

丁二烯-八甲基环四硅氧烷的嵌段共聚合研究

II. 嵌段共聚物表征及其选择透气性能*

庞 永 新

林 尚 安

(华南理工大学高分子材料科学与工程系 广州 510641)

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 用红外光谱、核磁共振氢谱、示差扫描量热法、凝胶色谱法、电子显微镜、X-射线衍射等现代分析测试手段对聚丁二烯-聚二甲硅氧烷嵌段共聚物, Poly(Bd-b-DMS), 进行了表征, 结果表明 Poly(Bd-b-DMS) 具有嵌段结构和微观相分离形态; 研究了 Poly(Bd-b-DMS) 的成膜性及选择透气性, 证明其具有较好的富氧性能; 考察了铸膜条件、硫化条件对选择透气性的影响; 初步讨论了微观结构与选择透气性的相关性。

关键词 丁二烯, 八甲基环四硅氧烷, 嵌段共聚物, 聚合物表征, 选择透气性

前文研究 Poly(Bd-b-DMS) 的合成^[1]。本文主要讨论其结构表征及其透气性能。在气体分离膜研究中, 聚二甲硅氧 (PDMS) 以其高透气性而受到关注。但 PDMS 的透气选择性差, 成膜性也不好^[2]。一般是通过嵌段、接枝或共混等方法加以改进。许多文献报道了这方面的工作^[3], 但几乎都是通过加入塑性链段来达此目的。由于塑性成份透气性差, 往往造成改性后透气性显著下降, 很难同时兼顾到透气性和成膜性。本研究与往常的做法不同, 通过引入橡胶态的聚丁二烯 (PBd) 链段来进行改进。由于 PBd 具有较高的透气性和适中的透过选择性, 且易于硫化改性, 因而 Poly(Bd-B-DMS) 有可能使透气性和成膜性得到同时兼顾。

1 实验部分

1.1 共聚产物分析鉴定

FTIR 谱用 Nicolet 170 SX 傅里叶变换红外光谱仪记录; ¹H-NMR 谱用 JEOL FX-90Q 核磁共振波谱仪记录; 热转变行为用 Perkin-Elmer DSC-2 示差扫描量热仪及 Rheovibron DDVII-EA 动态粘弹谱仪测定; WAXD 谱用 Rigaku D/max-3A 型 X-射线衍射分析仪及其低温附件测定; 分子量分布用 Waters 208-LC/GPC 凝胶色谱仪测定; 微相结构用 Hitachi HU-12A 透射电子显微镜观察; 共聚物的特性粘数用乌氏粘度计测定, 组成用 ¹H-NMR 法及 SiO₂ 重量分析法测定。

1.2 共聚物薄膜制备、硫化及其透气性能测定

Poly(Bd-b-DMS) 薄膜用溶液法制备。在液面或聚四氟乙烯板表面浇铸成膜, 待溶剂彻底挥发后, 于 2.67 KPa 残压下用氯化硫蒸气进行室温硫化。硫化好的薄膜经清洗、干燥后测定其透气性。

* 1992-07-01 收稿; 国家教委博士点基金资助项目

Poly(Bd-b-DMS) 硫化膜的透气性用体积法测定, 装置如图 1 所示。由钢瓶出来的气体经压力调节以恒压施加于渗透池高压侧。渗透池低压侧与一体积经标定的毛细管相接。渗透平衡后, 测量透过气体充满毛细管的时间, 按下式计算气体的透过系数:

$$P = V \cdot L / \Delta P \cdot A \cdot t$$

式中: P -透过系数; V -毛细管体积; L -膜厚; ΔP -膜两侧压差; A -膜面积; t -透过体积为 V 的气体所需的时间 (s)。

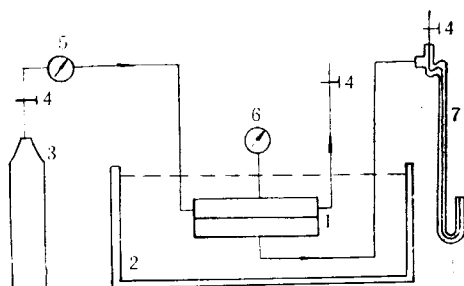


Fig. 1 The scheme of measuring gas permeation rate

1: Permeation cell; 2: Thermostat; 3: Steel bottle; 4: Valves; 5: Capillary; 6: Pressure gauge; 7: U-tube manometer

2 结果与讨论

2.1 Poly(Bd-b-DMS) 的表征

2.1.1 红外光谱分析 嵌段共聚时, D_4 段聚

合存在链的再分布反应会导致产生 PDMS 均聚物。那么, 是否有嵌段共聚物生成还有待证实。图 2 是均聚 PBd 和共聚物的 FTIR 谱。测试样品先经成膜、氯化硫蒸气硫化, 再用苯抽提 24 h。图 2 中可见, 在 $967, 911$ 及 740 cm^{-1} 处 PBd 的特征吸收带^[4]; 在 $1260, 1020-1100$ 及 800 cm^{-1} 处很强的吸收带是 PDMS 的特征吸收峰^[5]。图中谱 1 和 2 的差别正好显示出 PDMS 的特征峰。由于用氯化硫化时只能使 PBd 链段交联, 而对 PDMS 链段无作用。用苯抽提 1 d 保证了样品中不含均聚 PDMS。因此, 从共聚物的 FTIR 谱可以证明样品中 PDMS 与 PBd 是化学键相联的。另外, 对 PDMS 含量为 22 wt% 的 Poly(Bd-b-DMS) 硫化膜用苯抽提 36 h, 失重为 3.8%, 说明大多数 PDMS 链段与 PBd 是化学键相联的。抽出物的 FTIR 谱与 PDMS 的一致。

2.1.2 核磁共振氢谱分析 图 3 为 Poly(Bd-b-DMS) 的典型 $^1\text{H-NMR}$ 谱。在高场处 0.08×10^{-6} 的很强的尖锐单峰是与硅联接的甲基质子的共振吸收^[6]。 $1.5-2.2$ 及 $4.5-5.8 \times 10^{-6}$ 处的吸收峰分别是 PBd 链段上饱和质子和不饱和质子的共振吸收^[6]。图 3 中同时标出了各个吸收峰的归属。可见 PBd 和 PDMS 的质子的化学位移差别很大, 吸收峰互不干扰, 因此可根据这两组峰的相对强度来计算 Poly(Bd-b-DMS) 的组成。由此得到的 Poly(Bd-b-DMS) 组成与由 D_4 转化率估算的及 SiO_2 重量分析法测定的结果基本一致。(见表 1)

2.1.3 热谱分析 典型的 DSC 谱如图 4 所示, 样品经过硫化、抽提除去均聚 PDMS。图 4 中 -125°C 及 -43°C 附近的两个台阶分别对应 PDMS 及 PBd 链段的 T_g 转变。前者与文献报道的 -123°C ^[7] 及 -127°C ^[8] 比较一致; 后者与 PBd 均聚物的 42°C 相近。可见, Poly(Bd-b-DMS) 两个 T_g 与相应均聚物的相近, 说明其具有嵌段结构。 -92.5°C 和 -35.5°C 处的两个峰分别为 PDMS 链段的结晶峰和熔融峰。由此求得 PDMS 链段的熔点为 -41.7°C , 与均聚 PDMS 的一致^[9]。

另外, 对不同硫化时间的 Poly(Bd-b-DMS) 样品测试表明, 硫化时间少于 25 min, 对 T_g 无明显影响; 硫化时间进一步增加, PBd 链段的 T_g 升高, 而 PDMS 链段的 T_g 无变化。这是因为氯化硫只能使 PBd 链段交联, 而对 PDMS 链段无用。PBd 组份的交联

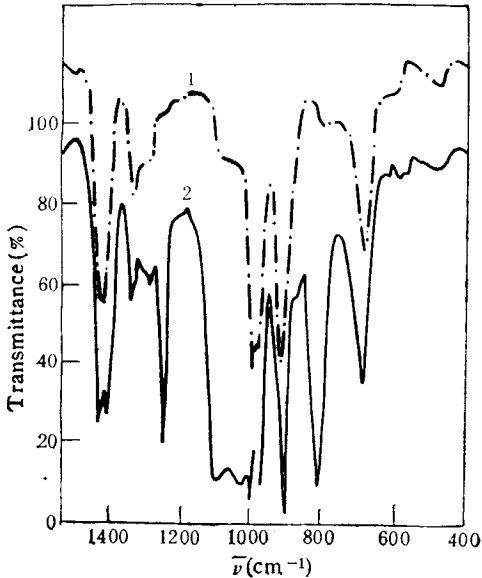


Fig. 2 FTIR spectra of Poly(Bd-b-DMS) and PBd
1, - - - - PBd, 2, — Poly(Bd-b-DMS)

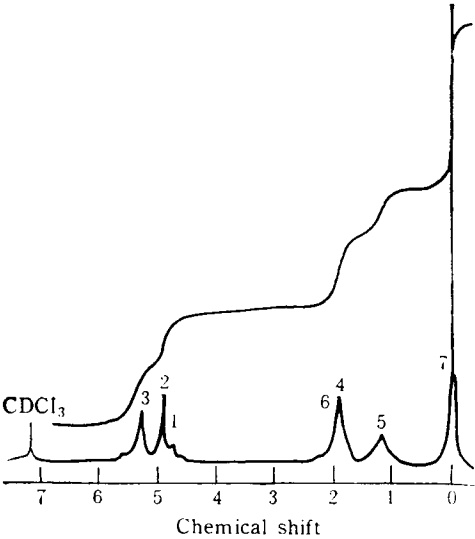
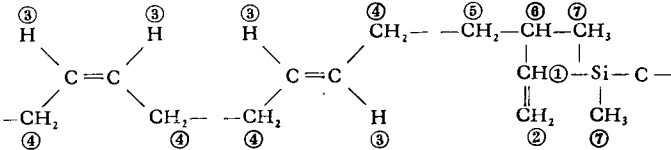


Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of Poly(Bd-b-DMS)



Tab. 1 PDMS block contents of Poly(Bd-b-DMS) determined by different methods

No.	PDMS(wt%)		
	¹ H-NMR	Estimated from D ₄ conversion	SiO ₂ -gravimetry
83	43.6	45.7	41.3
83U	17.4	17.8	19.1
83L	91.5	95.4	94.2
42B	7.2	8.6	8.1
93U	16.4		14.5
81	19.9	16.4	16.1

度随硫化时间增加达到一定程度后,影响到 PBd 链段运动,从而使其 T_g 升高。

动态粘弹谱测定的结果与 DSC 的一致。由内耗模量求得两种链段的 T_g 分别为 -127.7°C 和 -38.3°C 。

热重分析表明,较之 PBd 均聚物,共聚物的起始失重温度和最大失重速率处的温度都有所降低,而最大失重速度处的残重及最终失重温度却明显增加。总之,PDMS 链段的

存在使 Poly(Bd-b-DMS) 的耐热性优于 PBd 均聚物, 且硫化后其耐热性又比未硫化时好。

2.1.4 宽角 X-射线衍射分析 在 $-130-0^{\circ}\text{C}$ 范围内恒温一定时间后, 测定 Poly(Bd-b-DMS) 的 WAXD 谱, 发现在 2θ 为 $11^{\circ}40'$ 、 20° 及 $23^{\circ}20'$ 处有 3 个不太强的衍射峰(图 5)。它们分别对应 PDMS 结晶的 $100+001$ 、 $100+020$ 及 $021+112$ 晶面^[10]。衍射峰较弱的原因是结晶时间较短和 PDMS 组分含量较低。室温测定时得到缓坡状曲线, 为典型的无定型高聚的衍射谱。

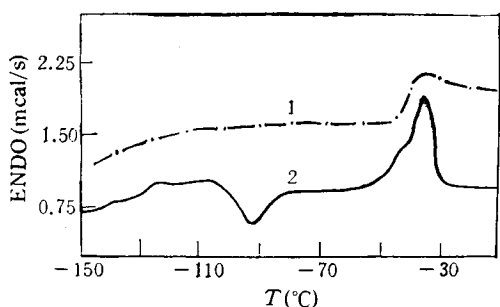


Fig. 4 DSC curves of PBd and Poly(Bd-b-DMS)
1 — PBd, 2 — Poly(Bd-b-DMS)
Normalized scan rate: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, HE: $20\text{ml}/\text{min}$

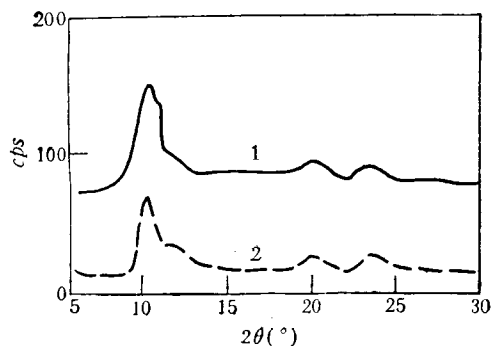


Fig. 5 WAXD spectra of Poly(Bd-b-DMS) and PDMS(-75°C)
1 — PDMS, 2 — Poly(Bd-b-DMS)

在整个低温 WAXD 测定过程中,未发现 PBd 的结晶衍射峰。室温下 PBd 均聚物的 WAXD 谱也是典型的无定型衍射图案。这与前面 DSC 测定的结果一致。这是因为本实验制备的 PBd 含有各种异构体,且这些异构体在大分子链上无序分布,破坏了大分子链的规整性,因而不能结晶。

2.1.5 凝胶色谱分析 测定了嵌段共聚合前后样品的 GPC 谱,发现在低分子量一侧两者分子量分布相近;在高分子量一侧,共聚物的分子量分布较宽。这说明部分 PBd 链段未参与嵌段共聚。嵌段共聚前后,分子量分布指数由 1.7 增加到 5.4。

2.1.6 电子显微镜分析 用透射电镜观察到 Poly(Bd-b-DMS) 是微相分离的(见图 6)。微相分离形态随铸膜溶剂不同而变化。用对 PDMS 溶解性较好的溶剂铸膜时,PDMS 相的形态比较舒展。

以上各种测试分析结果证明 Poly(Bd-b-DMS) 是嵌段的和微相分离的,其微观形态受铸膜溶剂的影响。测得 PBd 嵌段的 T_g 为 -43°C , PDMS 的为 -123.8°C 。PDMS 嵌段在低温下是可结晶的,而 PBd 嵌段是不结晶的。

2.2 Poly(Bd-b-DMS) $^{\circ}\text{C}$ 硫化膜的选择透气性能

PDMS 具有很高的透氧系数 ($P_{\text{O}_2} = 2.6 \times 10^{-8} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{KPa}$, $P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2} = 1.94$)^[2],但其透过选择性和成膜性差。以往通过引入塑性链段来改进,但往往造成透气性大幅度下降。PBd 也具有较好的透气性,本实验合成的 PBd (其微观结构见表 2) 的 P_{O_2} 为 $1.1 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{KPa}$, $P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$ 为 4.4。由于 PBd 易于硫化而提供较

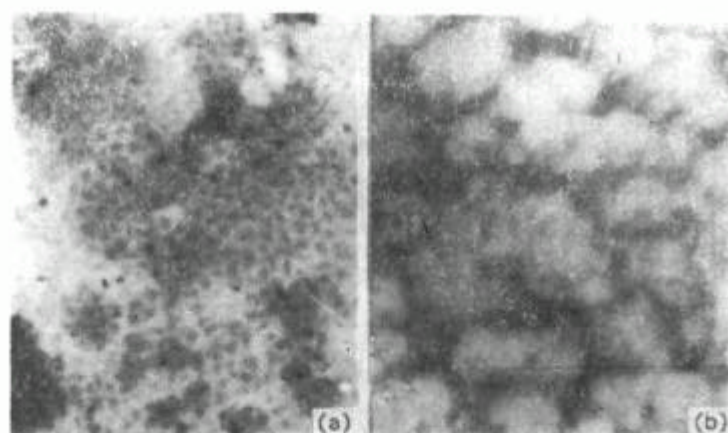


Fig. 6 TEM photographs of Poly(Bd-b-DMS) cast from different solvents ($\times 10,000$)

(a) butanone, (b) butanone/D₄ (50/50vol)

Tab. 2 Microstructure of PBd-block

Structure	¹ H-NMR method		FTIR method
	Based on saturate H	Based on unsaturate H	
1,2-unit(%)	62.9(59.7)*	60.1(60.2)	53.1
1,4-unit(%)	37.1(40.3)	39.9(39.8)	46.9(trans-)

* Data in parentheses are calculated from spectrum of the block copolymer

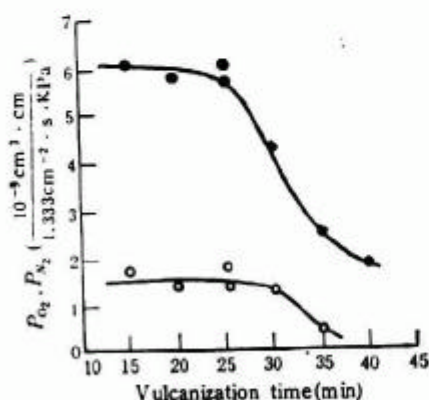


Fig. 7 Effect of vulcanization time on P_{O_2} and P_{N_2}

● P_{O_2} ; ○ P_{N_2}

化时间大于 25 min 后, PBd 嵌段的 T_g 明显增加, 可见 Poly(Bd-b-DMS) 硫化膜的透气性与其 T_g 有一定的相关性。

以上结果说明, 用氯化硫蒸气对 Poly(Bd-b-DMS) 膜进行适当硫化, 不会影响其选

好的膜性能, 故 PBd 链的引入有可能在保证透气性的同时, 使选择性和成膜性得以提高。为此我们考察了 Poly(Bd-b-DMS) 的氧、氮选择透过性能。

2.2.1 硫化时间的影响 硫化程度影响到聚合物的链运动, 从而会影响到气体分子在其中的扩散。为此, 我们考察了硫化时间对硫化膜选择透气性能的影响, 结果如图 7 所示。可见在所选条件下, 硫化时间少于 25 min 对 Poly(Bd-b-DMS) 硫化膜的选择透气性无明显影响。进一步增加硫化时间, P_{O_2} 、 P_{N_2} 都很快下降。这是因为硫化时间过长, PBd 链段的交联程度太高而限制了链段运动, 致使透气性能下降。前面 DSC 测定已证明硫化

择透气性能,但却能使其力学性能大大提高以满足作为气体分离膜的要求。如图 7 所示,含 PDMS17.8 wt% 的 Poly(Bd-b-DMS)膜,经 10 min 硫化其 P_{O_2} 值达 $4.7 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{KPa}$, 为 PBd 的 4 倍多; P_{O_2}/P_{N_2} 为 4.3, 是 PDMS 的 2 倍多。

2.2.2 铸膜溶剂的影响 嵌段共聚物的微相结构随铸膜溶剂不同有很大变化。这必然会影响到与微相结构有大相关性的透气性能。实验结果表明(见表 3),采用 PDMS 的良溶剂铸膜,硫化膜的透气性较高;采用 PBd 的良溶剂铸膜,透气性较低。这结果与预料的一致。因为在 PDMS 的良溶剂中,其链段舒展,成膜后 PDMS 相比较扩张,对透气性的贡献大从而使膜的透气性增加。电镜观察到的微相结构随铸膜溶剂的变化支持这种解释。

Tab. 3 P_{O_2} and P_{N_2} of vulcanized Poly(Bd-b-DMS) membranes cast from different solvents (30°C)

No.	Solvent	* P_{O_2}	* P_{N_2}	P_{O_2}/P_{N_2}
81	toluene	4.5	0.99	4.5
81	bromobenzene	3.9	0.83	4.7
81	1,2-dichloroethane	3.8	0.87	4.4
	toluene/D ₄ (vol/vol)			
82	100/0	3.0	0.71	4.2
82	90/10	3.3	0.84	3.9
82	70/30	3.2	0.81	3.9
82	50/50	3.5	0.87	4.0
82	40/60	3.7	0.94	3.9

Unit: $10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{KPa}$

Tab. 4 P_{O_2} and P_{N_2} of vulcanized Poly(Bd-b-DMS) membranes with different PDMS contents (30°C)

No.	Mk(Bd) $\times 10^{-4}$	PDMS(wt%)	* P_{O_2}	* P_{N_2}	P_{O_2}/P_{N_2}
93	12.0	17.8	4.7	1.09	4.3
81	10.0	16.4	4.5	0.99	4.5
83V	12.0	14.6	4.0	1.05	3.8
90	10.0	13.0	3.2	0.82	3.9
82	8.4	12.1	3.0	0.71	4.2
53D	6.0	11.6	3.3	0.89	3.7
42B	5.0	8.6	1.9	0.47	4.0

Unit: $10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{KPa}$

2.2.3 PDMS 含量的影响 由于 PBd 及 PDMS 的透气性差别较大,故 Poly(Bd-b-DMS) 的组成势必影响到其透气性。表 4 列出了不同 PDMS 含量的 Poly(Bd-b-DMS) 硫化膜的透氧、透氮系数。可见,PDMS 含量增加,透气性随之增加。这显然是由于 PDMS 透气性比 PBd 高之故。另外,从表 4 中还可看出, PBd 的链长对 Poly(Bd-b-DMS) 硫化的透气性无明显影响。

以上结果表明, Poly(Bd-b-DMS) 硫化膜具有较好的富氧性能。这说明通过引入橡胶态的 PBd 链段来改 PDMS 的透气选择性及成膜性, 是一种有效的途径。

参 考 文 献

- [1] 庞永新, 林尚安. 高分子学报, 1995, (2): 147
- [2] Ward W J, Browall W R, Salemm R M. *J Membr Sci*, 1976, 1: 99
- [3] 川上雄资. 高分子加工(日文), 1986, 43(1): 741
- [4] Binder J L. *J Polym Sci, Part A*, 1963, 1: 47
- [5] Pajaj P, Varshney S K, Misra A. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1980, 18(1): 295
- [6] Simons W W, Zanger M. "The Sadtler Guide to the NMR Spectra of Polymers", Sadtler Research Laboratories, Inc, 1973
- [7] Wang B, Krause S. *Macromolecules*, 1987, 20: 2201
- [8] Miller G W, Saunders J H. *J Appl Polym Sci*, 1969, 13: 1277
- [9] Krause S, Iskandar M, Iqbal M. *Macromolecules*, 1982, 15: 105
- [10] Andrianov K A, Slonimskii G L, Zhdanov A A, et al. *J Polym Sci, Part A-1* 1972, 10: 1

STUDIES ON THE BLOCK COPOLYMERIZATION OF BUTADIENE AND OCTOMETHYLCYCLO- TETRASILOXANE

II. CHARACTERIZATION AND GAS-SELECTIVE PERMEABILITIES OF THE BLOCK COPOLYMERS

PANG Yongxin

(Department of Polymer Materials Science and Engineering,
South China University of Technology, Guangzhou 510641)

LIN Shangan

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract The block copolymers of polybutadiene and Polydimethylsiloxane, poly(Bd-b-DMS), were critically characterized using FTIR, $^1\text{H-NMR}$, DSC, TGA, WAXD, GPC, TEM etc. modern analytical and determining methods. Results verify that Poly(Bd-b-DMS) is block copolymers with the morphology of microphase separation. Studies on the membrane-forming property and gas-selective permeabilities show Poly(Bd-b-DMS) membranes properly vulcanized have good properties for oxygen enrichment. A sample containing 17.8wt% of PDMS has an oxygen permeation coefficient (P_{O_2}) of $4.7 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{KPa}$ and a separation coefficient ($P_{\text{O}_2} / P_{\text{N}_2}$) of 4.3. The dependence of permeabilities upon vulcanization time and solvents for casting the membranes were investigated and the interrelation of the morphology of Poly(Bd-b-DMS) to permeabilities was also preliminarily discussed.

Key words Butadiene, Octomethylcyclotetrasiloxane, Block copolymer, Polymer characterization, Gas-selective permeability