

M. HYL, J. FILIPECKI i J. ŚWIĄTEK*Instytut Fizyki, Akademia im. J. Długosza w Częstochowie, al. Armii Krajowej 13/15, 42-201 Częstochowa*

Badania objętości swobodnej w fotopolimeryzowanych oligoetero-akrylanach metodą anihilacji pozytonów

W pracy przedstawiono wyniki badań objętości swobodnej w fotopolimeryzowanych oligoeteroakrylanach poddanych napromienieniu promieniowaniem γ w zakresie dawek $10 \div 100$ kGy. Do badań zastosowano metodę anihilacji pozytonów. Zmierzono czasy życia pozytonów anihilujących w próbkach badanych materiałów. W widmie czasów życia pozytonów stwierdzono istnienie składowej związanej z anihilacją ortopozytu (o-Ps) poprzez proces pick-off. Zgodnie z modelem objętości swobodnej zaproponowanej przez Tao¹ i Eldrupa² czas życia tej składowej jest związany z średnim promieniem objętości swobodnej w polimerze.

Wstęp

Zastosowanie materiałów polimerowych w przemyśle wymaga podstawowego zrozumienia właściwości tych materiałów, które w znacznym stopniu zależą od objętości swobodnej polimeru. Spektroskopia czasów życia pozytonów oparta o zjawisko anihilacji pozytonów (e^+) jest coraz częściej stosowaną techniką badań objętości swobodnej w polimerach. W przeciwieństwie do innych technik, spektroskopia czasów życia pozytonów bada właściwości objętości swobodnej bezpośrednio, nie wpływając w znaczący sposób na inne własności materiału.

Pozyt (stan związany e^+e^-) wykazuje tendencję do pozostawania w obszarze o niskiej gęstości elektronowej w substancjach makromolekularnych, a mianowicie w obszarach objętości swobodnej. Tego typu zachowanie jest opisywane jako stan samoczynnej pułapki Ps, który stanowi stan związany z potencjałem lokalnym. Obszar swobodnej objętości o promieniu R stanowi dla orto-pozytu pułapkę, przybliżoną sferyczną studnią potencjału o nieskończonej głębokości. Anihilacja pozytonu poprzez proces pick-off orto-pozytu zachodzi z elektronami znajdującymi się w warstwie elektronowej o grubości ΔR i stałej gęstości ładunku elektronowego. Spinowo-uśredniona stała zaniku pozytonu w warstwie elektronowej wynosi 2 ns^{-1} , natomiast, dobrana empirycznie do danych doświadczalnych, wynosi 2 ns^{-1} .

wiadczalnych, grubość warstwy ΔR wynosi 0.166 nm. Otrzymana na gruncie tego modelu półempiryczna zależność pozwala na powiązanie czasu życia *orto*-pozytu τ_3 z rozmiarami sferycznej średniej objętości swobodnej penetrowanej przez pozyt w polimerze relacją [1, 2]:

$$1/\tau_3 = 2[1 - (R/R + \Delta R) + (1/2\pi)\sin(2\pi R/R + \Delta R)] \quad (1)$$

Równanie (1) stanowi podstawę do określania średniego rozmiaru objętości swobodnej w polimerach amorficznych metodą spektroskopii czasów życia pozytonów.

Natężenie składowej długożyjącej w widmie czasów życia pozytonów I_3 jest związane z koncentracją obszarów luk w próbce. Objętość swobodna względna (f_v), definiowana jako stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej [3], jest wyrażona przez półempiryczną relację jako:

$$f_v = A I_3 v_f \quad (2)$$

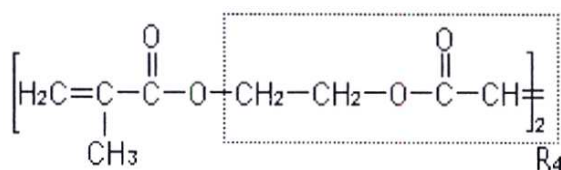
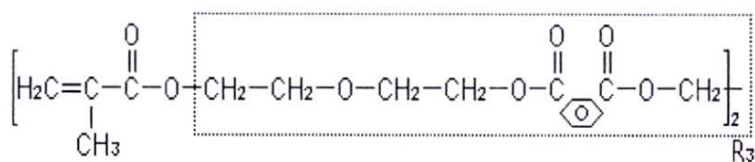
gdzie: $v_f = 4\pi R^3/3$ jest objętością pojedynczej luki sferycznej obliczoną w oparciu o wartość R wyznaczoną z równania (1); I_3 jest natężeniem składowej długożyjącej w widmie czasów życia pozytonów; A jest stałą doświadczalną, która może być określona np. z pomiarów współczynnika rozszerzalności objętości właściwej, poniżej i powyżej T_g . Stała A osiąga wartość 0.001 do 0.002 [3].

Eksperyment

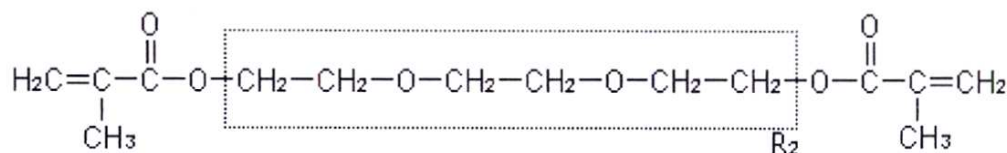
Badania przeprowadzono na próbkach fotopolimeryzowanych oligoeteroakrylanów, które przygotowane zostały w Ukraińskiej Akademii Poligrafii im. I. Fedorowa we Lwowie. Kompozycja oznaczona jako D-5-2 zawierała 61.7 % MDF-2, 21.7 % DMOEM oraz 10 % TGM-3.

MDF-2

DMOEM



TGM-3



R_2 , R_3 i R_4 , stanowią bloki oligomerowe nieulegające przekształceniu w czasie polimeryzacji. Jako fotoinicjator zastosowano izobutyłowy eter benzoiny (1.2%). Próbkę przygotowane do badań miały postać krążków o średnicy 1.5 cm i grubości 2 mm. Utwardzanie pod wpływem światła UV przeprowadzano między dwiema

plytkami szklanymi w warunkach dwustronnego naświetlania z kilku tworzących panele lamp LUF-80 emitujących promieniowanie w zakresie 300 – 380 nm i dających dawkę ekspozycyjną 2.7 kJ/m^2 w czasie jednej minuty, czas ekspozycji wynosił 20 minut. Tak przygotowane próbki zostały napromienione promieniowaniem γ , różną dawką $d = 10 \text{ kGy}$; 30 kGy ; 50 kGy ; 70 kGy i 100 kGy . Promieniowanie pochodziło od izotopu ^{60}Co , moc dawki 20 Gy/s , a temperatura próbek podczas napromieniania nie przekraczała 310 K .

Pomiary widm czasów życia pozytonów przeprowadzono za pomocą spektrometru fast-slow firmy „ORTEC” o zdolności rozdzielczej FWHM ok. 300 ps. Źródło pozytonów stanowił izotop ^{22}Na o aktywności około 700 kBq . Próbkę wraz ze źródłem tworzyły układ typu „sandwich” i stanowiły integralną całość. Zmierzone widma czasów życia pozytonów były analizowane z wykorzystaniem programu LT [4].

Wyniki pomiarów

Przeprowadzono analizę widma z dyskretnym rozkładem czasów życia. Najlepsze dopasowanie uzyskano dla rozkładu krzywych na trzy składowe. Podczas analizy przyjęto wartość 125 ps dla składowej o najkrótszym czasie życia, τ_1 , odpowiadającej anihilacji parapozytu, optymalną dla danej zdolności rozdzielczej. Składowa o pośrednim czasie życia, τ_2 , osiąga wartości około $(0.3500 \pm 0.0015) \text{ ns}$.

Ponieważ celem pracy było badanie objętości swobodnych, parametrami mającymi istotne znaczenie były τ_3 oraz I_3 , czyli odpowiednio składowa o najdłuższym czasie życia przypisywana zanikowi ortopozytu (*o*-Ps) przez pick-off w obszarze objętości swobodnej oraz względne natężenie składowej długożyjącej. Wartości średniego promienia objętości swobodnej R obliczono korzystając z równania (1). Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie wyników obliczeń średnich czasów życia *o*-Ps (τ_3), ich względnych natężeń (I_3) oraz wartości średniego promienia objętości swobodnej (R) otrzymanych dla próbek napromienionych różnymi dawkami promieniowania gamma (d). (W nawiasach obok wyliczonych wartości podano bezwzględne niepewności obliczeń numerycznych)

Próbka	$d \text{ [kGy]}$	$\tau_3 \text{ [ns]}$	$I_3 \text{ [%]}$	$R \text{ [10}^{-10} \text{ m]}$
D-5-2	0	1.54 (0.01)	5.38 (0.09)	2.39 (0.01)
	10	1.57 (0.01)	8.45 (0.11)	2.41 (0.01)
	30	1.56 (0.01)	9.85 (0.14)	2.41 (0.01)
	50	1.53 (0.02)	10.97 (0.24)	2.38 (0.02)
	70	1.55 (0.01)	12.21 (0.15)	2.40 (0.01)
	100	1.61 (0.01)	13.64 (0.06)	2.46 (0.01)

Za wielkość proporcjonalną do względnej objętości swobodnej w próbce, zgodnie z równaniem (2), przyjęto iloczyn ($v_f \times I_3$), w którym v_f oznacza

objętość sferycznego obszaru o promieniu R , określonym wartością τ_3 (równ. 1), a I_3 , odpowiada natężeniu najdłuższej składowej w widmach czasów życia. Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zestawienie wartości objętości pojedynczej luki sferycznej $v_f = 4\pi R^3/3$ oraz wartości iloczynu $v_f \times I_3$ otrzymanych dla próbek z czasem ekspozycji 20 min napromienionych różnymi dawkami promieniowania gamma (d). (W nawiasach obok wyliczonych wartości podano bezwzględne niepewności obliczeń numerycznych)

Próbka	dawka [kGy]	$v_f [10^{-30} \text{ m}^3]$	$v_f \times I_3 [\text{jedn.wzgl.}]$
D-5-2	0	56.94 (0.32)	306.35 (6.86)
	10	58.89 (0.90)	497.61 (14.06)
	30	58.64 (0.98)	577.61 (17.84)
	50	56.22 (1.37)	616.75 (28.52)
	70	57.83 (0.81)	706.15 (18.57)
	100	62.64 (0.38)	854.10 (8.71)

Omówienie wyników i wnioski

Wiadomo, że promieniowanie jonizujące, w tym promieniowanie γ , prowadzi do zmian struktury i właściwości polimerów, zachodzących na skutek sieciowania i/lub degradacji, będących efektem występujących w polimerach procesów radiacyjnych. Ocena parametrów anihilacyjnych w funkcji dawki promieniowania γ , przedstawionych w tabeli 1, pozwala wnioskować, że zmiany struktury, jakie zachodzą po napromienieniu dawką 100 kGy są na tyle duże, że mają wpływ na czas życia o -Ps oraz prawdopodobieństwo jego anihilacji. Czas życia o -Ps wzrasta z 1.54 ns przed napromienieniem, do 1.61 ns, a natężenie odpowiednio z 5.38% do 13.64%. Świadczy to o tym, że zmiany, jakie zachodzą w mikrostrukturze wskutek napromieniania, prowadzą do wzrostu średniej objętości swobodnej w D-5-2 oraz, że po napromienieniu istnieje więcej obszarów dostępnych dla anihilacji o -Ps. Charakter zmian w D-5-2, czyli towarzyszący wzrostowi natężenia wzrost średniego czasu życia o -Ps, świadczy o zwiększającej się ilości obszarów o większych rozmiarach. Udział objętości swobodnej w próbce po napromienieniu znacząco wzrasta, zatem można spodziewać się znacznych zmian własności próbek.

Literatura

[1] Tao S.J., *J. Chem. Phys.*, **56**, 5499 (1972).
[2] Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J.N., *Chem. Phys.* **63**, 51 (1981).
[3] Jean C., NATO Advanced Research Workshop, *Advances with Positron Spectroscopy of Surfaces*, Varenna, Italy, July 16 – 17, 1993.
[4] Kansy J., *Nucl. Instr. and Meth .in Phys. Research* **A374**, 235 – 244 (1996).