

SBS 三嵌段共聚物在丁酮溶剂中的降解*

杨荣杰 李 玄 叶美玲 施良和**

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

摘 要

论文研究了 SBS 三嵌段共聚物在选择性溶剂丁酮中的降解。采用超速离心沉降速度法、毛细管粘度法、GPC 和 IR 的研究手段,证实了 SBS/丁酮溶液存放时间较长时,溶液中 SBS 分子发生降解,降解发生在聚丁二烯嵌段的不饱和双键,从而也表明 SBS/丁酮溶液中胶束行为的不稳定归因于 SBS 分子的降解。

关键词 SBS 嵌段共聚物、降解、丁酮

丁酮 (MEK) 是聚苯乙烯 (PS) 的溶剂,是聚丁二烯 (PB) 的沉淀剂。苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS) 三嵌段共聚物在 MEK 中,在一定条件下,因 PB 嵌段的聚集能形成胶束^[1,2]。胶束的形成及大小与 PB 嵌段和 PS 嵌段的长度有关,PB 嵌段越短,胶束越不易形成。早期的研究^[3]发现,SBS/MEK 溶液中胶束是不稳定的,在空气存在时,随存放时间增长,胶束行为减弱。我们在研究中也发现了这种 SBS/MEK 溶液中胶束行为的不稳定性,并用几种方法确认了 SBS 在 MEK 中的降解。

实 验 部 分

SBS 样品由北京燕山石油化工研究院提供,其表征数据见表 1。溶剂 MEK 为分析纯。

表 1 SBS 的表征数据

$\bar{M}_n(10^4)$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	苯乙烯(%)	PB 嵌段 1.2 加成(%)
8.37	1.23	30.3	16.5

首先配制 25ml 浓度为 0.004 g/ml 的 SBS/MEK 溶液,加热使之完全溶液,约 24 小时后将溶液装入乌氏粘度计,在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 恒温水槽内保温存放,管口用胶管密封。间隔一定时间,测定溶液流出时间,得到溶液相对粘度 η_r 随时间的变化。共保存 360 小时,以 T_{360} 记。

超离心沉降实验在 Beckman Spinco E 型分析超离心机上完成, Schlieren 光学系统。根据沉降曲线峰尖的沉降速度计算沉降系数 S 。

红外光谱分析在 Brüker IFS 113 V 傅立叶变换红外光谱仪上完成。 T_{360} 溶液于聚

* 1990 年 5 月 16 日收到;

** 通讯联系人;研究得到国家自然科学基金和中国科学院高分子物理开放实验室资助。

四氟乙烯模板上成膜、干燥; SBS 的 IR 谱样品,通过配制 1% 的四氢呋喃溶液,滴在 KBr 粉末上,研磨均匀,压片干燥制样。

GPC 实验在 Waters 244 型高效液相色谱仪上完成,用 Shodex A-80M 色谱柱,淋洗剂用四氢呋喃,流速 1.0 ml/min,纸速 10 mm/min,以 PS 标样校正。

结果和讨论

SBS/MEK 溶液的 η_r 随存放时间 t 的变化见图 1。SBS/MEK 溶液在 25℃ 初始呈乳白色混浊状,表明溶液中有大量胶束存在,近于沉淀。对于只存放了约 36 小时的 SBS/MEK 溶液以 T_{36} 记,超离心沉降曲线(35℃)条件下见图 2,其中的双峰表明溶液中有胶束(右侧峰)存在,它在较短时间内即沉降到池底;而左侧峰为溶液中未形成胶束的自由共聚物分子,其沉降速度很慢。如以 S_1 、 S_2 分别表示图 2 中胶束和自由共聚物分子的沉降系数,得到 $S_1 = 99.3[S]$, $S_2 = 4.49[S]$ 。

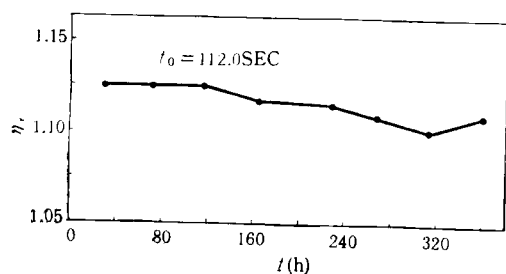


图 1 SBS/MEK 溶液的相对粘度与存放时间的关系

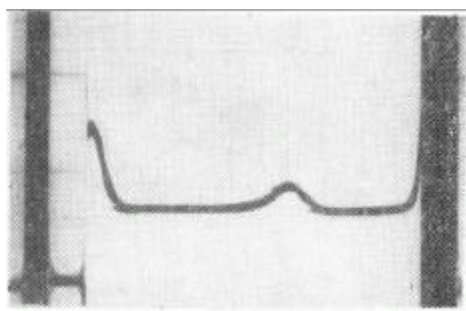


图 2 T_{36} 溶液的超离心沉降曲线
 $c = 0.004 \text{ g/ml}$, 35℃, 39460 rpm.

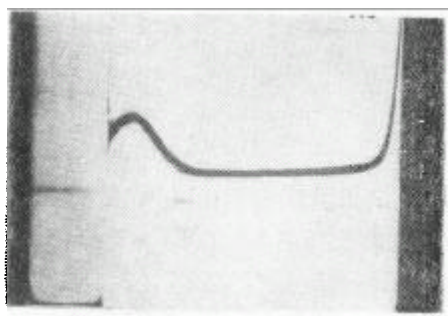


图 3 T_{360} 溶液的超离心沉降曲线
 $c = 0.004 \text{ g/l}$, 25℃, 56100 rpm.

从图 1 可看到相对粘度 η_r 随 t 增加而缓慢减小,这可归因于 SBS 分子的降解或者胶束的解离。但对 T_{360} 溶液的超离心沉降研究表明,其沉降曲线只呈单峰,见图 3,而且单峰的沉降系数 S'_2 比 T_{36} 溶液中自由共聚物分子的沉降系数 S_2 小, $S'_2 = 2.82[S]$ 。注意到图 3 中实验温度为 25℃,而图 2 中实验温度 35℃,这意味着,在 25℃, T_{360} 溶液中已不存在胶束;在 35℃,溶液中自然也不会有胶束,相应的沉降系数比 $S'_2 = 2.82[S]$ 要小,记作 S'_2 。

根据沉降系数与聚合物分子量 $\bar{M}_s$ 的正比例关系方程(1),

$$S = K_s \bar{M}_s^{\alpha_s} \quad (1)$$

$S_2 > S'_2$ 表明 T_{360} 溶液中 SBS 分子量减小。假定 T_{36} 和 T_{360} 溶液中 SBS 分子有同一个 $S \sim \bar{M}_s$ 关系, 并取 $\alpha_s = 0.5$, 则可以近似估计:

$$\frac{\bar{M}_s(T_{36})}{\bar{M}_s(T_{360})} = \left(\frac{S_2}{S'_2}\right)^2 > \left(\frac{S_2}{S'_2}\right)^2 = \left(\frac{4.49}{2.82}\right)^2 = 2.53 \quad (2)$$

考虑到对胶束溶液 $\alpha_s > 0.5$, 则方程(2)的 $\bar{M}_s(T_{36})$ 是 $\bar{M}_s(T_{360})$ 的 2.5 倍应接近真实。也即对 T_{360} 溶液而言, SBS 分子平均已发生两次降解。

T_{360} 溶液用甲醇沉淀, 沉淀干燥后有相当一部分不溶于甲苯, 表明其中有交联作用发生。图 4 是 T_{360} 沉淀和纯 SBS 的 GPC 谱, 其峰尖分子量(表观值)分别为 3.5×10^4 和 15×10^4 。考虑到沉淀过程中低分子量的损失及干燥过程中的交联作用, GPC 谱也证实了 T_{360} 溶液中 SBS 的降解。

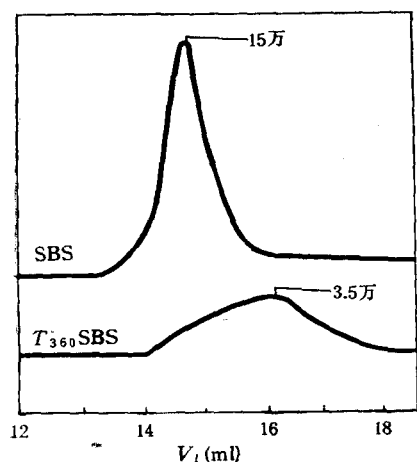


图 4 两种 SBS 的 GPC 谱

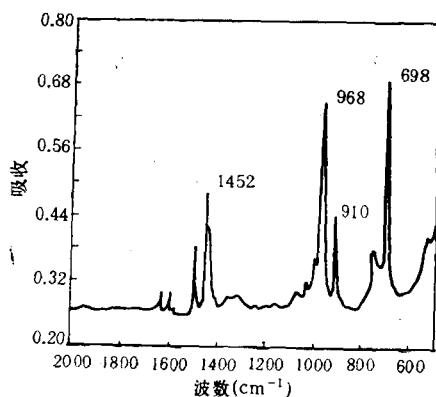


图 5 SBS 的 IR 谱

图 5、6 分别是 SBS 及 T_{360} 溶液成膜 SBS 的红外光谱。可以看到, T_{360} 成膜 SBS 中 1718 cm^{-1} 波数处的羰基吸收及 910 cm^{-1} 和 968 cm^{-1} 波数处 PB 的特征吸收率对于 698 cm^{-1} 波数 PS 的特征吸收的减弱, 见表 2。这表明 T_{360} 溶液中 SBS 发生了 PB 嵌段双键的氧化降解。当将 T_{360} 成膜样品进一步干燥时, 在 1720 cm^{-1} 处的羰基吸收大大加强, PB 的 $968, 910 \text{ cm}^{-1}$ 处吸收亦进一步减弱, 见图 7。这一方面表明图 6 中的羰基吸收不是残留丁酮所致, 另一方面也表明在样品干燥过程中 SBS 的氧化降解(及交联)继续发生。

表 2 两种 SBS 样品的红外吸收相对强度

样 品	A_{968}/A_{698}	A_{910}/A_{698}
SBS	0.942	0.628
T_{360}	0.770	0.534

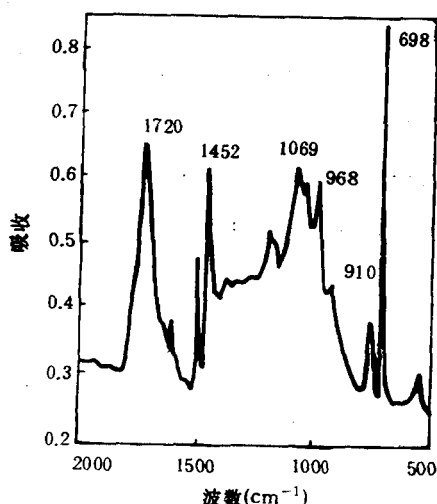


图6 T_{360} 溶液成膜 SBS 的 IR 谱
(真空干燥2天)

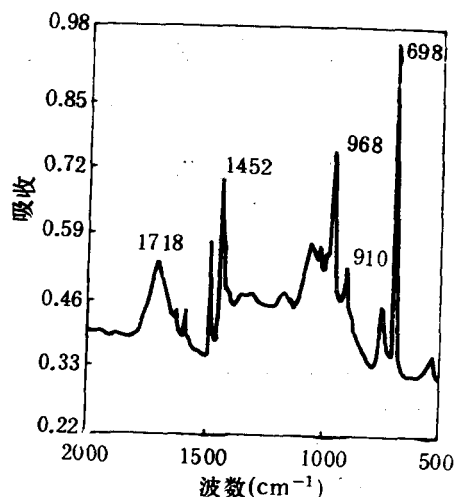
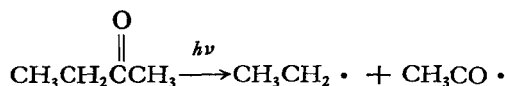


图7 图6中样品进一步于50℃真空
干燥7天后的 IR 谱

已知酮类溶剂易于发生光化学反应,产生自由基^[4]: $R\cdot$, $R'CO\cdot$ 等。这些自由基可以引发聚合物分子降解,尤其对含有不饱和双键的聚合物分子。SBS 在丁酮中,起初形成了大量胶束, PB 嵌段聚集在一起。MEK 的光化学反应产生自由基:



这些自由基与 SBS 分子 PB 嵌段的双键作用,使 SBS 分子氧化降解;在有空气存在时,少量的氧气分子更加速这一过程。SBS 分子因 PB 嵌段降解变成二嵌段 SB,对形成胶束不利^[4]。在溶液中, SBS 分子间没有机会交联;在成膜后, SBS 分子接近,降解同时也发生交联,样品中少量 MEK 也将促进这一过程。

SBS/MEK 溶液体系中,由于 MEK 的光化学反应产生自由基,促使 SBS 分子的 PB 双键光氧化而降解。降解后的 SB 二嵌段共聚物不易形成胶束,使溶液中胶束随存放时间增长而减少、消失,这正是 SBS/MEK 溶液胶束行为不稳定的原因。

参 考 文 献

- [1] 杨荣杰、施良和、李玄,科学通报,1989,34,828—831.
- [2] Krause, S. and Reismiller, P. A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1975, 13, 663—665.
- [3] Plestil, J. and Baldrian, L., *Die Makromol. Chem.*, 1973, 174, 183—191.
- [4] [瑞典]郎比,B.和拉贝克, J.F.著,《聚合物的光降解、光氧化和光稳定》,崔孟元等译,北京,科学出版社,1986, p292—293.

DEGRADATION OF SBS TRIBLOCK COPOLYMER IN METHYLETHYL KETONE SOLVENT

YANG Rongjie, LI Xuan, YE Meiling and SHI Lianghe

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080*)

ABSTRACT

SBS molecules can micellize in methylethyl ketone (MEK) under certain conditions. But the behavior of micellization was found to be instable. In this paper, GPC, IR, ultracentrifugation and viscometry were used to study the instability. It was pointed out that SBS molecules were degraded in MEK solvent when solution was stored in air for a long time. The reason is that ketone is easy to yield free radicals by ultra-violet ray and the free radicals accelerate oxidation and degradation of double bond $C=C$ of PB block in the SBS molecules.

Key words SBS triblock copolymer, Degradation, Methylethyl ketone