

УДК 541.64:539.2

ПОЗИТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН¹

© 1998 г. В. П. Шантарович*, Ю. А. Новиков**, З. К. Азаматова*, Ю. П. Ямпольский***

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117334 Москва, ул. Косягина, 4

**Институт общей физики Российской академии наук
117942 Москва, ул. Вавилова, 38

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

Поступила в редакцию 14.10.97 г.

Принята в печать 04.12.97 г.

С использованием метода аннигиляции позитронов оценена концентрация (10^{19} см $^{-3}$) и эффективные радиусы элементов свободного объема (0.2–2.8 нм) в материале газоразделительных мембран – полиглицидилпропион и пористых мембранах на основе полифениленоксида с удельной поверхностью 200 и 70 м 2 /г. Сопоставлены результаты использования известных математических программ PATFIT (дискретное описание спектра) и CONTIN, позволяющей получить непрерывное распределение по размерам элементов свободного объема. В образцах полифениленоксида с различной удельной поверхностью проведена оценка коэффициента диффузии нелокализованного позитрония.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования элементов свободного объема (ЭСО) в полимерных системах представляет значительный интерес, так как от размера и количества ЭСО зависят многие свойства полимеров. Между тем, до последнего времени не было прямых методов определения количества и размеров ЭСО. В таких условиях возможности метода позитронной аннигиляции представляются весьма заманчивыми. Они наметились с момента опубликования Brandt модели “свободного объема” [1]. По этой модели позитроний (связанная система позитрон–электрон Ps) стремится локализоваться до аннигиляции в ЭСО, а аннигиляционные характеристики (времена жизни τ_i и интенсивности I_i долгоживущих компонент во временном распределении аннигиляционного излучения) дают информацию соответственно о количестве и размере дефектов (незанятых свободных объемов) [2–4]. Следует заметить, что в аморфных полимерных системах (например, ПС, ПК, ПСФ) коэффициент диффузии локализованного позитрония менее 10 $^{-6}$ см 2 /с [5, 6], поэтому количество дефектов, “испытываемых” позитронием за время жизни, не слишком отличается от единицы. В этом случае измеряемое время жизни действительно

соответствует определенному размеру дефекта. До недавнего времени для вычисления аннигиляционных характеристик использовали математическую программу PATFIT [7], анализирующую временное распределение аннигиляционного излучения в терминах нескольких экспонент, характеризующихся скоростями распада $\lambda_i = 1/\tau_i$ и интенсивностями I_i . Авторы [8, 9] впервые использовали для данного распределения обратное преобразование Лапласа с тем, чтобы получить непрерывное распределение времен жизни позитронов в аннигиляционном спектре (программа CONTIN). В принципе это позволяет вычислить распределение элементарных свободных объемов по размерам.

В настоящей работе мы использовали обе программы (PATFIT и CONTIN) для изучения необычно больших (более 4 нс), даже при сравнении с полимерами в высокоэластическом состоянии, времен жизни позитрония (элементов свободного объема) в полиглицидилпропионе (ПГМСП), рассматриваемом в качестве перспективного материала непористых газоразделительных мембран, а также в пористом полифениленоксиде (ПФО) с удельной поверхностью пор 200 и 70 м 2 /г [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПГМСП с T_c выше температуры разложения (т.е. выше 300°C) и молекулярной

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08325), а также в рамках программы NIS-Industrial Partnering Program (Министерство энергетики и Госдепартамент США).

Сравнение результатов обработки временных распределений аннигиляционного излучения в гомогенных пленках ПТМСП и ПФО с использованием математических программ PATFIT и CONTIN

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

массой $M_w = 2 \times 10^6$ синтезировали путем полимеризации trimетилсилилпропина в присутствии катализатора $TaCl_5$ /триизобутилалюминий. Полимер имел характеристическую вязкость в толуольном растворе 5.7 дL/g. Опыты проводили с пленками, которые отливали из раствора полимера в толуоле и сушили в вакууме при 40–50° С в течение нескольких дней до достижения постоянной массы. Непористые (гомогенные) пленки ПФО с $M = (10-12) \times 10^4$ и $T_c = 483$ К отливали из раствора в хлороформе и готовили аналогичным образом. Образцы пористой мембранны из ПФО с удельной поверхностью 70 и 200 м²/г получали методом обращения фаз. В позитронных экспериментах из пленок набирали стопки, толщина которых обеспечивала полное поглощение позитронов в исследуемом образце.

Времена жизни позитронов определяли на спектрометре фирмы "Ortec", собранном по "быстро-быстрой" схеме с разрешающей способностью (полная ширина пика мгновенных совпадений на полувысоте) 230 пс. Суммарная статистика в каждой из кривых была не менее 10^7 импульсов. Результаты обработки спектров времени жизни позитронов в ПТМСП и непористом ПФО с использованием программ PATFIT и CONTIN представлены в таблице, а также на рис. 1, 2. В качестве эталонного образца для обработки по программе CONTIN использовали монокристаллический кремний, имеющий в спектрах времен жизни одну компоненту 220 пс. Число точек в сетке и временной интервал при обработке данных для ПТМСП и ПФО по CONTIN указано в обсуждении.

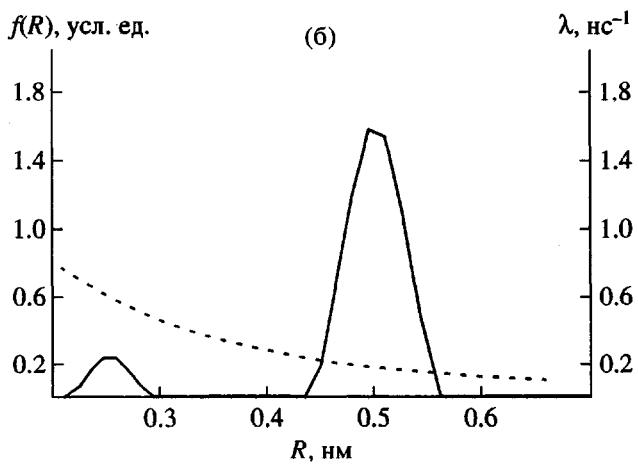
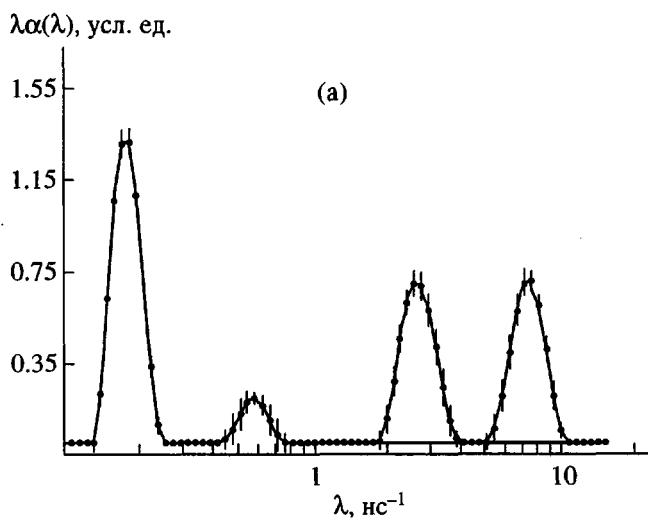


Рис. 1. Плотность вероятности аннигиляции позитронов и позитрония $\lambda\alpha(\lambda)$ с данной скоростью λ для ПТМСП (а) и зависимость плотности вероятности аннигиляции позитрония в поле радиуса R в ПТМСП по данным позитрониевых компонент $I_3\tau_3$ и $I_4\tau_4$ (два левых пика в шкале скоростей аннигиляции на рис. а) (б). Штриховой линией обозначена расчетная зависимость (1) скорости аннигиляции λ от радиуса поры R , использованная при получении размеров пор.

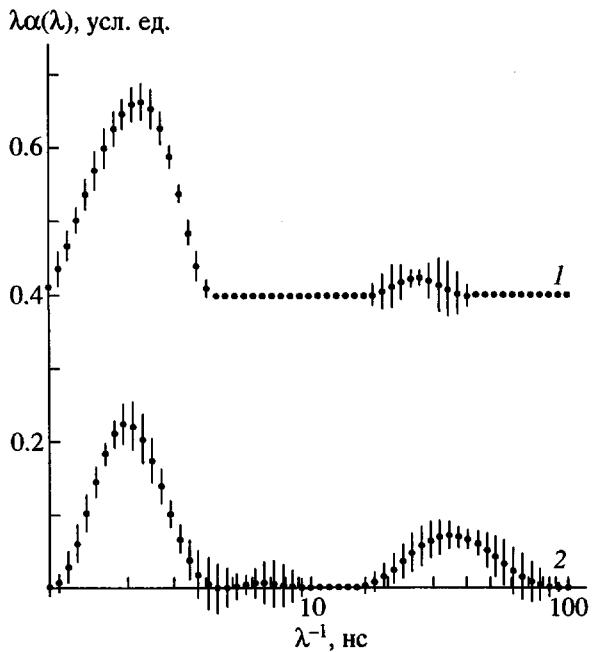


Рис. 2. Данные программы CONTIN по плотности вероятности аннигиляции позитрония с данным временем жизни ($\tau = \lambda^{-1}$, нс) в ПФО с удельной поверхностью (1) и $200 \text{ м}^2/\text{г}$ (2). В программе PATFIT эти компоненты соответствуют интенсивностям I_3 и I_4 со средними временами τ_3 и τ_4 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Считается, что большая концентрация элементарных свободных объемов в выбранных нами для исследования полимерах обуславливает их аномально высокую проницаемость. Посмотрим, как эти особенности проявляются во временных распределениях аннигиляционного излучения.

Как видно из таблицы, для ПТМСП появляется вторая (по отношению к традиционной позитрониевой компоненте τ_3 , I_3) долгоживущая компонента (τ_4 , I_4 : около 6 нс). Для пористого ПФО она увеличивается до ~30 нс. Две компоненты соответствуют наличию двух групп пор различных размеров, локализующих позитроний. Наши предварительные результаты по PATFIT для ПТМСП [4] подтверждаются как данными измерениями, так и недавно опубликованными исследованиями [11, 12] других авторов. Так, в работе [11] при использовании математической программы PATFIT для обработки временных распределений аннигиляции позитронов в ПТМСП также наблюдалась сверхдолгоживущая компонента τ_4 , которая для вакуумированного образца достигала 13 нс при совпадающем 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 порах [13].

В работе [12] с использованием программы CONTIN получено непрерывное распределение пор по размерам в вакуумированном ПТМСП, а также в образце, заполненном пластификатором. В отличие от атмосферного кислорода [11] пластификатор был химически инертен в отношении позитрония, и его введение в пору вызывало не тушение (укорочение времени жизни τ_s), а ингибирование образования позитрония (подавление интенсивности компоненты I_4). Одновременно возрастала компонента I_3 . Это можно объяснить как частичным заполнением пластификатором пор большого размера (относительный 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).

Сравнение наших результатов в атмосферных условиях для ПТМСП и образцов ПФО (таблица и рис. 1, 2) с измерениями времен жизни для ПТМСП [11] позволяет определить ошибку, вносимую в данном случае 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 Eldrup [2, 3], полученной для позитрония как частицы в сферической потенциальной яме и связывающей время жизни позитрония τ (скорость аннигиляции λ) с радиусом поры R_0 :

$$\lambda = \tau^{-1} = 2(\text{нс})^{-1} \times \\ \times \{1 - R_0/R_d + 0.159[\sin(2\pi R_0/R_d)]\}, \quad (1)$$

где $R_0 = R_d - \delta R$ ($\delta R = 0.166 \text{ нм}$) и представляет собой некую эффективную толщину электронного слоя у поверхности поры (определенную в тестовых экспериментах), на котором происходит аннигиляция позитрония.

Из таблицы видно, что гомогенный ПФО имеет временное распределение аннигиляционного излучения, характерное для непористых полимерных материалов. Хотя программа PATFIT и выделяет здесь две компоненты τ_3 и τ_4 , они довольно близки (τ_4 не превосходит 3 нс), в том числе и по интенсивности (15%). Программа CONTIN в интервале скоростей аннигиляции $0.1\text{--}15 \text{ нс}^{-1}$ с 75 точками в решении описывает их одним весьма широким пиком в области 2.3 нс с интенсивностью 31%. В то же время ПТМСП, отличающийся необычно высокой проницаемостью, имеет время жизни $\tau_4 = 5.58 \text{ нс}$ при очень высокой интенсивности 40.5%. Данные результатов исследования ПТМСП с помощью программ PATFIT и CONTIN имеют весьма хорошее соответствие, что объясняется правильным выбором функции разрешения в варианте обработки по PATFIT.

На рис. 1а показана плотность вероятности аннигиляции $\lambda\alpha(\lambda)$ с данной скоростью λ [4] для позитронов и позитрония в ПТМСП, а на рис. 1б – зависимость $f(R)$ плотности вероятности аннигиляции позитрония в поре радиуса R в ПТМСП (сплошная линия), отражающая фактически распределение пор по размерам, полученное с помощью данных CONTIN и формулы (1), связывающей время жизни позитрония с размером поры (штриховая линия). В этом распределении функция разрешения установки учтена программой CONTIN. Возможные неточности могут быть только следствием нестабильности решения некорректной математической задачи обратного преобразования Лапласа. Однако для столь большой разницы между τ_3 и τ_4 , как для ПТМСП, и особенно пленок ПФО, эти нестабильности представляются незначительными. Отметим также, что по имеющимся представлениям [14, 15] компонента $I_1\tau_1$ соответствует комбинации процессов аннигиляции синглетного позитрония и делокализованных позитронов, не образовавших позитроний, а компонента I_2 , τ_2 – с аннигиляцией таких позитронов после их захвата в микродефекты уплотненных областей данного материала. Однако более подробно эти вопросы здесь не обсуждаются.

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 мембранных с удельной поверхностью 70 и 200 м²/г. Использовано 90 точек для решения в более широком интервале 0.01–15 нс⁻¹. Как видно, для образца с удельной поверхностью 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 нс. Это несколько больше приведенного нами ранее значения τ_4 для данного материала [4]. Как отмечено в указанной работе [4], при таких больших временах жизни позитрония уже не вполне корректно использовать формулу (1), пренебрегающую собственной скоростью аннигиляции триплетного позитрония $\lambda_e^0 = 0.007$ нс⁻¹ по сравнению со скоростью аннигиляции позитрония в поре. Поправка впервые обсуждалась в работе [16] и в нашей публикации [4], где значения радиуса поры при заданном времени жизни позитрония оценивали из тех же модельных представлений [2, 3] (частица в сферической потенциальной яме), но граничные условия приводили к системе уравнений (2), включающих λ_e^0

$$\begin{aligned} X &= \pi - \arctg Y \\ X &= (1/Y)\{(\lambda_{ext} - \lambda_e^0)/[(\lambda - \lambda_e^0)(1 + Y^2)] - 1\}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $X = R_0/k$, $Y = K/k$; $k = (4mE/h^2)^{1/2}$, $K = [4m(U - E)/h^2]^{1/2}$, λ_{ext} – скорость аннигиляции позитрония вне поры; U и E – глубина потенциальной ямы и энергия позитрония в ней. Графическое решение системы (2) в комбинации с уравнениями $X^2(1 + Y^2) = 4mUR^2/h^2$ и $1 + Y^2 = U/E$ дает радиус дефекта R_0 , а также U или E . Одна из двух последних величин (обычно U) оказывается подгоночным параметром, равным ~1 эВ. Учет λ_e^0 по формуле (2) приводит к несколько большим (на ~30%) значениям радиуса поры, чем рассчитанные по уравнению (1). С увеличением времени жизни поправка растет. В итоге можно заключить, что по позитронным данным даже в атмосферных условиях в ПФО с удельной поверхностью 200 м²/г присутствуют поры с радиусом ~1.4 нм. Теперь, имея образцы ПФО с охарактеризованной удельной поверхностью и используя данную характеристику в качестве верхнего значения для этой поверхности в атмосфере, можно оценить концентрацию пор как $N < 3.3 \times 10^{19}$ г⁻¹, или, полагая плотность вещества полимера ~1 г/см³, получаем $N < 3.3 \times 10^{19}$ см⁻³. Тогда среднее расстояние между дефектами (порами) $l > 0.3 \times 10^{-6}$ см. Далее, согласно уравнению (2) и расчетам [4], даже если обезгаживание ПФО с удельной поверхностью 200 м²/г даст трехкратное увеличение времени жизни, что обычно не достигается, это будет соответствовать удвоению радиуса дефекта. При заданной поверхности такой результат означает уменьшение концентрации пор и соответственно увеличение расстояния между ними. Таким образом оказывается, что $0.3 \times 10^{-6} < l < 0.5 \times 10^{-6}$ см. Возникает возможность найти порядок величины коэффициента диффузии D позитрония в полимерах до момента захвата в пору. Действительно, судя по сильному изменению интенсивности самого долгоживущего пика при переходе от удельной поверхности 200 м²/г к 70 м²/г (рис. 2) диффузионная длина позитрония до локализации в дефекте $l_D^{ps} = (6Dt)^{1/2}$ как раз близка к l , и можно допустить, что она находится в тех же пределах. Принимая время жизни нелокализованного позитрония τ равным примерно времени жизни свободных позитронов (0.3 нс), в результате получаем, что коэффициент диффузии нелокализованного позитрония $0.5 \times 10^{-4} < D_{ps} < 1.5 \times 10^{-4}$ см²/с. Заметим, что именно величину 10⁻⁴ см²/с принимали ранее [14] для оценки концентрации дефектов в полимерах. Не удивительно, что найденное нами значение D_{ps} на 2 порядка превышает коэффициент диффузии локализованного позитрония, найденный в работе [5]. При этом оказывается, что количество дефектов в ПТМСП, объединенных правым пиком на рис. 1б и рассчитанных из скорости захвата v по соотношению $v/4\pi DR$ [14], составляет несколько единиц на 10¹⁹ см⁻³.

В заключение отметим, что попытки оценок коэффициента диффузии нелокализованного позитрония делали и ранее [17, 18], причем оценка [18] относилась к сшитым смолам. В этих работах использовали формулу, связывающую 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, по нашему мнению, выделить точное количество делокализованного позитрония на фоне аннигиляции свободных позитронов затруднительно. Авторы [18] пришли к значению $D_{Ps} = 0.2 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, близкому к нижней границе нашей оценки.

Малость найденного коэффициента диффузии по сравнению со значением $D_+ = 10^{-1} \text{ см}^2/\text{с}$ [19], характерным для свободных позитронов в полимерах, свидетельствует о том, что диффундирует именно позитроний, а не позитрон, локализация которого в поре могла бы сопровождаться образованием позитрония.

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

Авторы признательны профессору R.B. Gregory (Кентский университет, США) за любезно предоставленную математическую программу CONTIN.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brandt W., Spirn J. // Phys. Rev. 1966. V. 142. № 1. P. 231.
2. Tao S.J. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 11. P. 5499.
3. Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J.N. // Chem. Phys. 1981. V. 63. № 1. P. 51.
4. Шантарович В.П., Ямпольский Ю.П., Кевдина И.Б. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 1. С. 53.
5. Kobayashi Y., Hirata K., Ujihira Y., Itoh K. // Radiat. Nucl. Chem. 1996. V. 210. № 2. P. 525.
6. Jean Y.C. // Macromolecules. 1966. V. 29. № 17. P. 5756.
7. Kirkegaard P., Pedersen N.J., Eldrup M. PATFIT-88. A Data Processing System for Positron Annihilation Spectra on Mainframe and Personal Computers. Roskilde, Denmark: Risoe National Laboratory, 1989.
8. Gregory R.B., Yongkang Zhu // Positron and Positronium Chemistry / Ed. by Jean Y.C. Singapore: World Scientific, 1991. P. 136; Gregory R.B. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 9. P. 4665.
9. Deng Q., Jean Y.C. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 1. P. 30.
10. Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Chernyakovskii F.P., Kornilov A.I., Platé N.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 47. № 1. P. 85.
11. Consolati G., Genco J., Pegoraro M., Zanderighi L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 2. P. 357.
12. Okamoto K., Tanaka K., Ito M., Kita H., Ito Y. Material Science Forum. Proc. 10th Int. Conf. on Positron Annihilation / Ed. by Yuan-Jin He, Jean Y.C. Aedermannsdorf. Switzerland: Trans Techn. Publ. 1995. V. 175–178. P. 743.
13. Мокрушин А.Д., Татур А.О., Шантарович В.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 6. С. 1216.
14. Шантарович В.П., Ямпольский Ю.П., Кевдина И.Б., Азаматова З.К., Хотимский В.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 445.
15. Shantarovich V.P. // J. Radioanalyt. Nucl. Chem., Articles. 1996. V. 210. № 2. P. 357.
16. Roellig L.O. // Positron Annihilation / Ed. by Stewart A.T., Roellig L.O. New York: Acad. Press, 1967. P. 127.
17. Venkatesvaran K., Cheng K.J., Jean Y.C. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 12. P. 2465.
18. Brandt B., Paulin R. // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. № 4. P. 193.
19. Maurino M., Brandt W. // Bull. Am. Phys. Soc. 1979. V. 24. № 1. P. 72.