

嵌段聚氨酯阴离子离聚物的小角 X 射线散射研究*

朱育平 叶宇达

(南京大学现代分析中心 南京 210008)

翟红莲 余学海 杨昌正

(南京大学化学系 南京 210008)

摘要 用小角 X 射线散射研究了嵌段聚氨酯阴离子离聚物中不同离子化程度对离子聚集体形态结构的影响。结果表明: 离子含量少时, 主要以非聚集离子或多重离子对的形式存在; 离子含量多时, 主要以离子簇的形式存在。聚氨酯离子化后, 有利于软、硬段的微相分离。

关键词 聚氨酯离聚物, 离子聚集体, 多重离子对, 离子簇, 小角 X 射线散射

离聚物是含离子基团 10% (摩尔) 以下的聚合物, 其主要组分为非离子基体, 其次要组分为离子化侧基。聚氨酯本身是一种性能优良的高分子材料, 离子化后, 其力学性能和生物相容性均有所提高, 并且还具有有良好的抗生物老化作用^[1]。因此, 近年来人们探索对聚氨酯材料引入阴离子、阳离子和双离子等功能基团进行改性。实验表明聚氨酯离聚物是一种很有前途的生物医用材料^[2]。

1965 年 Bonotto^[3] 首先提出了离聚物中离子聚集体的结构模型。此后 Lonyworth^[4] Cooper^[5] 和 Stein^[6] 等人分别确认离聚物中有离子聚集体存在, 其主要有两种形式: 一种是多重离子对 (Multiplet), 即八对以下的离子对聚集在一起, 尺寸较小, 分布在基体中, 不产生相分离; 另一种是离子簇 (Cluster), 即多重离子对相互聚集, 或以一个多重离子对为中心, 其他离子或多重离子对聚集在其周围形成一个较大的离子聚集区, 尺寸较大, 分布在基体中, 呈相分离状态。Cooper^[7] 指出: 研究离子聚集体的微观结构, 小角 X 射线散射 (SAXS) 比电镜更为合适。

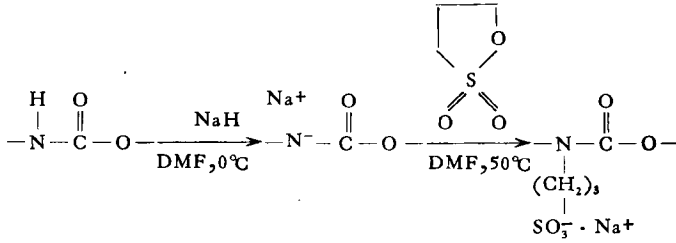
由于聚合物中引入正、负离子基团对材料的性能有很多的影响, 因此有必要了解离子聚集体的形态结构。本文用 SAXS 测试了嵌段聚氨酯阴离子离聚物, 探讨不同离子化程度对离子聚集体形态结构的影响。

1 实验部分

1.1 试样制备

以聚四氢呋喃 (PTMO) 为软段 (分子量 1000), 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 和 1,4-丁二醇 (BD) 为硬段合成的聚氨酯为基材, 反应的摩尔比是 MDI:BD:PTMO = 3:2:1。硬段含量为 48.0wt% (体积分数 = 39.7%)。聚氨酯与氢化钠反应, 钠取代氨甲酸酯链中的氢。然后与 γ -丙磺酸内酯反应, 得到嵌段聚氨酯磺酸型阴离子离聚物。反应如下:

* 1992-06-22 收稿



DMF 为 N,N-二甲基甲酰胺。

1.2 SAXS 测试

用 D/MAX-RA 型转靶 X 射线衍射仪和 Kratky 狭缝系统, Cu 靶 ($\lambda = 0.15418\text{nm}$), 功率 40kV, 150mA。步进扫描的步宽为 0.02° ; 每测试点的测试时间为 20s。

2 数据处理

实验数据进行吸收修正, 扣除空气散射, 用 Lake 迭代法进行狭缝修正^[9]。测试 Lupolen (聚乙烯) 标样 $d = 15\text{nm}$ 处的散射强度, 以此将相对强度换算为绝对强度^[9]。计算界面厚度时扣除背景散射^[10]。用 Lorentz 修正即 $\theta^2 I(\theta)$ 对 θ 作图求出长周期 d 。

SAXS 强度分布的权重积分与均方电子密度涨落 $\overline{\Delta\rho^2}$ 的关系是

$$\int_0^\infty h^2 I(h) dh = 2\pi^2 I_e V \overline{\Delta\rho^2} \quad (1)$$

式中 h 为散射矢量, $|h| = (4\pi/\lambda) \sin\theta$ 。 V 为辐照体积, I_e 是 Thomson 散射因子。

对于理想两相体系(见图 1 中的虚线),

$$\overline{\Delta\rho^2} = (\rho_s - \rho_h)^2 \varphi_s \varphi_h \quad (2)$$

式中 ρ_s, ρ_h 和 φ_s, φ_h 分别为软、硬段的电子密度和体积分数。

若软、硬段之间存在过渡的中间相, 并假定过渡相的存在不影响两相的电子密度(见图 1(b)中的实线), 则 Porod 公式^[11,12]修正为

$$\lim_{h \rightarrow \infty} I(h) = \frac{K}{h^4} \exp(-\sigma^2 h^2)$$

$$K = 2\pi I_e V (\rho_h - \rho_s)^2 S_p \quad (3)$$

式中 σ 是界面厚度参数。以 $\ln[h^4 I(h)]$ 对 h^2 作图, 由斜率求得 σ 。 $S_p (= S/V)$ 为比表面积。

Porod^[13] 提出下式计算无规分布两相体系的平均弦长:

$$l_p = \frac{4 \int_0^\infty h^2 I(h) dh}{\pi K}$$

$$l_p / \varphi_s = l_s; \quad l_p / \varphi_h = l_h \quad (4)$$

式中 l_s, l_h 分别为软、硬段的平均弦长。由此可以从统计的角度描述两相体系中每相的尺寸。

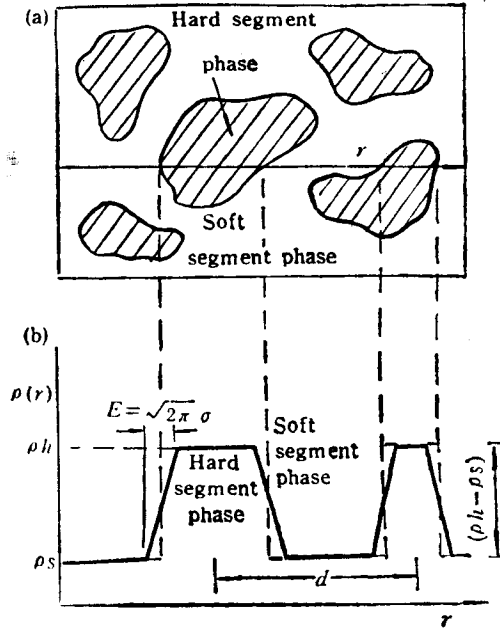


Fig. 1 Schematic representation of phase separation structure parameters (a) Plan of phase separation; (b) Plot of electro density distribution

3 结果和讨论

SAXS 曲线如图 2 所示, 图 3 是计算界面厚度作的曲线。计算结果列于表 1 内。聚氨酯未离子化时, 在 $2\theta \approx 0.5^\circ$ 处有一个峰, 这是硬段微区间散射干涉的贡献。离子化为 5% 时, 其散射曲线形状与前者基本相似。但

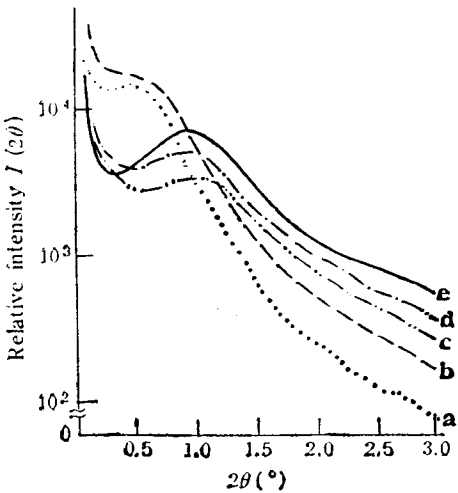


Fig. 2 The curves of SAXS intensity distribution a.PMB-0; b.PMB-5; c.PMB-15 d.PMB-25; e.PMB-50

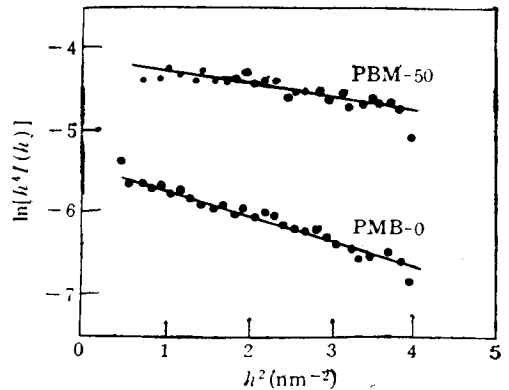


Fig. 3 Typical plots used to estimate the interfacial thickness parameter

曲线增高, 这是因离子化后电子密度增大所致。离子化为 15% 时, 散射曲线发生很大变化, 散射极大出现在 $2\theta = 1^\circ$ 附近, 并且随着离子化程度的增加而增高。此现象表明: 离

Tab. 1 Results of SAXS

Sample codes	d (nm)	$\frac{\overline{\Delta\rho^2} \times 10^2}{\left(\frac{\text{mole elec.}}{\text{cm}}\right)^2}$	$\frac{\Delta\rho}{\left(\frac{\text{mole elec.}}{\text{cm}}\right)}$	σ (nm)	l_p (nm)	l_h (nm)	l_s (nm)
PMB-50	7.2	2.726	0.338	0.36	3.4	5.6	8.6
PMB-25	7.1	1.643	0.262	0.26	2.8	4.6	7.1
PMB-15	6.2	1.427	0.244	0.35	2.6	4.3	6.5
PMB-5	11.0	1.005	0.205	0.36	3.3	5.5	8.3
PMB-0	11.6	0.758	0.178	0.52	3.6	6.0	9.1

Note: 50 in PMB-50 refers to 50% degree of ionization. As polyurethane reacts quantitatively with NaH and γ -propane sultone, the degree of ionization is controlled by the contents of NaH and γ -propane sultone

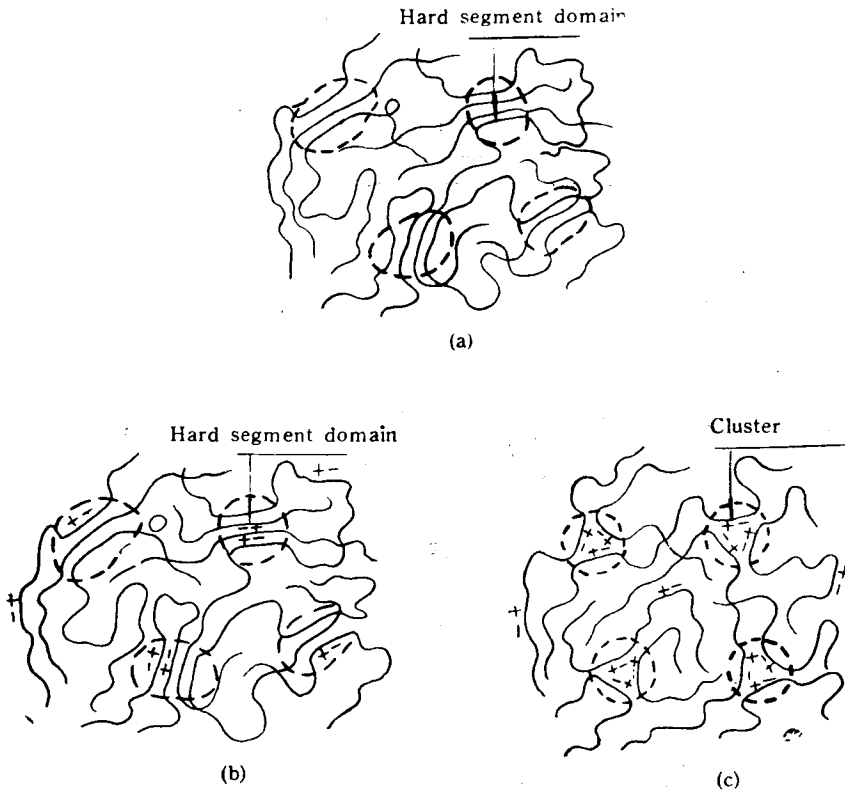


Fig. 4 Schematic representation of morphology structure variation for ionized polyurethane
(a) Unionization; (b) Lesser ionization; (c) More than 15% ionization

子含量少时,硬段中的离子不足以形成离子簇。而以非聚集离子或多重离子对的形式分散在基体中。因此对硬段微区的形态结构未产生多大的影响。当离子化为 15% 时,因离子增多,离子间的相互作用增强而形成了离子簇。在此影响下,破坏了原有硬段微区而重新组合或者使原有硬段微区紧密堆砌而变小。因此导致两相电子密度差 $\Delta\rho (= \rho_h - \rho_s)$ 增大,微区间距即长周期 d 和硬段微区平均弦长 l_h 减小。其形态结构的变化如图 4 所示。当离子化进一步提高后,在离子极性的影响下,使部分未聚集的硬段链也参与微区中,由

此硬段微区增大, 导致长周期有所增大。并且因离子簇的形成, 使硬段微区有规则的排列, 而形成更为有序的形态结构。

此外, 离子化后, 界面厚度 σ 变小, 在离子化为 25 % 时最小。从而说明离子化有利于聚氨酯软、硬段的微相分离。

SAXS 出现的背景散射是有材料中各相内微小电子密度涨落引起的, 称之为热漫散射, 它与材料中的无序结构和热运动有关^[4]。从图 2 可以看到, 背景散射是随离子化程度的增大而增高。此现象表明: 在由软段链和非聚集硬段链组成的基体中, 还存在着非聚集离子或多重离子对, 并随着离子化程度的提高而增多。

目前, 对于离子聚集体的结构模型还持有争议。主要有两个模型: 一是 Cooper 提出的“两相模型”^[5], 即离子簇分散在软段链和非聚集离子组成的基体中。其次是 Macknight 和 Stein^[6] 提出的“芯-壳模型”, “芯”是离子簇; “壳”是周围的软段链, 以“芯-壳”粒子的形式分散在软段链、非聚集离子和多重离子对组成的基体中。前者表现为离子簇之间的散射干涉, 后者为“芯-壳”内的散射干涉。两者都具有类似的散射效应^[15]。虽然本实验还未能证明聚氨酯离聚物中离子聚集体符合上述何种模型。但结果表明: 离子含量少时, 主要以非聚集离子或多重离子对的形式存在; 离子含量多时, 主要以离子簇的形式存在。聚氨酯离子化后, 两相电子密度差增大, 界面厚度减小, 有利于软、硬段的微相分离。

参 考 文 献

- [1] Rembaum A, Yen sps, Ingrann M, et al. Platelet Adhesion to Heparin-Bonded and Heparin-Free Surfaces, *Biomat, Med Dev, ArtOrg*, 1973, 1:99
- [2] Pinchak L, Martin J B. The 13th Annual Meeting of the Society for Biomaterials, New York: USA, June 2—6, 1987
- [3] Bonotto S, Bonner EF. *Mod Plastics*, 1965, 112:1356
- [4] Longwork R, Vangher D J. *Am Chem Soc Polym Prepr*, 1968, 9:525
- [5] Marx C L, Caulfield D F, Cooper S L. *Macromolecules*, 1973, 6:344
- [6] Macknight W J, Taggart W P, Stein R S. *J Polym Sci, Part C*, 1974, 45:113
- [7] Lee D C, Register R A, Yang C Z, et al. *Macromolecules*, 1988, 21:998
- [8] Lake J A. *Acta Cryst*, 1967, 23:191
- [9] Kratky O, Pilz I, Schmitz P J. *J Colloid interf Sci*, 1966, 21:24
- [10] Bonar R, Muller E H. *J Macromol, Sci-Phys*, 1974, B10(1):177
- [11] Guinier A, Fournet G. *Small Angle Scattering of X-Rays*, J Willey & Sons Inc, London: 1955
- [12] Vonk C G. *J Appl Cryst*, 1973, 6:81
- [13] Kahovec L, Porod G, Ruck H. *Kolloid-Z*, 1953, 133:16
- [14] Ratbje J, Ruland W. *Colloid & Polym Sci*, 1976, 254:358
- [15] Fujimura M, Hashimoto T, Kawai H. *Macromolecules*, 1982, 15(1):232

THE SAXS STUDY OF THE BLOCK POLYURETHANE ANIONOMER

ZHU Yuping, YE Yuda

(Center of Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing 210008)

ZHAI Honglian, YU Xuehai, YANG Changzheng

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract The influences of different level of ionization on the morphology of the ionic aggregates in the block polyurethane anionomer were studied by the small angle X-ray scattering in this paper. The results indicated that it would mainly exist in the form of nonclustered ions or multiplets at lesser ion contents while in the form of clusters at higher ion contents. The ionization of the polyurethane is in favor of the microphase separation of the soft and hard segments.

Key words polyurethane ionomer, Ionic aggregate, Multiplet, Cluster, Small angle X-ray scattering