

聚氨酯离聚体微畴体积的研究

尹 传 元

(南京大学物理系)

蒋 澄 华

(河 海 大 学)

王 化 勤

(南京大学现代分析中心)

1987 年 9 月 30 日收到

本文用聚氨酯离聚体材料作 X 射线小角度散射实验,同时还作了正电子湮没及比重法测量材料密度的辅助实验,以研究聚氨酯离聚体微畴体积随金属离子价改变.实验结果表明,随着金属离子价数的增加,反离子半径增大,微畴的体积增大,致使材料的密度增大,自由体积相应减小.

一、 引 言

目前世界上对聚氨酯离聚体的性能已做过很多研究^[1,2],然而用 X 射线小角度散射法与正电子湮没 (PAT) 进行对比研究却极少.聚氨酯离聚体即软段组分与硬段组分由于不相容而成两相结构.作为离聚物,由于硬段组分中的离子相互间的吸引作用而使两相分离得更完善,硬段组分形成微畴结构,而微畴的大小是受离子种类(羧酸根还是磺酸根)和中和盐的影响,它的大小除用 X 射线小角度散射法测定外, PAT 应该是一种值得探索的方法.

我们用羟基封端的聚酯(分子量 2000)与 MDI 制得两端带—NCO 基的预聚物,再用 2,2-二羟甲基丙酸扩链可得聚酯聚氨酯羧酸型离聚物(图 1).醋酸钠,醋酸铜与醋酸铝盐中和分别得到这三种金属反离子的聚氨酯离聚体(图 2),对这三种离聚体和未中和的聚氨酯羧酸型离聚物进行对比试验,正电子湮没长寿命的变化和 X 射线小角度散射的测试结果以及比重法测定出的密度均得出,随反离子半径的增加,微畴的体积增大,致使材料的密度增大.

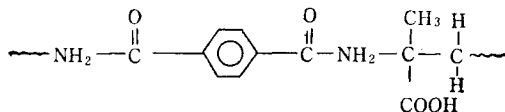


图 1 聚酯聚氨酯羧酸型离聚物的硬段部份结构简式

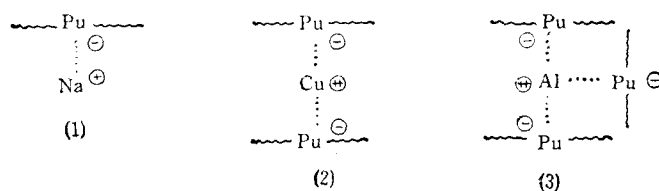


图2 成盐情况结构简式 (Pu 代表聚酯聚氨酯羧酸根)

二、实验原理及方法

在聚氨酯离聚体中有硬段和软段两相结构,硬段密度很大,几乎没有自由空隙,而软段的密度较小,可视作介质。因此可近似地把聚氨酯离聚体中的微畴看作均匀分散在介质中的各方向等几率的等同粒子,利用X射线小角散射技术可测量出微畴回转半径 R_0 。

根据小角散射的基本理论^[3]可得到

$$R_0 = \sqrt{\frac{3K}{\log e}}, \quad (1)$$

$$\log I(h) = -k \cdot h^2, \quad (2)$$

R_0 代表微畴的回转半径; k 代表 $\log I(h)-h^2$ 的直线斜率; e 代表自然对数的底数; $I(h)$ 代表散射振幅为 h 的X射线散射强度; h 代表小角度散射振幅。

设X射线的波长为 λ , 则 h 为

$$h = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}, \quad (3)$$

θ 代表X射线散射角度。

我们把粒子近似地看成圆球体,则圆球体的半径 R 为

$$R = \sqrt{\frac{5}{3}} R_0. \quad (4)$$

我们把制备的聚氨酯离聚体样品用比重法测出密度列入表1中,并做成长10mm,宽3mm,厚0.2mm的长方块,用日本理学电机公司生产的D/Max- γ A型X射线小角度散射仪预热4h以上,X射线的散射角度 2θ 选择在 $0.06^\circ-0.2^\circ$ 范围内(铜靶),作好零点调节,获取样品的X射线小角度散射强度数据。把所获取数据输入到IBM-PC/XT计算机中,采取五点三次平滑及消模糊处理,用公式(3)及对数表计算得 $\log I$ 及 h^2 参量值,作出Guinier公式适用范围($0.06^\circ-0.2^\circ$)的参量值 $\log I-h^2$ 关系图3(a),(b),(c),(d),并用最小二乘法拟合得该范围的 $\log I-h^2$ 的直线,并计算出直线的斜率 k ,再用(1),(2),(4)式算微畴转半径 R 列入表1中。

样品软段由于密度小,自由体积比较大,对入射的正电子经过慢化以后很容易形成正电子素(0-ps)而湮没^[4,5],这就形成了正电子湮没的第三寿命成分(即长寿命成分),它的长短与其自由体积大小有关。如果软段的体积减小,其密度变大,自由体积便减小,使得正电子湮没第三寿命变短^[4,5],由此可利用正电子湮没第三寿命来研究微畴体积变化,

我们假定在平均自由体积元里形成正电子素 ($0-ps$) 的质心速度 V_c , 它的平均线度为

$$L_x = V_c \cdot \tau_{3x}, \quad (5)$$

$$L_H = V_c \cdot \tau_{3H}. \quad (6)$$

由(5)及(6)式得

$$V_x/V_H = (L_x/L_H)^3,$$

故

$$V_x/V_H = (\tau_{3x}/\tau_{3H})^3. \quad (7)$$

V_x 和 L_x 分别代表中和的样品的平均自由体积和平均线度, V_H 和 L_H 分别代表未中和的样品的平均自由体积和平均线度。

再把我们制备的样品做成面积为 1cm^2 , 厚为 $1-2\text{mm}$ 之间, 用美国 CANBERRA 公司生产的正电子谱仪, 预热 6h 以上, 恒温偏差不超过 $\pm 0.5^\circ\text{C}$, 它的甄别器的阈值之比

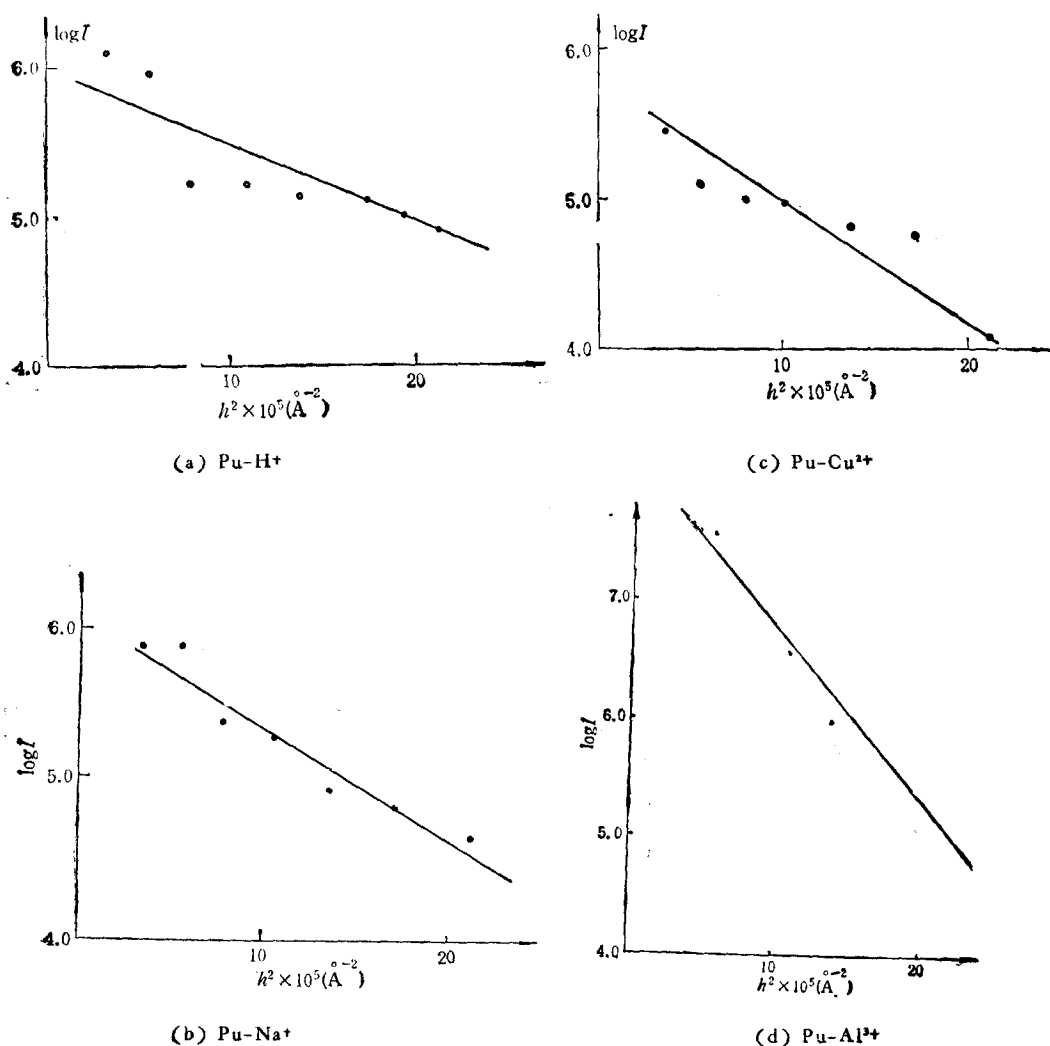


图3 样品中的X射线小角度散射参数 $\log I-h^2$ 的函数关系

选择在 1.2/1 到 2/1 之间, 对 ^{60}Co 的 γ 射线的能量分辨率小于 340ps, 放射源 ^{22}Na 盐溶液浓缩在 MYLAR 薄膜上, 做成强度为 $20\mu\text{Ci}$, 把它夹在两个圆片状的样品中间, 再放在两个探测器中间, 两边紧贴探头, 预定累积计数一百万, 获取正电子湮没寿命谱数据。

把获取的正电子湮没寿命谱数据输入到 IBM-Pc/XT 计算机中, 不考虑源效应, 用 POSTRON FIT 程序按三种成分寿命进行拟合, 当 $\chi^2 \lesssim 1.00$ 时, 停止拟合运算, 输出拟合的三种成分寿命参数, 将第三种寿命成分 (τ_3) 的值列入表 1 中。

把表 1 中的 τ_3 值相应地代入(7)式, 计算出样品的平均自由体积相对变化率再列入表 1 中。

表 1 样品的密度, 平均自由体积变化率及微畴的半径

样 品		PAT		X 射线小角度 散射技术
样品名称	密度 (g/cm^3)	第三寿命 τ_3 (ns)	平均自由体积 相对变化率	微畴的半径 $R(\text{\AA})$
Pu-H ⁺	1.041	2.197	1.000	248
Pu-Na ⁺	1.053	2.166	0.958	288
Pu-Cu ²⁺	1.153	2.101	0.875	308
Pu-Al ³⁺	1.240	2.051	0.814	404

三、结 果 分 析

1. 中和样品的微畴半径比未中和的样品大, 并且随着金属离子价的增加, 中和样品的微畴半径增大(表 1), 这是由于中和反应后生成盐的反离子半径变大, 使得微畴半径变大。而金属离子价增加, 中和反应后生成盐的反离子半径也增大, 形成微畴的体积就随着增大, 引起软段部分体积减小, 造成整个离聚体的密度增大, 自由体积减小, 致使正电子第三寿命减小。由此可见, X 射线小角度散射, 正电子湮没及比重法测量密度的三种实验结果是一致的, 证实了聚氨酯离聚体的微畴体积是随着金属离子价的增加而增大的, 还表明了可以用正电子湮没方法研究离聚体的微畴体积变化。

2. 用 X 射线小角度散射方法还能测定样品的颗粒分布均匀性, 例如钠中和的样品微畴分布是均匀的(图 3(b)), 但一般只能测量小于 $2000\text{\AA}$ 的颗粒迴转半径, 而且测量精度也不高($<10\%$), 若用正电子湮没方法, 则不能测定样品中颗粒分布均匀性, 但是测量自由体积大小不受自由体积变化范围限制, 这就意味着正电子湮没方法可以弥补 X 射线小角度散射技术测量范围的不足, 在研究离聚体的微畴变化方面, 正电子湮没方法是有一定实用意义的。

- [1] V. A. Vilenskij, Y. Y. Kercha, Y. S. Lipator, L. B. Goncharova, A. P. Grecov and R. L. Shapoval, *Angew. Makromol. Chem.* 121(1984), 151.
- [2] K. K. S. Awang, Chang-Zheng Yang, S. L. Cooper, *Polymer Engineering and Sciences*, 21(15), (1981), 027.
- [3] A. Guinier, G. Furet, *Small-Angle Scattering of X-Ray*, Wiley, New York, (1955), p. 126.
- [4] S. Y. Chuang, S. J. Tao, *APPL. Phys.*, 44(1973), 5171.
- [5] Wang Guang Hou, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B, 14(1986), 555.

STUDY OF DOMAIN VOLUME IN POLYURETHANE IONOMER

YI CHUAN-YUAN

(Department of Physics, Nanjing University)

JIANG CHENG-HUA

(Hehai University)

WANG HUA-QIN

(Center of Modern Analysis, Nanjing University)

ABSTRACT

A sample of polyurethane ionomer is studied by small angle X-ray scattering, positron annihilation and density measurement. The experimental results demonstrate that the counter-ion radius, domain volume and density of polyurethane ionomer increase and free volume decreases with valency of the metal ion increasing. The application ranges of small angle X-ray scattering and positron annihilation are discussed and showed that positron annihilation is one of significant methods for studying domain volume in ionomer.