



**Katarzyna Pach, Jacek Filipecki, Bartosz Zawada, Edmund Golis,
Małgorzata Hyla, Jarosław Krasowski, Leszek Kokot, Agnieszka Dymarek**
*Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Instytut Fizyki
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, e-mail: j.filipecki@ajd.czyst.pl*

BADANIA STRUKTURALNE MATERIAŁÓW STOSOWANYCH DO OCHRONY PRZED ZAGROŻENIAMI PYŁAMI W ŚRODOWISKU PRACY ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII CZASU ŻYCIA POZYTONÓW

Streszczenie. Źródłem zanieczyszczeń pyłowych na stanowiskach pracy są procesy pyłotwórcze oraz przypadkowe rozpylanie warstwy pyłu osiadłego na powierzchniach pomieszczeń, maszyn i podłogach. Działania profilaktyczne mają za zadanie (techniczne i medyczne) zapobieganie przede wszystkim przypadkom pylicy płuc oraz zmianom nowotworowym. Profilaktyka techniczna dotyczy stosowania urządzeń odpylających i wentylacji, a także indywidualnych ochron dróg oddechowych (maski). W związku ze wspomnianymi zagrożeniami występującymi w środowisku pracy, w którym występują zanieczyszczenia pyłowe, przeprowadzone zostały badania, mające na celu określenie różnic strukturalnych w materiałach używanych do filtrów przeciwpółpyłowych stosowanych dla bezpieczeństwa w środowisku pracy. W badaniach zostały wykorzystane dwie półmaski filtrujące ZFO wykonane w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy w Państwowym Instytucie Badawczym. Pomiary badanych materiałów przeprowadzane zostały za pomocą spektrometru czasów życia pozytonów firmy ORTEC. Wyniki badań wykazały różnice w strukturze badanych półmasek filtrujących.

Słowa kluczowe: spektroskopia, pozyton, filtry przeciwpółpyłowe.

STUDY STRUCTURAL MATERIALS USED FOR PROTECTION AGAINST RISKS DUST ENVIRONMENTAL WORK WITH LIFE TIME SPECTROSCOPY POSITRON

Abstract. The source of dust pollution in the workplace are the processes of dust-producing and accidental spraying a layer of dust settled on the surfaces of premises,

equipment and floors. Preventive measures are designed to (technical and medical) prevention mainly cases of pneumoconiosis and malignant changes. Prevention Technical relates to the use of dedusting devices and ventilation, as well as individual respiratory protection (masks). In connection with these hazards in the work environment, where there are dust pollution were carried out studies to determine the structural differences in the materials used for dust filters used for safety in the work environment. The studies were used two respirators ZFO made at the Central Institute for Labour Protection National Research Institute

Measurements of test materials were carried out by means of positron lifetime spectrometer company ORTEC. The results showed differences in the structure of the tested respirators.

Keywords: spectroscopy, positron, dust filters.

Wprowadzenie

Zgodnie z polską normą PN-B-76003: 1996, w celu badania filtrów powietrza stosowana jest metoda grawimetryczna z zastosowaniem pyłu syntetycznego (kwarcowego), a także metoda skuteczności filtracji z zastosowaniem, jako aerozolu wzorcowego mgły technicznej czystego oleju parafinowego. Zastosowanie materiałów polimerowych w przemyśle wymaga podstawowego zrozumienia właściwości tych materiałów, a właściwości te w znacznym stopniu zależą od objętości swobodnej polimeru.

Objętość swobodna może być rozpatrywana jako nadmiar objętości ponad objętość zajętą, pojawiający się w fazie amorficznej. Najbardziej odpowiednim modelem struktury amorficznych ciał stałych powstałych na bazie polimerów jest model kłębka przypadkowego, w którym organiczne ciało amorficzne składa się z wzajemnie przenikających się przypadkowych kłębków. Kłębki te tworzą objętość zajętą. Objętość swobodna jest różnicą pomiędzy całkowitą objętością materiału i objętością zajętą przez molekuły (makrocząsteczki) w temperaturze 0 K w konfiguracji typu ścisłego upakowania [1–3].

Doolittle [4] wprowadził pojęcie objętości swobodnej dla wyjaśnienia właściwości cieczy, sformułowanie pojęcia objętości swobodnej przez Cohena i Turnbulla [5] dla prostych szkieł molekularnych tłumaczyło przejście pomiędzy cieczą a szkłem. Ze zmianami objętości swobodnej są ściśle związane procesy starzenia fizycznego polimerów. Teoria objętości swobodnej jest z powodzeniem wykorzystywana do opisu własności fizycznych, mechanicznych i transportowych polimerów, zarówno w stanie szklistym, jak i w stanie wysokoelastycznym [6–9].

W wielu pracach poświęconych polimerom podkreśla się trudności związane z badaniem objętości swobodnej. Początkowo objętość swobodna była raczej pojęciem teoretycznym, nie obiektem, który mógłby być mierzony eksperymentalnie. Informacje na temat objętości swobodnej uzyskiwano na podstawie obliczeń teore-

tycznych np. objętości van der Waalsa cząsteczek. Powodem były trudności w badaniach objętości swobodnej o rozmiarach rzędu kilku angstromów.

Pewne usiłowania pomiaru objętości swobodnej poczyniono wykorzystując w tym celu dyfrakcję małokątową promieniowania X i rozpraszanie neutronów. Techniki te są stosowane do badań struktury polimerów amorficznych, jednak funkcja rozkładu radialnego nie dostarcza informacji na temat lokalnej przestrzennej zmiany struktury, fluktuacja gęstości odzwierciedla niejednorodność materiału, ale na stosunkowo olbrzymią skalę (kilkudziesięciu angstromów). Inne techniki, takie jak Skaningowa Mikroskopia Tunelowa (STM) i Mikroskopia Sił Atomowych (AFM) są wrażliwe na defekty o rozmiarach angstromów, jednak ograniczają się do dziur statycznych i badań powierzchni. Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM) i Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (TEM) są bardziej czułe na dziury statyczne o rozmiarach kilku dziesięciu angstromów. Ograniczenia dotyczą także spektroskopii fotochromowej i fluoroscencyjnej. Spektroskopia czasów życia pozytonów (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy - PALS) jest obecnie powszechnie stosowaną techniką badań objętości swobodnej w polimerach [2, 7–12]. Metoda ta jest szczególnie przydatną techniką do zbadania cech materiałowych, głównie takich jak defekty i objętości swobodne.

Technika ta oparta jest o zjawisko anihilacji pozytonów. Procesy anihilacyjne są bardzo czułe na strukturę ośrodka, a średnie czasy życia pozytonów są mierzone z dużą precyzją. PALS bada właściwości objętości swobodnej bezpośrednio, nie wpływając w znaczący sposób na inne własności materiału.

Pozyton (e^+), będący antycząstką dla elektronu (e^-), ma jednostkowy ładunek dodatni i masę równą masie elektronu. W procesie anihilacji pary pozyton-elektron, masa tych cząstek zamieniana jest w równoważną im energię fotonów gamma.

Pozytony powstają w przemianie beta jądra atomowego niektórych nietrwałych izotopów. Emitowany pozyton o energii dochodzącej do setek keV, wnikając do materiału, poprzez zderzenia niesprężyste z otoczeniem traci swą energię, aż do energii drgań termicznych. Proces ten nazywamy termalizacją.

Przy zderzeniach pozytonów o niewielkiej energii ze słabo związanymi elektronami materii tworzy się chwilowy układ pozyton-elektron, wykazujący dużą analogię do układu proton-elektron. Taki układ związany pozytonu z elektronem w nietrwały quasi-atom otrzymał nazwę pozytu (Ps) [13].

Pozyt występuje w stanie singletowym jako parapozyt (p -Ps) z antyrównoległą orientacją spinów pozytonu i elektronu lub w stanie trypletowym jako ortopozyt (o -Ps) z równoległymi spinami. Stan singletowy pozytu ma energię mniejszą od stanu trypletowego. W 25% powstaje pozyt w stanie para-, a w 75% - pozyt w stanie orto-, gdyż prawdopodobieństwo powstania o -Ps trzykrotnie przewyższa prawdopodobieństwo powstania p -Ps. Pozyt jest układem nietrwałym i rozpada się z emisją dwóch (p -Ps) lub trzech fotonów (o -Ps), po-

chodzących z anihilacji pozytonu i elektronu. Średni czas życia swobodnego p -Ps w próżni wynosi $1,25 \times 10^{-10}$ s, dłuższy czas życia $1,4 \times 10^{-7}$ s odpowiada anihilacji swobodnego o -Ps w próżni [14].

Różnego rodzaju defekty strukturalne i mikroluki obecne w materii skondensowanej stanowią pułapki dla pozytonu. Zostaje on uwięziony w takiej luce do czasu rozpadu i anihilacji. Zakłada się, że taka luka może być opisana sferyczną dziurą, której centrum zajmuje o -Ps, a ścianami są elektrony pochodzące od sąsiadujących z nim cząsteczek. Pod wpływem oddziaływania tych elektronów, pozyton zostaje wyrwany z o -Ps i anihiluje jako swobodny pozyton z elektronem otoczenia. Proces ten nazywamy anihilacją „pick-off”. Rezultatem tego procesu jest skrócenie czasu życia o -Ps do kilku nanosekund i emisja dwóch kwantów gamma, ponieważ anihilacja poprzez proces „pick-off” jest w efekcie anihilacją swobodnego pozytonu. Para-pozyt również może anihilować w procesie „pick-off”, jednak ze względu na krótki czas życia p -Ps zwykle zdąży ulec samoanihilacji zanim wejdzie w inne reakcje. Ponieważ w procesie „pick-off” pozyton anihiluje z elektronem z otoczenia, jego czas życia stanowi bezpośrednią miarę odległości pomiędzy o -Ps i chmurą elektronów cząsteczki z jego otoczenia.

W materiałach amorficznych, materiałach krystalicznych posiadających defekty oraz materiałach charakteryzujących się niejednorodnymi, cząsteczkowymi strukturami, każdy pozyton będzie miał inne otoczenie i różny czas życia, dla każdego prawdopodobieństwo anihilacji w jednostce czasu będzie inne. W efekcie, zmierzone czasy życia wielu pozytonów będą tworzyły bardziej złożoną krzywą rozpadu w funkcji czasu. W molekularnych ciałach stałych możliwe są trzy procesy anihilacji: anihilacja swobodnych pozytonów, anihilacja p -Ps i anihilacja o -Ps, dlatego typowe widmo czasów życia pozytonów zawiera przynajmniej trzy wykładnicze składowe, odpowiadające anihilacji e^+ , p -Ps i o -Ps. Każda składowa jest określona przez średni czas życia i prawdopodobieństwo anihilacji. Każdemu procesowi anihilacji odpowiada czas życia pozytonów charakterystyczny dla danego procesu [13].

Chcąc uzyskać poprawną informację o strukturze materiału na drodze analizy czasów życia anihilujących pozytonów, należy dysponować prawidłową relacją pomiędzy czasem życia o -Ps a rozmiarem swobodnej objętości. Takiej relacji dostarcza prosty model, zaproponowany przez Tao [14] i udoskonalony przez Eldrupa [15]. Obszar swobodnej objętości o promieniu R stanowi dla o -Ps pułapkę, przybliżoną sferyczną studnię potencjału o nieskończonej głębokości. Wewnątrz studni umieszczona została warstwa elektronowa o grubości ΔR i stałej gęstości ładunku elektronowego. Anihilacja pozytonu poprzez proces pick-off o -Ps zachodzi z elektronami znajdującymi się w tej warstwie. Spinowo-uśredniona stała zaniku pozytonu w warstwie elektronowej wynosi 2 ns^{-1} , natomiast, dobrana empirycznie do danych doświadczalnych, grubość warstwy ΔR wynosi 0,166 nm.

Otrzymana na gruncie tego modelu półempiryczna zależność pozwala na powiązanie czasu życia *o*-Ps z rozmiarami sferycznej średniej objętości swobodnej penetrowanej przez pozyt w polimerze następującą relacją [2,15]:

$$\tau_3 = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) \right]^{-1} \quad (1)$$

gdzie: τ_3 jest czasem życia *o*-Ps wyrażonym w nanosekundach.

Równanie (1) stanowi podstawę do określania średniego rozmiaru objętości swobodnej *R* w polimerach amorficznych metodą PALS.

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, jest wyrażona przez półempiryczną relację, jako [2,15]:

$$f_V = \frac{4}{3} \pi C R^3 I_{o-Ps} \quad (2)$$

gdzie: $4/3 \pi R^3 = V_f$ 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; *C* jest stałą doświadczalną, która może być określona np. z pomiarów współczynnika rozszerzalności objętości właściwej, poniżej i powyżej T_g . Stała *C* osiąga zwykle wartość w zakresie 0,001 ÷ 0,002 [16].

Eksperyment

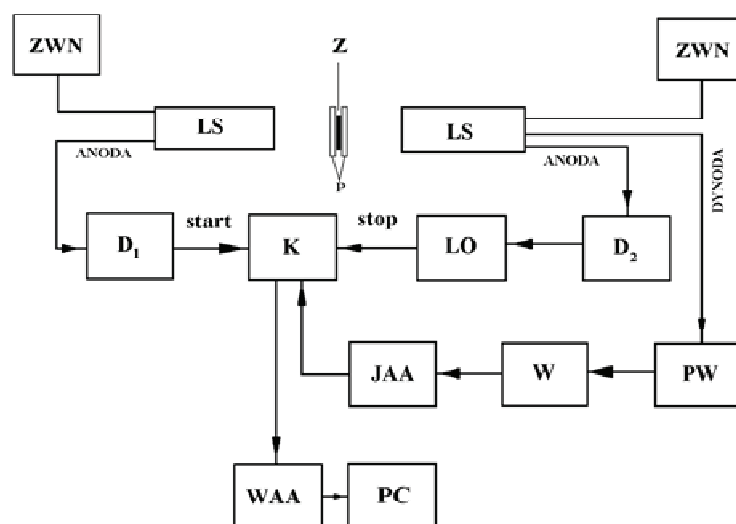
Pomiary czasów życia pozytonów możliwe są dzięki własności jądra izotopu Na-22. Jądro to rozpada się z emisją pozytonu dając wzbudzone jądro Ne-22, które przechodzi do stanu podstawowego z emisją fotonu o energii 1,28 MeV. Ponieważ wzbudzone jądro Ne-22 ma średni czas życia tylko ~2 ps, można uważać, że kwant gamma wysyłany jest niemal jednocześnie z emisją pozytonu.

Spektroskopia czasów życia anihilujących pozytonów obejmuje detekcję fotonu gamma produkowanego w chwili wytworzenia pozytonu (sygnał „narodzin” pozytonu) i późniejszą obserwację dwu koincydencyjnych fotonów gamma o energii 0,51 MeV (sygnał „śmierci” pozytonu). Ponieważ pomiarowi podlegają czasy rzędu 10^{-12} s to przed aparaturą pomiarową stawiane są bardzo wysokie wymagania.

Pomiary widm czasów życia pozytonów przeprowadzono za pomocą spektrometru fast-slow z licznikami scyntylacyjnymi RCA-8575, zasilaczami wysokiego napięcia ORTEC-456, stałofrakcyjnymi dyskryminatorami ORTEC-

473A, linią opóźniającą ORTEC-425A, konwertorem czas-amplituda ORTEC-467, wielokanałowym analizatorem amplitudy ORTEC-6240B, oraz przedwzmacniaczem ORTEC-113, wzmacniaczem ORTEC-471 i jednokanałowym analizatorem amplitudy ORTEC-455 w linii bocznej. Schemat blokowy spektrometru firmy ORTEC ilustruje rys.1.

Dyskryminator D_1 w linii start przepuszcza do konwertora czas-amplituda impulsy odpowiadające energii 1275 keV (sygnał „narodzin” pozytonu), dyskryminator D_2 w linii stop do konwertora czas-amplituda doprowadza impulsy odpowiadające energii 511 keV (sygnał „śmierci” pozytonu) i 1275 keV. W celu wybrania przez konwerty właściwego odstępu czasu życia pozytonu, z ostatniej dynody powielacza jednego z liczników poprzez linię boczną jednocześnie doprowadzane są do konwertora na wejście strobujujące impulsy odpowiadające energii 511 keV.

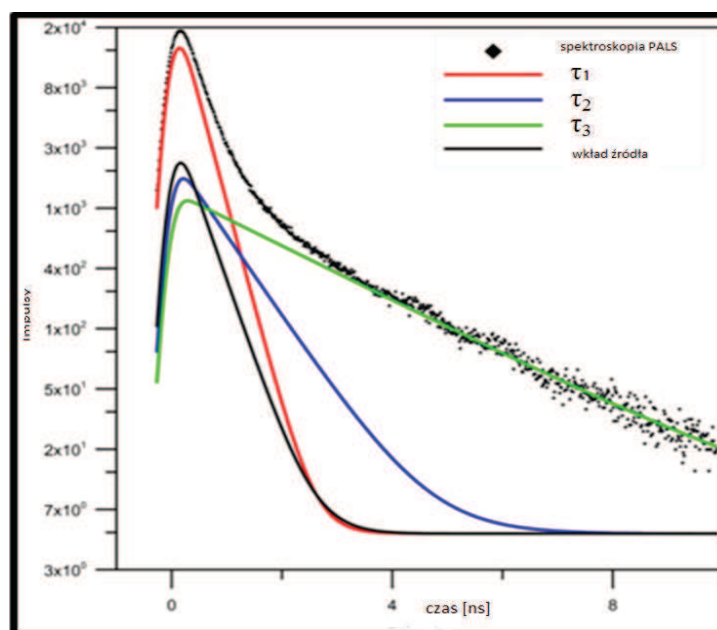


Rys. 1. Schemat blokowy spektrometru do badań czasów życia pozytonów, firmy ORTEC; LS – licznik scyntylacyjny, ZWN – zasilacz wysokiego napięcia, D_1 i D_2 – stałofrakcyjne dyskryminatory, LO – linia opóźniająca, PW – przedwzmacniacz, W – wzmacniacz, JAA – jednokanałowy analizator amplitudy, K – konwerty czas amplituda, WAA – wielokanałowy analizator amplitudy, PC – komputer, Z – źródło pozytonów, P – badana próbka

Rys. 2 przedstawia dla przykładu typowe widmo czasowe, otrzymywane w trakcie pomiaru czasów życia anihilujących pozytonów.

Otrzymywana bezpośrednio w wyniku pomiarów krzywa, jest zniekształcona skończoną zdolnością rozdzielczą spektrometru. Krzywą czasowej zdolności rozdzielczej spektrometru zmierzono przy pomocy izotopu Co-60 i wynosi ona 270 ps.

Źródło pozytonów stanowił izotop ^{22}Na o aktywności około 400 kBq zamknięty w folii kaptonowej o grubości 8 μm . Ten sposób wykonania źródła wymagał przy analizie widma uwzględnienia poprawki na anihilację pozytonów w źródle. Przyjęto, że 12% całkowitej liczby pozytonów anihilowało w źródle z średnimi czasami życia 0,382 ns. Próbki wraz ze źródłem tworzyły układ typu „sandwich” i stanowiły integralną całość.



Rys. 2. Przykładowa doświadczalna krzywa z typowym rozkładem na trzy składowe z uwzględnieniem wkładu źródła

W pracy przedstawiono wyniki badań objętości swobodnej w materiałach używanych w filtrach przeciwpyłowych stosowanych dla bezpieczeństwa środowiska pracy. Do badań wybrano próbki półmaski filtrującej ZFO. Półmaska filtrująca (próbka 1) przeznaczona jest do ochrony układu oddechowego przed stałymi i ciekłymi cząstkami - pył, dym, mgły. Maski ZFO -192 (próbka 2) zbudowana jest w głównej mierze z części twarzowej wykonanej z materiału filtrującego i akcesoriów pomocniczych w zależności od modelu półmaski, takich jak: taśmy nagłowne, zawór wydechowy czy uchwyty mocujące taśmy. Powietrze wdychane z otoczenia przechodzi przez materiał filtracyjny, gdzie jest oczyszczane. Próbki miały postać krążków o średnicy 10 mm.

Wszystkie pomiary przeprowadzone zostały w powietrzu, temperaturze pokojowej. Dla każdej badanej próbki pomiary przeprowadzono przynajmniej pięciokrotnie. Zmierzone widma czasów życia były analizowane z wykorzystaniem programu LT 9 [17].

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. Składowa o pośrednim czasie życia, τ_2 , osiąga wartości około $0,434 \pm 0,062$ ns i natężenie I_2 około $78,00 \pm 0,84\%$. Parametry widm, otrzymywane podczas numerycznej analizy danych doświadczalnych, były powtarzalne.

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 proces pick-off w obszarze objętości swobodnej oraz względne natężenie składowej długożyjącej. Dlatego też wartości tylko tych parametrów otrzymane podczas obliczeń numerycznych zostały przedstawione poniżej jako wyniki badań. Wartości średniego promienia objętości swobodnej R obliczono korzystając z równania (1). Za wielkość proporcjonalną do względnej objętości swobodnej w próbce, zgodnie z równaniem (2), przyjęto iloczyn ($V_f \cdot I_3$), w którym V_f oznacza objętość sferycznego obszaru o promieniu R , określonym wartością τ_3 (równanie (1)), a I_3 , odpowiada natężeniu najbardziej długożyjącej składowej w widmach czasów życia. Wartości tego iloczynu obok wartości pojedynczej luki sferycznej również zostały przedstawione w pracy jako rezultaty badań.

Tab. 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 badanych próbek. (W nawiasach obok wyliczonych wartości podano bezwzględne niepewności obliczeń numerycznych)

Próbka	τ_3 [ns]	I_3 [%]	R [10^{-10} m]
Półmaska filtrująca	2,222 ($\pm 0,070$)	17,03 ($\pm 0,21$)	0,3075
Maska ZFO - 192	1,783 ($\pm 0,066$)	16,65 ($\pm 0,19$)	0,2665

Tab. 2. Zestawienie wartości objętości pojedynczej luki sferycznej $V_f=4\pi R^3/3$ oraz wartości iloczynu $V_f \cdot I_3$ otrzymanych dla badanych próbek

Próbka	V_f [10^{-30} m ³]	$V_f \cdot I_3$ [jedn.wzgl.]
Półmaska filtrująca	0,122	2,078
Maska ZFO - 192	0,079	1,32

Omówienie wyników

Metodę pomiaru widma czasów życia pozytonów anihilujących w badanych próbkach zastosowano do określenia średnich promieni objętości swobod-

nych, korzystając z relacji (1). W widmach czasów życia anihilujących pozytonów, zmierzonych dla wszystkich badanych próbek zaobserwowano składowe z długimi czasami życia (powyżej 1 ns). Występowanie tej składowej wskazuje na to, iż w badanych materiałach tworzy się pozyt, a tym samym, że istnieją w nich obszary o wymiarach przewyższających dwie średnice atomu wodoru, gdzie gęstość elektronowa jest obniżona. Obszary takie stanowią tak zwaną objętość lub przestrzeń swobodną.

Ponieważ prawdopodobieństwo anihilacji *o*-Ps w substancji odniesione do jednostki czasu jest tym mniejsze, im większa jest objętość swobodna w badanej próbce, przedstawione w tabeli 1 i tabeli 2 dane świadczą o tym, że mniejsze rozmiary wolnych objętości i ich ilość występuje w próbce 2 (Maska ZFO-192) w porównaniu do próbki 1 (Półmaska filtrująca).

Wnioski

W przeprowadzonych badaniach uzyskano trzy składowe czasów życia pozytonów τ_1, τ_2 oraz τ_3 . Zgodnie z tym, co przedstawiono w rozdziale Eksperyment, zmiany strukturalne w badanych próbkach powiązano ze zmianami wolnych objętości i interpretowano zmiany składowej ortopozytu τ_3 . Na podstawie obliczonych wartości (tabela 1 i tabela 2) można wnioskować, że mniejsze rozmiary wolnych objętości i ich ilość występuje w próbce 2 (Maska ZFO-192) w porównaniu do próbki 1 (Półmaska filtrująca). Stąd możemy wyciągnąć wnioski, że upakowanie struktury w próbce 1 jest bardziej gęste (mniejsze rozmiary i ilość wolnych objętości) aniżeli w próbce 2, czyli przepuszczalność zanieczyszczeń Maski ZFO-192 jest dużo mniejsza niż Półmaski filtrującej. Wydaje się to być prawidłowe, gdyż Maska ZFO-192 jest używana bezpośrednio na twarz w przeciwieństwie do Półmaski filtrującej, która jest stosowana jako filtr w otworach wentylacyjnych.

Literatura

- [1] R. Zallen, *Fizyka ciał amorficznych*, PWN, Warszawa 1994.
- [2] Y.C. Jean, *Characterizing Free Volumes and Holes in Polymers by Positron Annihilation Spectroscopy*, [in:] NATO Advanced Research Workshop, Varenna, Italy, July 16-17, 1993.
- [3] W. Brostow, *Polimery – Tworzywa Wielkocząsteczkowe*, [in:] Polymer Engineering & Science, 33, 368, 1988.
- [4] A.K. Doolittle, *Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space*, [in:] J. Appl. Phys., 22, 1471, 1951.

- [5] M. Broudin, P.Y. Le Gac, V. Le Saux, C. Champy, G. Robert, P. Charrier, Y. Marco, *Experimental characterization and modeling based on free volume theory*, [in:] *European Polymer Journal*, 67, 326, 2015, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.015>
- [6] D.M. Bigg, *A review of positron annihilation lifetime spectroscopy as applied to the physical aging of polymers*, [in:] *Polymer Engineering and Science*, 36, 737, 1996, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pen.10461>
- [7] R.A. Pethrick, *Positron annihilation - A probe for nanoscale voids and free volume*, [in:] *Prog. Polym. Sci.*, 22, 1, 1997, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(96\)00023-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(96)00023-8)
- [8] A.J. Hill, *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy To Probe Free-Volume Effects in High-temperature Polymers and Composites*, [in:] *High-Temperature Properties and Applications of Polymeric Materials*, American Chemical Society, Washington, DC 1995, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/bk-1995-0603.ch005>
- [9] A. Reiche, G. Dlubek, A. Weinkauff, B. Sandner, H.M. Fretwell, A.A. Alam, G. Fleischer, F. Ritting, J. Kärger, W. Meyer, *Local free volume and structure of polymer gel electrolytes on the basis of alternating copolymers*, [in:] *J. Chem. Phys. B*, 104 6397, 2000.
- [10] Ravindrachary V. Rajashekar, F. Bhajantri, P.S. Dhola, G. Sanjeev, *Impact of electron-beam irradiation on free-volume related microstructural properties of PVA: NaBr polymer composites*, [in:] *Nucl. Instr. and Meth. B342*, 29, 2015.
- [11] H.J. Ache, *Chemistry of the Positron and of Positronium*, [in:] *Angew. Chem. internat. Edit.*, 11 179-199 (1972), DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.197201791>
- [12] R.N. West, *Positron studies of condensed matter*, [in:] *Adv. In Phys.* 22 3, 1973.
- [13] J. Dryzek, *Badania defektów sieci krystalicznej metodą anihilacji pozytonów*, IFJ Kraków 1994.
- [14] S.J. Tao, *Positronium Annihilation in Molecular Substances*, [in:] *J. Chem. Phys.*, 6, 5499, 1972.
- [15] M. Eldrup, D.Lighbody, J.N.Sherwood, *The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid*, [in:] *Chem. Phys.*, 63 51, 1981 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)80307-2](http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104(81)80307-2)
- [16] Y.C. Jean, *Properties of Gas-Exposed Polycarbonate Studied by Positron Annihilation Lifetime Free-Volume Hole Spectroscopy*, [in:] *Macromolecules*, 29, 5756, 1996.
- [17] J. Kansy, *Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra*, [in:] *Nucl. Instr. and Meth. A374* 235, 1996, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0168-9002\(96\)00075-7](http://dx.doi.org/10.1016/0168-9002(96)00075-7)