

^{60}Co 的 γ 辐照对 SB 的自由体积和微结构的影响的 PALS 和 FT-IR 的研究*

蒋中英^{1,2)†} 郁伟中³⁾ 赵永富⁴⁾ 蒋锡群⁵⁾ 夏元复¹⁾

1) 南京大学物理系, 南京 210093)

2) 伊犁师范学院物理系, 伊宁 835000)

3) 清华大学物理系, 北京 100084)

4) 江苏农科院原子能所, 南京 210014)

5) 南京大学化工学院高分子科学与工程系, 南京 210093)

(2005 年 6 月 19 日收到, 2005 年 8 月 3 日收到修改稿)

利用正电子湮没技术和傅里叶红外分析研究手段, 基于 Eldrup 的自由体积孔经典模型, 分别研究了 ^{60}Co 的 γ 辐照剂量对聚苯乙烯-丁二烯二嵌段共聚物 (SB) 的自由体积和微结构变化的影响, 并关联两种测试结果, 确定了 ^{60}Co 的 γ 辐照对 SB 的辐照交联和降解模型. 而后用热重分析 (TGA) 研究了辐照前后的 SB 的热稳定, 给出了自由体积参数变化与热稳定的关联.

关键词: 正电子湮没技术, 正电子素, 嵌段共聚物, γ 辐射

PACC: 7870B, 3610D, 6140K

1. 引 言

聚合物辐照效应的研究与应用日益受到重视. 聚合物受辐照时吸收中等剂量所产生化学变化的产额不大, 然而所诱发的聚合物的物理和机械等性能的变化却很显著. 不管是交联型还是降解型聚合物, 当吸收剂量高到一定程度时其固有的物理、化学、机械性能最终会受到严重的损伤, 从而导致材料无法使用, 因此聚合物受辐照时存在一个辐照稳定性 (radiation stability) 或称抗辐射性 (radiation resistance) 的问题, 这材料在核反应堆或航天工业中是非常重要的.

研究辐照效应引起的微结构变化和物性的变化关联是高分子材料研究的重要课题. 目前研究辐照效应的微观手段有红外光谱分析法、核磁共振、电子自旋共振和 X 射线光电子光谱 (XPS) 等, 宏观手段有热分析方法、凝胶生成法、滴定法及拉伸强度测定法等^[1]. 正电子湮没寿命谱学是研究非晶高聚物的微结构——原子尺寸自由体积参数的唯一灵敏的方法. 由于正电子对聚合物的微结构变化的敏感性, 许

多国内外专家除了研究正电子源自辐照对聚合物的微结构的变化^[2]外, 还尝试用正电子湮没手段研究光降解^[3-7]、 γ 辐射^[8-13]、电子束辐射^[14-17]及其他辐射^[18-23]对聚合物或聚合物共混物的微结构的变化影响, 特别是 Jean 等^[23]研究发现用该手段可以探测到聚合物的老化的早期阶段微结构的变化. 但用多种手段和 PALS 联合研究, 辐照对高聚物的微结构的变化影响却不多^[24-26].

本文利用 e^+ 寿命谱技术和傅里叶红外光谱, 结合自由体积理论来研究辐射对 SB 微结构的改变, 从而揭示辐照前后 SB 微结构的变化与热稳定的关系.

2. 实 验

2.1. 样品准备和辐照

聚苯乙烯-聚丁二烯二嵌段共聚物 (polystyrene-block-polybutadiene) (SB) 材料是从美国 Aldrich 公司购买, 其产品号为 Batch # 1482PO, 材料中含 30wt% styrene 和 80% 的二嵌段共聚物. 样品制备如下: 让

* 新疆维吾尔自治区高等学校科学研究计划 (批准号: XJEDV2005127) 资助的课题.

† E-mail: jiangzhying@163.com

SB 充分溶解在 5 wt% 的溶剂为甲苯的溶液中,然后在室温下,在磁力搅拌机上搅拌 12h 之后,浇铸在聚四氟乙烯盘中.浇铸后,在室温在空气中,让其缓慢的蒸发一个星期,再置放到真空干燥箱中让溶剂充分蒸发干净.在空气中用南京辐照中心 2.22×10^{15} Bq 的 ^{60}Co 源辐照,辐照率为 20Gy/min,辐照累计总剂量分别为 0,100,200,500,800kGy,对应的样品代号为 SB,SB100,SB200,SB500,SB800.辐照后的样品,在干燥器皿存放在 20 天后,进行 FT-IR, TGA 和 PALS 测量.

2.2. 红外分析(FT-IR)

FT-IR 实验是用南京大学分析中心的傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet Instrument Co. U.S.A, 型号为 NEXUS870)测试的,光谱范围为 $400\text{--}4500\text{cm}^{-1}$,仪器分辨率为 0.09cm^{-1} ,波数精度达 0.01cm^{-1} .

2.3. 失重分析(TGA)

热重分析法(TGA)是在程序温度下测量试样的质量与温度或时间关系的一种方法.本实验是在型号为 Pyris 1 TGA(美国 PerKinElmer 公司制造)上进行的.升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围为 $20\text{--}700^\circ\text{C}$.

2.4. 正电子湮没寿命谱分析

使用 EG&G ORTEC 快-快符合寿命谱仪,进行了正电子湮没寿命谱常温测量.在测量中,放射源为以 Ti 为衬底的 ^{22}Na 夹心源,源强为 22×10^5 Bq.在常温下测量,仪器的时间分辨率为 250ps,每个谱测量的时间为 2.5h,每个谱的总计数为 2.5×10^6 .

3. 实验结果与讨论

3.1. 傅里叶红外分析(FT-IR)结果

图 1 显示 SB 二嵌段共聚物在不同辐照剂量下的红外光谱图. 464.76cm^{-1} 是苯环上 C—X 的面外变形振动频率峰位,样品经 100kGy 辐照后该峰位的强度明显增加.当辐照剂量大于等于 200kGy 时,在谱中出现了 1716cm^{-1} 新的峰位,而当剂量为 500kGy 时,峰位的相对吸收强度最大,而在剂量为 800kGy 时,强度反而减小.我们把该峰位确定为 C=O 的伸缩振动频率引起的^[27]. SB 中的脂肪族 C—H 伸缩振动峰依次为 $2919, 2929, 2921, 2917, 2917\text{cm}^{-1}$ 对应的相对吸收强度 8.83, 9.33, 19.71, 31.07 和 41.91.

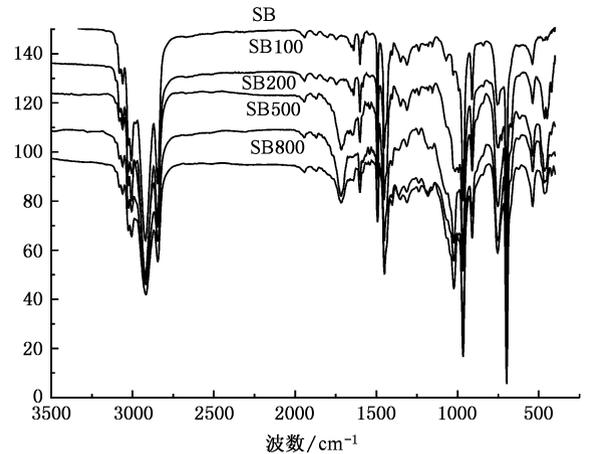


图 1 SB 辐照前后的傅里叶红外光谱分析结果

说明光氧化反应始于聚丁二烯嵌段的 C—H 键的脱氢,而后自由基 O_2 进攻该段的亚甲基.实验表明光氧化发生存在两个阶段.在开始阶段,氧可以自由扩散到整个受辐照的样品上;在第二阶段,交联聚丁二烯嵌段越来越不渗透氧.随着辐照剂量的增加,SB 中的脂肪族 C—H 脱氢并没有停止.继续在 1600 和 1716cm^{-1} 之间烯类 C=C 伸缩振动峰位的强度随着剂量的增加而减小.芳香族 C=C 骨架伸缩振动的峰位 1600cm^{-1} 和 1493cm^{-1} ,其对应的峰位没有变化,峰位的强度为(80.43, 76.17, 76.73, 73.73 和 83.43)和(61.78, 55.75, 60.84, 58.94 和 72.75).苯基 CH 变形峰位 698 ($755, 748, 752, 754$ 和 754),其对应的强度分别为(20.5, 12.5, 7.6, 6.6, 4.7 和 5.5)和(64, 61, 49, 49, 58).位于 910cm^{-1} 的谱带是和 SB 的 R—CH=CH₂CH₂ 变形有关的振动峰位,其强度变化很小.对于聚苯乙烯-聚丁二烯嵌段共聚物,由于聚苯乙烯苯基的诱导效应和空间位阻以及聚丁二烯中的烯丙基团的自由基离域作用,聚苯乙烯 C—H 键比聚丁二烯 C—H 键更稳定^[1].在此可以认为聚丁二烯嵌段的浓度决定变黄的速度.辐照对软缎 PB 结构影响很大,将会影响材料在低温下的力学特性.

3.2. 热失重分析

根据 TGA 谱图可简捷地比较不同高聚物的热稳定.图 2 为 SB, SB200, SB500, SB800 的 TG 曲线,它们在质量损失 10% 的温度分别为 $437, 446, 435, 435^\circ\text{C}$.显然 SB200 的热稳定最好,而 SB500 和 SB800 的热稳定相同.说明在 200kGy 的剂量照射下,SB 的交联度最大,随着辐照剂量的增大,交联变得缓慢,

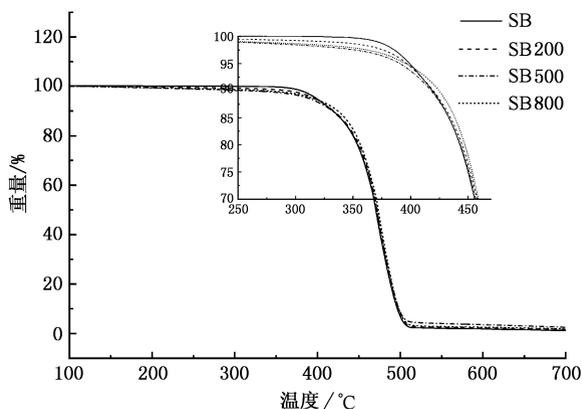
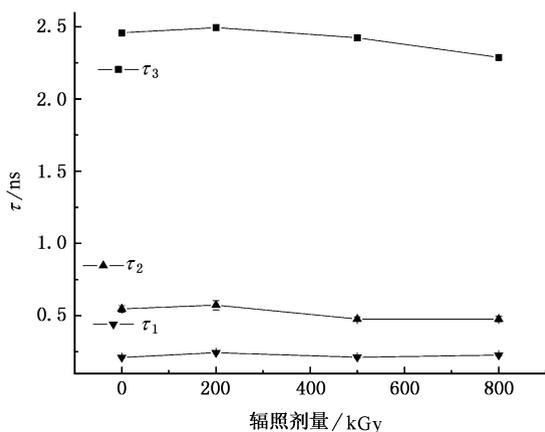


图2 不同辐照剂量的 SB 的失重图

而 SB 的主链上的双键被打断或部分 SB 降解为 PB 和 PS, 使得整个降解占主导地位. 从图 2 中的放大图可以看出, 辐照后的 SB 在更低的温度开始降解, 且随着辐照剂量增大降解起始温度降低. 这说明辐照剂量增大, 降解导致更小的分子量的分子出现.

图3 τ_1 , τ_2 和 τ_3 值随辐照剂量的变化曲线

3.3. 辐照剂量对自由体积参数的影响

采用 Positronfit 程序对辐照前后的样品的所有正电子寿命谱按 3 个寿命分量进行拟合, 去掉本底和源成分后, 拟合度 $\chi^2 < 1.2$. 图 3 显示 τ_1 , τ_2 和 τ_3 值随辐照剂量的变化曲线. 随着辐照剂量的增大, τ_1 值先增大再减小, 最后略微增大; τ_2 值是先增大而后减小, 在辐射剂量大于 500kGy 时, 第二寿命值几乎不变; τ_3 值是先增大而后在辐射剂量大于等于 500kGy 时, 一直减小. 图 4 显示了 I_1 , I_2 和 I_3 值随辐照剂量的变化曲线. 从图中可以看出, I_1 值先增大, 再减小, 最后略微增大; I_2 值先略微增大, 再快

速地增大后, 其值保持不变; I_3 值先减小而后略微增大, 再略微减小. 从它们的非单调变化可初步说明强辐照对它们结构变化的影响是复杂的. 比较红外分析, 可认为 τ_1 值和 I_1 值与样品中化学成分的结构的变化和仲-正电子素的湮没有关. 因为在辐照下, 光氧化作用先 SB 中的聚丁二烯嵌段的 C—H 键的脱氢, 而后部分氧化, 同时辐照使得 PB 支化, 而后形成交联. τ_2 值和 I_2 值与 SB 嵌段共聚物微相分离的结构有关. 当辐照剂量达到 500kGy 以后, τ_2 值和 I_2 值几乎不变, 可能是光氧化达到饱和的缘故.

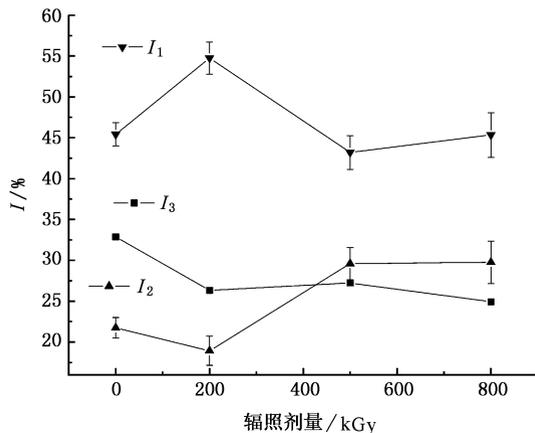
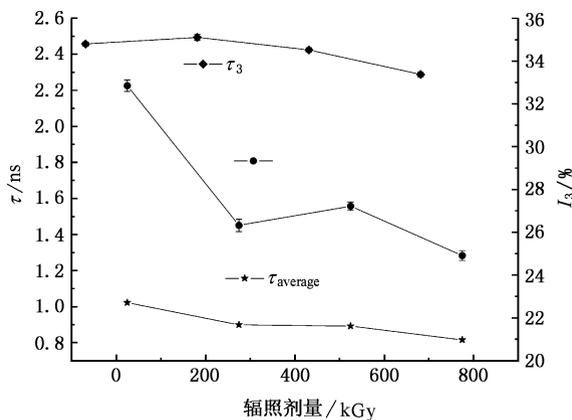
图4 I_1 , I_2 和 I_3 值随辐照剂量的变化曲线图5 τ_3 , I_3 和 τ_{average} 值随辐照剂量的变化曲线

图 5 显示 τ_3 , I_3 和 τ_{average} 值随辐照剂量的变化曲线. 随着辐照剂量的增大, τ_{average} 值在不断减小, 且减小的速率在不同的阶段是不同的. τ_3 和 I_3 值分别与自由体积孔的大小和浓度有关. 在辐照剂量小于 200kGy 时, τ_3 , R 值随剂量的增加而增大, 在辐照剂量小于 200kGy 时, τ_3 和 R 值却减小; 同时, I_3 值

呈先减小,再增大,最后减较小的趋势.其主要原因为 SB 的光氧化交联作用使得孔的增大,同时孔的浓度减小.随着剂量的增大,SB 的光氧化交联达到饱和,SB 的光降解占主导地位.光降解使得 SB 中的链段断开时,产生一些小分子.它们使得自由体积孔的大小和浓度在辐照剂量到达 500kGy 以上时,均减小.为了研究辐照对样品的自由体积的总体影响,需要了解自由体积分数随辐照剂量的变化.在此选用相对自由体积分数 $f_{app} = 4\pi R^3 I_3/3$,其中 R 的半经验公式^[28,29]

$$\lambda_{ps} = \frac{1}{\tau_3} = 2 \left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right) \right], \quad (1)$$

其中 $R_0 = R + \Delta R$, $\Delta R = 1.656\text{\AA}$ ^[30]为拟合得到的势阱内壁的 e^- 层厚度.

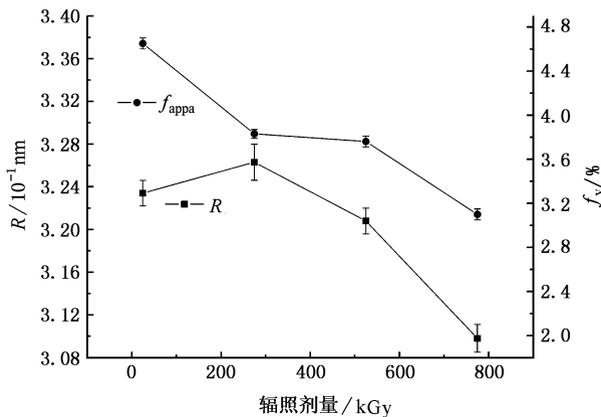


图 6 自由体积孔半径和相对自由体积分数随辐照剂量的变化曲线

自由体积相关的参数值见表 1、图 5 和图 6.从

以上图中可以看出 f_{app} 和 $\tau_{average}$ 值随剂量的增加,变化趋势相同. f_{app} 和 $\tau_{average}$ 值均随着辐照剂量的增大而以不同速率减小,可归功于在 SB 材料中,辐照交联在开始阶段使自由体积孔的尺寸增大,而光氧化和交联均使得自由体积孔的浓度减小,结果导致自由体积分数减小;当剂量大于 500kGy 时,光氧化饱和,交联的继续进行和降解都使得自由体积分数减小.

表 1 受不同剂量辐照的 SB 的自由体积参数

	τ_3/ns	$I_3/\%$	$R/10^{-1}\text{nm}$	$f_{app} = VI_3/\%$
SB	2.457	32.848	3.234	4.635
SB200	2.491	26.319	3.263	3.830
SB500	2.424	27.218	3.208	3.761
SB800	2.288	24.913	3.098	3.102

4. 结 论

综合分析不同手段的测试结果,可以得出在有氧环境下,SB 二嵌段橡胶受⁶⁰Co γ 光子辐照后,交联与降解同时发生,在不同的剂量下,反应机理不同.在剂量小于 500kGy 时,先是 SB 中的 PB 脱氢,而后被氧化,同时部分 SB 双键被打开,而后形成三维网络结构,使得 SB 中的自由体积孔增大,而自由体积孔的浓度减小,导致 SB 材料的热稳定温度升高.在大于等于 500kGy 的剂量情况下,光氧化达到饱和,SB 的双键结构直接断裂,使降解占主导地位,导致材料的热力学性能急剧下降.因此认定 800kGy 剂量已经超过 SB 材料的最大破坏剂量.

[1] Ha H F, Wu J L 2002 *Irradiation Chemistry of Polymer—Principle and its Application* (Beijing: Beijing University Press) in Chinese [哈鸿飞、吴季兰 2002 高分子辐射化学——原理与应用(北京:北京大学出版社)]

[2] Jiang Z Y, Yu W Z, Xia Y F 2005 *Acta Phys. Sin.* (in Chinese) **54** 456 [蒋中英、郁伟中、夏元复 2005 物理学报 **54** 456]

[3] Zhang R, Gu X, Chen H, Zhang J *et al.* 2004 *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **42** 2441

[4] Sathyanarayana P M, Gani Shariff, Thimmegowda M C *et al* 2002 *Polym. Degrad. Stab.* **78** 449

[5] Ramani R, Ranganathaiah C 2000 *Polym. Degrad. Stab.* **69** 347

[6] Ramgopal G, Ramani G, Ramani R *et al.* 1998 *Eur. Polym. J.* **34** 1423

[7] Misheva M, Djourelov N, Nedkow E T 2001 *Radia. Phys. Chem.*

62 379

[8] Al-Qaradawi I Y, Britton D T, Abdel-Hady E E *et al* 2003 *Radia. Phys. Chem.* **68** 457

[9] Djourelov N, Suzuki T, Shantarovich V P *et al* 2005 *Radia. Phys. Chem.* **72** 13

[10] Buttafava A, Consolati G, Di Landro L *et al* 2002 *Polymer* **43** 7477

[11] El-Sayed A M A, Abdel-Hady E E, Mohsen M *et al* 1995 *Polym. Degrad. Stab.* **47** 339

[12] Misheva M, Mihaylova M, Djourelov N *et al* 2000 *Radia. Phys. Chem.* **58** 39

[13] Abdel-Hady E E, Abdel-Hamid H M, Hamdy F M Mohamed 2004 *Radia. Measurements* **38** 211

[14] Li H L, Ujihira Y, Shukushima S, Ueno K 2000 *Polymer* **41** 93

- [15] Kim J Y , Kim O S , Kim S H , Jeon H Y 2004 *Polym. Engin. Scie.* **44** 395
- [16] Suzuki T , Oki Y , Numajiri M , Miura T 1992 *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* **30** 517
- [17] Panda A , Sodaye H S , Acharya R N *et al* 2000 *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **38** 3462
- [18] Balcaen N , de Baerdemaeker J , Dauwe C *et al* 2000 *Radia. Phys. Chem.* **58** 497
- [19] Jerfery B Ilconich , Xu X L , Coleman Maria , Simpson P J 2003 *Journal of Membrane Science* **214** 143
- [20] Shariff G , Sathyanarayana P M , Thimmegowda M C *et al* 2002 *Polymer* **43** 2819
- [21] Cangialosi D , Schut H , Wübbenhorst M *et al* 2003 *Radia. Phys. Chem.* **68** 507
- [22] Al-Qaradawi I Y 2003 *Radia. Phys. Chem.* **68** 467
- [23] Jean Y C , Chen H , Zhang R , Li Y , Zhang J 2005 *Progress in Organic Coating* **52** 1
- [24] Cao H , He Y , Zhang R , Yuan J P *et al* 1999 *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* **37** 1289
- [25] Buttafava A , Consolati G , Mariani M *et al* 2005 *Polym. Degrad. Stab.* **89** 133
- [26] Buttafava A , Consolati G , Di Landro L , Mariani M 2002 *Polymer* **43** 7447
- [27] Xu Q 1995 *Spectroscopy Method on Study of Structure of Macromolecules*(Beijing : Higher Education Press [薛奇 1995 高分子结构研究中的光谱方法(高等教育出版社)])
- [28] Eldrup M , Colemal P G eds 1982 *Positron Annihilation* (Amsterdam : North-Holland Pub)
- [29] Tao S J 1972 *J Phys. Chem.* **56** 5499
- [30] Wang Y Y , Nakanishi H , Jean Y C 1990 *J. Polym. Sci. B* **28** 1431

Influence of irradiation dose on free volume and microstructure of SB diblock copolymer study by PALS and FT-IR^{*}

Jiang Zhong-Ying^{1,2,†} Yu Wei-Zhong³ Zhao Yong-Fu⁴ Jiang Xi-Qun⁵ Xia Yuan-Fu¹

1 † Department of Physics , Nanjing University , Nanjing 210093 , China)

2 † Department of Physics , Yili Normal Institute , Yining 835000 , China)

3 † Department of Physics , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

4 † Institute of Atomic Energy , Jiangsu Academy of Agricultural Sciences , Nanjing 210014 , China)

5 † Department of Polymer Science and Engineering , College of Chemistry and Chemical Engineering , Nanjing University , Nanjing 210093 , China)

(Received 19 June 2005 ; revised manuscript received 3 August 2005)

Abstract

Positron annihilation lifetime spectroscopy and Fourier transform Infrared spectrometer were used to study the effect of γ irradiation dose on free volume and microstructure of polystyrene-block-butadiene diblock copolymer , respectively. Based on the free volume classic model of Eldrup and examination of the correlation between their results , the model of γ irradiation effect on cross-linking and degradation of SB is established. Thermal gravity analysis was used to study thermal stability of SB at various irradiation doses to reveal the relationship between thermal stability and micro-structure changes.

Keywords : positron annihilation technique , positronium , block copolymer , γ irradiation

PACC : 7870B , 3610D , 6140K

* Project supported by the Scientific Research Foundation of the Xinjiang(Grant No. XJEDV2005127).

† E-mail : jiangzhying@163.com