

## 苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸无规共聚物 及其离子交联聚合物的介电性能研究\*

顾雪蓉 姚志洪

(南京大学化学系, 南京, 邮政编码: 210008)

张光华 严嘉琳 陈南斗

(南京大学物理系, 南京, 邮政编码: 210008)

### 摘 要

用乳液聚合法合成了三种不同丙烯酸含量的苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸三元共聚物母料. 通过中和反应制备出具有不同离子含量和不同金属反离子的系列离聚体. 用 DP- I 型介电谱仪进行介电性能测量, 得出: 共聚物母料的介电常数  $\epsilon$  值较高, 损耗角正切  $\tan \delta$  的  $\alpha$  和  $\beta$  两个峰叠合成一个. 离子化后,  $\alpha$  和  $\beta$  两峰独立存在; 随离子化程度提高,  $\epsilon$  值下降,  $\alpha$  和  $\beta$  峰都向高温移动; 随同价反离子的半径增加,  $\epsilon$  值增大,  $\beta$  峰向低温移动, 但  $\alpha$  峰变化不大.

**关键词** 离聚体、介电性能、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物

近年来, 离聚体的发展令人瞩目, 对离聚体形态结构的研究正深入广泛进行. 广泛采用动态粘弹谱、小角 X-光衍射、透射电镜、差热分析、核磁共振等研究手段<sup>[1-4]</sup>. 本文则使用自行研制的 DP- I 型介电谱仪, 对不同丙烯酸含量的苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚物母料及其离聚体进行介电性能测量. 研究离聚体及其母料的介电温度谱的差异原委, 探讨离子含量和不同金属反离子引起离聚体介电常数和介电损耗的变化规律和原因.

## 实 验 部 分

### 1. 试样的制备

#### (1) 共聚物母料的制备

将新蒸的苯乙烯、丙烯酸丁酯和丙烯酸以 53:39:8、53:41:6、53:43:4 三种摩尔比投料, 制备羧基理论含量为 8%、6%、4% 的三种无规共聚物, 以 St-BA-0.08AA、St-BA-0.06AA、St-BA-0.04AA 表示.

采用乳液聚合法, 将单体量的 2.8% 的十二烷基苯磺酸钠溶于 1.5 倍于单体量的水中, 再与单体一起加入四颈烧瓶, 通氮, 加热到 40℃. 搅拌下将单体量的 0.2% 的过硫酸钾-亚硫酸氢钠引发剂水溶液缓缓滴入反应瓶内. 40—50℃ 下反应 6 小时, 再在 60℃ 下反应到单

\* 1991年9月18日收到

体气味极微时停止. 冷却后倒入氯化钠饱和溶液中絮凝. 沉淀物经热水反复洗至水中无泡沫, pH 值为7后, 浸泡于乙醇中一昼夜. 过滤、真空干燥. 恒重后置干燥器内备用.

(2) 共聚物分子量的测定与羧基含量分析用 waters-244型 GPC-Lc 色谱仪测定共聚物分子量. 色谱柱为  $\mu$ -stylagel, 四根串联使用. 淋洗溶剂为 THF, 淋洗流速为 1.0 ml/min.

用 0.01 mol/l 的氢氧化钠无水乙醇溶液滴定溶于乙醇的约 70 mg 的共聚物试样, 甲基红与百里酚蓝作指示剂. 由消耗的碱量算出试样中羧基的重量百分数.

### (3) 离聚体的制备和中和度的测定

将 5% 浓度的共聚物甲苯溶液倒入反应瓶, 加热到 50°C, 通氮、剧烈搅拌下加入三倍于共聚物中羧基摩尔数的新制甲醇盐的甲醇溶液. 锂盐则用溶于甲醇-水混合溶剂中的氢氧化锂. 反应半小时后, 将物料倒入乙醇中, 沉淀物经乙醇反复洗涤直至洗涤液为中性. 室温下放一周, 再在 50°C 真空烘箱内 (<1.33 kPa) 干燥一昼夜, 置于干燥器内备用.

将 80 mg 左右干燥的离聚体溶于甲苯-甲醇 (3:1) 混合溶剂中, 用 (2) 中测定共聚物中羧基含量的相同方法和操作, 测出离聚体中残存羧基量, 按下式计算出中和度 ( $X\%$ ).

$$X\% = \frac{a - b}{a(1 + cb/45)} \cdot 100$$

式中  $a$  为 1 克共聚物母料所含羧基的克重数,  $b$  为 1 克离聚体中残存的羧基的克重数,  $c$  为金属反离子的原子量与氢原子量的差值.

### (4) 试样膜的制备

共聚物的甲苯溶液或离聚物的甲苯-甲醇溶液过滤后倒入成膜机, 以 3000 转/分转速、60—70°C 下抽气制膜. 膜从机中揭下后, 置于真空烘箱 (<1.33 kPa) 50°C 下干燥一昼夜, 保存于干燥器中, 使用前再次于真空烘箱内干燥.

## 2. 介电性能测量<sup>[5]</sup>

将试样膜剪成直径约 3 cm 的圆片, 测量厚度后夹入两个直径为 2.7 cm 的电极中, 放进试样盒, 反复通氮、抽气, 使试样盒中无氧后开始测量. 测量温度范围为 -80°—+150°C, 加在试样上的交变电压频率为 765 Hz.

DP-I 型介电谱仪采用相关检测原理可直接读出通过试样的交流信号的实部  $v'$  和虚部  $v''$ , 介质损耗正切  $\tan \delta$ 、相对介电常数  $\epsilon_r$  和复介电常数虚部  $\epsilon''$  由下列公式求出.

$$\tan \delta = \frac{v'}{v''} \quad \epsilon_r = K v'' \quad \epsilon'' = \epsilon_r \tan \delta$$

式中  $K$  是由测量仪器决定的常数, 与试样和温度无关.

## 结果与讨论

### 1. 共聚物分子量和羧基含量及中和度

分析结果列于表1和表2. 由表1可见三种共聚物分子量均大于  $10^5$ , 因而在介电测量中, 分子末端的影响可以忽略不计. 实测出的各共聚物的实际羧基含量都低于按原料配比计算值, 约低 30% 左右. 同时从表2中可见 St-BA-0.08AA-Li 的中和度为 81%, 这样可以估计本实验中丙烯酸含量最高的试样, 其离子含量也不会超过 6 mol%. 尽管因未测出

三种共聚物的苯乙烯与丙烯酸丁酯实际摩尔比,而无法算出羧基的具体摩尔含量.

Tab. 1 Molecular weight of copolymer and content of their carboxy groups

Sample	Molecular weight $M_n$	Molecular weight distribution $\overline{M}_w/\overline{M}_n$	Carboxy content by weight (Wt%)		
			Calculated value on the basis of the ratio of monomers (a)	Value of practical measurement (b)	Relative error (%) (a-b)/b
St-BA-0.08AA	$1.3 \times 10^5$	3.3	3.25	2.24	31
St-BA-0.06AA	$1.2 \times 10^5$	2.1	2.41	1.63	32
St-BA-0.04AA	$1.3 \times 10^5$	2.3	1.59	1.14	28

Tab. 2 Neutralization degree of various ionomers

Sample	St-BA-0.08AA-Li	St-BA-0.06AA-Li	St-BA-0.04AA-Li	St-BA-0.04AA-Na	St-BA-0.04AA-K
Neutralization degree (%)	81	86	86	86	89

Eisenberg<sup>[4]</sup>的大量研究结果得出:以苯乙烯为主要成分的高聚体,离子含量低于6 mol%时,离子主要以多重离子对形式存在,高于6 mol%后主要以离子簇形式存在.只有形成离子簇才发生微相分离.本实验中制备的高聚体的离子含量都低于6 mol%,按上述结论,所有试样皆为一相体系,离子聚集成多重离子对形式,起物理交联剂作用,并不改变分子构象.这由后面的介电温度谱图上,温度高于 $T_g$ 以后,没出现因离子簇解离而引起的曲线突变得以证实.

## 2. St-BA-AA 共聚物的介电温度谱特性

如图1所示,三种共聚物试样的介电温度谱都具有以下特性:随温度增加,介电常数 $\epsilon_r$ 值呈“S”形增大,在测试温度范围内,损耗角正切 $\tan \delta$ 只出现一个高峰.

这类共聚物由于含极性侧基(羧基与酯基)具有固有偶极矩,在765 Hz的交变电场作用下,可以发生位移极化与偶极转向极化(或称松弛极化),偶极转向极化占主导地位.偶极转向受分子热运动干扰,所以温度对其影响极大.

由德拜关系式<sup>[7]</sup>,

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \tau = \frac{1}{2\nu} e^{\frac{\mu_0}{kT}}$$

式中 $\epsilon_r$ 为相对介电常数, $\epsilon_\infty$ 为位移极化介电常数, $\epsilon_s$ 为静态介电常数, $\omega$ 为交变电场的角频率, $\tau$ 为偶极松弛时间, $\nu$ 是偶极振动频率, $\mu_0$ 是分子活化能, $K$ 是玻兹曼常数.低温时( $T < 233\text{K}$ ),共聚物分子间范氏引力和氢键作用力大,排列紧密,自由体积很小,粘度过大,偶极完全跟不上电场变化,即 $\tau$ 值很大.根据上式,当 $\omega\tau \gg 1$ 时, $\epsilon_r \approx \epsilon_\infty$ ,即此温度下,体系中只有受温度影响不大的位移极化.位移极化介电常数值很小,能量损耗也很低,图1里 $\tan \delta < 0.01$ .在 $233\text{K} < T < 353\text{K}$ 范围内,温度上升到接近聚合物 $T_g$ 时,随温度升高,分子间作用力减弱,自由体积开始增加,粘度变小,而且此温度下分子热运动干扰还不太大.所以偶极子可以随交变电场转向,但还不完全跟得上,因此 $\epsilon_r$ 和 $\tan \delta$ 值均随温度升高而迅速提高. $T_g$ 时 $\tan \delta$ 达最大.温度进一步升高, $\tau$ 变得很小,偶极转向已跟得上电场变

化,  $\tan \delta$  值就迅速下降,  $\epsilon_r$  值继续升高. 当  $\tau$  趋近于 0 时, 按上式  $\epsilon_r \approx \epsilon_s$ , 即相对介电常数  $\epsilon_r$  达最大值,  $\tan \delta$  达最低. 温度再升高 ( $T > 353\text{K}$ ), 分子热运动由于离子交联键的解离而变得更剧烈, 对偶极取向干扰更大,  $\epsilon_r$  将下降,  $\tan \delta$  开始上升.

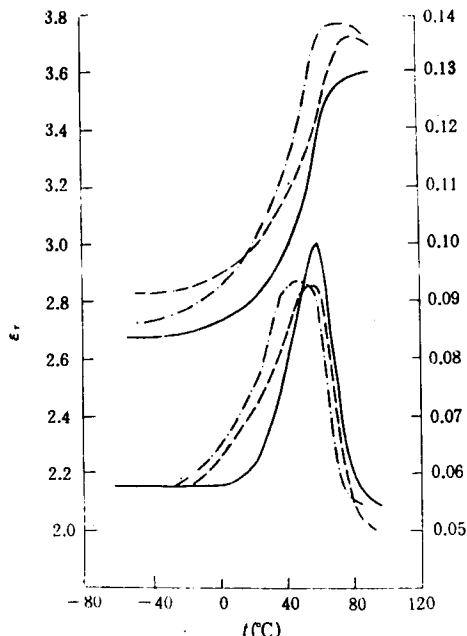


Fig. 1 Dielectric spectra of three copolymers

— St-BA-0.08AA  
 - - - - St-BA-0.06AA  
 - · - · - St-BA-0.04AA

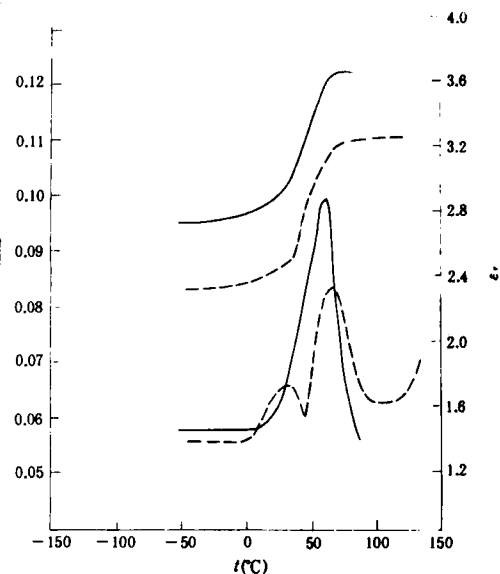


Fig. 2 Dielectric spectra of ST-BA-0.08AA

and ST-BA-0.08AA-Li  
 — St-BA-0.08AA  
 - - - - ST-BA-0.08AA-Li

图1还显示出随共聚物中丙烯酸含量增加,  $\epsilon_r$  值降低,  $\tan \delta$  峰向高温移动, 峰宽度变窄. 这是丙烯酸在共聚物中比例增加, 分子间或链段间形成的氢键数量增加, 使体系自由体积下降, 偶极转向变得困难的缘故. 极性聚合物偶极松弛极化分依靠侧链运动和依靠主链链段运动引起的两种. 侧链运动通常比主链链段容易. 因而在介电损耗温度谱上常出现两个峰. 低温处的侧链转向极化的  $\beta$  峰和高温处的主链链段转向极化的  $\alpha$  峰. 图1中只出现一个峰的原因是羧基上的氢与邻近链上的羧基或酯基上的羰基氧形成氢键. 使这两种极性侧基, 特别是酯基转向困难. 需在更高温度下才发生, 即  $\beta$  峰移到与  $\alpha$  峰接近的温度, 两峰叠合. 丙烯酸含量越高,  $\beta$  峰移动越多, 与  $\alpha$  峰叠合越多, 表现出  $\tan \delta$  峰宽度越窄.

### 3. 离聚体试样与其共聚物母料介电温度谱图的比较

图2和3显示出 0—80°C 温度区中, 离聚体不同于其母体共聚物,  $\alpha$  和  $\beta$  峰是两个分开的独立峰. 离聚体的  $\epsilon_r$  值和  $\alpha$  损耗峰对应温度都比其母体共聚物的要高. 由表2已知本实验离聚体试样的中和度均高于 80%. 即离聚体中残存羧基量极微, 能形成的氢键数量很少, 对侧链偶极-(主要是酯基)转向极化阻碍作用很小, 所以不再像共聚物母体那样发生  $\beta$  峰与  $\alpha$  峰重叠现象. 又由于这些试样中的离子都聚集成多重子对, 起交联键作用, 其阻碍主链链段偶极转向能力高于氢键, 因而造成离聚体的  $\alpha$  峰对应温度都高于其母体共聚物的,  $\epsilon_r$  值高是由于离子引入, 聚合物极性增大.

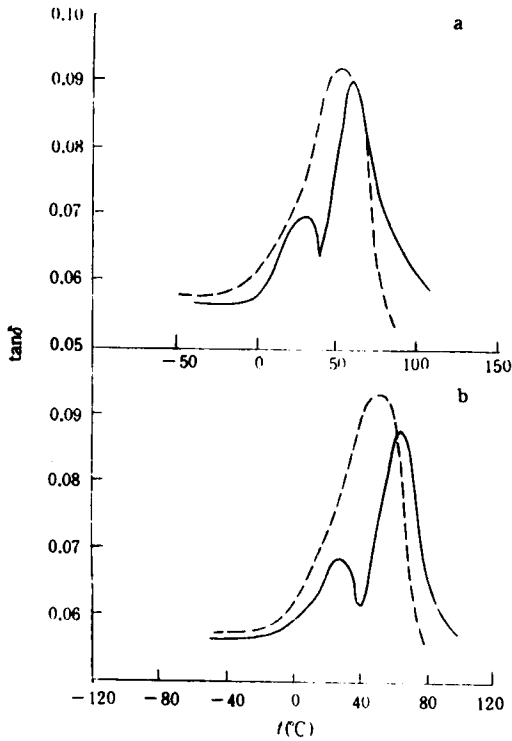


Fig. 3 Dielectric loss tangent-temperature curves for copolymers and their ionomers

- a, - - - - St-BA-0.06AA
- St-BA-0.06AA-Li
- b, - - - - St-BA-0.04AA
- St-BA-0.04AA-Li

4. 离子化程度对介电温度谱的影响

Tab. 3 The corresponding temperatures for the peaks of dielectric loss tangent of ionomers

Sample	St-BA-0.08AA-Li	St-BA-0.06AA-Li	St-BA-0.04AA-Li
$T_{\alpha}$ (°C)	61	60	59
$T_{\beta}$ (°C)	30	26	21

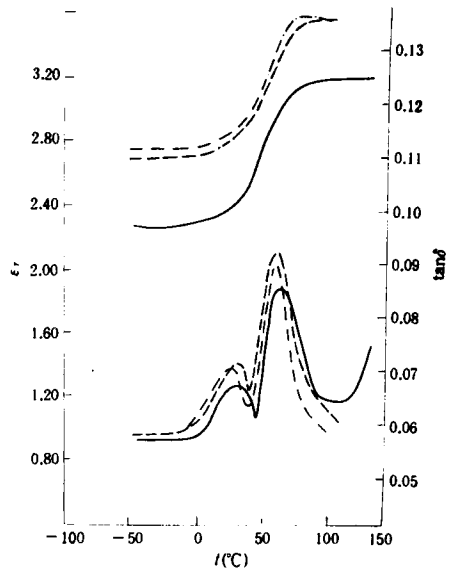


Fig. 4 Dielectric spectra of Li salt ionomers for different ion contents

- St-BA-0.08AA-Li
- - - - St-BA-0.06AA-Li
- · - · St-BA-0.04AA-Li

图4是三种不同离子含量的锂盐试样的介电温度谱。 $\alpha$ 和 $\beta$ 损耗峰峰顶对应温度列于表3。可见随离子含量增加， $\epsilon_r$ 值下降， $\tan \delta$ 峰向高温移动。这是由于离子含量增加，多重离子对数量增加，对侧链和主链链段转向极化的阻碍作用增加所造成的。但 $\alpha$ 峰随离子含量增加，向高温移动不多，这可能是各试样含水不同造成。许多作者都指出过<sup>[8]</sup>，离聚体易吸水。水分子首先进入位于表面的离子聚集区(离子簇或多重离子对)，使其膨胀，而后进入非离子区，再向内部离子聚集区渗入，最后进入内部非离子区。这样离子含量越高，吸水速率越快。在同样操作条件下，离子含量越高的试样含水量越高。水使离子间作用力减弱，使体系自由体积增加，也就降低了损耗峰的对温度。与离子含量增加所引起的结果正相

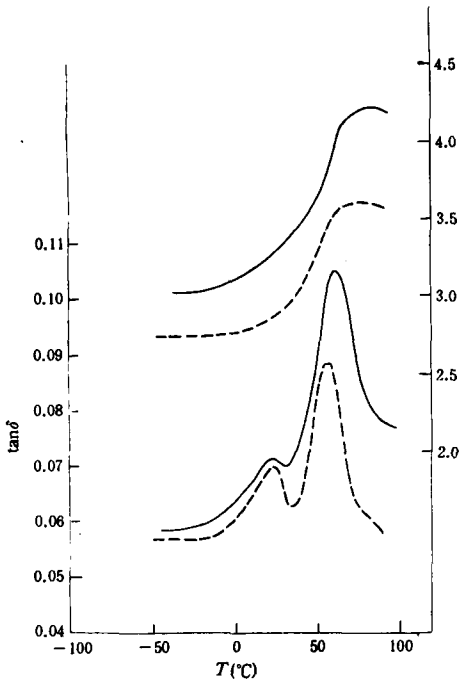


Fig. 5 Dielectric spectra of ST-BA-0.04AA-M with different metal cations

-----ST-BA-0.04AA-Li  
 ————ST-BA-0.04AA-Na

反,这就造成上述随离子含量增加, $\epsilon_r$ 值与 $\tan \delta$ 峰变化不太大的现象.而 $\alpha$ 峰表现尤为明显,可能是主链链段偶极取向的运动单元尺寸大于侧基的,受自由体积变化影响更甚的缘故.

### 5. 不同反离子对介电温度谱的影响

图5是 ST-BA-0.04AA-Li 和 ST-BA-0.04AA-Na 两种试样的介电温度谱.图中 Na 盐的 $\epsilon_r$ 值高于 Li 盐的, $\beta$ 损耗峰峰顶相应温度稍低于 Li 盐,前者 $18^\circ\text{C}$ 左右,后者 $21^\circ\text{C}$ . $\alpha$ 峰峰顶相应温度均在 $60^\circ\text{C}$ 左右.

许多实验证明,同种共聚物母体且离子含量相同的离聚体,其粘弹性能受反离子类型影响,即随反离子价数和半径而变化<sup>[3,4]</sup>.若反离子价数相同,则随反离子半径增加,离子间吸引力降低,离子聚集区所起的物理交联作用变小.图5正是由于 Na 离子半径大于 Li 离子,其离子对间相互聚集力低于 Li 盐的.因而对偶极极化的阻碍降低,使 $\epsilon_r$ 值增大, $\tan \delta$ 损耗峰向低温移动.两者 $\alpha$ 峰相应温度变化不明显,与文献[3]和[4]中,磺化乙丙三元胶离聚体的 $T_g$ 不随反离子种类而变化的结果相似,可能也是主链链

段运动受侧链上离子的聚集情况影响极微的缘故.

## 参 考 文 献

- [1] Agarwal, P. K., *Macromolecules*, 1980, 13, 1679
- [2] 杨昌正、顾雪蓉、毛晓丽、陆兴军、陈南斗, *高等学校化学学报*, 1988, 9, 178
- [3] 顾雪蓉、乔 军、杨昌正, *高分子材料科学与工程*, 1990, 2, 17
- [4] 顾雪蓉、杨昌正、乔 军、朱育平、陈光慧、戴庆平, *高分子材料科学与工程*, 1990, 3, 44
- [5] 顾雪蓉、陈南斗、仲军实、杨昌正, *高分子学报*, 1988, 4, 284
- [6] Eisenberg, A., Navratil, M., *Macromolecules*, 1974, 7, 90
- [7] 西安交通大学著, *电介质物理学*, 机械工业出版社, 北京, 1982, 第三章
- [8] 谢洪泉, *合成橡胶工业*, 1986, 9(2), 135

## ON THE DIELECTRIC PROPERTY OF RANDOM COPOLYMER AND THEIR IONOMERS OF STYRENE-BUTYL ACRYLATE-ACRYLIC ACID

GU Xuerong, YAO Zhihong

*(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, Post code: 210008)*

ZHANG Guanghua, YAN Jialin, CHEN Nandou

*(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing, Post code: 210008)*

### ABSTRACT

Three styrene-butyl acrylate-acrylic acid random copolymers with different proportions of acrylic acid were synthesized by emulsion polymerization. By neutralization, a series of ionomers with different proportions of ions and different metal counterions were prepared. The dielectric properties of the sample so obtained were investigated with a DP- I dielectric spectra detector. It was found that the  $\alpha$  and  $\beta$  peaks of the dielectric loss tangent ( $\text{tg } \delta$ ) coincided like a single peak and with higher permittivities ( $\epsilon_r$ ), if the unneutralized copolymers were used as the parent materials. As ionization was increasing, the permittivities ( $\epsilon_r$ ) decreased and the  $\alpha, \beta$  peaks shifted toward the higher temperature.

**Key words** Ionomer, Dielectric property, Styrene-acrylic copolymers