

序列结构对苯乙烯/丁二烯共聚物 热释电流峰的影响*

张贤 鲁勇军** 赵芳儒 刘尚琪 余珏**

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文研究聚合方式对苯乙烯/丁二烯共聚物热释电流峰(TSC)的影响。共聚物试样有三个电流峰(β 、 α 和 ρ 峰)。实验结果表明:聚合方式对 β 峰(丁二烯局部运动)基本没有影响,但对 α 峰(丁二烯相的 T_g 转变)的位置有明显的影 响,而且两步法试样有两个 α 峰;嵌段共聚物试样在高温还有一肩部(苯乙烯相的 T_g 转变),无规共聚物试样没有肩部。由共聚物的序列结构能圆满解释 TSC 结果,而序列结构决定于聚合方式。因此,本工作将苯乙烯/丁二烯共聚物的序列结构与性能联系起来。

热释电(Thermally Stimulated Current 简称 TSC)分析是一种较新的热分析方法。最初由 Bucci 等^[1]提出,主要用来研究无机电解质的电荷释放过程。随着高聚物驻极体的出现,TSC 得到进一步发展^[2],TSC 方法简便、灵敏度高,目前已成为研究高聚物多重转变的一种新方法。关于各种因素和物理处理对高聚物 TSC 谱图的影响,近年来已有报道^[2,3]。

最近,Vanderschueren 等^[4]用 TSC 研究多相体系的松弛行为,和动态力学方法以及介电测试相比,TSC 还能观测到由于界面极化造成的 MWS 效应^[5]。因为出现 MWS 损耗的频率通常低于 1Hz,介电测试一般不易到达这样低的频率,而 TSC 对应的频率为 10^{-2} — 10^{-4} Hz^[2],因此,TSC 是研究多相体系电性能的辅助手段。Vanderschueren 等研究苯乙烯/丁二烯共聚物的 TSC,他们指出:组成变化对无规共聚物中丁二烯相 T_g 转变有明显影响;对嵌段共聚物基本上没有影响。

由于聚合方式直接影响共聚物的序列结构,因而影响到材料的宏观性质。本文研究聚合方式对苯乙烯/丁二烯共聚物热释电的影响,将其序列结构与性能联系起来。

实 验 部 分

1. 试样

所用试样苯乙烯/丁二烯共聚物由北京燕山石油化学公司合成,包括无规共聚 SB, 两

* 1983年1月11日收到; ** 上海交通大学。

步法嵌段共聚 SBS, 三步法嵌段共聚 SBS 以及偶联法嵌段共聚 SBS. 序列结构用 NMR 测定, 如表 1 所示.

表 1 试样表征

| 试样名称 | 试样组成(wt%) S:B | 序 列 结 构 | | \bar{M}_n |
|-----------|------------------|---------|-----|-------------|
| | | S 段 | B 段 | |
| SBS (两步法) | 50:50 | 长、短序列 | 长序列 | 2 万 |
| SBS (三步法) | 50:50 | 长序列 | 长序列 | 2 万 |
| SBS (偶联法) | 40:60 | 长序列 | 长序列 | 12 万 |
| SB (无规共聚) | 23:77 | 短序列 | 长序列 | 10 万 |

用三氯甲烷溶解共聚物, 室温下使溶剂缓慢蒸发成膜, 然后在真空烘箱(40°C)中干燥 48h 以上.

纯聚苯乙烯 (PS) 和聚丁二烯 (PB) 分别用苯和三氯甲烷溶解, 也在聚四氟乙烯膜具内成膜.

2. 实验方法

用本所研制的 KH-1 型热释电仪测定各试样的 TSC 谱图, 实验步骤如下: (1) 装入试样, 电极系统反复抽真空和充高纯氮, 最后使试样处于氮气气氛中; (2) 加热试样至极化温度 (PS 120°C 极化; PB 室温; 无规共聚 SB 60°C; 嵌段共聚物 100°C), 加直流电场 (70KV/cm) 恒温极化 16min; (3) 用液氮将试样快速冷却到聚丁二烯 T_g 温度以下; (4) 切断直流高压电源, 以 4°C/min 速度加热试样, 用双笔记录仪记录去极化电流和温度, 得到热释电流谱.

结果与讨论

图 1 是所有试样的 TSC 谱图, 其中有些试样有多个热释电流峰, 按温度升高的顺序分别称为 β 、 α 和 ρ 峰. 由图 1 看出, (1) 均聚物有一个 (PB) 或两个 (PS) 电流峰; (2) 共聚物试样有三个峰, 其中两步法试样的 α 峰为双峰; (3) 嵌段共聚物试样还有一肩部, 而无规共聚试样没有肩部. 下面逐个讨论各电流峰.

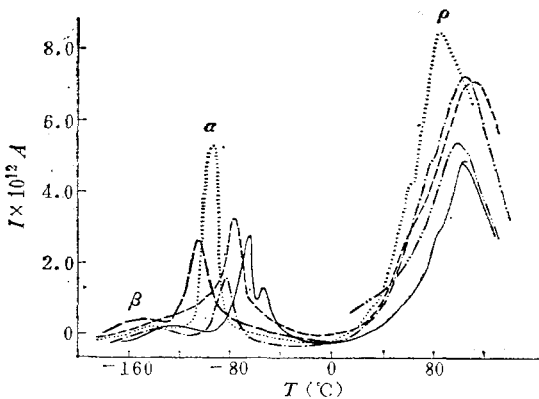


图 1 苯乙烯/丁二烯共聚物 TSC 谱图

--- PB; - · - · - PS; · · · · · SB 无规共聚; — SBS 两步法; - - - SBS 三步法; · · · · · SBS 偶联法.

1. β 峰

在 -160—100°C 温度范围内, 所有含有丁二烯相的试样均有 β 峰, 说明 β 峰与丁二烯相有关. β 峰不对称, 强度不大, 而且分布较宽 (半峰宽约为 20°C), 可能是多个不易分解的峰叠加而成^[4,7]. β 峰位置几乎不受共聚物组成及结构的影响, 表明对应的运动单元较小, 为丁二烯相的局部

运动, 动态力学测试也观测到 β 峰。

2. α 峰

(1) α 峰位置与序列结构的关系 各试样 α 峰的位置列在表 2。纯聚丁二烯在 -108°C 有一强度较大的 α 峰, 峰温与动态力学方法测得的 T_g 温度相近。因此, TSC 谱图上的 α 峰为聚丁二烯的 T_g 转变。

表 2 α 峰位置

| 试 样 | α 峰 $T_M(^{\circ}\text{C})$ | 试 样 | α 峰 $T_M(^{\circ}\text{C})$ |
|-----------|------------------------------------|-----------|------------------------------------|
| PB | -108 | SBS (偶联法) | -97 |
| SBS (两步法) | -72, -57 | SB (无规共聚) | -79 |
| SBS (三步法) | -87 | | |

嵌段共聚物试样 α 峰温度高于纯聚丁二烯的 T_g , 这是合理的。因为多相体系分相不完全, 总有一定程度的相混合, 使橡胶相链段运动受到限制, 其 T_g 总是比相应的均聚物高。考虑到 α 峰位置的移动及温度范围, 嵌段共聚物的 α 峰应为丁二烯相的 T_g 转变。

三个嵌段共聚物 α 峰按温度增加的顺序是: 偶联法试样、三步法试样、两步法试样。这三个试样的重量组成大体相同, 因此, α 峰位置的差别只能归结于序列结构的影响。由结构数据(表 1)可知: SBS 两步法试样 S 段同时有长序列和短序列, 其中短序列以及孤立的苯乙烯对丁二烯链段的运动限制较大, 因此, 丁二烯的 T_g (α 峰) 向高温方向移动较多。三步法试样的组成与两步法试样相同, 但前者的 α 峰温度却要低得多, 这是因为三步法试样的 S 段都是长序列, 对相分离有利, 于是丁二烯相 T_g 移动较少, 可见序列结构的明显影响。至于偶联法试样, 其星形支化结构 (\bar{M}_n 为 12 万, 而两步法和三步法试样 \bar{M}_n 为 2 万) 更有利于相分离, 因此偶联法试样的 T_g 最低 (偶联法试样丁二烯含量稍多, T_g 也会低一些, 但组成的影响不是主要的)。实际上, 共聚物的序列结构影响了体系的相分离程度, 使丁二烯相 α 峰位置向高温方向的移动程度不同。因此, 橡胶相 T_g 可用来表征多相体系的相分离程度^[6]。

所有试样中以无规共聚试样的丁二烯含量最高, 如果只考虑组成的影响, 则无规共聚试样的 T_g 应最低, 实际上并非如此。因为无规共聚试样的 S 段全是短序列, 两组份相互作用较强, 使丁二烯相 T_g 明显移向高温。这一例子说明序列结构的影响大于组成的影响。

由上述讨论看出: 四种共聚物试样的聚合方式不同, 其序列结构有明显差别, 这种差别影响共聚物中丁二烯相 T_g 峰 (α 峰) 的位置, 显示出结构与性能间的密切关系。

由图 1 还可看出两步法试样有两个 α 峰, 分别位于 -72 和 -57°C , 用分步极化法可分解成两个单峰, 如图 2 所示。将两个峰都称为 α 峰, 一是因为峰温低, 只能是丁二烯相的 T_g 转变; 二是如后面

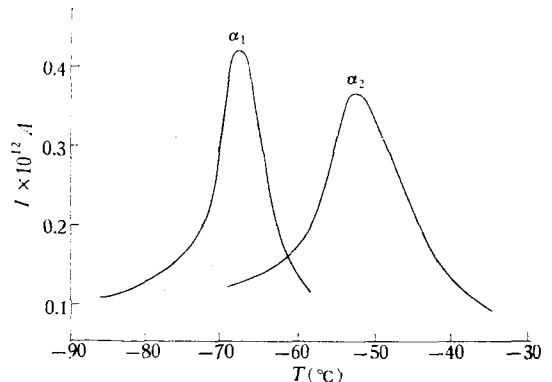


图 2 分步极化法分解 SBS (两步法) 试样 α 峰

所述,两个峰的活化能相同,表明松弛机理相同。两步法试样 S 段序列结构特殊,即同时有长序列和短序列,因此,我们设想试样由两部份组成,一部份分相程度较高(S 段长序列);一部份分相程度较低(S 段短序列),于是丁二烯相的主链运动出现在两个温度,即有两个 α 峰。用介电测试也观察到两个 α 峰。两步法试样有两个 α 峰这一事实再一次证明共聚物序列结构对其宏观性质的明显影响。

(2) α 峰的活化能 由 TSC 数据计算松弛峰活化能的方法有几种,较为方便的是起始上升法和变升温速度法^[7]。起始上升法是用 TSC 峰低温侧电流随温度变化的函数,按下式计算活化能:

$$d \ln I(T)/d(1/T) = -A/K \quad (1)$$

式中 I 是电流, T 是温度, A 是活化能, K 是玻尔兹曼常数。以 $\ln I(T)$ 对 $1/T$ 作图,得到直线,由直线斜率即可算活化能。

变升温速度法是以不同速度升温,观测转变峰位置的移动,按下式计算活化能:

$$\ln T_M^2/B = C + A/KT_M \quad (2)$$

式中 T_M 是峰顶温度, B 是升温速度。以 $\ln T_M^2/B$ 对 $1/T_M$ 作图,由直线斜率即可算活化能。图 3、4 分别说明两种方法,各试样 α 峰活化能列于表 3。应当指出,由 TSC 求活化能应采用分步极化法,这样可以避免其它松弛峰的影响。

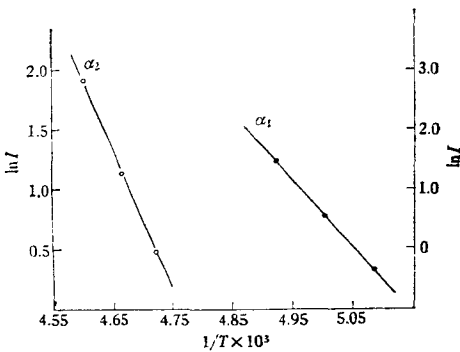


图 3 SBS (两步法)试样 $\ln I \sim 1/T$ 作图

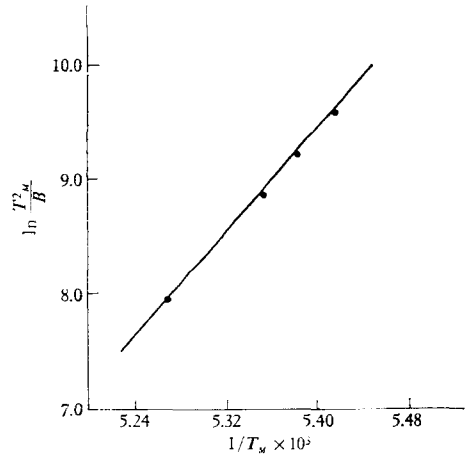


图 4 SBS (三步法)试样 $\ln T_M^2 \sim 1/T_M$ 关系

表 3 α 峰活化能 (Kcal/mol)

| 试 样 | 起始上升法 | 变升温速度法 | 试 样 | 起始上升法 | 变升温速度法 |
|-----------|-------|--------|-----------|-------|--------|
| PS | 33 | | SBS (三步法) | 23 | 25 |
| PB | 18 | 20 | SBS (偶联法) | 22 | 23 |
| SBS (两步法) | 23、24 | 22、24 | SB (无规共聚) | 25 | 26 |

由表 3 数据看出: (1) 共聚物试样 α 峰活化能与纯聚丁二烯相近,说明共聚物的 α 峰为丁二烯相的 T_g 转变;共聚物试样的活化能高于纯聚丁二烯,这是合理的。(2) 两步法试样两个 α 峰的活化能相近,说明两个峰的机理相同。(3) 两种方法所得结果相近。

3. 肩部

嵌段共聚物试样在 55—75°C 范围内有一肩部(图 1)。从温度范围来看肩部与苯乙烯相有关,很可能就是苯乙烯相的 T_g 。前面已提到,由于两相相互作用,苯乙烯相限制了丁二烯相链段运动;反之,丁二烯相对苯乙烯相起增塑作用,使苯乙烯相 T_g 移向低温,因此,肩部应为苯乙烯相的 T_g 转变。苯乙烯相的 T_g 转变只是肩部而不是完整的峰,是因为被紧接着的离子过程所复盖,也无法分解成单峰。

无规共聚试样没有肩部,这是因为体系不分相,只有一个 T_g 转变。

4. ρ 峰

在 80°C 以上所有试样都有 ρ 峰,通常归结于空间电荷。对于嵌段共聚物,还要考虑界面极化,即 MWS 效应^[5]。嵌段共聚苯乙烯/丁二烯具有两相结构,两相电性能差别很大(对于纯聚苯乙烯和聚丁二烯,电导分别为 10^{-21} 和 $10^{-17}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$;介电常数分别为 2.5 和 1.95),于是在两相界面处积累电荷,出现界面极化。

由以上讨论看出:聚合方式决定了共聚物的序列结构,而序列结构对苯乙烯/丁二烯共聚物的热释电流峰有明显影响,因此,我们的工作将序列结构与性能联系起来。

参 考 文 献

- [1] Bucci, C., Fieschi, R., and Guidi, G., *Phys. Rev.*, 1966, 148, 816.
- [2] Van Turnhout, J., "Thermally Stimulated discharge of Polymer Electrets" Elsevier, Amsterdam, 1975.
- [3] Vanderschueren, J., *Ph. D. Thesis*, (Liege 1974).
- [4] Vanderschueren, J., Ladang, M. and Heuschen, J. M., *Macromolecules*, 1980, 13, 973.
- [5] North, A. M., Pethrick, R. A. and Wilson, A. D., *Polymer*, 1978, 19, 913.
- [6] Hesketh, T. R., Van Bogart, J. W. C. and Cooper, S. L., *Polym. Eng. Sci.*, 1980, 20, 190.
- [7] Sessler, C. M. et al, *Electrets*, 1980.

EFFECT OF SEQUENCE STRUCTURE ON THERMALLY STIMULATED CURRENT PEAKS OF STYRENE/ BUTADIENE COPOLYMER

Zhang Xian, Lu Yongjun, Zhao Fangru, Liu Shangqi and Yu Jue
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The thermally stimulated current method (TSC) has been used to study the relaxation behavior of styrene/butadiene copolymers. All copolymers exhibit three current peaks which are labeled designated as β , α and ρ peak in the order of increasing temperature. The experimental results show that polymerization method markedly influences the position of the peak resulting from glass transition of polybutadiene phase.

Moreover, the specimen obtained from two-step polymerization exhibits two α peaks. In addition, there is a shoulder for the segmented copolymer, while there is no shoulder for the random copolymer. The TSC result can be explained with the sequence structure which depends on the polymerization method.