

УДК 541.64:539.2

ПОЗИТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА И ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 1999 г. В. П. Шантарович*, Ю. А. Новиков**, Э. Ф. Олейник*, М. С. Аржаков***,
З. К. Суптель*, О. Б. Саламатина*, И. Б. Кевдина*

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

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

***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 27.10.98 г.
Принята в печать 04.12.98 г.

Метод измерения времени жизни позитронов с применением математических программ обработки спектров аннигиляции PATFIT и CONTIN использован для анализа изменений свободного объема V_f в полимерах и распределения по размерам элементов, в которых этот объем содержится. Измерения проведены в стеклообразном ПММА, пластифицированном добавкой термодинамически несогласимого с ним олигодиэтилсиликсана, в статистическом сополимере метилметакрилата с октилметакрилатом, а также в стеклообразном ПК, недеформированном и деформированном одноосным сжатием и затем отожженном при $T < T_c$. Впервые удалось обнаружить переходы между структурами стекол с унимодальным и бимодальным распределением времен жизни позитрония (элементов свободного объема по размерам). За изменения V_f при одноосном сжатии ПК ответственна, по-видимому, только неупругая компонента деформации, в то время как конформационная компонента практически не связана с этими изменениями.

ВВЕДЕНИЕ

Изменение свободного объема в полимерных системах при вариациях химического состава, а также при разнообразных внешних воздействиях (давление, деформация, отжиг) имеет принципиальное значение для теории строения полимеров, их динамики и развития теории деформации. Одним из подходов при решении этого вопроса является использование метода аннигиляции позитронов (e^+), позволяющего на основании измерений времен жизни e^+ и позитрония² Ps получить и количественно проанализировать как изменения

общего свободного объема V_f в образце, так и распределение структурных элементов, в которых он содержится, по размерам. Впервые на это обратили внимание Brandt и Spira [1]. Позже возможности метода значительно расширились благодаря созданию математических программ анализа спектров временного распределения аннигиляционного излучения PATFIT [2] и CONTIN [3, 4], а также установлению аналитических зависимостей между количеством и размерами элементарных свободных объемов (элементов V_f) и аннигиляционными характеристиками [5–7].

Известно, что программа PATFIT является приближенным описанием временного распределения аннигиляционного излучения $Y(t)$ в терми-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 97-03-32762, 96-03-32468 и 98-03-32850).

² Позитроний Ps представляет собой связанную систему позитрона и электрона ($e^+ - e^-$).

нах дискретного числа экспонент, обычно не более четырех

$$\begin{aligned} Y(t) &= N_s \sum_{i=1}^n I_i \lambda_i \int_{-\infty}^t \phi(t_1) e^{-\lambda_i(t-t_1)} dt_1 = \\ &= N_s \sum_{i=1}^n I_i \lambda_i \phi(t)^* \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь N_s – полное количество событий в спектре, I_i – интенсивность распадов со скоростью λ_i , $\phi(t)$ – функция разрешения установки, звездочка в формуле (1) обозначает свертку с функцией разрешения установки.

Программа CONTIN использует бесконечное число экспонент, и в этом смысле более точно передает форму распределения. В таком случае

$$\begin{aligned} Y(t) &= N_s \int_0^\infty \lambda \alpha(\lambda) d\lambda \phi(t)^* = \\ &= N_s \int_0^\infty \lambda \alpha(\lambda) \int_{-\infty}^t \phi(t_1) e^{-\lambda(t-t_1)} dt_1 d\lambda, \end{aligned} \quad (2)$$

где роль I_i играет плотность вероятности $\lambda \alpha(\lambda)$ распада со скоростью λ (с временем жизни $\tau = \lambda^{-1}$).

Плотность вероятности значений радиуса R для элементов дается выражением

$$f(R) = -\alpha(\lambda) \frac{d\lambda}{dR} \quad (3)$$

В приведенной формуле λ – скорость аннигиляции позитрония, а зависимость λ от R определяется формулами, обсуждавшимися в работах [4–7]. В принципе в формулу (3) следует ввести поправку $k(R)$ [4], учитывающую разную вероятность попадания атома позитрония в поры разного радиуса. Однако в наших вычислениях ее не использовали, поскольку это не вносит принципиальных изменений в результаты.

Следует иметь в виду, что в случае обработки по CONTIN восстановление зависимости плотности вероятности событий аннигиляции от времени (на основании эксперимента по временному распределению аннигиляционного излучения) связано с решением интегрального уравнения Фредгольма (2) методом регуляризации и является не-

корректной математической задачей. Ее решение существенно облегчается благодаря использованию эталонного образца с единственным и известным временем жизни для нахождения $\phi(t)$. При этом именно программа CONTIN дает возможность получить непрерывное распределение элементов V_f по размерам.

В работах [8, 9] нами сообщалось о бимодальном характере распределения аннигиляции позитрония по скоростям и, следовательно, о бимодальном распределении элементов V_f по размерам в некоторых полимерных мембранных материалах, например в политриметилсилилпропине (ПТМСП) и пористом полифениленоксида (ПФО) с пористостью 200 и 70 м²/г. В случае ПТМСП на воздухе положение пиков распределения $\tau = 1.75$ и 5.6 соответствовало средним эффективным радиусам 2.5 и 5 Å. Подобные распределения были получены ранее для аморфного ПТФЭ при 5.3°C [10–13]. Средний размер элементов V_f в ПТФЭ оказался несколько меньше, чем в ПТМСП ~2 и 4 Å (времена жизни $\tau = 1.3$ и 4.05 нс [12]).

Авторы работы [13] склонны приписать более короткоживущую компоненту аннигиляционного спектра “квазипозитронию” (*q*-Ps) на основе экспериментов по магнитному тушению. Эти эксперименты интерпретированы таким образом, что внутренняя контактная плотность e^+ и e^- в этом состоянии (0.58–0.75) существенно меньше, чем плотность для свободного *o*-Ps (1.0), и, следовательно, первое состояние является как бы “разбухшим” по сравнению с *o*-Ps. Таким образом, распределение элементов V_f по размерам в ПТФЭ фактически предполагается унимодальным, но подразумевается существование второго состояния позитрония (*q*-Ps), возникающего при определенных размерах пор и отличающегося тем, что позитрон аннигилирует на внутренних электронах стенки поры. При этом чувствительность *q*-Ps к размеру поры может быть иная, чем *o*-Ps.

Вместе с тем возможность существования двух групп элементов V_f с разными эффективными R тоже не отрицается. Окончательного ответа на данный вопрос пока нет. Возможно даже, что для разных полимеров ответ не одинаков. Например, в ПТМСП и пористом ПФО время $\tau_3 \approx 2$ нс столь велико, что его трудно приписать *q*-Ps, и в связи с этим реальное существование бимодального распределения элементов свободного объема по размерам в указанных полимерах очень вероятно. Кроме того, как показали последние исследова-

ния [14], удаление кислорода из пор ПТМСП приводит к весьма существенному изменению не только времени τ_4 (с 5.88 ± 0.06 нс до 10.90 ± 0.22 нс), но и τ_3 (с 1.87 ± 0.29 нс до 2.68 ± 0.45 нс). Это обстоятельство трудно объяснить в рамках представлений о q -Ps, если для него основным процессом предполагается взаимодействие с молекулами внутри стенки элемента V_f (поры). Для лучшего понимания механизмов аннигиляции необходимы дальнейшие исследования.

Настоящая работа посвящена изучению влияния химического состава и внешних воздействий на общее количество V_f и распределения элементов V_f в некоторых полимерах. Исследования выполнены на нескольких стеклообразных системах — ПММА, чистом и пластифицированном диметилсилоксаном, ПК и статистическом сополимере MMA с октилметакрилатом состава 80 : 20.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент выполняли на аннигиляционном спектрометре фирмы "Ortec" с временным разрешением (полная ширина кривой мгновенных совпадений на полувысоте) 230 пс. Использовали радиоактивный источник ^{22}Na с активностью около 20 мКи. Вклад от аннигиляции в материале источника, функция разрешения и фон случайных совпадений учитывались программами обработки PATFIT и CONTIN. В первом случае функцию разрешения установки задавали в виде суммы двух гауссовых кривых с известной полушириной, а во втором она определялась автоматически на основании измерений эталонного образца, которым в данном случае служил монокристалл кремния с характерным временем жизни позитронов 220 пс. Все измерения спектров аннигиляции проводили при комнатной температуре.

Образцы для измерений вырезали из промышленных листов ПК ($T_c = 145^\circ\text{C}$, ДСК) с $M_n = 15.6 \times 10^3$ и $M_w = 28.6 \times 10^3$ и ПММА ($T_c = 117^\circ\text{C}$, ДСК) с $M_n = 1.5 \times 10^6$. Перед деформацией образцы не подвергали никакой дополнительной термообработке.

Для ПК исследовали эффект одноосного сжатия (скорость деформации 10^{-3} с^{-1}) при комнатной температуре до остаточной деформации $\varepsilon_{\text{ост}} = 40\%$. Затем деформированный образец отжигали в течение 5 мин при $T_{\text{отж}} = 126^\circ\text{C}$. Для сравнения изменили аннигиляционные спектры в отожженном при тех же условиях недеформированном ПК.

Образцы исходного ПММА сравнивали с модифицированными образцами. Один из них был

статистическим сополимером MMA с ОМА, полученным блочной радикальной сополимеризацией. Исследовали также стеклообразный ПММА с добавкой диэтилсилоксанового олигомера в количестве 1.3 мас. %, термодинамически несовместимого с ПММА. Олигомер вводили на стадии полимеризации. Результаты анализа спектров аннигиляции по программе PATFIT представлены в табл. 1–3, а данные обработки по CONTIN в табл. 2 и на рис. 1–5. Интегральная статистика при обработке кривых по программам PATFIT и CONTIN составляла $\sim 10^7$ совпадений. Обработку по CONTIN вели с выбором 75 точек в интервале скоростей аннигиляции $\lambda \approx 0.25\text{--}9.8 \text{ нс}^{-1}$.

Для исследования работы программ PATFIT и CONTIN создали специальную программу, моделирующую по методу Монте-Карло временные распределения аннигиляционного излучения позитронов с заданными характеристиками аннигиляции с учетом функции разрешения прибора, фона случайных совпадений и вклада от аннигиляции в материале источника. Таким образом, удалось сравнить работу упомянутых выше программ при различных характеристиках обрабатываемых спектров, что важно для корректной интерпретации экспериментальных результатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменения свободного объема ПК при деформации

Регистрация изменений свободного объема V_f при деформации стеклообразных полимеров имеет принципиальное значение для проверки теоретических моделей деформации. В настоящее время распространение получили в основном две модели деформации полимерных стекол. По одной из них [15, 16] деформация протекает в одну стадию, так что при достижении некоторого критического уровня внешнего напряжения (предел текучести, предел вынужденной высокозластичности) в стекле начинает интенсивно происходить разворачивание цепей, и их конформационный набор обогащается вытянутыми конформерами. По другой модели [17, 18] процесс идет в две стадии. На первой стадии образуются специфические локальные дефекты, называемые сдвиговыми трансформациями [17–19], которые несут избыточную внутреннюю энергию и неупругую (anelastic) компоненту деформации. Они накапли-

Таблица 1. Аннигиляционные характеристики в исходном, деформированном и отожженном образцах ПК

Высокомолекулярные соединения Серия А том 41 № 7 1999	Образец	τ_1 , нс	I_1 , %	τ_2 , нс	I_2 , %	τ_3 , нс	I_3 , %	τ_4 , нс	I_4 , %
Исходный	0.227 ± 0.003	43.02 ± 1.05	0.501 ± 0.009	28.97 ± 0.97	2.099 ± 0.005	28.00 ± 0.12	-	-	-
	0.197 ± 0.007	28.43 ± 2.86	0.383 ± 0.012	38.59 ± 2.50	1.00 фикси-рованный	7.34 ± 0.69	2.163 ± 0.008	25.63 ± 0.27	
Деформированный	0.225 ± 0.003	41.52 ± 1.13	0.482 ± 0.008	31.63 ± 1.05	2.104 ± 0.005	26.86 ± 0.11	-	-	-
	0.199 ± 0.008	28.28 ± 3.51	0.377 ± 0.016	38.58 ± 2.88	0.80 фикси-рованный	7.36 ± 0.93	2.136 ± 0.007	25.77 ± 0.19	
Деформирован- ный отожженный	0.226 ± 0.003	42.20 ± 0.99	0.492 ± 0.008	29.87 ± 0.92	2.113 ± 0.004	27.9 ± 0.10	-	-	-
	0.203 ± 0.005	32.13 ± 1.98	0.416 ± 0.011	37.91 ± 1.69	1.750 ± 0.140	18.07 ± 5.61	2.480 ± 0.180	11.89 ± 5.92	
Исходный отожженный	0.227 ± 0.003	43.02 ± 1.05	0.501 ± 0.009	28.97 ± 0.97	2.100 ± 0.005	28.00 ± 0.12	-	-	-

* Результаты трех- и четырехкомпонентного анализа по PATFIT.

Таблица 2. Сравнение аннигиляционных характеристик ПММА для модельного и экспериментального распределений во времени (суммарная статистика 10^7 , интервал обработки по CONTIN 0.25–9.8 нс⁻¹ по 75 точкам)

Спектр	Программа обработки	τ_1 , нс	τ_2 , нс	τ_3 , нс	I_1 , %	I_2 , %	I_3 , %
Модель с параметрами ПММА	PATFIT	0.236 ± 0.003	0.478 ± 0.009	1.965 ± 0.005	44.46 ± 1.33	30.78 ± 1.25	24.76 ± 0.11
	CONTIN	0.256	0.520	2.0	49.8	25.0	25.2
Эксперимент с ПММА	PATFIT	0.231 ± 0.003	0.470 ± 0.008	1.968 ± 0.004	42.23 ± 1.30	33.39 ± 1.23	24.37 ± 0.10
	CONTIN	0.400		2.0	67.5		32.5

ваются по ходу нагружения и затем часть из них (по-видимому, наиболее "горячие") спонтанно релаксирует, в результате чего происходит локальный сброс запасенной в этих сдвиговых трансформациях избыточной энергии, выделение теплоты деформации и локальное изменение конформаций цепей (локальное обогащение клубка вытянутыми конформерами). Результаты позитронного анализа могут позволить не только охарактеризовать изменения свободного объема в стекле в ходе деформации и отжига, но и получить независимые подтверждения одного из двух упомянутых выше механизмов.

Для решения этого вопроса важную роль играет изучение аннигиляционных характеристик деформированных образцов после частичного отжига содержащейся в них остаточной деформации $\varepsilon_{\text{ост}}$. Эксперимент показывает [17, 20, 21], что при нагревании возврат (отжиг) $\varepsilon_{\text{ост}}$ в стеклообразных полимерах, деформированных при $T_{\text{деф}}$ на 100°C и более ниже T_c , протекает всегда в две стадии. На первой, низкотемпературной (при $T < T_c$), стадии отжигается лишь незначительная часть общей $\varepsilon_{\text{ост}}$ (~7% для ПК [20]), а на второй, высокотемпературной (при $T \geq T_c$), стадии оставшаяся $\varepsilon_{\text{ост}}$ исчезает, и образец полностью восстанавливает свои исходные размеры и форму. Такой характер отжига не объясняется одностадийной моделью деформации, однако в рамках двустадийной модели он связан с сосуществованием в деформированном стекле двух разных структур, несущих две разные моды остаточной деформации – неупругую и конформационную, т.е. $\varepsilon_{\text{ост}} = \varepsilon_{\text{ну}} + \varepsilon_{\text{конф}}$, где $\varepsilon_{\text{ну}}$ – неупругая, а $\varepsilon_{\text{конф}}$ – конформационная компоненты. Естественно, что в одностадийной модели деформации $\varepsilon_{\text{ост}} \equiv \varepsilon_{\text{конф}}$.

На низкотемпературной стадии отжига из деформированного образца исчезает только компонента $\varepsilon_{\text{ну}}$, поскольку отжиг компоненты $\varepsilon_{\text{конф}}$ связан с восстановлением нарушенного деформацией кон-

формационного набора цепей, что не может происходить при температурах ниже интервала T_c . Важно подчеркнуть, что после низкотемпературной стадии отжига значительная часть $\varepsilon_{\text{ост}}$ (~33% в нашем случае) остается в деформированном образце (именно поэтому низкотемпературный отжиг мы называем частичным). Однако структура и энергетическое состояние образца после низкотемпературного отжига становится существенно иным. Из образца исчезают почти все сдвиговые трансформации и вместе с ними избыточная энергия, запасенная образцом в ходе деформирования [17]. Вся сохранившаяся после этого $\varepsilon_{\text{ост}}$ существует теперь только в виде $\varepsilon_{\text{конф}}$ [20].

Использование этих характерных особенностей отжига остаточной деформации полимерных стекол позволяет проследить за изменениями свободного объема, связанными с компонентами $\varepsilon_{\text{ну}}$ и $\varepsilon_{\text{конф}}$ деформированного ПК. Для этого были выполнены измерения временных распределений аннигиляционного излучения позитронов в исходном и деформированном образцах ПК, а также в этих образцах, подвергнутых структурному отжигу в течение 5 мин при 126°C.

Результаты трех- и четырехкомпонентного анализа распределения (программа PATFIT-88 [2]) приведены в табл. 1 в виде времен жизни τ_i и интенсивности I_i соответствующих компонент. На рис. 1 показаны результаты обработки тех же спектров по программе CONTIN [3, 4], дающей непрерывное распределение плотности вероятности $\lambda\alpha(\lambda)$ аннигиляции позитронов с данной скоростью λ и временем жизни $\tau = \lambda^{-1}$ (рис. 1а). Непрерывное распределение элементов свободного объема по размерам $f(R)$ приведена на рис. 1б.

Из табл. 1 следует, что при трехкомпонентном описании деформация приводит к уменьшению интенсивности долгоживущей компоненты I_3 , связанной с аннигиляцией атома позитрония Ps в элементах V_f ПК, с $28.0 \pm 0.1\%$ до $26.8 \pm 0.1\%$. По

Таблица 3. Аннигиляционные характеристики ПММА, статистического сополимера ММА-октилметакрилат (80 : 20) и смеси ПММА с диэтилсилоксановым олигомером (1.3 мас. %)*

Образец	τ_1 , нс	I_1 , %	τ_2 , нс	I_2 , %	τ_3 , нс	I_3 , %	τ_4 , нс	I_4 , %
ПММА	0.240 ± 0.003	44.23 ± 1.29	0.482 ± 0.008	31.48 ± 1.21	1.962 ± 0.005	24.29 ± 0.11	-	-
	0.194 ± 0.007	27.06 ± 2.33	0.393 ± 0.010	46.18 ± 1.91	1.460 ± 0.210	10.38 ± 4.74	2.130 ± 0.100	16.37 ± 5.20
ПММА: октилметакрилат	0.244 ± 0.003	40.66 ± 0.97	0.468 ± 0.006	33.09 ± 0.92	2.262 ± 0.004	26.24 ± 0.07	-	-
	0.191 ± 0.006	26.46 ± 1.86	0.388 ± 0.008	44.94 ± 1.59	1.560 ± 0.140	9.79 ± 2.11	2.470 ± 0.060	18.81 ± 2.39
ПММА: диэтилсилоксановый олигомер	0.234 ± 0.003	44.09 ± 1.08	0.484 ± 0.007	31.09 ± 1.01	1.981 ± 0.004	24.83 ± 0.10	-	-
	0.202 ± 0.005	28.75 ± 1.84	0.394 ± 0.007	43.93 ± 1.70	1.655 ± 0.018	19.54 ± 0.18	2.49 фиксируемый	7.77 ± 0.29

* Обработка по PATFIT.

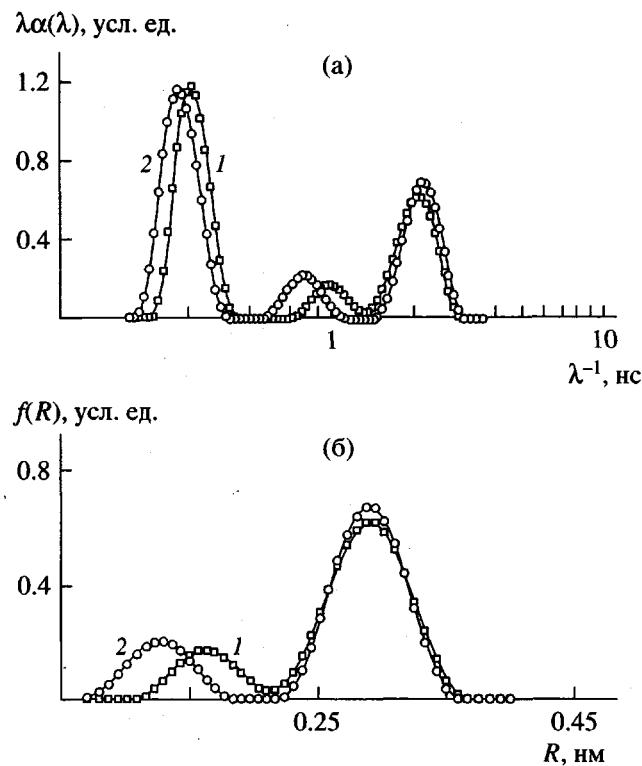


Рис. 1. Распределение плотности вероятности распадов позитронов и атомов позитрония по временам жизни (программа CONTIN) (а) и распределение $f(R)$ вероятности аннигиляции атома позитрония в поре радиуса R (б) для исходного (1) и деформированных (2) образцов ПК.

приводившимся ранее формулам [22] это соответствует уменьшению количества элементов, содержащих V_f в исходном ПК ($4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) на ~4–5%, т.е. на $(1-2) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Однако время жизни позитрония в деформированных образцах остается неизменным, $\tau_3 = 2.1 \pm 0.5$ нс. Это означает неизменность при деформации стеклообразного ПК эффективного радиуса ($R_{\text{эфф}} \approx 0.3$ нм) элементов свободного объема.

Результаты обработки спектров по CONTIN качественно соответствуют результатам PATFIT, если рассматривать только правые пики распределений (рис. 1а), несомненно связанные с аннигиляцией позитрония. Положение пиков для исходного и деформированного ПК, как и для отожженных образцов (рис. 2), соответствует найденному по PATFIT (табл. 1) времени жизни $\tau_3 = 2.1$ нс ($R_{\text{эфф}} \approx 0.3$ нм, рис. 1б). Интенсивность пика после деформации тоже уменьшается (с 35.4 до 33.7%), хотя сами интенсивности несколько завышены по сравнению со значениями I_3 по PATFIT.

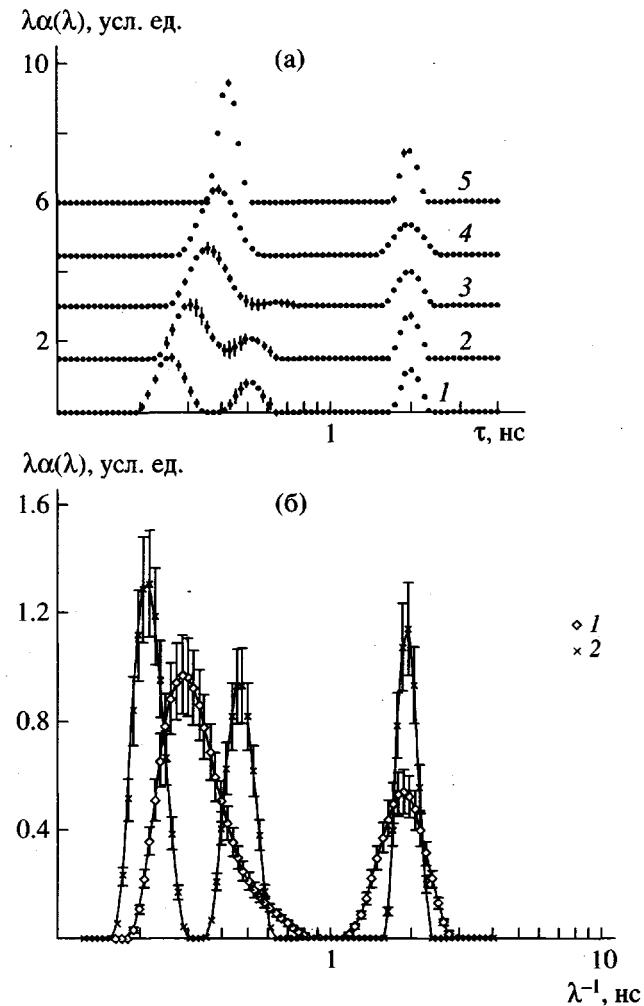


Рис. 2. Результаты обработки по CONTIN модельных кривых, иллюстрирующих изменение характера распределения $\lambda\alpha(\lambda)$ при приближении τ_1 к $\tau_2 = 0.48$ нс и неизменных интенсивностях, (а) и плотность вероятности аннигиляции позитронов с данным временем жизни $\tau = \lambda^{-1}$ в ПММА (обработка по CONTIN) (б). а: $\tau = 0.24$ нс (1) соответствует модели в табл. 2; 0.28 (2), 0.31 (3), 0.34 (4), 0.40 нс (5) б: 1 – эксперимент, 2 – модельная кривая с параметрами PATFIT (табл. 3) для ПММА.

Результаты анализа модельных спектров исходного ПММА (табл. 2), близких по характеристикам к ПК, показывают, что причины этого не связаны с недостаточным разрешением на нашей аппаратуре двух первых компонент спектра I_1 и I_2 при использовании CONTIN. Из рис. 2а видно, что и для модельных спектров наблюдается такое же недостаточное разрешение, но при значениях $\tau_1 > 0.31$ нс (при приближении τ_1 к значению $\tau_2 = 0.48$ нс). Однако для всех модельных кривых сохраняется положение максимума третьего пика и его интенсивность. Поэтому мы сочли, что имею-

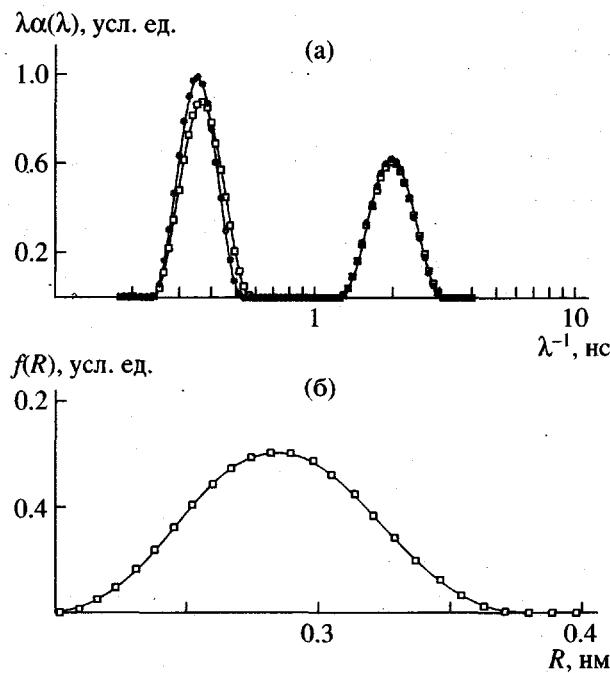


Рис. 3. Зависимость $\lambda\alpha(\lambda)$ (а) и распределение $f(R)$ (б) для отожженного недеформированного (1) и отожженного деформированного (2) образцов ПК. Распределения $f(R)$ для этих образцов практически совпадают.

щющейся точности измерений достаточно для анализа при обработке по CONTIN относительных изменений и характера позитрониевого пика (например, долгоживущий пик для ПММА на экспериментальной кривой, представленной на рис. 2б) при различных внешних воздействиях на исследуемые образцы. Важно, что обработка CONTIN для исходного и деформированного ПК выявляет присутствие еще одного, дополнительного пика меньшей интенсивности – 8.1% со временем 1.0 нс и 10.1% со временем 0.8 нс соответственно (рис. 1а).

Указанные времена жизни достаточно велики, чтобы их можно было приписать атомам позитрония в порах меньшего эффективного радиуса $R = 0.17$ и 0.13 нм (рис. 1б). Отсюда можно заключить, что в результате деформации происходит перераспределение по размерам элементов (пор), несущих V_f : деформация увеличивает количество малых пор (повышение интенсивности второго пика с 8 до 10%, рис. 1а). Получается, что картина преобразования V_f при деформации ПК сложнее, чем это следует из трехкомпонентного описания по PATFIT (табл. 1). При этом полностью независимое четырехкомпонентное описание, даже при статистике 10^7 совпадений, оказалось неэффективным вследствие большой неопределенности в значениях I_3 и I_4 . Для прояснения ситуации мы

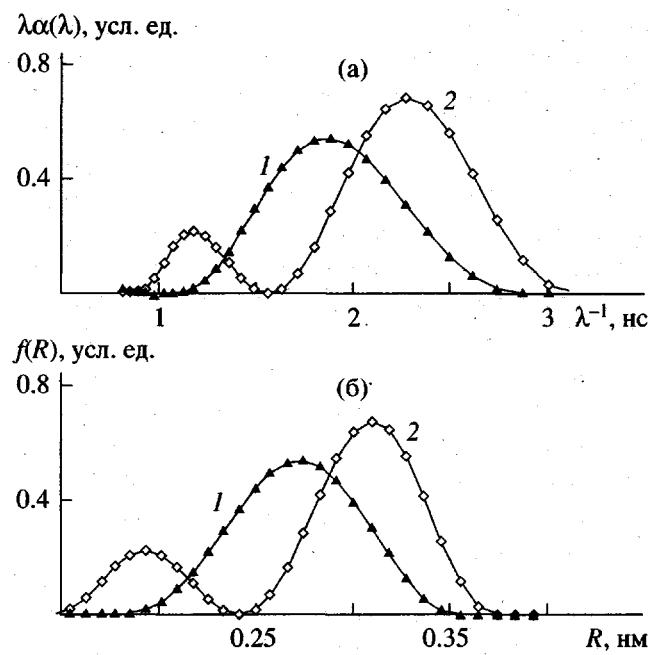


Рис. 4. Распределение $\lambda\alpha(\lambda)$ (а) и зависимость $f(R)$ (б) для ПММА (1) и статистического сополимера ММА с октилметакрилатом (2) при соотношении мономеров 80 : 20.

провели дополнительное четырехкомпонентное разложение спектров по PATFIT, с временами жизни $\tau_3 = 1.0$ и 0.8 нс и соответствующими положению дополнительных позитрониевых пиков малой интенсивности, полученных при обработке по CONTIN (табл. 1). В результате точность описания оказалась вполне приемлемой, а значения τ_4

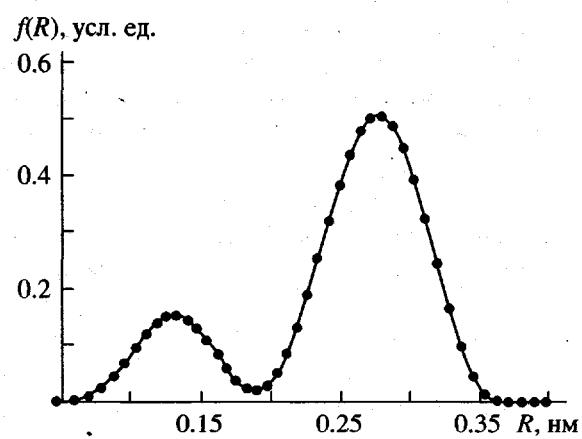


Рис. 5. Распределение $f(R)$ вероятности аннигиляции атома позитрония в поре радиуса R для ПММА, пластифицированного добавкой 1.3 мас. % диэтилсиликсанового олигомера.

совпали с положением правых, "долгоживущих" позитрониевых пиков на рис. 1а. Это свидетельствует в пользу достоверности описания процесса в терминах CONTIN, особенно если принять, что позитронные компоненты I_1 и I_2 (аннигиляция без образования позитрония), выявленные при обработке PATFIT, описываются одним левым (короткоживущим) пиком при обработке по CONTIN (рис. 1а). При четырехкомпонентном разложении по PATFIT интенсивности I_3 (и I_4) для деформированного и исходного ПК практически совпадают (7.3% в табл. 1). Таким образом, проведенный анализ подтверждает лишь уменьшение размеров элементов V_f (с $R = 0.17$ до 0.13 нм), ассоциируемых с компонентой I_3 в деформированном стеклообразном ПК.

Важно отметить то обстоятельство, что если оба позитрониевых пика на рис. 1 (долгоживущий пик и дополнительный пик малой интенсивности) имеют природу o -Ps в элементах свободного объема ПК, то полученные результаты указывают на бимодальное распределение этих элементов по размерам, причем деформация ведет к некоторому уменьшению средних размеров (рис. 1б).

По поводу природы долгоживущего пика сомнений не возникает. Посмотрим, можно ли как-то подтвердить *ортого*-позитрониевую природу дополнительных пиков. Уже упоминалось, что альтернативная идея [13] для ПТФЭ связывает дополнительную позитрониевую компоненту с квазипозитронием (q -Ps), представляющим собой аномальный, "разбухший" позитроний. Позитрон при этом аннигилирует в основном на электронах молекул стенки поры. В таком случае чувствительность q -Ps к размерам элемента свободного объема, в котором он находится, может быть совершенно иной, чем для o -Ps, и появление короткоживущего позитрониевого пика может означать пороговое возникновение q -Ps при размерах пор, меньших критического. При этом бимодальное распределение времен жизни позитрония может и не означать бимодального распределения элементарных свободных объемов в образце по размерам. Однако увеличение времени жизни короткоживущей позитрониевой компоненты при удалении кислорода из пор ПТФЭ и других полимеров [14] кажется нам аргументом в пользу *ортого*-позитрониевой природы обоих пиков, и поэтому изменения свободного объема мы оценили в данном предположении.

При обработке по CONTIN видно, что изменения V_f происходят в значительной степени за счет заметного уменьшения эффективных радиусов некоторой части пор (с 0.17 до 0.13 нм). Поскольку доля таких пор невелика (8.1 и 10.1% соответственно), интегральный свободный объем V_f при этом меняется слабо, – на ~6%, что близко к оценке по PATFIT (~4%).

Отжиг ПК

Трехкомпонентный анализ (PATFIT, табл. 1) свидетельствует о восстановлении I_3 в результате отжига ($T_{\text{отж}} = 126^\circ\text{C}$, 5 мин) деформированного ПК. Принципиально важными представляются результаты обработки данных по CONTIN для отожженных недеформированного и деформированного образцов. Как видно (рис. 3), в обоих случаях дополнительный позитрониевый пик, о котором шла речь в предыдущем разделе, вообще отсутствует, хотя положение основного позитрониевого пика остается неизменным. Такой результат впервые демонстрирует возникновение и уничтожение одного из двух позитрониевых пиков в результате внешних воздействий. В исходном образце дополнительный пик возникает, по-видимому, в результате неизвестной нам предыстории образца, возможно, в результате "замораживания" существенно неравновесной структуры ПК при быстром охлаждении листа после экструзии. Эти соображения подтверждаются действием отжига. Поскольку в результате отжига при повышенной температуре распределение V_f по размерам становится унимодальным, такое распределение ближе к равновесному, чем бимодальное.

Рассчитанные по CONTIN плотности вероятности аннигиляции с данной скоростью λ для Ps в отожженных в одинаковых условиях недеформированном и деформированном образцах полностью совпали. Они показаны на рис. 3. Площадь единственного теперь позитрониевого пика оказалась примерно равной сумме площадей двух пиков, наблюдавшихся до отжига в исходном и деформированном образцах (42.3%, рис. 1). Интересно, что исходный образец ПК при отжиге показал существенно большее возрастание V_f (15–20%), чем уменьшение V_f при деформации (6%). Это вновь указывает на существенно неравновесную структуру исходного ПК. По-видимому условия экструзии и последующее охлаждение

листов ПК вызвали некоторое их сжатие и пониженное количество V_f в полимере.

Итак, обработка временных распределений аннигиляционного излучения позитронов двумя методами (программы PATFIT и CONTIN) указывает на изменения как интегрального свободного объема, так и характера распределения структурных элементов, в которых находится V_f ПК, по размерам. Кроме того, результат отжига деформированного образца при температурах заметно ниже T_c , когда отжигается лишь незначительная часть $\varepsilon_{\text{ост}}$ (лишь ~7% из общей $\varepsilon_{\text{ост}} = 40\%$ [20]), содержащейся в виде компоненты $\varepsilon_{\text{нн}}$, приводит и к другим важным выводам.

При некоторых условиях приготовления образцов можно достичь такой структуры ПК, в которой существует бимодальное распределение по размерам пор (структурных элементов), в которых содержится весь V_f стеклообразного ПК. По-видимому, бимодальное распределение V_f более удалено от равновесного, чем унимодальное. Вероятно, такой необычный характер распределения свободного объема в полимерных стеклах способен оказывать существенное влияние на многие их свойства, зависящие от свободного объема. В связи с этим изучение других полимерных стекол с необычным распределением V_f в них представляет научный и, возможно, практический интерес.

Деформирование стеклообразного ПК одноосным сжатием дает уменьшение его общего V_f . Это отличает поведение ПК от поведения ПММА и ЖК-сополиэфира "Vectra" [23, 24], в которых свободный объем при одноосном сжатии (примерно до тех же деформаций) возрастает. Причины качественных различий в характере изменений свободного объема при деформации различных полимеров в твердом состоянии пока неясны. Однако эти результаты показывают, что нельзя свести изменения V_f при деформации к простым схемам типа возрастание–уменьшение V_f .

Тот факт, что измеренные по аннигиляции позитрония свободные объемы отожженных недеформированного и деформированного образцов ПК совпадают (рис. 3а), несмотря на существенную разницу в их структуре (отожженный деформированный образец содержит около 33% остаточной деформации, а отожженный недеформированный ПК не содержит деформации вообще), заставляет заключить, что конформационная компонента $\varepsilon_{\text{ост}}$ (а только она и содержится в деформированном и затем частично отожженном при 126°C в течение 5 мин образце [20]) не связана

на с изменениями свободного объема при деформации стеклообразного ПК. Это значит, что все наблюдаемые изменения V_f ПК при его деформации связаны исключительно с неупругой компонентой деформации, т.е. с несущими ее сдвиговыми трансформациями. Это находится в некотором противоречии с представлениями о безобъемном характере сдвиговых трансформаций [17], хотя, возможно, что всегда возникающие при деформации стеклообразных полимеров сдвиговые трансформации несколько различны в полимерах разной химической природы. Вероятно, с этими различиями и связано разное количество запасаемой при деформации стекол внутренней энергии [17].

Полученные результаты по аннигиляции позитронов в ПК недвусмысленно свидетельствуют в пользу двустадийной (а не одностадийной) модели деформации.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ СОПОЛИМЕР ММА–ОКТИЛМЕТАКРИЛАТ

Другим примером бимодального распределения плотности вероятности $\lambda(\lambda)$ аннигиляции позитрония является статистический сополимер ММА с октилметакрилатом в соотношении 80 : 20 (рис. 4). Данные обработки эксперимента по программе PATFIT приведены в табл. 3. Напомним, что чистый ПММА имеет, по нашим данным, унимодальное распределение. Некоторые авторы наблюдали два пика в аннигиляционном спектре позитрония в ПММА [25], что может быть связано с неодинаковой структурой данного полимера при получении его разными изготовителями. Сополимеризация меняет распределение полностью. Возникает дополнительный короткоживущий позитрониевый пик (с $\tau > 1$ нс), имеющий интенсивность, сравнимую с основным, характерным для чистого ПММА пиком. Причем, если в ПММА положение центра пика составляло чуть меньше $\tau = 2$ нс (что соответствовало результатам трехкомпонентного разложения по PATFIT, табл. 3), то в сополимере происходит сдвиг долгоживущего пика вправо (данные PATFIT: $\tau_3 = 2.262 \pm 0.004$ нс). Весьма существенным, на наш взгляд, является то обстоятельство, что единичный орто-позитрониевый пик чистого ПММА перекрывается с обоими пиками сополимера. При

одних и тех же временах жизни позитрония в данном случае нет оснований предполагать присутствие двух различных состояний позитрония (*q*-Ps и *o*-Ps). Вероятно, что оба пика в сополимере относятся к *o*-позитронию, и в этом случае мы действительно имеем физически существующее в сополимере бимодальное распределение элементов свободного объема по размерам. Такая бимодальность есть свойство структуры данного стекла.

Как видно из табл. 3, четырехкомпонентное описание распределения по программе PATFIT не противоречит этому заключению, так как неопределенности I_3 и I_4 оказываются значительно меньшими, чем для чистого ПММА. Однако даже при суммарном счете совпадений более 10^7 ошибка в величинах I_3 и I_4 остается все же достаточно большой. Поэтому данные обработки эксперимента по CONTIN здесь удачно дополняют результаты PATFIT. В предположении, что оба наблюдаемые состояния *ортого*-позитрониевые, на основании данных CONTIN для сополимера получено бимодальное распределение элементов свободного объема по размерам $f(R)$ (рис. 4б) со значениями $R_{\text{ср}} = 0.2$ и 0.3 нм. Причина возникновения бимодального распределения кроется, по-видимому, в существенной структурной перестройке полимерного блока при сополимеризации. Возможно, плотность молекулярной упаковки в стекле вблизи звеньев октилметакрилата отличается от упаковки звеньев MMA, что и приводит к выраженному бимодальному распределению. Однако для решения этого вопроса нужны дальнейшие исследования. Тем не менее полученный результат важен, поскольку отражает гетерогенность упаковки сополимерного стекла, т.е. структурную особенность, никогда ранее не принимавшуюся во внимание.

ГЕТЕРОФАЗНАЯ СМЕСЬ ПММА С ДИЭТИЛСИЛОКСАНОВЫМ ОЛИГОМЕРОМ

При пластификации ПММА не растворимым в нем диэтилсилоксановым олигомером в количестве 1.3 мас. % распределение $\lambda\alpha(\lambda)$ напоминает результат для исходного образца ПК (рис. 1а). Результаты обработки эксперимента по PATFIT представлены в табл. 3. По данным CONTIN, в спектре аннигиляции позитрония вновь присутствуют два пика, один в области $t = 0.8$ нс и второй с $t = 2.0$ нс. Положение второго (более интенсив-

ного) пика не меняется также и по сравнению с чистым ПММА. По-видимому, это естественно, ибо содержание диэтилсилоксанового олигомера в смеси мало, и между ПММА и олигомером нет химического взаимодействия. Рассчитанное на основании данных CONTIN распределение несущих V_f элементов свободного объема по размерам $f(R)$ представлено на рис. 5.

Проблема пластификации (и антипластификации) ПММА добавками диэтилсилоксанового олигомера при разных концентрациях исследовалась нами ранее [26], и мы предполагаем продолжить эти исследования с использованием обработки спектров аннигиляции по CONTIN. Однако бимодальность распределения V_f в пластифицированном ПММА не вызывает сомнений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя все сказанное, следует отметить, что общим результатом для рассмотренных систем (ПК, ПММА, сополимер MMA–октилметакрилат, деформация, пластификация, отжиг) является наблюдение двух позитрониевых пиков в распределении плотности вероятности аннигиляции со скоростью λ , т.е. в функции $\lambda\alpha(\lambda)$. Приведены аргументы в пользу *ортого*-позитрониевой природы второго (с малой интенсивностью) пика аннигиляции (в отличие от альтернативного варианта отнесения его к квази-позитронию).

Как известно, решение некорректных математических задач, какой, в частности, является нахождение по программе CONTIN плотности вероятности $\lambda\alpha(\lambda)$ аннигиляции с данным временем жизни, следует принимать с некоторой осторожностью [27]. Это относится и к обсуждаемому в настоящей работе дополнительному позитрониевому пику, слабо проявляющемуся в исследуемых системах при обработке спектров по PATFIT, по-видимому, из-за близости соответствующих времен жизни. Однако в данном случае аргументом в пользу достоверности этого эффекта является физически вполне объяснимое экспериментально наблюдаемое поведение позитрониевых пиков, в частности, сдвиг дополнительного пика при деформации и его полное уничтожение при отжиге ПК, изменение положения основного пика в

ПММА при его пластификации диэтилсиликсновым олигомером, а также появление двух пиков в статистическом сополимере MMA-октилметакрилат. Наконец, не подвергается сомнению существование двух позитрониевых пиков в таких полимерных стеклах, как ПТМСП [8, 9] и статистические сополимеры перфтордиоксона и тетрафторэтилена [14].

Таким образом, судя по полученным результатам, при небольших временах жизни позитрония (~ 2 нс) обработка эксперимента по CONTIN дает более детальную информацию, чем PATFIT, и эта информация, по-видимому, отражает действительную физическую структуру изученных в настоящей работе объектов. В настоящее время мы проводим дополнительные эксперименты и обработку модельных спектров аннигиляции, что, как мы надеемся, позволит получить подтверждения представленным в работе результатам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brandt W., Sporn J. // Phys. Rev. 1966. V. 142. № 1. P. 231.
2. Kirkegaard P., Pedersen N.J., Eldrup M. PATFIT-88. A Data Processing System for Positron Annihilation Spectra on Mainframe and Personal Computers. Risoe National Laboratory, DK-4000, Roskilde, Denmark, 1989.
3. Gregory R.B., Zhu Yongkang // Positron and Positronium Chemistry / Ed. by Jean Y.C. Singapore: World Scientific, 1991. P. 136; Gregory R.B. // J. Appl. Phys. 1991. № 9. P. 4665.
4. Deng Q., Jean Y.C. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 1. P. 30.
5. Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J.N. // Chem. Phys. 1981. V. 63. № 1. P. 51.
6. Шантарович В.П., Ямпольский Ю.П., Кевдина И.Б. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 1. С. 53.
7. Shantarovich V.P. // J. Rad. Nucl. Chem. Articles. 1996. V. 210. № 2. P. 357.
8. Шантарович В.П., Новиков Ю.А., Азаматова З.К. // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. № 1. С. 164.
9. Шантарович В.П., Новиков Ю.А., Азаматова З.К., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 1024.
10. Gregory R.B. // Nucl. Instrum. Methods. A. 1991. V. 302. P. 496.
11. Gregory R.B. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 9. P. 4665.
12. Breitenhuber L., Kindl P., Sormann H., Puff W. // Nucl. Instrum. Methods. A. 1982. V. 199. P. 143.
13. Consolati G., Quasso F. // Appl. Phys. 1990. V. 50. P. 43.
14. Shantarovich V.P., Novikov Yu.A., Suptel Z.K., Oleinik E.F., Boyce M.C. // Acta Physica Polonica (in press).
15. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967. Гл. 4.
16. Robertson R.E. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 3950.
17. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
18. Perez J. // Physics and Mechanics of Amorphous Polymers. Rotterdam: A.A. Balkema, 1998. Ch. 3–5.
19. Argon A.S. // Glass: Science and Technology. New York: Acad. Press. 1980. V. 5. Ch. 3. P. 79.
20. Олейник Э.Ф., Шеногин С.В., Парамзина Т.В., Руднев С.Н., Шантарович В.П., Азаматова З.К., Ракула Т., Fischer E.W. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1944.
21. Аржаков С.А., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 5. С. 1154.
22. Шантарович В.П., Ямпольский Ю.П., Кевдина И.Б., Азаматова З.К., Хотимский В.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. P. 445.
23. Hassan O.A., Boyce M.C., Li H.S., Berko S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 2. P. 185.
24. Шантарович В.П., Густов В.В., Олейник Э.Ф., Кевдина И.Б., Саламатина О.Б., Азаматова З.К. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1985.
25. Boyce M.C. Устное сообщение. 1998.
26. Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Gustov V.V., Kevdina I.B., Shantarovich V.P. // Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers. New York: Nova Sci. Publ., Inc. Commack. 1974. P. 41.
27. Dubek G., Hubner Ch., Eichler S. // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B. 1988. V. 142. P. 191.

Positron Annihilation Studies of the Effect of Composition and External Actions on Free Volume in Glassy Polymers

V. P. Shantarovich*, Yu. A. Novikov**, E. F. Oleinik*, M. S. Arzhakov***,
Z. K. Suptel*, O. B. Salamatina*, and I. B. Kevdina*

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

** Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 38, Moscow, 117942 Russia

*** Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—Variations in free volume V_f and free-volume size distribution in polymers were analyzed by positron annihilation lifetime spectroscopy. The PATFIT and CONTIN programs were used to treat the corresponding positron annihilation lifetime spectra. The positron annihilation lifetime measurements were carried out for glassy PMMA plasticized with a thermodynamically incompatible diethylsiloxane oligomer, for a random copolymer of methyl methacrylate with octyl methacrylate, and for glassy PC (undeformed samples and samples after their uniaxial compression and annealing at $T < T_g$). For the first time, transitions between the structures of polymer glasses with unimodal and bimodal positronium lifetime distributions (the size distribution of free-volume elements) were identified. Under uniaxial compression of PC, variations in V_f are likely to be controlled only by an anelastic strain component, whereas the conformational component is virtually not associated with the above changes.