

聚乙烯的多重弛豫与正电子湮没寿命谱

张宪锋, 周先意*, 范扬眉, 叶邦角, 翁惠民, 韩荣典

(中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

摘要: 在 143 ~ 373 K 用正电子湮没寿命谱(PALS)方法研究了高密度聚乙烯(HDPE)中的自由体积与温度的关系. 对实验谱分别进行了三寿命成分和四寿命成分分析, 并对实验拟合结果作了微分的尝试. 发现经这种方法处理后的结果对温度变化十分灵敏, 并且从四寿命分析的微分曲线可以完整地观察到 HDPE 在该温度区间的三重 α 弛豫和表观双玻璃化转变过程, 而用三寿命分析的微分曲线将难以解释这些转变. 这说明对部分结晶的聚合物而言, 用四寿命拟合比三寿命拟合更符合实际的物理过程. 讨论了正电子在 HDPE 中的湮没机制, 证实正电子在 HDPE 的结晶区和非晶区都可能形成电子偶素(P_s), 而且正电子所处的空间大小对 P_s 产额有影响; 最后根据 PALS 实验的结果直接估算了 HDPE 在不同温度下的热膨胀系数.

关键词: 正电子湮没寿命; 高密度聚乙烯; 自由体积; 弛豫过程; 热膨胀系数

中图分类号: O634.3; TQ316.343

文献标识码: A

Structural Multi-relaxations in Polyethylene and Positron Annihilation Lifetime

Zhang Xianfeng, Zhou Xianyi*, Fan Yangmei, Ye Bangjiao, Weng Huimin, Han Rongdian

(Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The high density polyethylene(HDPE) was studied using the positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) in the temperature range from 143 to 373 K. For comparison each spectrum was decomposed into three and four exponential decay components, and then for the first time it was found that the first order and second derivative of four components is more sensitive to the temperature. It can show the apparent double glass transitions and three α transitions of HDPE clearly, and the transition points are 175, 240, 270, 310, 350 K, respectively. Some important conclusions about the formation of positronium(P_s) were made that P_s can form in the crystalline region, the yield of P_s is affected by the space that positron exists, and so on. Moreover, the coefficient of thermal expansion of HDPE was estimated directly in terms of the results of positron lifetime spectroscopy.

Keywords Positron lifetime spectroscopy, High density polyethylene, Free volume, Relaxation process, Coefficient of thermal expansion

1 前言

正电子湮没技术(Positron annihilation spectroscopy, PAS)是一种研究凝聚态材料中的 FV 信息的有效实验手段^[1-3], 其特点是: 正电子(e^+)能深入

到材料内部, 对 FV 的各种参数如尺寸、密度、物理化学环境等参数反应十分灵敏, 且对材料无损害. 所以近十年来 e^+ 已被当作一个精巧而灵敏的探针广泛地用于聚合物各种微观结构和弛豫过程的研究, 取得了很大的进展, 但也存在一些不足, 主要体现在

此前 PAS 的实验结果与通常的认识有一些差异,不能完整地反映聚合物的弛豫转变过程,特别是不能反映出高温时的多重 α 弛豫,而造成这一问题的原因可能源于人们对 e^+ 在聚合物微观结构中湮没状态的认识存在偏差.

本工作在 143 ~ 373 K 用正电子湮没寿命谱 (Positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS) 研究了熔融结晶的高密度聚乙烯 (High density polyethylene, HDPE) 材料中自由体积 FV 与温度 T 的依赖关系. 用 PATFIT^[4] 拟合程序对实验谱分别作了三寿命和四寿命成分分析,结果表明,用四寿命分析及其微分曲线能合理地反映 HDPE 的微结构及其运动随 T 的变化,观察到了 HDPE 的多重 α 、 β 等转变过程,说明了对部分结晶的高聚物来说,用四寿命分析其 PALS 谱比三寿命更符合实际的物理规律. 讨论了 e^+ 在聚合物中的湮没行为,并估算了 HDPE 在不同温度下的热膨胀系数等宏观参数.

2 实验原理简介

2.1 HDPE 聚集态结构

人们发现要获得纯的晶态或非晶态的 HDPE 是很困难的,通常形成的都是部分结晶的材料,在 HDPE 中同时存在结晶区和非晶区. 由于高分子链有许多独特的性质,如内旋转、分子量的分散性、相邻原子间以共价键结合而链与链之间以范德华力结合等,使聚合物的晶态比小分子晶态的有序程度差很多,而其非晶态比小分子液态的有序程度好.

通常情况下,聚合物的结晶是由链折叠而形成片晶,再由片晶径向发射生长而组成球晶,晶片表面及间隙分布着有序度较差的非晶相. 片晶的厚度决定于结晶时的过冷度,通常达十几纳米,球晶的尺寸达几十微米. 片晶中高分子链的构型主要由链的内部位能决定,优先以位能最低的形态排列. 本实验所用的 HDPE 分子为全反式结构(平面锯齿形),C 原子轨道为 sp^3 杂化轨道,分子间的相互作用主要为色散力,其晶胞属于正交晶系,每个晶胞中有两条链. 若以主链的中轴为 c 方向,则 300 K 时其晶胞参数为: $a = 7.36 \text{ \AA}$, $b = 4.92 \text{ \AA}$, $c = 2.534 \text{ \AA}$. 主链上 C—C 键长为 $1.54 \text{ \AA}$,键角为 $109^\circ 28'$ ^[5].

对于聚合物的非晶态结构目前有两种争论的模型,一种是 Flory 的无规线团模型,另一种是 Yeh 的两相球粒模型,争论的焦点在于完全无序还是局部有序^[6]. 在实验上通过对自由体积的研究将有助于

人们更好地认清聚合物的聚集态结构.

2.2 正电子湮没寿命

从放射源发射的 e^+ 进入凝聚态物质后,与物质中的原子、电子、声子发生非弹性散射,在几个皮秒内迅速损失绝大部分能量,然后与周围的电子结合而发生湮没,辐射出 γ 光子. 在聚合物材料中,由于自身能量大小及周围势阱深度、宽度的不同, e^+ 在湮没前常处于几种状态:① 游离态,② 缺陷束缚态或准束缚态,③ 结合一个电子形成电子偶素 (Positronium, 记为 Ps). 正电子处于①、②两种态时,其湮没率 λ (即寿命 τ 的倒数) 正比于周围的 e^- 密度:

$$\lambda = \pi r_0^2 c n_m Z_{\text{eff}} \quad (1)$$

其中, r_0 为 e^- 的经典半径; c 为光速; n_m 为分子浓度; Z_{eff} 为每个分子的有效电荷数^[7,8]. 在聚合物中, e^+ 处于这两种态的寿命常混在一起,约 0.3 ~ 0.5 ns. 根据 Ore 关于 Ps 形成的模型,当 e^+ 的能量 E 处于 Ore 能隙: $E_i - 6.8 \text{ eV} < E < E_i$ 时 (其中 E_i 为材料的电离能),有一定几率从聚合物分子中获得一个 e^- 而形成 Ps , 根据 e^+ 与 e^- 自旋方向的不同 Ps 有两种态:自旋反平行的单重态 (p - Ps) 和自旋平行的三重态 (o - Ps). 理论和实验证明, p - Ps 在真空中的寿命为 0.125 ns, 以 2γ (0.511 MeV) 湮没, o - Ps 在真空中的寿命为 142 ns, 湮没时发射 3γ ; 但在聚合物中, Ps 通过与周围的分子碰撞能“拾取”一个自旋反平行的 e^- , 从而发生“拾取”湮没 (Pick-off), 发射 2γ (0.511 MeV), 所以, p - Ps 的寿命为 $0.125/\eta$ (对 HDPE 而言, 接触密度参数 η 稍小于 1)^[9,10], o - Ps 的寿命迅速降至 0.5 ~ 5 ns, 且大小依赖于周围的空间尺寸. 根据 Tao 等人的球方势阱模型^[11,12], 可得到球形空间半径 R 和 o - Ps 的湮没寿命 τ 之间满足的关系式:

$$\tau = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right)^{-1} \quad (2)$$

对高聚物而言, 式 (2) 中的 $\Delta R = 0.1656 \text{ nm}$ ^[13]. 根据捕获模型, 可以将正电子寿命谱 $S(t)$ 分解为几个指数衰减函数的和:

$$\begin{cases} S(t) = \sum_i (I_i/\tau_i) \exp(-t/\tau_i) \\ \sum_i I_i = 1 \end{cases} \quad (3)$$

其中, τ_i 和 I_i 分别为第 i 种分量的寿命和相应的相对强度. 每种分量对应湮没前 e^+ 所处的特定的态,

据此可推测材料内部的微观结构的信息.

3 实 验

3.1 样品的制备

本实验所用样品原料为高密度聚乙烯 PE-LA500012, 熔融指数为 2.0 g/min, 兰州化学工业公司生产, DSC 结晶度为 75% ; 导电炭黑, 浙江淳安化工厂出品, 粒径 40 ~ 50 nm, 比表面积 60 ~ 70 m²/g. 将 100 g HDPE 与 20 g 导电炭黑在开炼机上共混 10 min, 温度为 150℃ 然后在平板硫化机上压制成片, 自然冷却至室温, 制成尺寸为 20 × 20 × 2 mm³ 的样品, 用于正电子寿命谱测量.

3.2 正电子寿命测量

正电子寿命谱是在 ORTEC 公司生产的快-快符合装置上测量的, 谱仪的 Na 窗分辨率(FWHM) 为 320 ps, 道宽为每道 35.8 ps, 正电子源²²Na 的放射性活度约 25 μCi, 用 Ni 箔(1 mg/cm²) 封装. 样品测试采用“样品-源-样品”三明治安排, 每个谱用时约 5 h, 计数约 1.5 × 10⁶ 次.

3.3 控温系统

控温系统由铜-康铜热电偶丝、样品室(抽低真

空)、AI-708 控温装置、装液氮的杜瓦瓶、冰水混合物等构成. 先将样品从室温冷却至 140 K, 测试温度为 143 ~ 373 K, 步长为 10 K, 控温精度达 0.2 K, 升温速度为 1 K/min. 测试时将样品在 3 h 内自然冷却至 140 K, 再升温到 143 K, 在每个温度点弛豫 30 min 后开始正电子寿命谱的测量.

4 结果与讨论

目前人们在拟合部分结晶高聚物的 PALS 实验谱时有两种处理方法, 一种认为应将实验谱分解为三个寿命分量^[13-16], 第一分量寿命 $\tau_1 = 0.125$ ns, 描述了 p-Ps 的湮没, 第二分量代表处于聚合物的结晶区中的正电子以游离态或捕获态湮没, 寿命 $\tau_2 = 0.3 \sim 0.5$ ns, 而长寿命分量的 $\tau_3 = 1 \sim 5$ ns, 表示在非晶区 FV 中的正电子湮没 ; 另一种观点认为应将上述的长寿命分量进一步分解为在结晶区湮没的 o-Ps 分量(τ_3 、 I_3) 和在非晶区湮没的 o-Ps 分量(τ_4 、 I_4), 即四寿命拟合^[17-21]. 我们小结 HDPE 各弛豫过程发生的温度位置及各自归属的微观运动, 现将目前看法比较统一的数据列于表 1.

表 1 HDPE 的弛豫点及其归属的微观运动
Table 1 The relaxation points of HDPE

Relaxation process		Transition temperature/ K	Attaching microstructure and micro-brownian motion
α phase	α_1	350 ^[22]	The chain will spin and/or shift along c axis in crystal
	α_2	310 ^[22]	The slip between lamellar
	α_3	270 ^[23]	The motion of short segments in amorphous regions between lamellar
β phase	$T_g(U)$	240 ± 20 ^[24]	The movement of C ₂₀₋₅₀ segment in amorphous regions
	$T_g(L)$	190 ^[25]	Crystallization of partial ordered regions

Melting point : Loose point of folding chains in crystalline region, 400 ~ 410 K.

本工作对不同温度 T 时 e^+ 在 HDPE 中的寿命谱分别作了三寿命和四寿命拟合, 发现在 T 低于 193 K 时用三寿命拟合较合适 (χ^2 值接近于 1), 而当 T 继续升高时, 用三寿命拟合时的 χ^2 值较大, 只有用四寿命拟合才能使 χ^2 值接近于 1.

三寿命拟合的各寿命大小及第三分量的强度 I_3 见图 1、图 2, 根据上述第一种观点, τ_2 随 T 从 0.35 ns 上升到 0.41 ns, 反映了结晶区的热膨胀 ; τ_3 随 T 的变化说明非晶区中各种运动单元的依次激化, 如从图 1 可定出非晶态 HDPE 的玻璃化转变温度 T_g 约为 190 K, 另外在 270、320 K 附近都有拐点. 说明

在这些温度点材料的内部结构有变化, 而 I_3 随温度的变化说明各种单元的运动对 Ps 产额的影响, 这与 Wang 等人的结果基本一致^[26]. 但进一步分析发现, 根据第三寿命成分及其变化的快慢程度不能很好地解释 HDPE 的表观双玻璃化转变以及处于 350 ~ 370 K 的结晶区的预熔等过程.

四寿命的拟合结果见图 3、4. 在 143 ~ 373 K, 随着温度的上升 τ_2 从 0.36 ns 缓慢上升到 0.4 ns, 这是由于材料本体的热膨胀引起的 ; $\tau_3 \sim (1.2 \pm 0.3)$ ns, 有缓慢上升的趋势 ; 当温度高于 190 K 时, 材料中出现了一个大的寿命 τ_4 , 且在 190 ~ 260 K, τ_4 增大得比

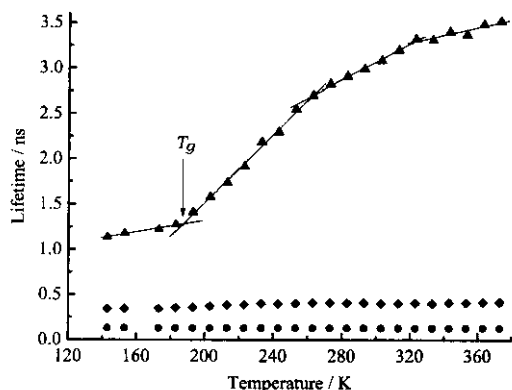


图 1 三寿命拟合中各寿命与温度的关系

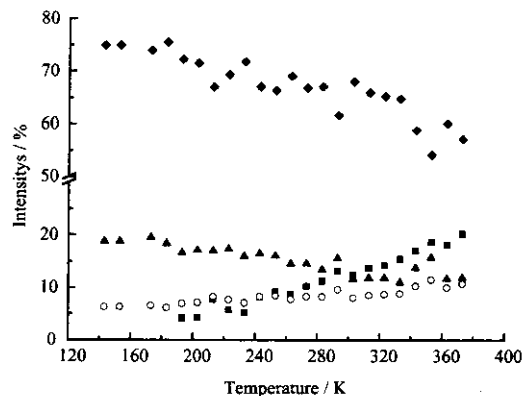
Fig. 1 The lifetimes vs T in three components fit● : τ_1 , ◆ : τ_2 , ▲ : τ_3 

图 4 四寿命分析中的相对强度对温度的变化

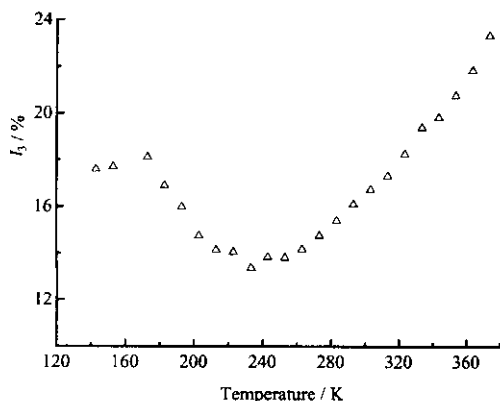
Fig. 4 The intensities vs T in four components fit○ : I_1 , ◆ : I_2 , ▲ : I_3 , ■ : I_4 

图 2 三寿命拟合中 o-Ps 的强度随温度的关系

Fig. 2 The intensity (I_3) vs T in three components fit

较快,但当温度继续升高时, τ_4 的变化趋于平缓;正电子自由态湮没的强度 I_2 从 143 K 时的 71% 单调下降到 373 K 时的 56%,第三分量的强度 I_3 从 18% 降至 9%,最大寿命成分的强度 I_4 随温度单调从 4% 上

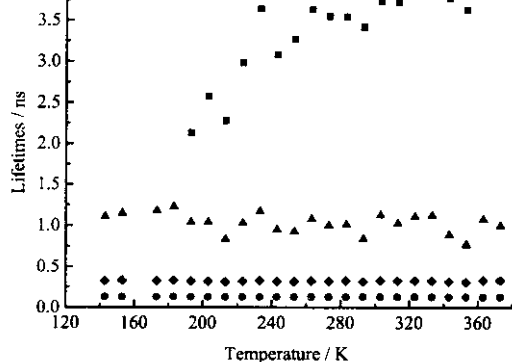


图 3 四寿命分析中各寿命随温度的变化

Fig. 3 The lifetimes vs T in four components fit万方数据 ● : τ_1 , ◆ : τ_2 , ▲ : τ_3 , ■ : τ_4

升到 18%。根据前面的讨论,第三、四寿命分别描述了 e^+ 在 HDPE 中的结晶区和非晶区中形成的 Ps 的行为,事实是怎样的呢? 以上两种处理方法中到底那种更优越?

4.1 HDPE 的热弛豫与 e^+ 在湮没前的状态

由于在 HDPE 链上 C 原子、H 原子的共价键半径分别为 0.77、0.32 Å,每个亚甲基 CH_2 的范德华体积为 17 Å^3 [27,28],从而由室温时的晶格常数可求得每个 HDPE 晶胞中的空间约为 27 Å^3 [29],若 e^+ 在其中形成 Ps,则根据方程(2)可求出对应的 o-Ps 寿命为 1.13 ns,与 τ_3 的大小很接近,即 τ_3 看起来象是结晶区中 o-Ps 的寿命。但是,在玻璃化温度以下,HDPE 非晶区中的自由体积被冻结,只是在片晶的表面及片晶之间存在大量的不完整晶格区,若考虑到 HDPE 的疏松的内部结构,在这些不完整晶格的开体积相对于 e^+ 而言与在结晶区差别不大;另一方面,热化的 e^+ 和 Ps 波动效应很显著,300 K 时 de Broglie 波长分别为 65、40 Å,只稍小于片晶的厚度,所以 e^+ 在晶区和非晶区都有一定的几率形成 Ps。也就是说,从 e^+ 的角度看,在 HDPE 中存在两种区域,一种是开体积 (Open-volume, 简记为 OV),可存在于晶区和非晶区,另一种是尺寸更大的自由体积 (Free-Volume, 简记为 FV),存在于非晶区,所以用四寿命成分分析应符合 e^+ 在 HDPE 中的湮没状态,其中第一分量反应了 OV 和 FV 中形成的 p-Ps 的湮没,第二分量是 OV 和 FV 中 e^+ 游离态或分子捕获态湮没的贡献,第三分量的贡献来自 OV 中的 o-Ps 的湮没(在结晶区和非晶区都有可能形成),第四寿命分量反映了 o-Ps 在 FV 中的湮没。

由于聚合物中与 FV 有关的许多物理性质随温度的变化实质上是一个速率过程,与 FV 直接相关的寿命谱也应当成速率过程来处理. 图 5 和图 6 给出了各寿命及其相对强度随 T 的变化速率(一次导数)曲线,图 7 和图 8 是相应的加速度(二次导数)曲线.

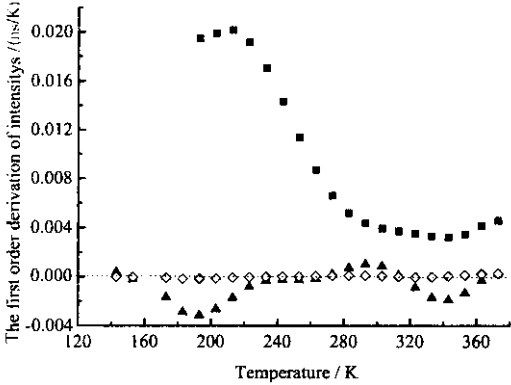


图 5 四寿命分析中各寿命对温度的一次微商
Fig. 5 The first order derivative of lifetimes vs. T
 $\diamond$: $\partial \tau_2 / \partial T$, $\blacktriangle$: $\partial \tau_3 / \partial T$, $\blacksquare$: $\partial \tau_4 / \partial T$

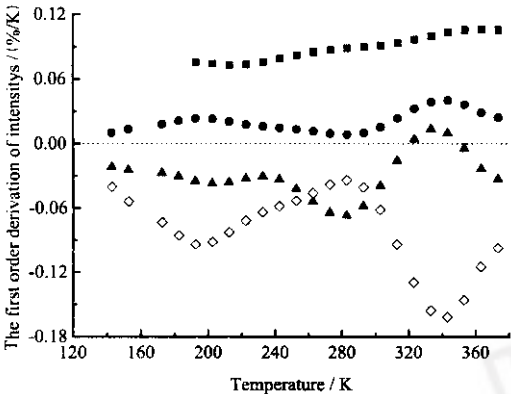


图 6 四寿命分析中各强度对温度的一次微商
Fig. 6 The first order derivative of intensities vs. T
 $\bullet$: $\partial I_1 / \partial T$, $\diamond$: $\partial I_2 / \partial T$, $\blacktriangle$: $\partial I_3 / \partial T$, $\blacksquare$: $\partial I_4 / \partial T$

4.1.1 140 ~ 190 K 在图 3 中当 T 约 190 K 时出现 τ_4 , FV 开始被 o-Ps 探测到. 这是由于此时部分有序的非晶部分结晶,链段调整排列状态,从而在原来的非晶部分产生了 FV. 从“力”的角度看,二次导数大于零对该物理量表现为“拉力”,反之表现为“阻力”,从图 7 看出, τ 的出现是由 $\partial \tau_3^2 / \partial T^2$ 在 175 K 附近处的谷(“阻力”)引起的,即 $T_g(L) = 175$ K.

另外,从图 8 见部分有序的非晶部分结晶时, $\partial I_3^2 / \partial T^2$ 的变化很小,而 $\partial \tau_3^2 / \partial T^2$ 表现为“阻力”,因而,这是 e^+ 能在 HDPE 结晶区形成 Ps 的证据之一.

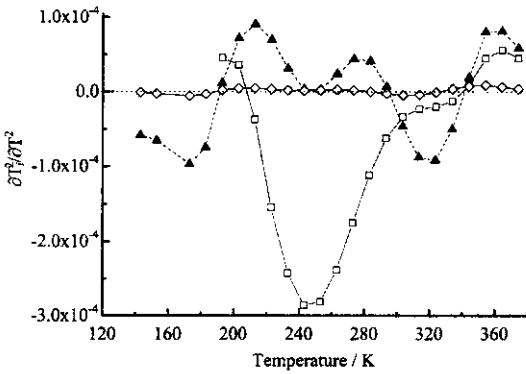


图 7 四寿命分析中各寿命对温度的二次微商
Fig. 7 The second derivative of lifetimes vs. T
 $\diamond$: $\partial^2 \tau_2 / \partial T^2$, $\blacktriangle$: $\partial^2 \tau_3 / \partial T^2$, $\square$: $\partial^2 \tau_4 / \partial T^2$

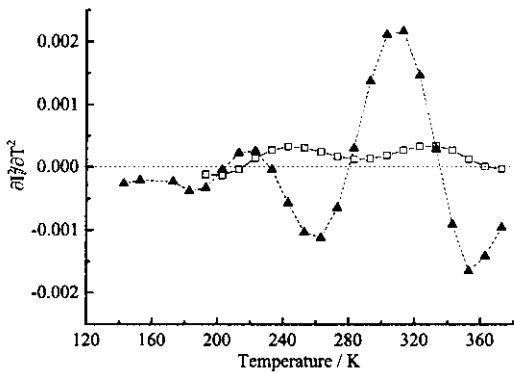


图 8 四寿命分析中各强度对温度的二次微商
Fig. 8 The second derivative of intensities vs. T
 $\blacktriangle$: $\partial^2 I_3 / \partial T^2$, $\square$: $\partial^2 I_4 / \partial T^2$

4.1.2 190 ~ 250 K. 从图 7 可以看到, $\partial \tau_3^2 / \partial T^2$ 在 210 K 处于峰顶, $\partial \tau_4^2 / \partial T^2$ 在 245 K 处于谷底(因为 τ_3 和 τ_4 分别反映的是 OV 和 FV 的平均尺寸),这是由非晶区的 $C_{20 \sim 50}$ 链段克服能垒运动引起的,但由于结晶度较高而对 $\partial \tau_4^2 / \partial T^2$ 影响更强些,所以, $T_g(U) = 245$ K.

由此可以推测,在 e^+ 看来,玻璃化转变是一个 OV 逐渐转化为 FV 的连续过程,确实不是热力学的一级相变.

另外图 5、图 6 显示,在 190 ~ 250 K $\partial I_4 / \partial T$ 很平缓,而 210 K 附近 $\partial I_1 / \partial T$ 达到极大值, $\partial I_2 / \partial T$ 和 $\partial I_3 / \partial T$ 达到极小值,且 $\partial I_2 / \partial T$ 比 $\partial I_3 / \partial T$ 变化更剧烈,这一现象表明, FV 中湮没的 o-Ps 可能有两个来源,一个来源是由 e^+ 直接在 FV 中结合 e^- 形成的,另一个可能来自 OV 中形成的 o-Ps 的扩散. 但若考虑到非晶区的部分 OV 向 FV 的转化,则可推测出这种扩散效应是很弱的,所以第一个来源是主要的,这进一步

说明了 P_s 一旦在一个势阱中 (OV 或 FV) 形成, 逃逸出去的概率较小.

4.1.3 250 ~ 290 K α_3 转变, 即非晶相的短链段运动不但造成 OV 尺寸的增加, 还产生了部分 FV, 因而, 在 270 K 处使 $\partial\tau_3^2/\partial T^2$ 和 $\partial I_3^2/\partial T^2$ 分别达到极大和极小值.

4.1.4 290 ~ 340 K α_2 弛豫, 也就是片晶之间的滑移伸展了分子链形成局部更有序的结构, 对 $\partial\tau_3^2/\partial T^2$ 和 $\partial I_3^2/\partial T^2$ 造成的结果与 α_3 弛豫过程相反, 转变温度在 310 K.

4.1.5 340 ~ 370 K. 350 K 时片晶中的部分链段获得能量, 能克服转动和 (或) 移动能垒, 开始运动, 即晶区的预熔, 这个过程不但使结晶区的 OV 增大, 还使部分 OV 转化为 FV, 使 $\partial\tau_3^2/\partial T^2$ 和 $\partial I_3^2/\partial T^2$ 分别达到极大和极小值. 这是 e^+ 能在晶区形成 P_s 的证据之二. 由此可见, 四寿命分析的微分曲线能完整地反映 HDPE 在 140 ~ 370 K 的各种弛豫过程, 若对三寿命分析的结果作同样的微分处理将导致各弛豫点的偏离, 而且变化趋势与 HDPE 的各弛豫过程有冲突. 这说明对部分结晶的聚合物而言, 用四寿命成分拟合其正电子寿命谱比三寿命分析更符合实际的物理过程.

从图 8 可以看出, $\partial I_3^2/\partial T^2$ 随温度的变化比 $\partial I_4^2/\partial T^2$ 远为剧烈, 这说明 P_s 的产额与所处的空间大小有关, 而且空间越小, 对 P_s 产额的影响越强烈. 这在 P_s 形成的 Ore 能隙模型中是没有提及的. 由于本工作所用 HDPE 的 DSC 结晶度达 75%, 从图 4 看到, 当 $T > 300$ K 时, $I_4 > I_3$, 这进一步说明了 e^+ 所处空间大小对 P_s 产额的影响, 图 4 中的结果表明非晶区中 P_s 的产额大于结晶区中 P_s 的产额, 即空间越大, 越容易形成 P_s . 在 $T < 240$ K 时, $\partial\tau_3^2/\partial T^2$ 和 $\partial I_3^2/\partial T^2$ 随温度有相似变化趋势, 而 $T > 240$ K 时, $\partial\tau_3^2/\partial T^2$ 和 $\partial I_3^2/\partial T^2$ 随温度的变化趋势相反 (图 7、图 8), 这可能与 FV 的大小、浓度有关; HDPE 的多重 α 弛豫 (与结晶区有关) 对 $\partial I_3^2/\partial T^2$ 的影响比玻璃化转变 (与非晶区有关) 大很多 (见图 8).

4.2 热膨胀和自由体积分数

在 T_g 以上高聚物的热膨胀主要是由自由体积的尺寸、浓度的变化引起的. 若以 V_0 表示高聚物的已占体积, V_f 表示玻璃态下的自由体积, V_T 、 $V_f(T)$ 分别表示 $T > T_g$ 时总的体积和自由体积, 则有:

$$V_T = V_0 + V_f(T) = V_0 + (T - T_g) \left[\left(\frac{dV}{dT} \right)_T - \left(\frac{dV}{dT} \right)_g \right] \quad (4)$$

$$V_f(T) = V_f + (T - T_g) \left[\left(\frac{dV}{dT} \right)_T - \left(\frac{dV}{dT} \right)_g \right] \quad (5)$$

所以, 根据 WLF 自由体积理论, 温度 $T (T > T_g)$ 下的自由体积分数 f 可写成:

$$\begin{aligned} f &= \frac{V_f(T)}{V_T} \\ &= \frac{V_f(T)}{V_0(T) + V_f(T)} \\ &\approx \frac{V_f(T)}{V_0(T)} \\ &\approx 0.025 + (T - T_g) \alpha_f \end{aligned} \quad (6)$$

式中 α_f 为热膨胀系数, 式 (6) 只在 T_g 附近较实用.

另外, f 还能用以下的经验关系表示^[13,30]:

$$f = AV_4I_4 \quad (7)$$

式中, $V_4 = 4\pi R^3/3$, 为根据 τ_4 求出的自由体积尺寸; A 为待定系数.

根据上述方程和玻璃化温度附近 τ_4 和 I_4 的值, 可以解出不同温度时的 A 和 α_f (见表 2), 从表 2 可以看到, 根据寿命谱第四成分拟合结果的热膨胀系数在 T_g 附近稍小于 WLF 理论值 ($4.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$), 差别可能来源于式 (2) 的球形假定.

表 2 不同温度时的 A 和 α_f 值

Table 2 the fitted values of A and α_f vs T

Temperature /K	$A/10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$	$\alpha_f/10^{-4} \text{ K}^{-1}$
190	1.8	3.26
200	1.6	3.54
210	1.5	3.81
220	1.5	4.08
230	1.4	4.29
240	1.4	4.43
250	1.4	4.45
260	1.4	4.42
270	1.4	4.34
280	1.4	4.36
290	1.4	4.48
300	1.5	4.77
310	1.6	5.28
320	1.7	5.84
330	1.9	6.82
340	2.2	8.32
350	2.7	10.87
360	4.7	20.49

5 结 论

本工作测定了 HDPE 在 143 ~ 373 K 下的正电子寿命谱,通过比较三寿命和四寿命分析及其对温度 T 的微分曲线说明,微分处理的结果对温度变化十分灵敏,且四寿命分析更符合 HDPE 的实际物理过程,观察到了 HDPE 在此温度范围的三重 α 弛豫和表观双玻璃化转变,并确定了各转变点的温度,证实了正电子在非晶区和结晶区都能形成 P_s ,而且 e^+ 所处的空间大小对 P_s 的产额有较大影响,最后结合 WLF 自由体积理论和正电子科学领域的经验公式,直接由正电子湮没寿命谱的实验结果拟合得到了不同温度下 HDPE 的热膨胀系数等参数,体现了正电子湮没谱学在研究高聚物的聚集态结构、自由体积等微结构方面的卓越能力。

参 考 文 献

- [1] Gregory R B. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70** :4665
- [2] Forsyth M, Meakin P, MacFarlane D R, *et al. J. Phys. Condensed Matter*, 1995, **7** :7601
- [3] Deng Q, Sundar C S, Jean Y C. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96** :492
- [4] PATFIT package, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1989.
- [5] He Manjun (何曼君), Chen Weixiao (陈维孝), Dong Xixia (董西侠). *The Polymer Physics (Revised version) (高分子物理(修订版))*, Shanghai(上海): Fudan University Press(复旦大学出版社), 1998. 55
- [6] He Manjun (何曼君), Chen Weixiao (陈维孝), Dong Xixia (董西侠). *The Polymer Physics (Revised version) (高分子物理(修订版))*, Shanghai(上海): Fudan University Press (复旦大学出版社), 1998. 65
- [7] Iwata K, Greaves R G, Murphy T J, Tinkle M D, Surko C M. *Phys. Rev. A*, 1995, **51** :473
- [8] Gribakin G F. *Phys. Rev. A*, 2000, **61** :022720
- [9] Bertolaccini M, Bisi A, Gambarini G, Zappa L. *J. Phys. C*, 1974, **7** :3827
- [10] Consolati G. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1996, **210** :273
- [11] Eldrup M, Lightbody D, Sherwood J N. *J. Chem. Phys.*, 1981, **63** :51
- [12] Tao S J. *J. Phys. Chem.*, 1972, **56** :5499
- [13] Wang Y Y, Nakanishi H, Jean Y C. *J. Polymer. Sci. B*, 1990, **28** :1431
- [14] Tino J, Kristiak J, Hlouskove Z, Sausa O. *Eur. Polym. J.*, 1993, **29** :95
- [15] Bandžuch P, Krištiak J, Šauša O, Zrubcová J. *Phys. Rev. B*, 1999, **61** :8784
- [16] Nakanishi H, Jean Y C. *J. Polym. Sci. B*, 1989, **27** :1419
- [17] Dlubek G, Bamford D, Henschke O, *et al. Polymer*, 2001, **42** :5381
- [18] Reiter G, Kindl P. *Phys. Stat. Sol. A*, 1990, **118** :161
- [19] Borek J, Osoba W. *Mat. Sci. Forum*, 2001, **363** :334
- [20] Madani M M, Macqeen R C, Granata R D. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1996, **34** :2770
- [21] Tanaka M, Takebe K, Uedono A, *et al. Mat. Sci. Forum*, 1992, **110** :1737
- [22] Kajiyama T, Kada T, Sakod A. *J. Macromol. Sci. Phys. B*, 1973, **7** :583
- [23] Kakizaki M, Hideshima T. *J. Macromol. Sci. Phys. B*, 1973, **8** :376
- [24] Qian Baogong (钱保功), Xu Guanfan (许观藩), Yu Fusheng (余赋生). *The Structural Transition and Relaxation of Polymer (高聚物的转变与松弛)*, Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1986. 347
- [25] Boyer R F, Suyder R G. *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, 1977, **15** :315
- [26] Lin D, Wang S J. *J. Phys. Condens. Matter*, 1992, **4** :3331
- [27] Bondi A. *J. Phys. Chem.*, 1964, **68** :441
- [28] Van Krevelen D W. *Properties of Polymers*, Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, 1990.
- [29] Pauling L. *The Nature of Chemical Bond*. 3rd ed, Cornell University Press, New York, 1967.
- [30] Jean Y C. *Microchemical Journal*, 1990, **42** :72