

共聚物组成对线形苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 嵌段共聚物粘弹弛豫与相形态的影响*

杜淼** 卢忆 郁秋明 郑强

(高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江大学高分子科学与工程系 杭州 310027)

摘要 研究了不同组成的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)的相形态与粘弹弛豫.用透射电子显微镜(TEM)表征了SBS的形态.结果显示,几种SBS均呈层状结构,随着苯乙烯含量的降低,聚苯乙烯(PS)相的尺寸稍有减小,而聚丁二烯(PB)相尺寸明显增大.用动态流变学方法考察了不同温度下SBS嵌段大分子的弛豫行为.结果表明,苯乙烯含量减少,PS相玻璃化转变和有序-无序转变温度均降低.苯乙烯含量少的,在有序-无序转变过程中呈现出高且宽的损耗峰,表明有序-无序转变过程中能量的耗散主要由两相溶合时分子链间的内摩擦所决定.分子链越长,内摩擦越大,能量耗散越大.

关键词 共聚组成, SBS嵌段共聚物, 粘弹弛豫, 有序-无序转变

作为一种通用热塑性弹性体,线形苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)在制鞋业、沥青改性、聚合物改性和粘合剂等方面有着广泛的应用^[1].其特殊的嵌段结构及形态,一直备受研究者的关注.Meier^[2]和 Helfand^[3,4]从统计热力学角度研究了嵌段共聚物的微相分离行为并预测了相区尺寸, Kim^[5]也观察到苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIS)会呈现出有序-无序转变及有序-有序转变.需要指出的是,嵌段共聚物中的相容性、相分离、有序-无序及有序-有序转变与其各嵌段的弛豫密切相关.作者^[6]在研究线形SBS与无规丁苯橡胶(SBR)的粘弹响应时发现,前者的相分离及有序-无序转变表现出特殊的粘弹响应.对于共聚物而言,其粘弹弛豫及相形态强烈地依赖于两组分的组成比例^[7-13].本文以线形SBS为研究模型,探讨共聚组成对线形SBS相形态和粘弹弛豫的影响.

1 实验部分

1.1 原料

3种不同组成的线形苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物均为巴陵石化有限责任公司岳阳合成橡胶厂产品,其组成参数分别为SBS1(牌号YH-792),苯乙烯含量40 wt%,数均分子量 $M_n = 1.14$

$\times 10^5$,重均分子量 $M_w = 1.30 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.15$,其中苯乙烯(PS)段的 $M_n \approx 2.28 \times 10^4$ (聚合度 $N_{PS} \approx 219$),丁二烯(PB)段的 $M_n \approx 6.84 \times 10^4$ (聚合度 $N_{PB} \approx 1267$);SBS α (牌号YH-791),苯乙烯含量30 wt%, $M_n = 1.34 \times 10^5$, $M_w = 1.50 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.11$,其中PS段的 $M_n \approx 2.01 \times 10^4$ ($N_{PS} \approx 193$),PB段的 $M_n \approx 9.38 \times 10^4$ ($N_{PB} \approx 1737$);SBS β (牌号YH-796),苯乙烯含量20 wt%, $M_n = 1.64 \times 10^5$, $M_w = 1.72 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.05$,其中PS段的 $M_n \approx 1.64 \times 10^4$ ($N_{PS} \approx 158$),PB段的 $M_n \approx 1.31 \times 10^5$ ($N_{PB} \approx 2430$).

抗氧剂1010,瑞士Ciba-Geigy公司产品,相对分子质量=1178, $T_m = 110 \sim 125^\circ\text{C}$.

1.2 试样制备

为防止测试过程中SBS发生氧化交联,在样品中加入了1.5 wt%抗氧剂1010,实验已证明,少量抗氧剂的加入对于SBS体系的结构无明显影响,而对保持体系稳定有显著效果.将SBS与抗氧剂在Haake转矩流变仪中熔融共混(150 $^\circ\text{C}$,15 min),再用热压法(160 $^\circ\text{C}$)制备长方体试样(35 mm \times 12 mm \times 1.5 mm)及圆片试样(直径=25 mm,厚度=1.2 mm),用于动态流变行为测试.

* 2007-09-07 收稿, 2007-12-11 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20304014)及教育部博士点基金(基金号 20040335077)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zlumiao@zju.edu.cn

1.3 测试仪器与测试方法

采用高级流变扩展系统(2ARES-9A, 美国 Rheometrics 公司产品)进行测试, 扭摆和平行板两种模式. 动态温度扫描范围为 25 ~ 150 °C, 升温速率为 2 K/min, 动态频率扫描频率(ω)为 10^{-2} ~ 10^2 rad/s, 测试温度分别为 78、82、86、90、94、98、102、106、110、114 和 118 °C. 为使测试在线性粘弹范围, 并确保足够大的扭矩, 应变控制在 0.3 ~ 2%.

采用透射电子显微镜(TEM, 型号为 JEM-1230, 日本 JEOL 公司产品)对样品形态进行观察, SBS 样品在 160 °C 进行热压, 空气冷却至室温, 放置 30 天, 然后在液氮环境下进行冷冻超薄切片, 并用 OsO_4 对其染色后观察形态.

2 结果与讨论

2.1 不同共聚组成的 SBS 相形态

众所周知, 常温下 SBS 呈微相分离的有序态结构. 在“有序态”, 嵌段共聚物形成长程有序的

“微区”结构, 其空间周期与嵌段共聚物无规线团的大小(用嵌段共聚物的回转半径 R_g 来表征)在同一数量级^[14], 而 $R_g \propto N^{1/2}$, N 为聚合度.

图 1 给出了苯乙烯含量依次减小的 SBS1、SBS2 和 SBS3 的 TEM 照片. 可以观察到 3 种 SBS 均呈层状结构, 但 SBS3 由于苯乙烯含量较少, 已经开始出现球状分散相. 值得注意的是, 随着苯乙烯含量的降低, PS 相(白色区域)尺寸稍有减小, 但减小的幅度不大, 而 PB 相(黑色区域)尺寸显著增加. 忽略界面相的大小, 本文粗略计算了各段的 $N^{1/2}$ (列于表 1) 结果显示, 3 种 SBS 的 $N_{\text{PS}}^{1/2}$ 差别不大, 而 $N_{\text{PB}}^{1/2}$ 相差相对较大, 这与 TEM 照片一致. 需要指出, 尽管从 TEM 照片上可以看出 3 种 SBS 的形态上存在差异, 各相区所占比例不同, 但很难给出各相尺寸的精确数值. 这种由苯乙烯含量不同造成的相形态上的差异必然体现在粘弹弛豫行为上.

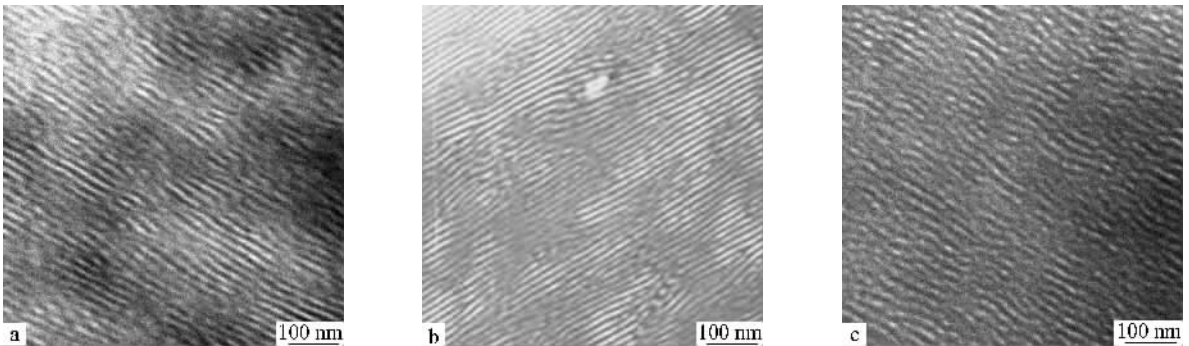


Fig. 1 TEM photos of ultra thin sections of linear SBS selectively stained by osmium tetroxide
a) SBS1; b) SBS2; c) SBS3; The dark region represents PB phase, the white region represents PS phase.

Table 1 The $N^{1/2}$ of three kinds of linear SBS

	$N_{\text{PS}}^{1/2}$	$N_{\text{PB}}^{1/2}$
SBS1	14.8	35.6
SBS2	13.9	41.6
SBS3	12.6	49.3

2.2 共聚组成对 SBS 粘弹弛豫温度依赖性的影响

本文考察了 25 ~ 150 °C 范围内 3 种 SBS 在 ω 分别为 10 rad/s 和 1 rad/s 时的损耗因子($\tan \delta$)的温度依赖性(图 2). 发现, 升温过程中 SBS 主要呈现 3 个转变峰, 低温区的转变峰(标记 1, 转变温度 T_1); 高温区的转变峰(标记 3, 转变温度 T_3)及处于中间区域的转变, 因其最为显著, 在此称为主转变(标记 2, 转变温度 T_2). 主转变是 PS 相的玻璃化转变, 随着 SBS 中苯乙烯含量的增加, T_2 略

有升高. PS 的数均临界缠结分子量^[15] $M_c \approx 3.5 \times 10^4$. 本文 3 种 SBS 中 PS 段的分子量分别为 2.28×10^4 、 2.01×10^4 、 1.64×10^4 , 均低于 M_c , 表明其玻璃化温度(T_g)将受分子量的影响. 研究已表明^[14], SBS 这类共聚物有两个 T_g , 分别对应于各自的均聚物, 因此可将 3 种 SBS 中的 PS 相均看作纯 PS, 由纯 PS 的 T_g 与分子量之间的关系^[16],

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{373} + \frac{0.72}{M_n} \quad (1)$$

可估算具有相同分子量的 PS 段的 T_g , 则随着苯乙烯含量的减小, 3 种 SBS 中 PS 段的 T_g 分别为 96、95、94 °C, 可看出降低幅度并不大. 而实验结果(图 2)给出的 T_2 变化也不大, $\omega = 10$ rad/s 时, SBS1、SBS2、SBS3 的 T_2 分别为 96、93、92 °C; $\omega = 1$

rad/s 时,3种 SBS 的 T_2 分别为 90、89、86°C. 可以认为,苯乙烯含量减小导致的 T_2 微弱降低主要是由 PS 段分子量的降低所造成的. 这也同苯乙烯含量减小,PS 相尺寸仅稍有减小相一致.

低温区域的转变(转变 1)被认为与 PB 段的弛豫有关^[6]. 根据 Doi 管道模型^[17],高于 T_g 50°C 以上的 PB 分子链(PB 的 $T_g = -90^\circ\text{C}$) 在缠结网络中的弛豫时间(τ_1)可由下式得到,

$$\tau_1 \cong \tau_1 N^{3.3} \quad (2)$$

当温度远高于 T_g 时,设 $\tau_1 \cong 10^{-11}$ s. 对 SBS1

中的 PB 段($\tau_1 \cong 0.2$ s,其倒数为 5 s^{-1});对 SBS2 中的 PB 段, $\tau_1 \cong 0.5$ s,其倒数为 2 s^{-1} ;对 SBS3 中的 PB 段, $\tau_1 \cong 1.5$ s,其倒数为 0.7 s^{-1} . 由 ARES 的测试原理, $\omega = 10 \text{ rad/s}$ 时,根据样品尺寸计算相应的剪切速率约为 2.4 s^{-1} ,经比较可知,SBS2 中 PB 段 τ_1 的倒数与该值最为相近,应表现出最显著的弛豫峰;当 $\omega = 1 \text{ rad/s}$ 时,对应的剪切速率约为 0.24 s^{-1} ,SBS3 中 PB 段 τ_1 的倒数与其最为接近,应表现出最显著的弛豫峰. 这与图 2 中给出的结果相符.

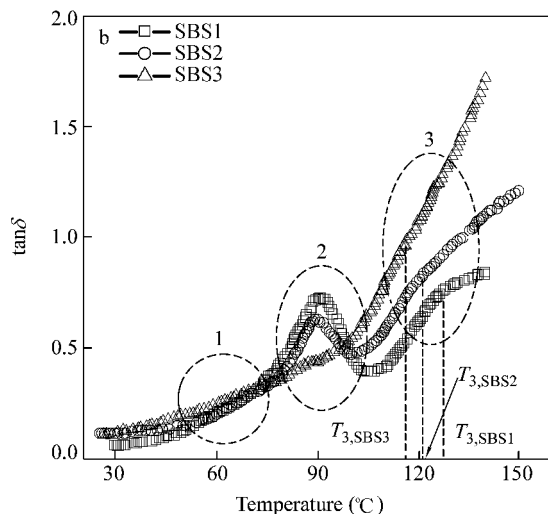
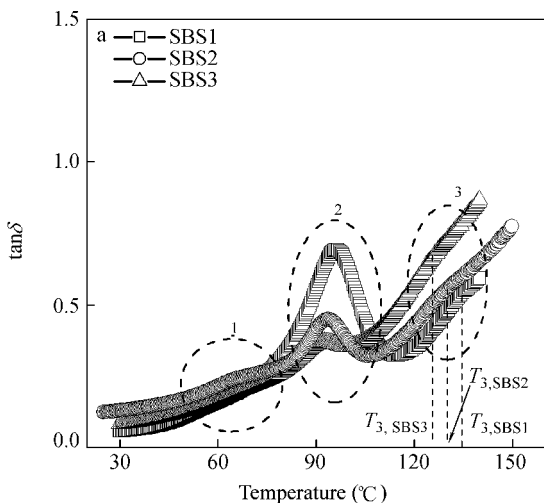


Fig. 2 Dynamic loss tangent ($\tan \delta$) of SBS1, SBS2 and SBS3 as a function of temperatures at different frequency

a) $\omega = 10 \text{ rad/s}$; b) $\omega = 1 \text{ rad/s}$

高温区转变被认为与有序-无序转变相关^[6],反映的是 PB 相与 PS 相两相间的溶合,这种溶合实际上是 PS 相与 PB 相间界面逐渐扩大并消散的过程.随着苯乙烯含量的减小,PS 相与 PB 相溶合的温度(也即 T_3)降低.值得注意的是, T_3 的降低幅度比 T_2 大,这应与 PB 相的参与有关.同时也注意到,图 2 中的 SBS 的有序-无序转变非常不明显,这可能是一方面, SBS 经过一个非常微弱的有序-无序转变后,即进入熔融区域,分子链间相互滑移, $\tan \delta$ 迅速增大,在一定程度上掩盖了转变峰;另一方面,图 2 中的 ω 较大,未能体现出 SBS 的有序-无序的特征转变峰.

2.3 共聚组成对特征流变响应频率依赖性的影响

为了进一步考察共聚组成对 SBS 有序-无序转变等相行为的影响,本文对不同共聚组成的 3 种 SBS 在不同温度下进行了动态频率扫描,得到

动态储能模量(G')、损耗模量(G'')和 $\tan \delta$ 对温度和 ω 的三维曲面图(图 3).可见,3 种 SBS 的 G' 和 G'' 均呈现出两个平台,相同条件下,苯乙烯含量大的表现出较高模量(见图 3A1、B1、C1).当温度较低时(如 $78 \sim 90^\circ\text{C}$),PS 链段刚刚“解冻”,但运动能力依然很弱,仍可看作存在“交联”,SBS 仍呈网络结构, G' 无显著变化,表现出典型的交联网络的粘弹特征,即第一个平台.当温度升高至约 95°C 时,低 ω 区域出现另一个平台(第二平台),该平台出现的温度稍低于温度扫描中有序-无序转变温度,这表明该平台条件下,体系尚未发生有序-无序转变.温度继续升高,体系发生有序-无序转变, G' 及 G'' 大幅度下降.随苯乙烯含量降低,两平台间距也同时缩小.

在 $\tan \delta$ 对温度和 ω 的 3 维曲面图上,3 种 SBS 均相应表现出两个驼峰,即低温高 ω 区域的驼峰 a 和高温低 ω 区域的驼峰 b(图 3A3、B3、

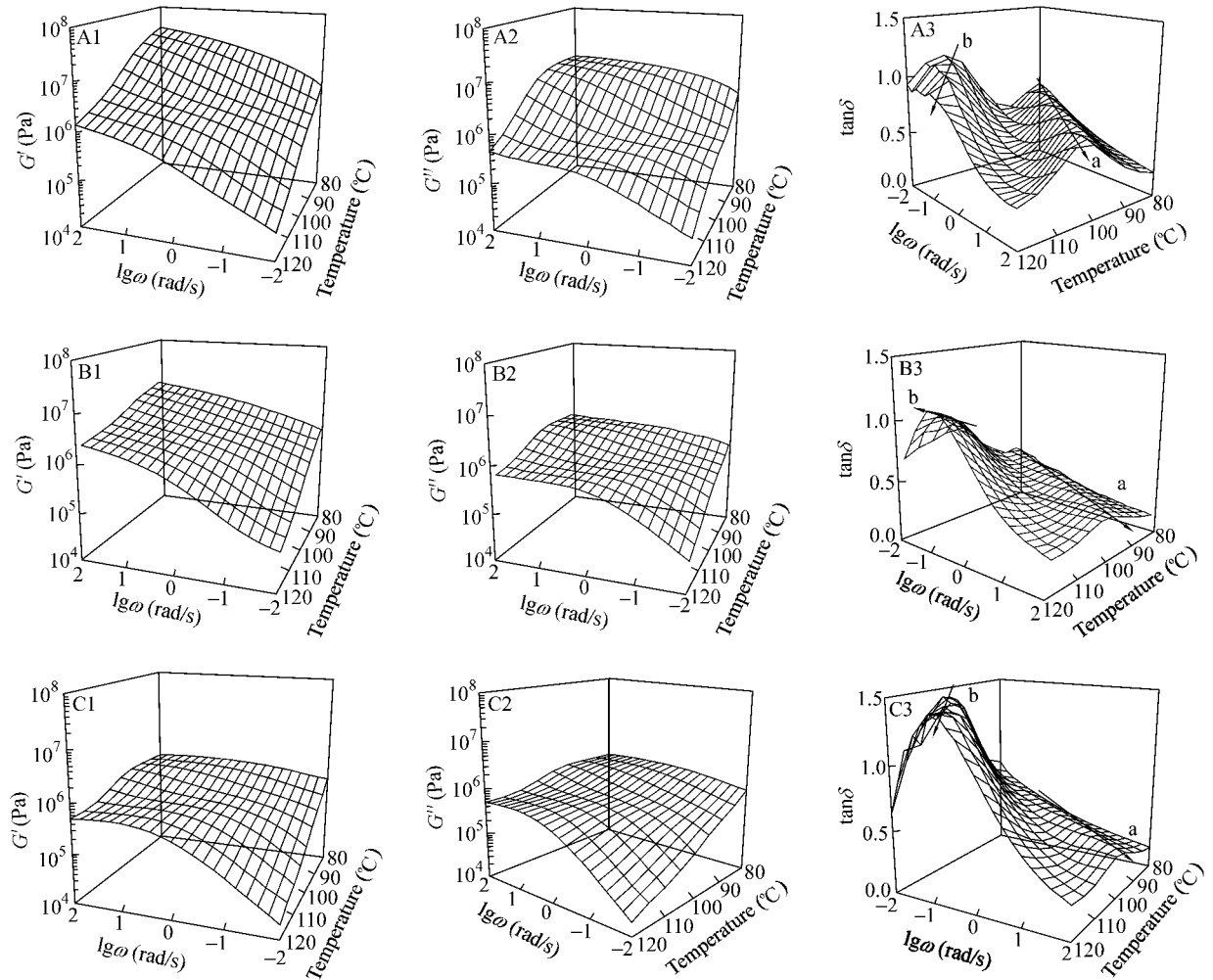


图 3 频率依赖性动态储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 和损耗正切 ($\tan \delta$) 对于 SBS1 (A)、SBS2 (B) 和 SBS3 (C) 在不同温度

C3)。苯乙烯含量减小，驼峰 a 逐渐变得微弱，而驼峰 b 则变得更为显著。驼峰 a 与 PS 相的玻璃化转变相关，相同 ω 下，苯乙烯含量大的即表现出相对较高的转变峰，且转变峰在高 ω 高温方向更加显著，而低温低 ω 下，驼峰 a 变得极其微弱，这表明低 ω 下 PS 相即使在发生玻璃化转变时，PS 段也有足够的时间弛豫，其弛豫过程中 PS 段分子链间的内摩擦较小，因而表现出极小的 $\tan \delta$ 峰。

高温低 ω 区域的驼峰 b 被认为与体系的有序-无序转变有关，随着苯乙烯含量降低向低温高 ω 方向移动。应注意到，3 种 SBS 的驼峰 b 所对应的 ω 低于 0.1 rad/s，这一现象解释了为什么在图 2 中 ω 为 10 rad/s 及 1 rad/s 条件下，观察不到显著的有序-无序转变峰的原因。

如前所述，SBS3 的转变温度较低，较低温度区域内已出现明显的 $\tan \delta$ 峰，表明苯乙烯含量低

的 SBS3 更易发生有序-无序转变。与苯乙烯含量高的相比，SBS3 呈现出的既高又宽的 $\tan \delta$ 峰反映了转变过程中内摩擦的大小。SBS3 表现出的这种弛豫行为表明在有序-无序转变中，各相间相互扩散、溶合时的内摩擦较大，能量耗散较大。内摩擦与分子链的扩散系数相关，扩散系数大的，其内摩擦小；扩散系数小的，其内摩擦大。缠结网络中分子链的扩散系数 $D \propto N^{-2}$ ，即 N 越大， D 越小，则内摩擦越大， $\tan \delta$ 峰越显著。本文选择的 3 种 SBS 的分子量仅有些许差别， M_n 分别为 1.14×10^5 、 1.34×10^5 、 1.64×10^5 ，而苯乙烯单体与丁二烯单体的相对分子质量相差较大，分别为 104 和 54，这有可能造成 3 种共聚组成 (wt%) 不同的 SBS 的 N 值存在较大差异。本文分别计算了 3 种 SBS 的 N_{PS}^2 、 N_{PB}^2 及整个 SBS 链的 N^2 ，见表 2。结果显示，由于丁二烯单体的相对分子质量比较小，使得

Table 2 The N^2 of three kinds of linear SBS

	N_{PS}^2	$N_{SBSI}^2/N_{SBSI,PS}^2$	N_{PB}^2	$N_{PB}^2/N_{SBSI,PB}^2$	N^2	N^2/N_{SBSI}^2
SBS1	4.8×10^4	1	1.6×10^6	1	2.2×10^6	1
SBS2	3.7×10^4	0.77	3.0×10^6	1.88	3.7×10^6	1.68
SBS3	2.5×10^4	0.52	6.0×10^6	3.75	6.7×10^6	3.04

SBS3 的 N_{PB}^2 、 N^2 值大大增加, D 降低, 从而使 SBS3 在有序-无序转变中表现出高且宽的 $\tan\delta$ 峰。

综合以上实验结果与讨论, 我们认为虽然有序-无序转变的温度更大程度上取决于苯乙烯的

含量, 然而转变过程中能量的耗散则主要由两相溶合时的内摩擦大小所决定。对于苯乙烯含量小的, 其 PB 段相对较长, 也表现在整个分子链增长, 造成其在有序-无序转变中内摩擦增大, $\tan\delta$ 峰增大, 能量耗散增大。

REFERENCES

- Li Yufang(李玉芳). China Petroleum and Chemical Industry(中国石油和化工) 2002, 11: 55 ~ 57
- Meier D J. J Polym Sci Part C, 1969, 26: 81 ~ 98
- Helfand E. Macromolecules, 1975, 8(4): 552 ~ 556
- Helfand E, Wasserman E R. Macromolecules, 1976, 9(6): 879 ~ 888
- Kim J K, Lee H H, Gu Q J, Chang T, Jeong Y H. Macromolecules, 1998, 31(12): 4045 ~ 4048
- Du Miaod(杜森), Yu Qiuming(郁秋明), Wang Wanjie(王万杰), Zheng Qiang(郑强). Chem J Chin Univ(高等学校化学学报) 2006, 27(4): 753 ~ 757
- Sakamoto N, Hashimoto T, Han C D, Kim D, Vaidya N Y. Macromolecules, 1997, 30(6): 1621 ~ 1632
- Zheng Q, Du M, Yang B B, Wu G. Polymer, 2001, 42(13): 5743 ~ 5747
- Aoki Y. Macromolecules, 1990, 23(8): 2309 ~ 2312
- Takahashi M, Masuda T. J Rheol, 1989, 33(5): 709 ~ 723
- Graebing D, Benkira A, Gallot Y, Muller R. Eur Polym J, 1994, 30(3): 301 ~ 308
- Lacroix C, Bousmina M, Carreau P J, Favis B D, Michel A. Polymer, 1996, 37(14): 2939 ~ 2947
- George S, Ramamurthy K, Anand J S, Groeninckx G, Varughese K T, Thomas S. Polymer, 1999, 40(15): 4325 ~ 4344
- Fu Zhifeng(傅志峰), Jiao Shuko(焦书科). Thermoplastic Elastomers(热塑性弹性体). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1999. 50: 422 ~ 430
- De Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca and London: Cornell University Press, 1996. 54 ~ 68, 223 ~ 227
- Allen V R, Fox T G. J Chem Phys, 1964, 41(2): 337 ~ 343
- Van Krevelen D W. Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chemical Structure. Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976. 80: 255

EFFECT OF COMPOSITION ON THE VISCOELASTIC RELAXATION AND PHASE MORPHOLOGY OF LINEAR STYRENE-BUTADIENE-STYRENE TRIBLOCK COPOLYMERS

DU Miao , LU Yi , YU Qiuming , ZHENG Qiang

(Key Laboratory of Macromolecule Synthesis and Functionalization , Ministry of Education ,

Department of Polymer Science and Engineering , Zhejiang University , Hangzhou 310027)

Abstract The influence of copolymer composition on the viscoelastic relaxation and the morphology of styrene-butadiene-styrene triblock copolymers (SBS) were investigated by using dynamic rheological measurements and transmission electron microscope (TEM). Through the TEM observation it is found that the three kinds of SBS with various styrene contents present lamellar structures and the domain size of styrene (PS) phase decreases slightly , however the size of butadiene (PB) phase increases with the decrease of styrene contents. It has been accepted that the period of microdomains of block copolymer is at the same order with the size of the polymer chain coil in molten state , *i. e.* $R_g \propto N^{1/2}$. The $N^{1/2}$ of PS block and PB block in each SBS were calculated cursorily , which was coincided with the TEM observation. But the exact size of each phase could not be confirmed only by means of the TEM micrographs.

Three relaxation peaks in the plot of loss factor ($\tan \delta$) and temperature (T) at different frequencies (ω) were observed , which should owe to the relaxation of various motorial unit of SBS. The glass transition temperature (T_g or T_2) of PS phase and the order-disorder transition (ODT) temperature (T_3) for various SBS were obtained from the plot of $\tan \delta$ - T . The results exhibit that T_2 reduces slightly with the styrene contents decrease. The decrease of T_2 is mainly caused by the reducing of the molecular weight of styrene blocks of SBS. Comparing with T_2 , T_3 descends rather remarkably , which is considered to be concerned with PB block. In addition , it revealed that the ODT peak could not be observed if ω was too high during dynamic measurements. Only when ω was lower than 0.1 rad/s , a notable ODT peak could be gained.

Two plateaus in the G' (or G'')- T - ω three dimension graph and two humps in the $\tan \delta$ - T - ω three dimension graph were observed. The hump " b " at high temperatures and low ω region is considered to be related to the ODT behavior. An interesting thing is that SBS with low styrene contents shows a huge hump " b " compared with the SBS with high styrene contents in spite of almost identical polymer molecular weight. High quantity of $\tan \delta$ in dynamic measurements means drastic internal friction and will lead to large energy dissipation. Usually , $\tan \delta$ is inversely proportional to the diffusion coefficient (D) of a reptating chain. D is inversely proportional to N^2 . Therefore , N^2 of PS block , PB block and the whole SBS chain were calculated roughly. Due to the small molecular weight of butadiene monomer , the SBS with low styrene content actually possesses longer chain length and exhibits larger N^2 compared with the SBS with high styrene content. Consequently , long chain gives rise to large inner friction during ODT and huge $\tan \delta$ peak on account of the viscoelastic nature of polymer. In summary , although the temperature of ODT is mainly decided by the styrene contents , however , the energy dissipation during the ODT transition mostly comes from the inner friction of PB block as well as the whole SBS chain.

Keywords Copolymer composition , SBS block copolymer , Viscoelastic relaxation , Order-disorder transition