. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 4. P. 1605.
7. Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Chernyakovskii F.P., Kornilov A.I., Plate N.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 47. № 1. P. 85.
8. Pinnan I., Toy L.G. // J. Membr. Sci. 1996. V. 109. № 1. P. 125.
9. Goldanskii A.V., Onischuk V.A., Shantarovich V.P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1982. V. 102. P. 559.
10. Шантарович В.П., Ямпольский Ю.П., Кевдина И.Б. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 1. С. 53.
11. Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J.N. // Chem. Phys. 1981. V. 63. № 1. P. 51.
12. Shantarovich V.P. J. Radiational Nucl. Chem. Articles. 1996. V. 210. № 2. P. 357.
13. Waran K.V., Cheng K.L., Jean Y.C. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 2465.
14. Shantarovich V.P., Mogensen O.E., Goldanskii V.I. // Phys. Lett. A. 1970. V. 32. № 2. P. 98.
15. Eldrup M., Vehanen A., Schultz P.J., Lynn K.G. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51, P. 2007.

Examination of the Free Volume Elements in Polymeric Systems by Positron Annihilation Spectroscopy

V. P. Shantarovich*, Yu. P. Yampol'skii**, I. B. Kevdina*,
Z. K. Azamatova*, and V. S. Khotimskii**

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

**Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract—Two ternary ethylene-propylene-norbornene copolymers, the polymers with high free volume [poly(trimethylsilyl propyne), and the perfluorodioxol-tetrafluoroethylene] copolymer were studied using positron annihilation lifetime spectroscopy. Characteristics of positron annihilation lifetime spectra (I_i , τ_i) were calculated using the PATFIT computer program, and their dependence on the number and size of defects (free-volume holes) in polymers was considered. Analysis of the kinetics of diffusion and trapping of positrons and positronium in defects shows that the number of defects is not proportional to the intensities of the corresponding components in the lifetime spectrum and depends, in particular, on the ratio between the positronium annihilation rate in the defect and the annihilation rate of nonlocalized positrons. This factor should be taken into account in the qualitative estimates based on the positron annihilation lifetime measurements, which allow one to reveal the role of defects with different sizes in variations of physicochemical properties of the materials.