

KfK 3965
August 1985

Temperaturabhängigkeit der Vernichtung von Ortho- Positronium in Polymeren

S. S. Shah, F. Michel, H. Klewe-Nebenius, H. J. Ache
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 3965

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER VERNICHTUNG VON
ORTHO-POSITRONIUM IN POLYMEREN

S.S. Shah⁺, F. Michel, H. Klewe-Nebenius, H.J. Ache

⁺ Visiting Scientist from Quaid-i-Azam University, Department of Chemistry,
Islamabad, Pakistan

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Die Positronenvernichtungstechnik (PAT) wurde benutzt, um Phasenübergänge in den Polymeren wie Nylon zu bestimmen. Die Lebensdauer (τ_2) und die Intensität (I_2) der langlebigen o-Positronium-Komponente steigen generell mit der Temperatur an. Eine Diskontinuität in den Kurven für τ_2 und I_2 in Abhängigkeit von der Temperatur T zeigt den Glasphasenübergang für Nylon an (Temperatur T_g).

Temperature Dependence of Ortho-Positronium Annihilation in Polymers

Summary

Positron Annihilation Technique (PAT) has been used to detect certain phase transitions in polymers like nylon. The lifetime (τ_2) and intensity (I_2) of the long-lived component o-positronium increase generally with temperature. A break in the $\tau_2 - T$ and $I_2 - T$ curves indicates the glass phase transition in nylon.

1. Einleitung

Die Positronenvernichtungstechnik (PAT), die auf Messungen der Lebensdauer von ortho-Positronium (o-Ps) beruht, wurde bereits erfolgreich zur Untersuchung gasförmiger und flüssiger Systeme angewendet⁽¹⁾, aber es gibt nur wenige Arbeiten zur Untersuchung von Polymeren. Die PAT ermöglicht es, neue und nützliche Information über Strukturstörungen, Phasenübergänge und physikalische Eigenschaften der Polymere zu gewinnen^(2,3). Die Positronenvernichtung hängt von der unmittelbaren Mikroumgebung im System ab, daher können kleinste Strukturänderungen mit PAT nachgewiesen werden. Stevens und Mao⁽²⁾ berichten, daß die Relaxationsprozesse, die für das Auftreten des Glasübergangs verantwortlich sind und die man mit Hilfe des o-Ps beobachten kann, mit anderen Techniken wie Dilatometrie und Differential Scanning Calorimetry nicht nachgewiesen werden können.

Die Lebensdauer (τ_2) und Intensität (I_2) von o-Ps in Polymeren nehmen im allgemeinen mit steigender Temperatur zu. Die "freie Volumen"-Theorie von Brandt et al.^(4,5) gibt eine plausible Erklärung für die Ps-Bildung in Polymeren, nach der mit zunehmender Größe des freien Volumens mit der Temperatur auch die o-Ps Ausbeute und die Lebensdauer ansteigen. Die Dichte einer Substanz ist umgekehrt proportional zu der Lebensdauer des o-Ps⁽⁶⁾. Da in den meisten Fällen mit höherer Temperatur die Dichte abnimmt, steigt in vielen festen Stoffen die Lebensdauer τ_2 mit zunehmender Temperatur an.

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen an Nylon durchgeführt. Die Ergebnisse für Nylon können zur Kontrolle der Methodik herangezogen werden, da dieses Polymer schon früher untersucht wurde⁽⁸⁾. In weiteren Versuchsreihen wurden auch Polyamid und Polyäthylen untersucht; die Ergebnisse werden demnächst veröffentlicht. Außerdem wurde auch eine Probe aus Hostafilon (von Fa. Hoechst, Gendorf, zur Verfügung gestellt) untersucht, um den Einfluß von Beimischungen wie z.B. Kohle oder Bronze auf die Positronen-Lebensdauer zu bestimmen.

2. Experimente

Handelsübliche Proben von Nylon wurden in Form von 4 mm dicken Scheiben mit einem Durchmesser von 10 mm für die Untersuchungen benutzt. Als Positronenquelle diente $^{22}\text{NaCl}$ ($\approx 100 \mu\text{Ci}$), dessen Lösung auf einer etwa 4 μm dicken Al-Folie eingedampft wurde. Diese Al-Folie wurde zwischen zwei Probenscheiben gelegt. Bedingt durch die Abmessungen des Kryostaten befanden sich die beiden Plastiksintillatoren in großem Abstand voneinander. Deshalb wurden Positronenquellen relativ hoher Aktivität eingesetzt. Der Kryostat selbst (hergestellt von Leybold-Heraeus, Köln) war speziell für Arbeiten im Vakuum und eine genaue Temperaturregelung ($\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$) ausgelegt. Zwischen jeder Messung wurde eine Wartezeit von etwa einer halben Stunde eingehalten, um Temperaturengleich zu ermöglichen. Jede Messung dauerte 1000 Sekunden. Die Messungen wurden bei aufsteigender und absteigender Temperatur durchgeführt, wobei jedoch keine signifikanten Unterschiede in den Ergebnissen gefunden wurden.

Die Lebensdauermessungen von Positronen wurden mit einer konventionellen verzögerten Koinzidenzanordnung mit einer Zeitauflösung von etwa 350 ps Halbwertsbreite (^{60}Co) in den für ^{22}Na gesetzten Energiefenstern durchgeführt.

Die Lebensdauerspektren wurden in zwei Komponenten aufgelöst, eine kurzlebige Komponente mit τ_1 und I_1 als Folge der para-Ps Vernichtung und der freien Positronenvernichtung und eine langlebige Komponente mit τ_2 und I_2 aus der o-Ps-Vernichtung herrührend. Die Datenanalyse wurde an einem Vielkanalanalysator der Fa. Canberra (Scorpio) mit einem PDP-11 Rechner durchgeführt unter Benutzung einer modifizierten Version des Programms "Positronfit-Extended" von Virtué et al. ⁽⁷⁾.

3. Ergebnisse und Diskussion

Table I: Lebensdauer (τ_2) von o-Ps in Nylon gemessen mit und ohne Al-Folie

Temp. (K)	Nylon τ_2 (nsec)	Nylon mit Al-Folie τ_2 (nsec)	Differenz (%)
280	2.3663	2.5785	- 8.97
290	2.7047	2.372	12.3
300	2.6205	2.7781	- 6.01
310	2.7721	2.3173	16.4
320	2.782	2.8168	- 1.25
330	3.0897	2.5323	18.0
340	2.891	2.718	5.984
350	3.0573	2.891	5.439
360	3.211	2.9568	7.9165
370	3.1714	3.0426	4.061
380	3.2726	3.0398	7.114
		Mittel =	5.544

Zunächst wurde versucht, den Einfluß der Positronenvernichtung in der Al-Folie auf τ_2 zu bestimmen. Zwei Reihen von Experimenten wurden durchgeführt, die eine ohne Al-Folie zwischen den Nylon-Scheiben, die andere mit Al-Folie. In beiden Fällen fanden wir denselben Trend, d.h. ein Ansteigen der Lebensdauer (τ_2) des o-Ps und seiner Intensität (I_2) mit der Temperatur. Abb. 1 und Tab.1 zeigen die Unterschiede in τ_2 für die beiden Meßreihen. Die Positronen-Absorption (etwa 5.5 %) in der Folie kann wahrscheinlich herabgesetzt werden, wenn man dünnere Folien verwendet. Da die gefundenen Unterschiede innerhalb der experimentellen Fehler liegen und die Spektren sich nur in der absoluten Höhe unterscheiden, ist folglich keine Korrektur für die Positronenvernichtung in Al notwendig. Man benutzt deshalb zweckmäßigerweise diese Präparation für die ^{22}Na Aktivität, damit man die Positronenquelle mehrfach verwenden kann.

Abb. 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit von τ_2 und I_2 in Nylon. Die Kurve steigt linear an bis zu einem Knick bei etwa 320 K, was der allgemein als Glastemperatur (T_g) bezeichneten Temperatur entspricht. Die Steigung der Kurve ist oberhalb von T_g größer als unterhalb, was in Übereinstimmung mit der Literatur⁽⁸⁾ ist. In ähnlicher Weise steigt die Intensität I_2 mit der Temperatur zunächst ziemlich langsam an, oberhalb der Temperatur T_g aber schneller.

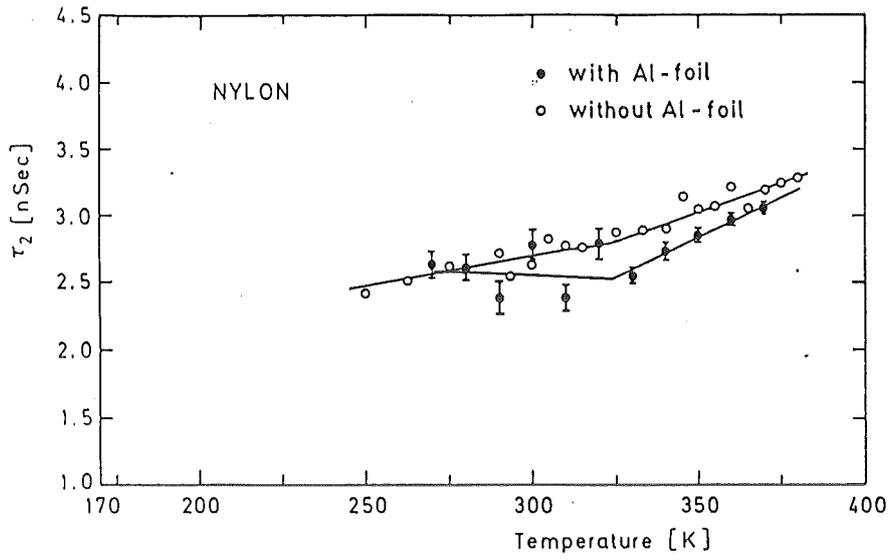


Abb. 1 Lebensdauer (τ_2) des o-Positroniums in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen an Nylon (o - ohne Al-Folie; ● - mit Al-Folie)

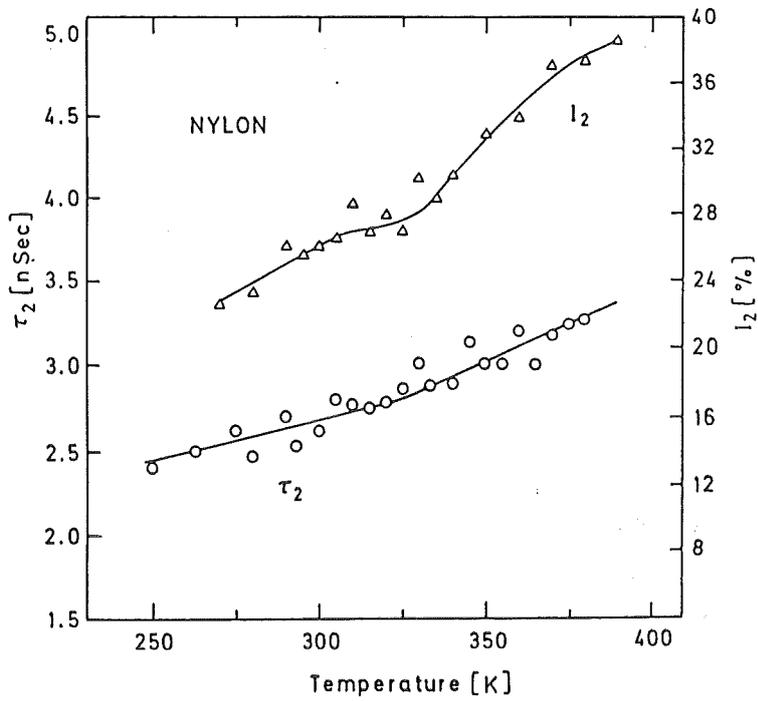


Abb. 2 Lebensdauer (τ_2) und Intensität (I_2) des o-Positroniums in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen an Nylon.

Chuang et al.⁽⁸⁾ finden dieselbe Glastemperatur für Nylon wie wir, aber die Intensität I_2 ist unabhängig von der Temperatur im Gegensatz zu unseren Ergebnissen. Da I_2 stark von der Größe der Zerfallsrate ($\lambda_2 = 1/\tau_2$) abhängt⁽⁹⁾, muß man generell eine Temperaturabhängigkeit erwarten; so sind z.B. für Polyesterol und Polybutadien⁽¹⁰⁾, Polyäthylen-Terephthalat⁽¹¹⁾ und Teflon⁽¹²⁾ signifikante Änderungen der Intensität mit der Temperatur bekannt. Die unterschiedlichen Ergebnisse von Chuang et al. könnten durch die im Vergleich zu unseren Werten kleineren Unterschiede (z.B. 1,7 - 1,95 nsec) in τ_2 über den gesamten Temperaturbereich bedingt sein; zusätzlich sind seine Absolutwerte relativ klein. Die Anwesenheit von Feuchtigkeit in der Probe könnte die Werte von τ_2 ebenfalls reduziert haben.

Die τ_2 -Komponente wird der "pick-off"-Vernichtung von o-Ps im amorphen Bereich des Polymers, einschließlich der Defekte im Kristallgitter, zugeordnet. Ein deutlicher Knick in den temperaturabhängigen Kurven (Abb. 1) für die Lebensdauer und die Intensität zeigt die Glastemperatur T_g an, die auch durch andere Meßmethoden gefunden wurde^(8,13). Nach Brandt et al.^(4,5) ist die Temperatur- und Phasenabhängigkeit der Vernichtungsrate von o-Ps (λ_2) in molekularen Substanzen prinzipiell ein "freier Volumen"-Effekt insofern, als die Überlappung der Positronen-Komponente der o-Ps Wellenfunktion und der Wellenfunktion des Gitterelektrons, das bei der Ps-Bildung beteiligt ist, vom Gitterabstand abhängt. Stevens und Mao⁽²⁾ bringen die Glastemperatur mit dem Auftreten von koordinierten Segmentbewegungen um die Achse des Polymers in Verbindung. Solch eine Bewegung bewirkt ein größeres "freies Volumen" für o-Ps, und daher eine größere Positroniumausbeute.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeiten kann geschlossen werden, daß PAT eine gut geeignete Methode ist, um Phasenübergänge in Polymeren nachzuweisen. Die Intensität und die Lebensdauer des o-Ps sind temperaturabhängig bedingt durch strukturelle Änderungen in Nylon. Solche Änderungen können mit der Theorie über das freie Volumen von Brandt et al erklärt werden.

Referenzen

1. Übersichtsartikel zur PAT-Methode:
 - a) J. Green and J. Lee "Positronium Chemistry", Acad. Press (1964)
 - b) "Positron Annihilation" by Stewart and Roellig, Acad. Press (1967)
 - c) H.J. Ache, Angew. Chemie, Int. Ed. Engl., 11, 179 (1972)
 - d) H.J. Ache, Adv. Chem. Ser. No 175, 1-49 (1979)
2. Stevens, J.R., Mao, A.C., J. Appl. Phys. 41, 4273 (1970)
3. Djermouni, B., Ache, H.J., Macromolecules, 13, 168 (1980)
4. Brandt, W., Spirn, I., Phys. Rev., 142, 231 (1966)
5. Brandt, W., Berko, S., Walker, W.W., Phys. Rev., 120, 1289 (1960)
6. Henderson, G.A., Millett, W.E., Bull. Am. Phys. Soc., 7, 120 (1962)
7. Virtue, C.J., Douglas, R.J., McKee, B.T.A., Comp. Phys. Comm. 15, 97 (1978)
8. Chuang, S.Y., Tao, S.J., Wilkenfeld, J.M., J. Appl. Phys., 43, 737 (1972)
9. Ache, H.J., Wild, R.E., Bartal, L.F., J. Phys. Chem., 81, 941 (1977)
10. Arifov et al. in "Positron Annihilation" Eds. Coleman and Sharma, Diana, N. Holland Publish. Comp. 1982, pp. 736
11. Tseng, P.K., Chang, S.P., Chuang, S.Y. in "Positron Annihilation" (1982) pp. 730
12. Kindl, P., Sormann, H., Phys. Stat. Sol. (a) 66, 627 (1981)
13. Shibukawa et al., Textile Research J. 32, 1011 (1962)