

用正电子湮没谱研究聚酯型聚氨酯的微观结构 和自由体积特性*

宁超峰¹ 何春清² 张 明² 胡春圃^{1**} 王 波² 王少阶²

(¹ 华东理工大学材料科学与工程研究所 上海 200237)

(² 武汉大学物理系 武汉 430072)

摘 要 用正电子湮没谱研究了两类分别由聚己二酸丁二醇酯多元醇和聚 ϵ -己内酯多元醇合成的线型聚酯型聚氨酯(PBU 和 PCU)在 140 ~ 360 K 温度范围内的结构转变和自由体积特性. 研究表明, 两类聚氨酯(PU)在 140 ~ 360 K 温度范围内, 都存在三个转变点, 其中较低温度的转变(约 200 K)对应于 PU 中软段的玻璃化转变温度(T_g), 275 K 处的转变可能与样品吸附少量水分有关, 较高温度的转变(约 310 K), 对于 PBU 而言对应于软段结晶的熔点, 而对于 PCU 则与在无序的硬段中混入一定量的软段后形成的相容区的 T_g 有关. 当温度低于 PU 软段的 T_g 时, 两类 PU 的自由体积尺寸和浓度都随温度升高而增大. 当温度高于软段的 T_g 但低于 275 K 时, 自由体积尺寸较快地增加, 而自由体积浓度保持不变. 温度高于 275 K 并低于软段的熔点或硬段/软段相容区的 T_g 时, 自由体积尺寸增加速度最快, 自由体积浓度却保持同样的数值. 当温度进一步升高时, 自由体积尺寸和浓度都随温度增大而增加. 最后研究了这两类 PU 的自由体积分布与温度的关系. 所有这些实验现象均与大分子链的运动有关, 并与通过 DSC 和 WAXD 表征的材料形态一致.

关键词 线型聚酯型聚氨酯, 正电子湮没谱, 微观结构, 自由体积, 结晶

聚合物材料的许多特性, 如粘弹性、力学性能、电性能以及小分子物质在其中的渗透扩散等, 都与它们的自由体积相关. 从分子结构角度而言, 自由体积是聚合物分子链之间无规分布的空穴; 从分子运动的角度考虑, 它又是分子链段运动所需的自由空间, 因此研究聚合物的自由体积特性具有重要的理论和应用价值. 目前用于研究自由体积的物理方法有小角 X-射线衍射法^[1]、光致色谱和荧光光谱法^[2]以及正电子湮没谱法^[3,4]. 光致色谱和荧光光谱法需要在聚合物中加入示踪原子, 从而将改变待测聚合物自由体积孔洞的特性. 小角 X 射线衍射法很难测定小于 1 nm 的自由体积, 因为它只能探测到 1 ~ 10 nm 范围内的密度涨落. 由于正电子湮没谱法对于原子尺度(0.1 ~ 1.5 nm)的自由体积极其灵敏^[4], 并且是一种无损检测, 故近年来已较广泛地应用于研究聚合物的微观结构^[5-8].

聚氨酯(PU)是一类由软、硬段交替排列而成的多嵌段共聚物, 人们对这类材料的微观相分离和结晶行为等已进行了广泛的研究^[9-11], 但对于 PU 的无定形区, 尤其是其中的自由体积特性的报道甚少. Consolati 等^[12,13]报道了以不同分子量的聚醚多元醇合成的交联型 PU 的自由体积与

交联结构的关系. 本文在 140 ~ 360 K 温度范围内用正电子湮没谱研究了两类线型聚酯型 PU 的结构转变和自由体积特性, 并与通过示差扫描量热法和广角 X-光衍射表征的材料形态相关联.

1 实验部分

1.1 PU 样品的制备

将一定量的聚己二酸丁二醇酯多元醇或聚 ϵ -己内酯多元醇(PBO 或 PCO, 分子质量均为 2000, 洛阳黎明化工研究院产品)加入四口瓶中, 加热至 120℃真空干燥 2 h 后, 加入计算量的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI, 烟台合成革厂生产, 纯度 > 99%), 氮气保护下 80℃预聚反应 1 ~ 2 h, 再加入扩链剂 1,4-丁二醇(BDO, 化学纯), 快速搅拌并真空脱气后注入模具中. 最后在 80℃下聚合 5 h, 120℃后处理 3 h. 将浇铸的 PU 膜裁成 10 mm × 10 mm × 2 mm 的试样进行正电子湮没寿命谱分析. PU 的硬段含量均为 30%.

1.2 试样的表征

试样的正电子湮没寿命谱(PALS)分析采用美国 ORTEC 公司的快-快符合正电子湮没寿命仪, 正电子源为 10 μ Ci 的 ^{22}Na 的放射源, 样品和放射源采用夹芯方式, 即放射源夹在两片样品之间.

采用两个灵敏度很高的塑料探头探测 γ 射线,仪器的分辨率为 270 ps. 所有的实验都在真空 (2×10^{-2} Pa) 以及 140 ~ 360 K 的温度条件下进行,温度间隔一般为 10 K, 谱的总计数为 1×10^6 , 道宽为 50.0 ps. 样品的示差扫描量热(DSC)分析采用美国 TA Instruments Modulated DSC 2910 热分析仪在氮气保护下进行,升温速率为 20 K/min. 样品的广角 X-射线衍射(WAXD)采用 Rigaku D/Max- γ B 型 X-射线衍射仪测定(Cu 靶, 功率 40 kV, 40 mA).

2 结果与讨论

2.1 PU 的微相结构与转变

正电子带有单位正电荷,是电子的反粒子,它与电子质量相等,能束缚一个电子而形成一种短寿命的原子-正电子素(Ps). 根据正电子与电子的自旋是平行还是反平行,可形成两种状态,即三重态正电子素(*o*-Ps)和单态仲正电子素(*p*-Ps). 较高能量的正电子进入高聚物后不断损失能量,在接近热化时,它们极易与高分子中的电子结合形成 Ps 原子. 后者是电中性的,与周围大分子链的静电吸引作用(极化作用)远远小于电子,故 Ps 原子总是优先扩散到大的表面和孔洞中,并在其中湮没,放出 γ 光子. 对于正电子湮没寿命谱(PALS),通常由 τ_1 、 τ_2 和 τ_3 三个成分组成,分别对应于 *p*-Ps 的湮没寿命、自由正电子的湮没寿命和 *o*-Ps 的寿命^[4]. 通常认为,*o*-Ps 局域于自由体积中,并在其中湮没,故 *o*-Ps 湮没寿命和强度与自由体积相关. 本文研究的 PU 的所有 PALS 均采用 PATFIT 程序按三个寿命分量进行拟合,扣除本底和源成分后,拟合优度 $\chi^2 < 1.2$.

由于 *o*-Ps 的湮没寿命 τ_3 与聚合物中的自由体积空穴大小相关,而自由体积的变化又与聚合物的结构转变相对应,故只要测定 τ_3 与温度的关系曲线,从其拐点就可求得聚合物大分子链结构的转变温度. 图 1 列出两类 PU 的 τ_3 随温度的变化情况,其中分别由 PBO 或 PCO 合成的 PU(分别称为 PBU 和 PCU)的 τ_3 均随温度升高而单调递增,并可分为四个明显的温度区域,每个区域对应的直线斜率的拟合值如表 1 所示. 图 1 显示出,在低温区域(PBU 为温度低于 205 K, PCU 为低于 195 K),*o*-Ps 寿命 τ_3 随温度升高而增大,但上升速度较慢,两者斜率差别不大. 由于在温度很低时,聚合物大分子链处于玻璃态,自由体积和聚合

物大分子链段的运动都被冻结,所以两类 PU 的 τ_3 随温度的变化差异不大,但被冻结的自由体积随温度升高会逐渐膨胀,导致 τ_3 缓慢增加. 当升高至一定温度后,大分子链的运动能力增强,在 τ_3 与温度的关系曲线上出现拐点,对应于 PU 软段的玻璃化转变温度(T_g). 对于 PBU 和 PCU 而言,按此测定的 T_g 分别为 205 K 和 195 K. 当温度超过 T_g 后,PU 中的软段进入高弹态,链段运动能力显著增强,体系中的自由体积也急剧膨胀,因此 τ_3 随温度升高而较快地增加. PBU 在 205 K 至 275 K 温度区间的直线斜率为 0.0479 ns/K, 而 PCU 在 195 K 至 275 K 温度区间的直线斜率为 0.0563 ns/K, 说明后者的 τ_3 增长较快.

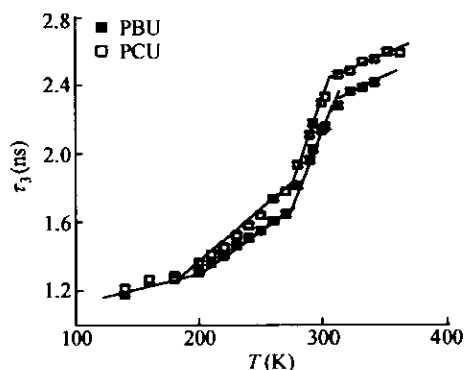


Fig. 1 *o*-Ps lifetime (τ_3) versus temperature for different PUs

Table 1 Parameters of the linear fits $Y = AX + B$ for the mean lifetime τ_3 in different PUs

Sample region	T (K)	A ($\times 10^2$ ns/K)	B (ns)
PBU	I 140 ~ 205	4.05 ± 0.84	1.15 ± 0.02
	II 205 ~ 275	4.79 ± 0.08	1.31 ± 0.004
	III 275 ~ 315	8.43 ± 1.01	0.259 ± 0.04
	IV 314 ~ 353	2.63 ± 0.23	2.33 ± 0.01
PCU	I 140 ~ 195	4.07 ± 0.94	1.13 ± 0.11
	II 195 ~ 275	5.63 ± 0.23	0.449 ± 0.06
	III 275 ~ 310	9.45 ± 1.04	0.102 ± 0.04
	IV 310 ~ 363	3.36 ± 0.28	1.40 ± 0.09

由于图 1 中 τ_3 与温度的关系曲线中出现四个区间,为了对其它三个区间进行更明确的表征,对两类 PU 和两类多元醇进行了 DSC 测试,其扫描结果列于图 2 与表 2. 图 2 的 DSC 扫描曲线显示出 PBU 和 PCU 分别在 234 K 和 231 K 出现二级转变峰,可归因于 PU 中软段的 T_g . PBU 在 314 K

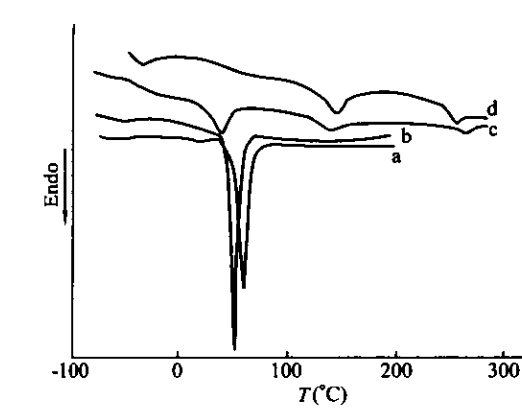


Fig. 2 DSC scan plots for different PUs and polyester polyols
a) PBO; b) PCO; c) PBU; d) PCU

Table 2 DSC scan results of different PUs and polyester polyols								
Sample	T_g (K)	T_g (K)	T_m (K)	T_m (K)	T_m (K)	ΔH_m (J/g)	ΔH_m (J/g)	ΔH_m (J/g)
PBO	-	-	334	-	-	97.11	-	-
PCO	-	-	328	-	-	133.9	-	-
PBU	234	-	314	413	534	12.94	5.913	0.851
PCU	231	311	-	420	530	-	8.541	1.874

为了进一步观察这两类 PU 和两类聚酯多元醇的结晶结构,对其进行了 WAXD 测试,如图 3 所示.图 3 表明,PBO 在 2θ 为 21.64° 、 22.34° 和 24.00° 处出现了三个尖锐的衍射峰,由 Bragg 公式可计算出相应的晶面间距分别为 0.410 nm、0.398 nm 和 0.370 nm;PCO 在 2θ 为 21.36° 、 21.98° 和 23.70° 处也出现了三个尖锐的衍射峰,相应的晶面间距分别为 0.416 nm、0.404 nm 和 0.375 nm,与朱永群等^[15]的报道相符.PBU 在 2θ 为 9.28° 、 21.00° 和 23.84° 处出现了三个尖锐的衍射峰,相应的晶面间距分别为 0.952 nm、0.423 nm 和 0.373 nm;PCU 在 2θ 为 9.28° (对应的晶面间距 0.952 nm) 处也出现了尖锐的衍射峰,并且在 2θ 为 20.04° 和 21.00° 处出现了两个较小的衍射峰,对应的晶面间距分别为 0.443 nm 和 0.423 nm. Blakwell 等^[16]在研究 MDI/BDO 均聚物时同样观察到晶面间距为 0.453 nm、0.415 nm 和 0.375 nm 处的衍射峰,因此 PBU 在 0.423 nm 处的衍射峰,以及 PCU 在 0.443 nm 和 0.423 nm 处较弱的衍射峰,应归属为硬段的结晶峰.PBU 在 0.373 nm 处的衍射峰与硬段和软段的结晶有关.两类 PU 在晶面间距为 0.952 nm 处的衍射峰较难归属.王庚超等^[17]在研究由聚酯多元醇/MDI/乙二醇合成的 PU 体系中,已将 0.933 nm 处的衍射峰归属为聚酯软

处有一较大的吸热峰,对应于软段的结晶熔融温度(T_m),因为 PBO 本身呈现结晶结构,其熔点在 334 K 附近.PCO 在 328 K 附近同样出现很大的吸热峰,表明聚己内酯多元醇的结晶性也很强.然而,在 PCU 中未观察到软段的结晶熔融峰,仅在 311 K 处出现明显的玻璃化转变(T_g),说明聚己内酯软段与 MDI/BDO 组成的硬段的相容性较好,破坏了软段的结晶性,因此 311 K 处的 T_g 可能与在无序的硬段中混有一定量的软段有关.PBU 和 PCU 分别在 413 K 与 420 K 处(T_m)和 534 K 与 530 K 处(T_m)出现明显的吸热峰,与硬段的短程有序结构的解离以及硬段结晶的熔融有关^[11,14].

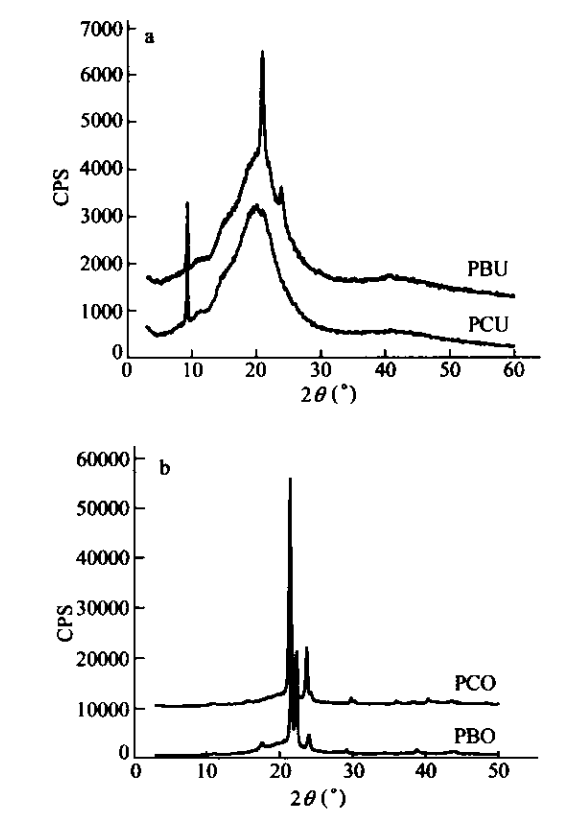


Fig. 3 WAXD plots of different PUs and polyols

段的结晶.王贵友等^[18]在研究某些软段并不存在结晶的 PU 时,也发现类似的现象,并与软段中醚

键与氨基基团间的氢键作用相关联.因此,这一衍射峰可能与 PU 中由聚酯多元醇形成的软段中的羰基与氨基基中的一NH 形成氢键而导致软段的有序结构有关.按图 3 计算得 PBU 和 PCU 的结晶度分别为 33% 和 18%.与 DSC 的表征结果一致.

从 PALS 和 DSC 两种表征结果可以看出,不同的方法所测定的 T_g 有很大差异,因为测定聚合物大分子链的二级转变时并不仅是热力学过程,它还具有明显的动力学性质,与实验测定时的时间标尺如升温速率等有关^[19].DSC 升温速率较快(20 K/min),而 PALS 升温速率较慢(每个测试点需 2~3 h),因此由 PALS 测得的 T_g 较低,更能反映大分子链段开始运动时的真实情况.在图 1 的 τ_3 与温度关系曲线上两类 PU 出现相同的第二个拐点(275 K),此点在 DSC 的扫描时未观察到,可能与样品吸附的少量水分有关,因为水分可成为大分子链的增塑剂,对聚合物的自由体积产生影响,温度高于 275 K 后,两类 PU 中所含的水分成为液相,使 τ_3 随温度线性增加的速率达到最大值.当 PBU 的温度达到 315 K 时,形成一个新的转折点,此点对应于软段的结晶熔融温度,与 DSC 曲线上软段的结晶熔融温度(314 K)相对应.温度高于 314 K 后,由于 PBU 软段的结晶熔融,分子链段的运动能力更强,故 τ_3 继续增大.PCU 在 310 K 时也出现转折,此点与 DSC 扫描时观察到的 T_g 有关.两类 PU 在达到高温转变点后, τ_3 随温度升高而进一步增大的速度明显下降.Consolati 等^[13] 在研究由聚酯多元醇合成的交联型 PU 时,也发现在温度达到高温转变点后 τ_3 增加速度明显下降的现象,认为系由于硬段交联结构限制了分子链段的运动所致.我们所研究的这两类聚酯型 PU 都是线型的,并不存在化学交联结构,因此这一现象可能与这两类 PU 都存在硬段结晶结构有关,因为它们同样可以限制分子链段的运动,使 τ_3 增加速度下降.表 1 中的数据显示出,在各个温度区间内 PCU 的 τ_3 随温度的上升速率均比 PBU 快,进一步证实由于 PCU 的结晶度较低,大分子链的规整性较差,对分子链段运动的限制较小,故自由体积增大的速度较快.

通常认为, o -Ps 湮没的强度 I_3 与单位体积内自由体积的数目有关^[4].图 4 列出两类 PU 的 I_3 与温度的关系,从中可以看出它们的 I_3 随温度的

变化均可分为三个区域.PBU 的三个温度区域分别为温度低于 195 K、195 K 至 300 K 以及温度高于 300 K,而 PCU 的三个温度区域分别为低于 190 K、190 K 至 295 K 和高于 295 K,它们大致上与 τ_3 - T 的关系曲线的转折点相对应(见图 1).在低温时第一个转折点前, I_3 随温度的升高有一个直线上升过程,表明在玻璃态时单位体积内的自由体积数目逐步增多.超过这一转折温度后, I_3 基本保持不变,说明在这个温度范围内自由体积孔穴的尺寸虽然变大,但自由体积浓度基本保持不变.由于这一转变温度(190~195 K)接近于两类 PU 软段的 T_g ,因此温度高于 PU 软段的 T_g 之后 τ_3 升高而 I_3 不变,意味着在这种 PU 体系中,外加的热量主要是增加自由体积孔穴的大小而不是自由体积的数目.当 PBU 的温度高于 300 K 后,由于其中软段的结晶部分开始熔融,自由体积浓度升高,故 I_3 又线性增加,与 Li 等^[6] 观察到的在部分结晶的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)中 I_3 随结晶度降低而升高的结果一致.对于 PCU 而言,温度高于 295 K 后由于软段和硬段相容区大分子链玻璃化转变的开始(表 2 中 T_g),同样导致 I_3 升高,即自由体积浓度增大.Consolati 等^[13] 在研究聚醚型交联 PU 时,同样观察到 I_3 在经过一个平台区后随温度升高而增大的现象,认为与体系中硬段的氢键解离有关.我们认为, I_3 在较高温度下的转变现象显然与这类线型 PU 的形态转变(即结晶熔融或玻璃化转变)有关.

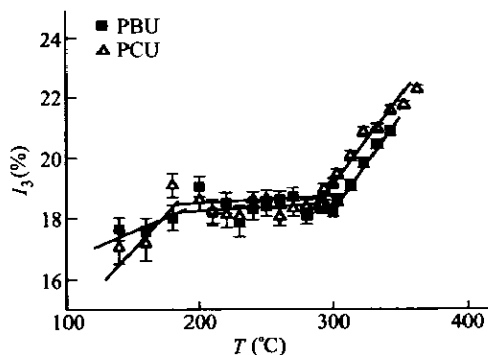


Fig. 4 o -Ps lifetime intensity (I_3) versus temperature for different PUs

图 4 中的实验数据显示出,温度在高于 PU 软段的 T_g 后,在相同温度下 PCU 的 I_3 比 PBU 高,表明结晶度较低的 PU 的自由体积浓度较高.

Consolati 等^[13]在研究聚酯型交联型 PU 时发现在 I_3 - T 曲线平台区 I_3 的数值为 25% 左右,而图 4 中 PBU 和 PCU 在曲线平台区的 I_3 仅为 18% 左右,这可能与结晶结构的存在限制了自由体积孔穴的形成有关,因为 Li 等^[6]在研究结晶 PET 时已发现 I_3 随体系中结晶度上升而下降。

2.2 PU 的自由体积特性

自由体积孔穴的平均尺寸可由一个简单的量子理论模型求得^[20,21],通常认为,Ps 原子局域于自由体积之中,并假设自由体积是一个半径为 R_0 的无限深球方势阱,球方势阱中有一个半径为 ΔR 的电子层,则自由体积半径 $R = R_0 - \Delta R$,是 Ps 原子不能与电子直接相互作用的尺寸范围,由此可以得到 R 与 τ_3 之间的半经验方程^[21]:

$$\tau_3 = 0.5 \{ 1 - R / (R + \Delta R) + 0.159 \sin[2\pi R / (R + \Delta R)] \}^{-1}$$

式中, $\Delta R = 0.166 \text{ nm}$ 是由已知孔穴大小的材料(如:分子晶体和分子筛)的正电子湮没谱的实验数据求得的常数^[22]。

假定自由体积孔穴是球形的,则平均自由体积孔穴的大小可由 $V_h = 4/3\pi R^3$ 求得.图 5 和图 6 分别列出两类 PU 的 R 和 V_h 与温度的关系,从中同样可得到有关 T_g 和各种结构转变的信息.图 5 和 6 显示出温度在 140 K 到 350 K 的范围内,PBU 的平均自由体积半径由 0.192 nm 增大到 0.319 nm,平均自由体积也由 $2.98 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$ 增加到 0.136 nm^3 ;而 PCU 的平均自由体积半径则由 0.197 nm 增大到 0.330 nm,平均自由体积也由 $3.20 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$ 增加到 0.151 nm^3 ,它们的平均自由体积分别增加了 3.58 倍和 3.71 倍,与上面讨论的后者结晶度较低的结果吻合。

聚合物自由体积特性的另一个重要参数是相对自由体积分数 f , $f_i = c I_i V_h$,其中 c 为常数^[4],可结合其它物理量求出.为了简便起见,我们定义 $f = f_i / f_i(T_g)$,其中 $f_i(T_g)$ 系温度为 PU 中软段的 T_g 时的 f_i 值.图 7 列出 f 与温度的关系,它们和 R 与 T 的变化关系相似.在温度低于 T_g 时,两类 PU 的 f 值基本相同;在室温以上,PCU 的数值大于 PBU,同样证明结晶度较低的体系对大分子链运动的限制较小。

2.3 PU 的自由体积分布

上面讨论了用 PATFIT 程序得到的 PALS 的平均寿命和平均强度,但在实际的样品中,PALS 的

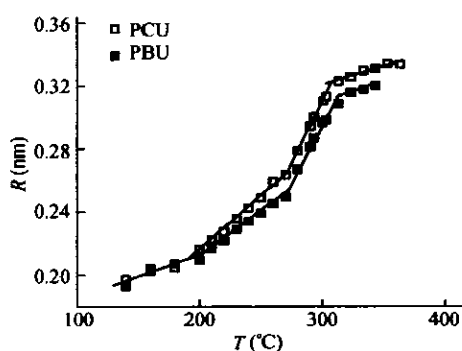


Fig. 5 The mean radius of free volume holes versus temperature for different PUs

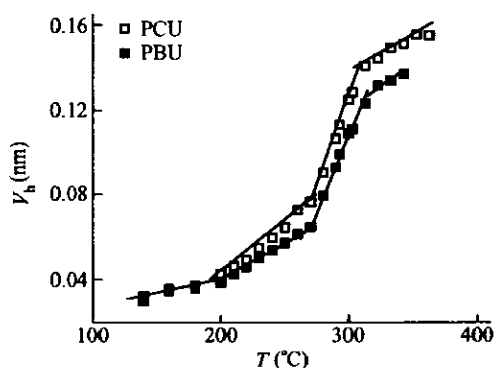


Fig. 6 The average size of free volume holes versus temperature for different PUs

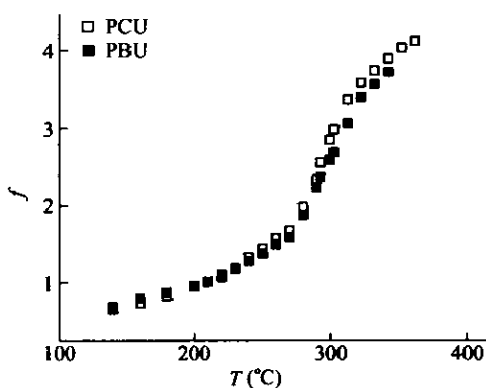


Fig. 7 The relative fraction of free volume versus temperature for different PUs

寿命和强度并不是离散的,而是连续分布.1993 年 Shukala 等根据最大熵原理发展了一种新的解谱程序——MELT^[23],可给出可靠的 *o*-Ps 寿命的连续分布,并已在聚合物中得到应用.图 8 和图 9 分别给出 PBU 和 PCU 在不同温度下的自由体积尺寸分布.从图中可以看出,随着温度的升高

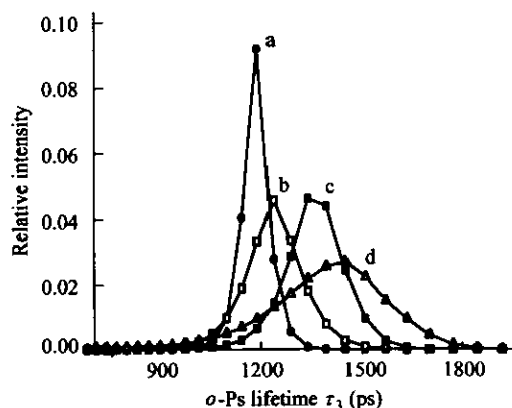


Fig. 8 The free volume distribution of PBU at different temperatures

a) 140 K; b) 160 K; c) 210 K; d) 220 K

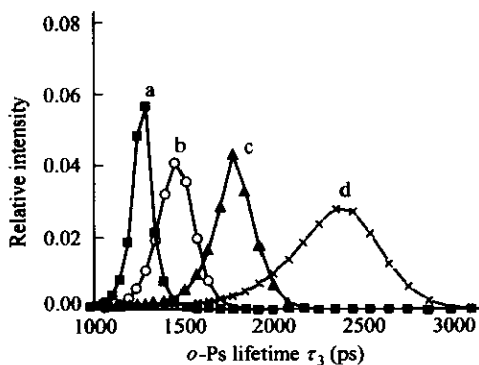


Fig. 9 The free volume distribution of PCU at different temperatures

a) 160 K; b) 200 K; c) 240 K; d) 280 K

PBU 和 PCU 的 *o*-Ps 寿命变长, 自由体积尺寸变大, 而自由体积分布的峰值向高值方向飘移, 分布变宽. 温度低于软段的 T_g 时, 由于聚合物大分子

链处于冻结状态, 自由体积分布较窄并且尺寸较小; 温度高于 T_g 时, 大分子链段的运动被激活, 自由体积尺寸变大并且分布变宽.

REFERENCES

- 1 Tanabe Y, Miller N. *Polym J*, 1984, 16:445 ~ 452
- 2 Yu W C, Sung C S P. *Macromolecules*, 1988, 21:365 ~ 371
- 3 Schrader D M, Jean Y C. *Positron and Positronium Chemistry*. Amsterdam: Elsevier Press, 1988. 25 ~ 53
- 4 Jean Y C. *Microchemical J*, 1990, 42:72 ~ 102
- 5 Wang B, Zhang M, Zhang J M, He C Q, Dai Y Q, Wang S J, Ma D Z. *Physics Letter A*, 1999, 262:195 ~ 205
- 6 Li X, Gidley D W. *Polymer*, 1994, 35:14 ~ 17
- 7 Li Guizhi(李桂芝), Ye Meiling(叶美玲), Shi Lianghe(施良和). *Chinese Polymeric Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 1997, 13(4):73 ~ 77
- 8 Yin Chuanyuan(尹传元), Zhou Caihua(周彩华). *Nuclear Technology(核技术)*, 1997, 20(6):341 ~ 343
- 9 Cooper S L, Tobolsky A V. *J Appl Polym Sci*, 1966, 10:1837 ~ 1844
- 10 van Bogart J W C, Gibson P E, Cooper S L. *J Polym Sci: Polym Phys Ed*, 1983, 21:65 ~ 95
- 11 Chen, N P, Chen, Y L, Wang, D N, Hu, C P, Ying, S K. *J Appl Polym Sci*, 1992, 46:2075 ~ 2080
- 12 Consolati G, Genco T, Pegoraro M, Zanderighi L. *Materials Sci Forum*, 1995, 175-178:335 ~ 338
- 13 Consolati G, Kansy J, Pegoraro M, Zanderighi L. *Polymer*, 1998, 39:3491 ~ 3498
- 14 Seymour R W, Cooper S L. *Macromolecules*, 1973, 6:48 ~ 53
- 15 Zhu Yongqun(朱永群), Huang Yijun(黄亦军), Hu Qiaoling(胡巧玲). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1997, 18(5):807 ~ 812
- 16 Blackwell J, Ross M. *J Polym Sci Polym Letter Ed*, 1979, 17:447 ~ 451
- 17 Wang G C, Fang B, Zhang Z P. *Polymer*, 1994, 35:3178 ~ 3183
- 18 Wang Guiyou(王贵友), Hu Chunpu(胡春圃). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (1):24 ~ 32
- 19 He Manjuan(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). *Polymer Physics(高分子物理)*. Shanghai(上海): Fudan University Press (复旦大学出版社), 1990. 237 ~ 244
- 20 Tao S J. *J Chem Phys*, 1972, 56:5499 ~ 5504
- 21 Eldrup M, Lightbody D, Sherwood N. *Chem Phys*, 1981, 63:51 ~ 57
- 22 Nakanishi H, Ujihira Y. *J Physics Chem*, 1982, 86:4446 ~ 4450
- 23 Shukla A, Peter M. *Nuclear Instrum Methods A*, 1993, 335:310 ~ 317

MICRO-STRUCTURE AND FREE VOLUME PROPERTIES OF LINEAR POLYURETHANES MEASURED BY USING POSITRON ANNIHILATION SPECTROSCOPY

NING Chaofeng¹, HE Chunqing², ZHANG Ming², HU Chunpu¹, WANG Bo², WANG Shaojie²

(¹ Institute of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(² Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract The structural transitions and free volume properties for two kinds of linear polyurethane prepared with polybutylene adipate polyol and polycaprolactone polyol (PBU and PCU) respectively were studied by means of positron annihilation spectroscopy in the temperature range from 140 K to 360 K, DSC and WAXD measurements. The experimental results indicated that there were three structural transition temperatures for these two polyurethanes (PUs) from 140 K to 360 K. The transition at low temperature (at around 200 K) was attributed to the glass transition temperature (T_g) of polyester soft segments existing in PU and the transition at 275 K could be related to the small amount water adsorbed in PU samples. The high temperature transition (at about 310 K) corresponded to the melting point of soft segment crystals in PBU and was also related to the T_g for compatible regions of the disordered hard segments with some soft segments existed in PCU. When the temperature was lower than the T_g of soft segments in PU, both the size and the relative concentration of free volume increased with increasing temperature for PBU and PCU. While the temperature was higher than the T_g of soft segments but lower than 275 K, the relative concentration of free volume reached a constant value but the size of free volume increased further. When the temperature was higher than 275 K but lower than the melting point of soft segment crystals or the T_g of hard/soft segment miscible regions, the relative concentration of free volume still kept constant but the size of free volume increased appreciably. When the temperature increased more, both the size and the relative concentration of free volume existing in PUs increased again. The distributions of free volume were also examined at various temperatures for these two PUs. All these experimental results could be related to the movement of macromolecular chains and the morphologies for these PUs measured by using DSC and WAXD.

Key words Linear polyester-polyurethane, Positron annihilation spectroscopy, Micro-structure, Free volume, Crystallization