

三嵌段共聚物 SEBS 中自由体积行为的温度及 e^+ 辐照时间依赖性的研究^{*}

蒋中英¹⁾²⁾ 郁伟中³⁾ 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)

(2004 年 11 月 10 日收到)

利用正电子湮没寿命谱实验手段研究了²²Na 放射源的 e^+ 自辐照对三嵌段共聚物 SEBS 的正电子湮没参数的影响, 而后结合 Eldrup 的经典模型, 研究了 SEBS 的自由体积孔尺寸和自由体积分数随着温度的变化关系, 给出了自由体积分数在 T_g 以上和在 T_g 以下各自区域内分别与温度呈线性关系, 最后结合 Williams-Landel-Ferry(WLF)自由体积理论和 Eldrup 的经典模型讨论了热膨胀系数和自由体积分数中的 A 常数.

关键词: 正电子湮没技术, 嵌段共聚物, 自辐照, 热膨胀

PACC: 7870B, 3610D, 6470P

1. 引 言

正电子湮没谱学技术已经广泛深入地被应用于金属及其合金材料的缺陷研究^[1-4], 而近 20 年来, 该技术应用于半导体材料, 聚合物材料及纳米材料等的缺陷或孔大小的研究^[5-8]也得到快速发展. 三嵌段共聚物聚苯乙烯-聚乙烯/聚丁稀-聚苯乙烯(SEBS)是一种多用途的新型热塑性弹性体. 郁等^[9]利用了正电子湮没寿命谱方法研究了不同溶剂对 SEBS 的自由体积孔的大小和浓度的影响. 在本实验中, 主要研究的是 SEBS 的 o -Ps 湮没寿命、强度及自由体积孔半径随着温度的变化, 并讨论了 e^+ 辐照时间对正电子湮没参数的影响.

2. 正电子素 o -Ps 的 Pick-off 湮没机理及其湮没参数对自由体积的表征

聚合物的物性和它的自由体积有直接的关系, 因此研究及发展自由体积理论和测量手段显得非常重要, 但是自由体积的尺寸通常很小(~ 1 nm 量级), 又是处于材料的内部, 所以要对其中自由体积大小、分布等参数进行精细测量是非常困难的. 近年来发

展了光致色谱法(photochromatic spectroscopy)、荧光光谱法(fluorescent spectroscopy)和小角度 x 射线衍射等技术用于测量自由体积, 但这些技术都各有其局限性. 如光致色谱法需在样品中注入示踪原子, 从而有可能改变样品中的原子排列和自由体积的特性; 小角度 x 射线衍射只能探测到 1—10nm 尺度范围的密度涨落, 对于探测尺寸小于 1nm 的自由体积无能为力.

从 Brandt 等人用 e^+ 寿命谱技术研究聚四氟乙烯(PTFE)时发现其中的最长寿命分量随着温度升高而增加的现象^[10]后, 人们在为了揭示 o -Ps 的 Pick-off 湮没机理的过程中对自由体积与 o -Ps 湮没参数之间的关系进行了大量细致地研究工作^[11-18], 目前 e^+ 谱学是研究原子尺寸自由体积参数的唯一灵敏的方法^[19, 20].

Tao^[12], Eldrup^[11]提出的 o -Ps 的 Pick-off 湮没机理的经典模型给出了最长寿命与孔的定量关系. 其经典模型假定: 1) 物质中的“孔”半径为 R 的球形; 2) Ps 被视为点粒子, 且只能在自由体积中形成; 3) 对 Ps “孔”为无限深的势阱:

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r \leq R_0, \\ \infty & r > R_0, \end{cases} \quad (1)$$

^{*} 国家自然科学基金重点项目(批准号 19835050)资助的课题.

[†] E-mail: hsia@nju.edu.cn

其中 $R_0 = R + \Delta R$, $\Delta R = 0.1656 \text{ nm}^{[10,11]}$ 为拟合得到的势阱内壁的 e⁻ 层厚度.

利用量子力学薛定谔方程, 得出 Ps 的 Pick-off 湮没率 λ_{Ps} 与自由体积半径 R 的半经验关系式

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

可见, 只要测得 Ps 的寿命或湮没率, 就可以计算出自由体积的尺寸.

3. 实验材料和方法

3.1. 材料和样品的制备

三嵌段共聚物 SEBS 从美国 Aldrich 公司购买. 其相关参数见表 1. 样品制备如下: 让 SEBS 充分溶解在 $5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ 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, 在空气环境中, 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. 在进行正电子湮没测量之前, 把样品重新置放在真空干燥箱中在 80°C 的温度下进行 2h 的热处理.

3.2. 正电子湮没寿命谱测量

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和变温测量. 在测量中放射源为以 Ti 为衬底的 ^{22}Na 夹心源, 源强为 $20 \mu\text{Ci}$, Na 视窗条件下的 FWHM 为 270 ps , 道宽为 144 ps , 在常温下每个谱的总计数为 2×10^6 , 在变温下每个谱的总计数为 1.2×10^6 .

表 1 三嵌段共聚物 SEBS 的化学特性

	M_w (GPC)	T_g (DMTA) / $^\circ\text{C}$	T_g (PALS) / $^\circ\text{C}$	布氏黏度	厂商
SEBS (含 28 wt% 苯乙烯)	118 000	92	84	1.500 000	Aldrich

3.3. 控温系统

本实验采用的控温系统由铜-康铜热电偶丝、样品室(抽低真空). 装入样品后, 先用机械泵把样品室抽成真空, 时间为 3h. 从室温开始测量, 测试温度为 $26\text{--}160^\circ\text{C}$, 步长为 10°C ; 控温精度达 0.2°C . 测试时, 在每个温度点弛豫 1h 后开始正电子寿命谱的测量, 测量时间为 4h.

4. 结果和讨论

4.1. e⁺ 辐照时间对 PALS 测量的影响

用 Positronfit 程序在无任何约束的情况下对实验数据进行三寿命拟合, 拟合度小于 1.2, 最长的寿命为 τ_{o-Ps} , 其对应的湮没强度为 I_{o-Ps} . 图 1 绘制了在常温环境下在空气中 SEBS 三嵌段共聚物的 o-Ps 寿命 τ_{o-Ps} 和强度 I_{o-Ps} 随 e⁺ 辐照时间的变化曲线. 图中显示随测量时间增加, o-Ps 的寿命值基本保持不变; o-Ps 的强度分三个阶段变化: 0—20h 之间, 强度值不变; 20—50h 之间, 其值逐渐下降; 50h 以后其值虽有下降, 但下降速度十分缓慢.

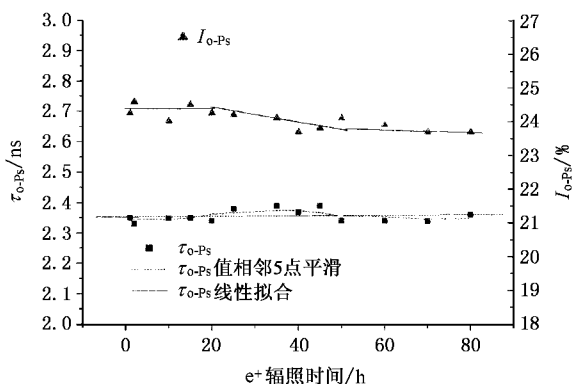


图 1 在常温环境下 SEBS 三嵌段共聚物的 o-Ps 寿命 τ_{o-Ps} (误差为 $\pm 10 \text{ ps}$) 和强度 I_{o-Ps} (误差为 $\pm 0.18\% \text{—} 0.25\%$) 随 e⁺ 辐照时间的变化曲线

图 2、图 3 分别显示了在真空条件下 SEBS 三嵌段共聚物的 o-Ps 寿命 τ_{o-Ps} 和强度 I_{o-Ps} 随 e⁺ 辐照时间的变化曲线. 比较图 2 和图 1 中 o-Ps 随时间的变化曲线, 从 o-Ps 的寿命值基本保持不变, 同时, 它们偏离线性曲线程度及规律非常相似, 可以推断在 80h 测量时间以内, 正电子湮没实验用的 e⁺ 源的辐射对 o-Ps 的寿命测量影响可以忽略, o-Ps 的寿命偏离规律与测量系统有关. 另从图 3, 可看出在真空条件下, 在测量时间范围内, e⁺ 辐照时间对 o-Ps 的强度无影响. 比较图 3 结果和图 1 结论, 在空气条件下测量时, 当测量时间小于 20h, o-Ps 的强度呈水平线性变化; 及测量时间大于 20h, o-Ps 的湮没强度缓慢下降, 可推断由于空气中的氧气抑制作用, 使得正电子湮没率呈下降的趋势, 而后下降趋势减缓. 因为氧气是自由基俘获体, 在聚合物辐照交联过程中起抑

制作用,而在本实验中 I_{o-Ps} 在很小的剂量辐照下有达到饱和的趋势. 以上的分析结果引起我们将继续研究大剂量 e^+ 辐照对三嵌段共聚物 SEBS 材料的影响的兴趣. 而在本实验中,我们研究 SEBS 材料 $o-Ps$ 湮灭参数随着温度的变化规律.

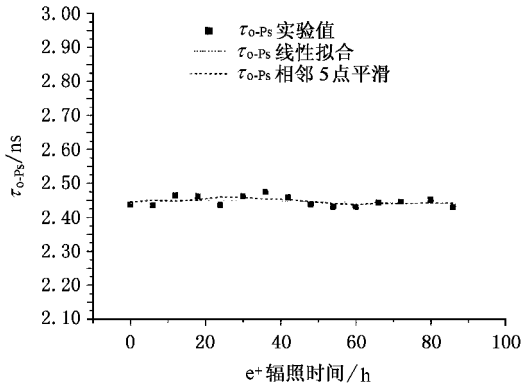


图2 $o-Ps$ 寿命 τ_{o-Ps} 在真空条件下随 e^+ 辐照时间的变化曲线 (在 60°C 误差为 $\pm 10\text{ps}$)

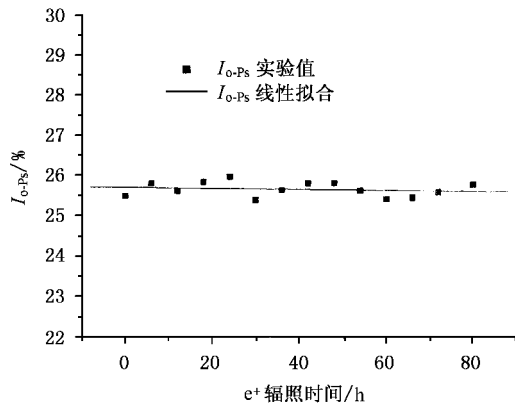


图3 $o-Ps$ 强度 I_{o-Ps} 在 60°C 在真空条件下随 e^+ 辐照时间的变化曲线 (误差为 $\pm 0.18\% - 0.25\%$)

4.2. SEBS 的玻璃化转变温度

图4描绘了在真空条件下 SEBS 三嵌段共聚物的 $o-Ps$ 寿命 τ_{o-Ps} 随着温度的变化曲线. 测量前,先对样品在真空条件下进行热扫描处理,升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 150°C ,停留 10min 后,自然降温到室温. 从图4可以看出,通过曲线拟合可以确定 SEBS 的玻璃化转变温度 T_g 在 86°C 左右,此值小于 DMTA 或 DSC 测量的 T_g 值. 原因之一是在每一个温度点 PALS 测量时间远大于其他两个测量方法,使得自由体积孔的突变提前,即 τ_{o-Ps} 的突变提前. 原因之二是

PALS 是一个更敏感探测材料微观结构变化的有用工具^[21].

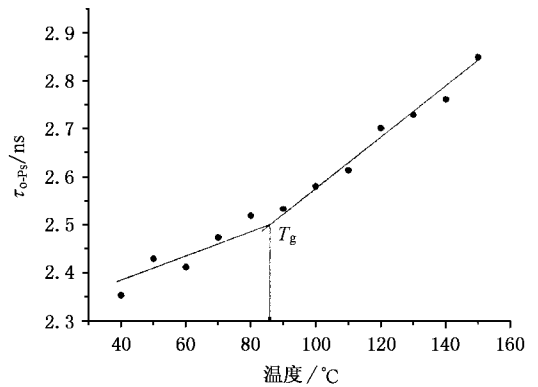


图4 在真空条件下 $o-Ps$ 寿命 τ_{o-Ps} (误差为 $\pm 10\text{ps}$) 随温度的变化曲线

根据方程2,由 τ_{o-Ps} 计算出的 SEBS 三嵌段共聚物的自由体积孔半径 R 结果被显示在图5中. 从图5中同样可以得到 SEBS 的 T_g 值,其值与图4中的 T_g 值相同. 在 T_g 值以下,SEBS 中的硬段 PS 为玻璃态,SEBS 中的自由体积孔的尺寸近似呈线性增加,在 T_g 值以上 SEBS 材料处于橡胶态,其变化速率增大.

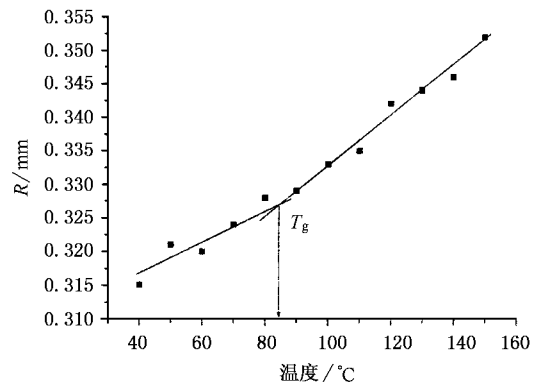


图5 在真空条件下自由体积孔半径 R 随温度的变化

图6显示了在真空条件下 SEBS 三嵌段共聚物的 $o-Ps$ 强度 I_{o-Ps} 随温度的变化曲线. 从图6可以看出,在 T_g 以下, I_{o-Ps} 随温度呈非线性变化,这是因为 SEBS 的微相分离^[9],或材料密度的波动性造成的. 在 T_g 以上, I_{o-Ps} 随温度呈线性变化,是由于 SEBS 中的硬段 PS 也处入橡胶阶段,PS 链段的运动使得材料趋于均匀化的缘故.

聚合物自由体积分数 f 可用以下的经验关系表示^[11,22]:

$$f = AVI_{o-Ps}, \quad (3)$$

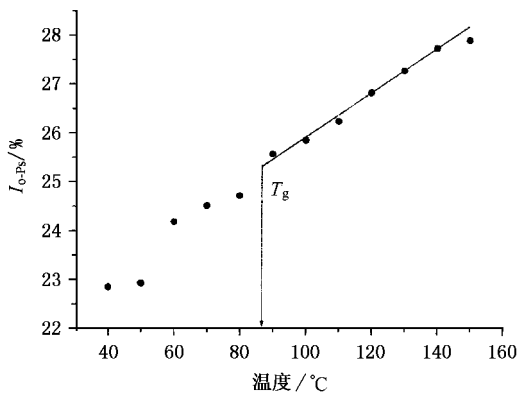


图 6 在真空条件下 o -Ps 强度 I_{o-Ps} (误差为 $\pm 0.18\% \sim 0.25$) 随温度的变化曲线

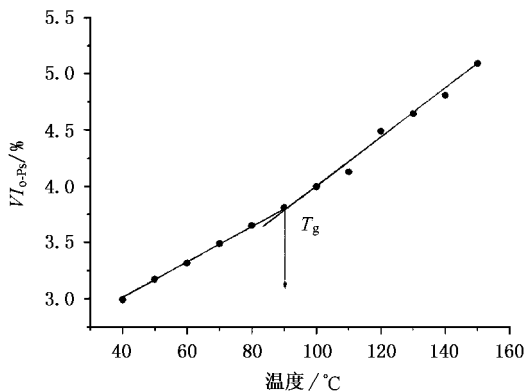


图 7 在真空条件下自由体积分数随温度的变化曲线

式中 $V = 4\pi R^3/3$ 是根据 τ_{o-Ps} 求出的自由体积尺寸, A 为待定系数. 在此, 暂且讨论 $f_{app} = VI_{o-Ps}$ 随温度的变化(见图 7). 从图中可明显地看出, 由自由体积分数 f 随温度的变化曲线确定的 SEBS 的 T_g 值与 DSC 测量 T_g 值接近. 这说明对于 SEBS 材料来说, 其自

由体积分数 f 随温度的变化关系能很好地反映出其玻璃化转变温度. 在 T_g 以下和在 T_g 以上的温度区域 f_{app} 随温度的变化分别呈线性关系, 而在 T_g 以上 f_{app} 的增长速率大于 T_g 以下的 f_{app} 的增长速率, 这与 SEBS 热膨胀规律相似.

4.3. SEBS 的热膨胀和自由体积分数

在 T_g 以上高聚物的热膨胀主要是由自由体积的尺寸、浓度的变化引起的. 若以 V_0 表示高聚物的已占体积, V_f 表示玻璃态下的自由体积, $V_T, V_f(T)$ 分别表示温度 T ($T > T_g$) 时总的体积和自由体积, 则有

$$V_T = V_f + V_0 + (T - T_g) \left[\left(\frac{dV}{dT} \right)_T - \left(\frac{dV}{dT} \right)_g \right], \quad (4)$$

$$V_f(T) = V_f + (T - T_g) \left[\left(\frac{dV}{dT} \right)_T - \left(\frac{dV}{dT} \right)_g \right], \quad (5)$$

所以根据 WLF 自由体积理论^[23], 温度 T ($T > T_g$) 下的自由体积分数 f 可写成

$$f = \frac{V_f(T)}{V_T} = \frac{V_f(T)}{V_0(T) + V_f(T)} \approx \frac{V_f(T)}{V_0(T)} \approx 0.025 + (T - T_g)\alpha_f, \quad (6)$$

式中 α_f 是热膨胀系数 (9) 式只在 $T_g \sim T_g + 100K$ 温度范围附近较实用.

根据方程 (3) (6) 和玻璃化温度附近 τ_{o-Ps} 和 I_{o-Ps} 的值, 可以解出不同温度时的 A 和 α_f . A 约为 $6.557 \times 10^{-3} (\text{nm}^{-3})$, α_f 为 $(1.1 \sim 1.48) \times 10^{-4} / K$. 根据寿命谱最长寿命所计算的热膨胀系数与在 T_g 附近 WLF 理论值 ($4.8 \times 10^{-4} K^{-1}$) 的数量级相同, 差别可能是来源于 Eldrup 的经典模型的球形假定.

[1] Katsuyama J et al 2004 *Science and Technology of Advanced Materials* **5** 41

[2] Nagai Y et al 2003 *Radiation Physics and Chemistry* **68** 381

[3] Uchiyama H et al 2004 *Journal of Physics-Condensed Matter* **16** 1899

[4] Zu X T et al 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 31

[5] Liu C Y and Liu C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1479 (in Chinese) 刘存业、刘畅 2003 物理学报 **52** 1479

[6] Dlubek G et al 2004 *Macromolecular Symposia* **210** 11

[7] Wang B, Wang Z F, Zhang M, Liu W H and Wang S J 2002 *Macromolecules* **35** 3993

[8] Forsyth M et al 2002 *Solid State State Ionics* **147** 203

[9] Yu W Z, Yuan J P and Sheng J S 2003 *Nuclear Techniques* **2** 137 (in Chinese) 郁伟中、袁佳平、沈静姝 2003 核技术 **2** 137

[10] Brandt W, Berko S and Walker W 1960 *Phys. Rev.* **120** 1289

[11] Eldrup M et al 1982 *Positron Annihilation* (Amsterdam: North-Holland Pub)

[12] Tao S J 1972 *J. Phys. Chem.* **56** 5499

[13] Dauwe C, Consolati G, Van Hoecke T and Segers D 1996 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **371** 497

[14] Kluijn J E et al 1993 *Macromolecules* **26** 1853

[15] Dauwe C et al 1998 *Phys. Lett. A* **238** 379

[16] Dauwe C et al 2000 *Radia. Phys. Chem.* **58** 681

- [17] Mukherjee T *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1363
 [18] Qi C Z *et al* 2001 *J. Polym. Sci. B* **39** 332
 [19] He C Q *et al* 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 123
 [20] Byakov V M and Stepanov S V 2000 *Radia. Phys. Chem.* **58** 687
 [21] Yu W Z 2003 *Principle and its Application of Positron Physics* (Beijing : Science Press) 389—397 (in Chinese) 郁伟中 2003 正
 [22] Wang Y Y , Nakanishi H and Jean Y C 1990 *J. Polym. Sci. B* **28** 1431
 [23] Jin R G and Hua Y Q 2002 *Polymer Physics* (Beijing : Chemical Industry Press) 105 (in Chinese) 金日光、华幼卿 2002 高分子物理 (北京 : 化学工业出版社) 第 105 页]

Study on temperature dependence and e^+ irradiation time dependence of positron annihilation parameters about SEBS triblocks copolymer^{*}

Jiang Zhong-Ying^{1,2)} Yu Wei-Zhong³⁾ 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)

(Received 10 November 2004)

Abstract

Positron annihilation lifetime spectroscopy was used to study e^+ self-irradiation effect of ^{22}Na on positron annihilation parameters of SEBS , temperature dependence of free volume hole radius and free volume hole fractional , based on the classic model of Eldrup , presenting the linear variation of fractional free volume versus temperature in vacuum the range below T_g and above T_g , respectively . We also discuss the thermal expansion coefficient and the constant A in free volume fractional formula by combining the free volume theory of WLF and the classical model of Eldrup .

Keywords : positron annihilation technique , block copolymer SEBS , self-irradiation , thermal expansion coefficient

PACC : 7870B , 3610D , 6470P

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19835050).