

辐照聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶嵌段共聚物性能研究

梁 良 李 明 万国雄 张志平 应圣康

(华东化工学院, 上海)

摘要 本文研究了聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶嵌段共聚物经 $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐照后的性能, 实验表明当辐照剂量为 10^5Gy 时, 嵌段共聚物的凝胶含量达98%。此时共聚物有优良的耐酸、硷、有机试剂性能。FTIR 红外光谱证实辐照(剂量 10^5Gy)后共聚物中双键峰基本消失。TEM 照片表明辐照不改变嵌段共聚物的相分离结构。和未辐照的样品相比, 辐照后聚合物的断裂模量提高一倍, 断裂形变则下降1/5, 并且聚合物的应力松弛也减小。聚合物的杨氏模量在 $0-60^\circ\text{C}$ 范围内保持不变($10^{10}\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$)。上述特点使得辐照后的嵌段聚合物极有利于制成嵌镶离子交换膜。

关键词 辐照, 聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶, 嵌段共聚物, 嵌镶膜

嵌镶离子交换膜是一种性能优异的离子交换膜, 它具有从电解质与非电解质混合溶液中分离电解质的特点。当用在电渗析上, 可用作海水淡化、食品添加剂、生化制品的提纯和分离^[1,2]。近年来, 藤本辉雄等人用阴离子聚合方法合成了聚异戊二烯-苯乙烯-异戊二烯-4-乙烯基苯(2-甲胺基)-异戊二烯五嵌段共聚物, 并通过化学改性获得了分离效果优异的嵌镶离子交换膜^[3]。但是上述五嵌段共聚物要在高真空体系中制备, 条件苛刻, 操作复杂, 因而也就限制了它的应用。再则五嵌段共聚物所选用的单体4-乙烯基苯(2-甲胺基), 在辐照的作用下以降解为主^[4]。而用化学方法交联, 因交联不完全, 共聚物的强度及耐试剂性能都受到很大影响^[5]。因此选择合适的嵌段共聚物及交联方式, 是获得性能优异、具有应用前景的嵌镶离子交换膜的前提。采用阴离子顺序加料合成的聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶嵌段共聚物制备简易, 且具有良好的微观分相结构^[6]。但是在嵌镶离子交换膜的制备过程中, 需经磺化、铵化等反应过程。这就要求膜基体本身具有优良的耐酸、硷、化学试剂性能, 另外离子交换膜的使用, 也要求膜基体须有良好的机械强度、热稳定性等。所以聚合物须经交联以具备上述性能。本文对制备较易的聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶嵌段共聚物进行了辐照, 研究了聚合物辐照前后各类性能的变化。目的在于寻找合成简便、性能优异、且可望用于嵌镶离子交换膜制备的膜基体。

实 验 部 分

1. 聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶嵌段共聚物(SBP)的合成

见文献[6]。

2. 膜的制备

用正丁醛、氯仿混合溶液(体积比为2:8), 将SBP(分子量 8.3×10^4)在室温下溶解后, 倾入光滑、平整的聚四氟乙烯塑料板上。让其在室温下缓慢挥发4d, 膜表干后, 转入真空烘箱内干

本课题为上海市青年科学基金资助项目

燥(约7 d)。完全干燥后的膜从板上剥离,膜厚度约为80 μm 。

3. 膜的辐照

厚度为80 μm 的膜装入辐照管中,抽真空至 $8 \times 133.3 \text{ Pa}$ (8 mmHg),充氩气,抽空充气反复三次,最后管内充满氩气。将辐照管置于 $3.7 \times 10^{14} \text{ Bq}$ (1万 Ci) ^{60}Co 辐照源中辐照。辐照剂量 $1 \times 10^4 - 1 \times 10^5 \text{ Gy}$ 。

4. 聚合物的溶胶、凝胶的测定

辐照后的膜用200目的铜网包好,置于索式提取器中,用氯仿溶剂提取3 d,真空干燥至恒重。从提取前后的膜重量求出聚合物中的溶胶、凝胶含量。

5. 聚合物的红外光谱分析

不同辐照剂量的聚合物膜样品放入样品夹中,用20 SX型FTIR仪测定,扫描次数32次,分辨率 4 cm^{-1} 。

6. 聚合物的微相结构

辐照前后SBP经环氧树脂包埋固化后,超薄切片,将样品置于铜网上于1% OsO_4 水溶液上进行染色(24 h)。在加速电压为200 kV下用JEM-200 CX型透射电镜观察。

7. 聚合物的力学性能分析

辐照前后聚合物的应力-应变性能及聚合物的应力松弛是在AG-2000 A岛津万能材料试验机测试的。应力,应变拉伸速度为25 mm/min,应力松弛拉伸速度为6 mm/min。

8. 聚合物的热失重分析

聚合物的热失重分析是在1090 B型热分析仪上进行的。10 mg试样, N_2 保护,重量测量精度0.4%,升温速率据测试需要采用10、15、20或 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

9. 聚合物的X衍射谱图

聚合物的X衍射谱图采用D/max-rB转靶X衍射仪测定。狭缝为1.0和3.1,铜靶。扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$,加速电压为35 kV,加速电流为30 A。

10. 聚合物的动态力学性能

聚合物的动态力学性能用DDV-II-VA型动态粘弹谱测定。升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$,频率11 Hz。

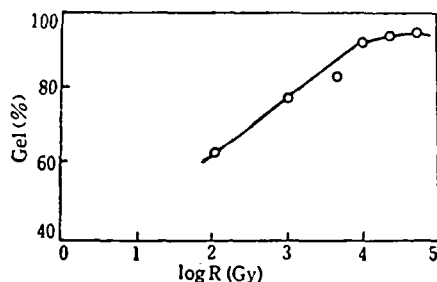


Fig 1. Gel percent of copolymer vs irradiation dose

结果与讨论

1. 辐射剂量与聚合物凝胶含量的关系

辐照SBP的凝胶百分含量与辐照剂量的关系见图1。当辐照剂量达 10^4 Gy 时,凝胶百分含量已基本不变。此时聚合物已形成交联网络。图2是辐照前后聚合物样品用FTIR仪检测双键含量的变化。结果表明随辐照剂量的提高,1,4-结构(910 cm^{-1}),1,2-结构(967 cm^{-1})处的吸收峰均下降。双键在 1630 cm^{-1} 处的特征

吸收峰也减小,当辐照剂量达 10^5 Gy 后,双键吸收峰基本消失。E. Witt^[7]研究了SBR共聚物的辐照性能,实验测定聚丁二烯的交联G值为3.6,而聚苯乙烯的交联G值仅为0.05。同时还发现随聚苯乙烯在共聚物中含量增加,共聚物的交联G值下降。上述原因是由于对辐射能量,苯环

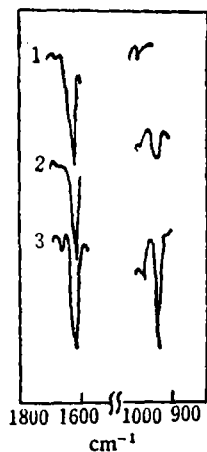


Fig 2. The effect of irradiation dose on double bond in polymer (1)10⁵Gy (2)10³Gy (3)unirradiation

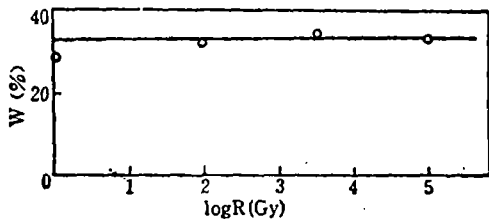


Fig 3. Water content of copolymer as a function of irradiation dose

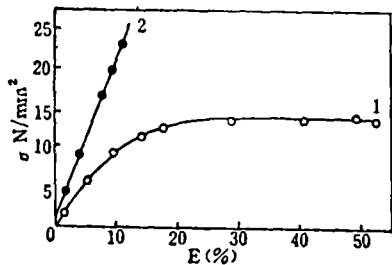


Fig 4. Comparison between irradiation and unirradiation triblock copolymer dependence of stress on strain (1)unirradiation (2)10⁵Gy

具有屏蔽效应。据 E. Witt 的研究结论和图 2 的实验结果,可以认为对 SBP 的辐照,交联主要发生在聚丁二烯区域。在聚合物膜经磺化、季铵化反应后制得嵌镶膜的研究表明^[8];若膜本身还带有不饱和双键,则在上述反应过程中,磺化试剂、铵化试剂均会与双键反应,使得中性的聚丁二烯区域破坏。另一方面上述因素还会使得膜内阴、阳离子交换当量难以相当。这些则是影响提高嵌镶膜分离性能的主要因素。故在聚合物强度不破坏的条件下,要求聚合物中的双键含量尽可能少,以满足制备嵌镶膜的需求。

2. 辐照剂量与聚合物含水率的关系

图 3 是不同辐照剂量下 SBP 膜含水率的关系。从图中可以看出辐照剂量的变化并不影响聚合物的含水率。嵌段共聚物的含水率主要是由聚 4-乙烯基吡啶中的 N 原子与水分子形成氢键而引起的。实验表明辐照对吡啶环上的 N 原子本身无影响,故含水率不变。离子交换膜的含水率是改善交换性能的重要因素之一。辐照本身对膜的含水率无影响,膜的含水率将由膜在化学改性中的各步反应条件所控制。

3. 辐照聚合物的溶解试验

SBP 经辐照后在不同溶剂中的溶解情况见表 1。从表中可以看到,经辐照过的 SBP 耐酸、硷、有机溶剂的性能较未辐照样品相比大大提高。在嵌镶膜的制备过程中,需经磺化、季铵化等步骤,磺化、季铵化反应是在强酸或极性试剂中进行的,故要求膜在这种条件下有极好的耐降解性能及尺寸稳定性,辐照后的 SBP 满足了上述要求。

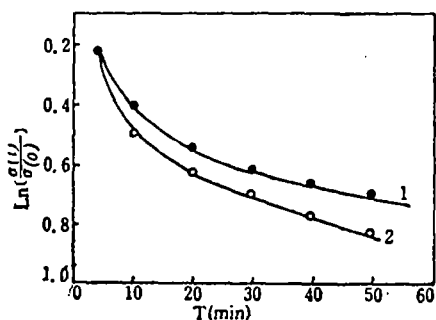
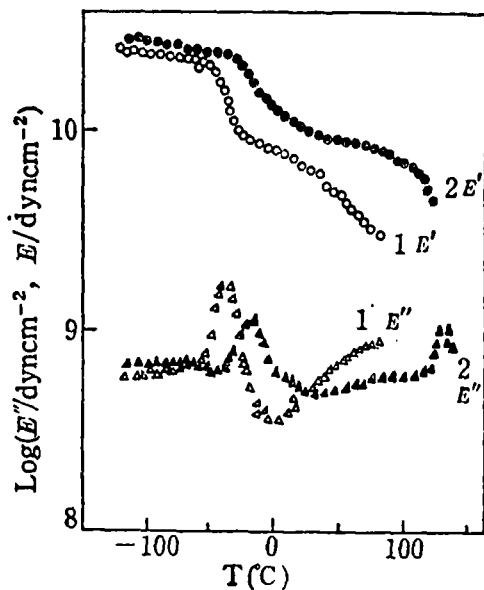
Tab 1. Solubility of SBP triblock copolymer

Solvent	Unirradiation	Irradiation*
98% H ₂ SO ₄	△	⊖
2 mol/L NaOH	△	⊖
10% HSO ₃ Cl	△	⊖
CHCl ₃	△	⊖
DMF	△	⊖
THF	○	⊖
CH ₂ Cl ₂	△	⊖

* Irradiation dose 10⁵Gy (△) Soluble (○) Swelling (⊖) insoluble

Tab 2. Break stress, strain and modulus of triblock copolymer

	Stress(N/mm ²)	Strain(%)	Modulus (N/mm ²)
Irradiation*	26.0	10	260
Unirradiation	23.0	14	164.0

* Irradiation dose 10⁵GyFig 5. Stress relaxation of triblock copolymer
(1) 10⁵Gy (2) unirradiationFig 6. Temperature dependencies of the storage modulus E' and loss modulus E'' of triblock copolymer at 11 Hz
(1) unirradiation (2) 10⁵Gy

4. 辐照前后聚合物应力-应变的对比

辐照前后 SBP 的应力-应变曲线见图 4。断裂应力、应变数据见表 2。从表中数据可以看到 SBP 经辐照后, 断裂应力、模量均有所提高, 但应变下降。

5. 辐照前后聚合物的应力松弛对比

按聚合物物理应力松弛理论有^[9]:

$$\sigma(t)/\sigma(0) = e^{-t/\tau} \quad (1)$$

上式中 $\sigma(t)$ 、 $\sigma(0)$ 分别为 t 时刻和初始时刻的应力, τ 为松弛时间。

以 $\ln[\sigma(t)/\sigma(0)]$ 对时间 t 作图(见图 5)。可见辐照后的应力松弛较未辐照聚合物的应力松弛为慢, 这是由于交联形成使得应力松弛被大大抑制了的缘故。辐照后的聚合物具有较高的断裂强度、较小的形变及应力松弛, 满足了膜在使用过程中高应力和小形变的要求。

6. 辐照前后聚合物的动态力学性能对比

辐照前后的 SBP 模量较未辐照样品的模量有显著变化(见图 6)。未辐照样品在温度大于 -25℃ 后, 模量开始急剧下降, 81℃ 时, 未辐照样品的弹性模量仅为 3.0×10^9 (dyn/cm²), 而辐照后的样品在此温度下的弹性模量则升为 7.89×10^9 (dyn/cm²), 且辐照后模量随温度升高而下降的趋势也有改善。在室温附近, 模量基本上不下降。辐照前后聚合物的各松弛转变温度的比较见表 3。从表中数据可知辐照聚合物的 T_g 均有升高的趋势, 这一现象可由交联使自由体积减少, 因而提高了 T_g 来解释。

Tab 3. Glass transition temperature Tg(°C) of triblock copolymer

	Rubber domain	Plastic domain
Unirradiation	-35	81
Irradiation*	-23	132

* Irradiation dose 10⁵Gy

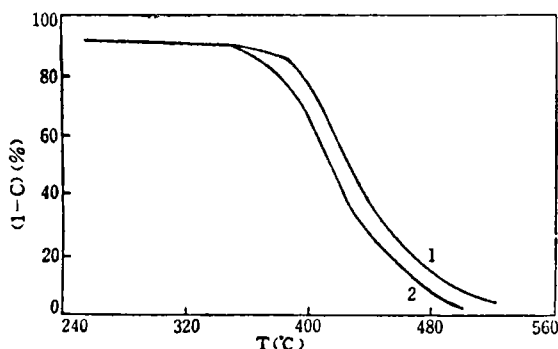


Fig 7. TGA spectra of SBP triblock copolymer
(1) 10^5Gy (2) unirradiation

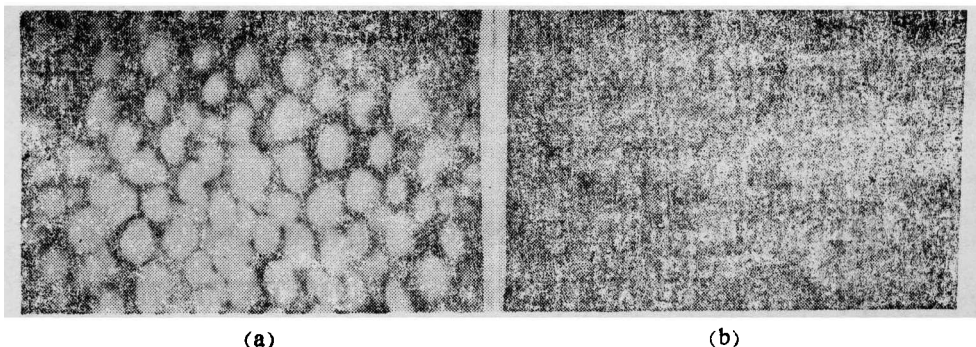


Fig 8. Electron micrograph of a triblock copolymer ($\times 44,000$)
(a) unirradiation (b) 10^5Gy

$25^\circ\text{C}/\text{min}$)测试了样品的热失重曲线,按(2)式以 $\log\beta$ 对 $1/T$ 作图,从图中斜率可求出不同样品的分解活化能(见表4)。从实验结果可知辐照样品的热分解活化能提高了。

Tab 4. Decomposition active energy of SBP triblock copolymer

	Unirradiation	Irradiation*
$E(4180\text{ J/mol})$	29.8	50.0

* Irradiation dose 10^5Gy

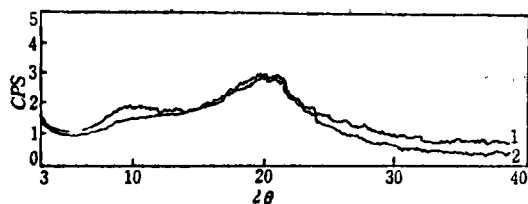


Fig 9. Spectra of X diffraction of triblock copolymer
(1) unirradiation (2) 10^5Gy

7. 辐照前后样品的热稳定性对比

图7是SBP辐照前后的热失重曲线。显而易见辐照使得聚合物的分解温度提高。聚合物的分解活化能是衡量其热稳定性的数据,在不同的升温速率下测试样品的TGA谱图,用下式可求聚合物的分解活化能^[10]。

$$\log\beta = a - 0.457 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中 β 为升温速率, a 为常数, E 是分解活化能, R 、 T 分别是气体常数及开氏温度。

实验中以不同的升温速率(10、15、20和

8. 辐照前后样品的形态结构对比

辐照前后SBP的TEM照片见图8。辐照后聚合物微观结构变得模糊是因为辐照使聚丁二烯区域交联,使得染色部分减少,照片反差减少所致。辐照前后聚合物的微相结构保持不变将有助于形成离子交换膜后各相区的稳定。

实验测定了辐照前后SBP的广角X衍射峰(见图9)。辐照前后样品的X衍射峰均未

出现结晶X衍射峰,表明所制备的膜基体是一种无定形材料,且辐照不改变聚合物的非晶态结构。

参 考 文 献

- [1] M. Igawa, Sep. Purif. Meth., 17(2), 141(1988).
[2] 梁良等, 膜科学与技术, 10(4), 30(1990).
[3] 宫木义行, 藤木辉雄, 膜, 8(4), 212(1983).
[4] A. A. Miller, E. J. Lawton and J. S. Balwit, J. Polym. Sci., 14, 503 (1954).
[5] Y. Miyaki, H. Nagamatu, M. Iwata, K. Ohkoshi, K. Se and T. Fujimoto, Macromolecules, 17, 2231(1984).
[6] 梁良等, 聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶嵌段共聚物的合成与鉴定, 全国高分子学术讨论会(成都), 预印集 1989. p 1178. 高分子材料科学与工程(待发表).
[7] E. Witt, J. Polym. Sci., 41, 507(1959).
[8] Liang Liang et al., J. Mem. Sci., (to be published).
[9] 张 开主编, 高分子物理, 化学工业出版社, 第1版, 北京 1981 p 155.
[10] J. H. Flynn and L. A. Wall, J. Res. Nation., Bur. Stand., V 70 A, 487(1966).

(稿件收到日期: 1990 年 5 月 8 日)

STUDIES ON PROPERTIES OF IRRADIATION POLY (STYRENE-BUTADIENE-4-VINYLPYRIDINE) TRIBLOCK COPOLYMER

Liang Liang, Li Ming, Wan Guoxiong, Zhang Zhiping and Ying Shengkang
(East China University of Chemical Technology, Shanghai)

ABSTRACT The present study has been carried out with a view to show the properties of poly(styrene-butadiene-4-vinylpyridine) triblock copolymer irradiated by ^{60}Co gamma-ray. The experiments reported here have indicated that the content of gel in polymer is above 90% when irradiation dose is 10^5 Gy. Meanwhile, FTIR spectra of copolymer by irradiated confirm the double bonds in polybutadiene domain are disappeared and TEM spectra of copolymer before and after irradiation reveal the morphology of copolymer dose not effected by irradiation. The research has been done demonstrates the Poly(styrene-butadiene-4-vinylpyridine) triblock copolymer irradiated by gamma-ray have advanced properties to withstand chemical agents, strong acid and alkali. On the other hand, comparing with the unirradiated polymer, the polymor irradiated by gamma-ray exhibits higher stress and lower strain. The elastica modulus of polymer irradiated by gamma-ray keeps unchange from 0 to 60°C . From this experiments one came to realize poly(styrene-butadiene-4-vinylpyridine) triblock copolymer irradiated by gamma-ray are favourable for fabricating charge-mosaic membrane, which could be used in desalination and purification of biochemicals.

KEYWORDS Irradiation, Poly(styrene-butadiene-4-vinylpyridine), Block copolymer, Charge-mosaic membrane