

· 研究简报 ·

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物 / 聚(苯乙烯-甲基丙烯酸盐)热塑性 IPN 中离子聚集结构的研究*

韦雨春 袁惠根** 潘祖仁

(浙江大学化工系 杭州 310027)

关键词 互穿聚合物网络, 离子聚集, 远红外光谱, X-光散射

以苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)为聚合物 I, 苯乙烯-甲基丙烯酸盐共聚物为聚合物 II, 用化学共混法制备热塑性互穿聚合物网络. 聚合物 II 中离子键的交联作用明显地改变了样品的性能和形态^[1], 聚合物 II 中的离子键究竟如何起到交联作用? 这个问题虽然在离聚体研究领域中已作了较广泛地研究, 但对于含有一组份为离聚体的 IPN 等高分子共混物体系, 这些问题似乎还很少有人涉足. 不得不承认, 即使在离聚体研究领域中, 对上述问题的认识仍然是不充分的, 且存在较大的分歧^[2]. 而对高分子共混物, 由于其多组分性及多相结构的存在, 使得对离子交联键结构的认识更加困难.

对离聚体的研究已表明^[3~5], 离聚体中离子聚集状态对聚合物力学性能和流变性质具有极大的影响.

本文主要使用远红外光谱和 X-光散射研究手段, 分析了 SBS / 聚(苯乙烯-甲基丙烯酸盐)热塑性 IPN 体系中的小聚集体和离子簇结构, 并提出了二者共存的结构模型.

1 实验方法

IPN 及其母体的制备: 参见文献[1].

远红外光谱: 实验在 BRUKER 113V 高精度真空型红外分析仪上进行, 薄膜样品用透射方法直接测谱, 波数范围 $50 \sim 500\text{cm}^{-1}$.

X-光散射: 实验在 D/MAX-RA 型 X 光散射仪上进行, $\text{CuK}\alpha$ 射线源, 管压 40 KV, 管流 30 mA, 扫描速度 0.01deg/s , 2θ 范围 $2 \sim 40\text{deg}$.

在以下讨论中, 通过 Bragg 方程, 如下式, 计算散射峰的相应 Bragg 空间距离 (d_b).

$$2nd_b\sin\theta_m = \lambda$$

式中 θ_m 为 Bragg 散射角, λ 为入射光波长, n 为正整数.

取 $n=1$ 时的 d_b 值, 对于无定形材料的散射^[6], 通常使用 $d=1.22d_b$ 来更加准确地计算无定形空间距离 (d).

2 热塑性 IPN 的远红外光谱研究

使用远红外光谱法分析聚合物 II 中离子键的相互作用, 以期得到有关离子聚集状

* 1994-01-11 收稿; ** 通讯联系人

态的信息. 在下文中为了便于说明问题, 均将 IPN 母体和 IPN 以“酸”和“盐”的形式表述.

图 1 为 40 / 60 样品的酸形式与 Na^+ 盐和 Zn^{2+} 盐的远红外谱图. 在波数 300 cm^{-1} 以下, Na^+ 和 Zn^{2+} 盐都出现酸形式所不具有的吸收峰, 这个宽谱带峰的位置分别出现在 218 cm^{-1} 和 211 cm^{-1} 处, 随 Na^+ 和 Zn^{2+} 的质量和带电荷数的不同, 这个谱带的位置发生变化. 由此, 可断定这个谱带的出现肯定是由与聚合物链相连接的羧基-阳离子的振动所致. 此外, 在 100 % 中和的 Zn^{2+} 盐中, 在 145 cm^{-1} 处出现一个吸收峰, 这个峰在 Na^+ 盐和 50 % 中和的 Zn^{2+} 盐的谱图中没有出现. 对比不同样品的谱图, 可以认为这个峰实际上是随着离子浓度的增加由 211 cm^{-1} 处的吸收峰分裂而来. 由于这个峰出现在低频处, 有理由认为它是更高形式的羧基-阳离子聚集产生的结果. 由 Dreyfus 的分析^[2], 由于初始静电能的作用, 离子对极易形成小聚集体, 且 IPN 的性能和形态确已表明离子物理交联键的存在, 所以可以认为 218 cm^{-1} 和 211 cm^{-1} 处分别为 Na^+ 盐和 Zn^{2+} 盐中的小聚集体产生的吸收峰. 而 145 cm^{-1} 处可归属于离子簇吸收峰. 这一结果与 Rouse 等^[7] 对苯乙烯-甲基丙烯酸盐离聚体的研究结果相近似. 在 100 % Zn^{2+} 盐中同时存在小聚集体和离子簇, 而 Na^+ 盐和 50 % Zn^{2+} 盐中只有小聚集体存在, 无离子簇出现.

所有样品在 350 cm^{-1} 和 400 cm^{-1} 附近处都出现吸收峰, 可认为是聚合物链上的原子或基团振动的吸收峰, 其很可能是苯环的外平面振动或直链烷烃 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 的弯曲振动, 因为聚苯乙烯上的苯环和直链烷烃 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 的振动吸收频率都在此附近^[8].

3 热塑性 IPN 的 X-光散射研究

X-光散射是研究离聚体中离子聚集结构的一个重要手段. 本文使用 X-光散射方

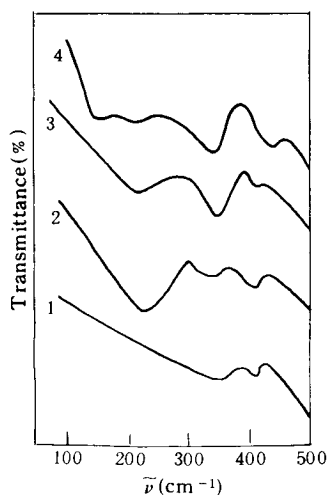


Fig.1 Far-infrared spectra of samples
(1) Unionized; (2) 50% Zn^{2+} -ionized; (3) 100% Zn^{2+} -ionized; (4) 100% Na^+ -ionized; (5) Zn^{2+} salt saturated with water

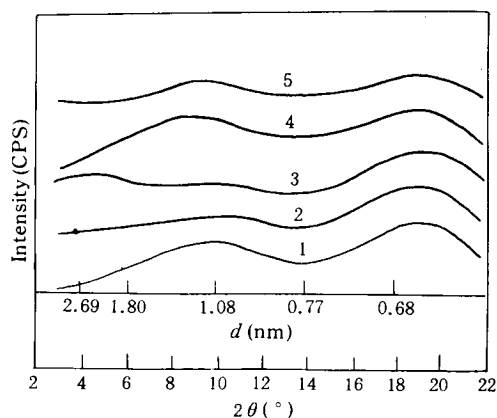


Fig.2 X-ray scattering patterns of samples
(1) Unionized; (2) 50% Zn^{2+} -ionized; (3) 100% Zn^{2+} -ionized; (4) 100% Na^+ -ionized (5) Zn^{2+} salt saturated with water

法旨在通过比较样品的酸与盐形式的散射差异,分析样品的离子聚集结构.对离子簇所出现散射峰的相应空间距离,给出一个合理的解释.

如图 2 所示,在所有样品散射图的 0.57 nm 和 1.10 nm 处都出现散射峰,由于其与酸或盐形式无关,因此可以认为此二峰与离子的聚集状态无关.对聚苯乙烯的散射研究表明^[9~11],聚苯乙烯在 0.59 nm 处出现无定形散射峰,其相应于分子链内的距离,1.15 nm 处出现的散射峰则相应于分子链间的距离.聚丁二烯的无定形散射峰出现在 0.56 nm 处^[10].由此,可以肯定在图 2 中 0.57 nm 和 1.10 nm 位置的散射峰为聚苯乙烯和 SBS 的散射峰.

在 2.39 nm 处,100% Zn^{2+} 盐出现一个散射峰,而在其酸形式、 Na^+ 盐和 50% Zn^{2+} 盐中此峰都不出现.结合前文的远红外研究结果,可以认为这个峰的出现是由于离子簇的形成而引起.由于小聚集体造成的电子密度差较小,还不足以引起散射峰的出现.100% Zn^{2+} 盐样品当用水饱和后,2.39 nm 处的散射峰完全消失.说明水的加入减小了离子聚集的静电作用,阳离子倾向于水解,破坏了离子的聚集结构.这从一个侧面也说明了离子簇结构的存在.

对于小角度下的散射峰所反应的本质,通常有两种解释^[12]:一是认为其反映散射中心的距离,二是认为其与散射中心的大小有关,究竟何者更加合理,主要依赖于体系的规则性.对于 100% Zn^{2+} 盐的离子簇散射峰所反映的本质,由于实验手段的限制,作者只能根据前面的结果作一些有益的推断.在 50% Zn^{2+} 盐中只有小聚集体存在,随 Zn^{2+} 浓度的提高而出现离子簇,此时小聚集体和离子簇共存,有理由认为二者之间仍然会有静电相互作用能.不妨设想,在离子簇周围由于静电能的作用,会有规则地排列一层具有一定距离的小聚集体,其结构可能正如 Macknight^[13] 所提出的模型,这层小聚集体构成对离子簇的屏蔽,而二者之间的距离很可能正是离子簇散射峰所反映的本质.

参 考 文 献

- [1] 韦雨春,袁惠根,潘祖仁.浙江大学学报(自然科学版),1994,28(6): 622
- [2] Dreyfus B. *Macromolecules*, 1985, 18: 284
- [3] Eisenberg A, King M. *Ion-Containing Polymers*. New York: Academic, 1977
- [4] Lee D C, Register R A, Yang C Z, et al. *Macromolecules*, 1988, 21: 998
- [5] Ding Y S, Hubbard S H, Hodgson K O, et al. *Macromolecules*, 1988, 21: 1698
- [6] Klug H P, Alexander L E. *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, New York: Wiley, 1974
- [7] Rouse G B, Risen W M. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1979, 17: 81
- [8] Snyder R G, Schachtschneider J H. *Spectrochim Acta*, 1962, 19: 85
- [9] Krimm S, Tobolsky A V. *J Polym Sci*, 1951, 6: 667
- [10] Katz J R. *Trans Faraday Soc*, 1936, 32: 77
- [11] Wecker S M, Davidson T, Cohen J B. *J Mater Sci*, 1972, 7: 1249
- [12] Eisenberg A, Navratil M. *Macromolecules*, 1974, 7: 90
- [13] Macknight W J, Taggart W P, Stein R S. *J Polym Sci, Symposium*, 1974, 40: 113

STUDIES ON STATE OF ION AGGREGATION IN THERMOPLASTIC IPN BASED ON SBS AND STYRENE-METHACRYLATE IONOMER

WEI Yuchun, YUAN Huigen, PAN Zuren

(*Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract The state of aggregation of the ionic bonds in IPN was investigated by Far-Infrared spectra and X-ray scattering. A far-infrared band, due to the vibration of a higher-order cluster, was found at 145cm^{-1} for IPN neutralized completely by Zn^{2+} salt. This band, which was observed in addition to the known cation-motion bands, was assigned to the vibrations of aggregates involving many cations and anionic sites close together. X-ray results revealed a low-angle x-ray peak corresponding to the clusters. The modified Bragg spacing was 2.39 nm. It was interpreted as a result of short range ordering of multiplets around ionic clusters.

Key words Interpenetrating polymer networks, Ion aggregation, Far-infrared spectra, X-ray scattering