

高聚物两相体系相行为的流变学研究

II. 嵌段高聚物微相溶合的研究 *

谢 瑞 杨秉新 姜炳政 **

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

章其忠 许元泽

(中国科学院北京化学研究所, 北京, 100080)

摘 要

本文从流变学角度研究了三嵌段高聚物苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)中的微相转变, 从相转变温度前后流变行为的变化, 确定了相转变温度, 其结果与小角X光散射的结果一致. 在此基础上, 研究了嵌段高聚物的微相溶合过程, 发现相溶合过程可分为四个阶段, 在第二、第四阶段, $G' \sim e^{\alpha t}$, $\eta' \sim e^{\beta t}$, t 是相溶合时间, α 、 β 随相溶合温度及阶段不同而改变. 以 Dickie 模型为基础, 考虑到分子运动及剪切条件下的流体力学相互作用, 分析了各阶段的流变行为, 初步说明了微相溶合过程中, 流变行为为时间依赖性的本质.

关键词 嵌段高聚物、微区、相溶合、缠结、流变行为、贮能模量 G' 、粘度 η' 、分子扩散

由于热力学不相容的影响, 嵌段高聚物不同链段形成各自的微相, 这种多相形态使嵌段高聚物具有对应链段均聚物所没有的物理性能. 尤其对于 ABA 型的三嵌段高聚物, 其中 A 是硬段, B 是软段, 没有化学交联, 却呈现出弹性体的力学行为, 如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段高聚物(SBS). 对于不同温度下, 嵌段高聚物的多相形态得到了广泛的研究, 但对高温加工过程中嵌段高聚物的结构与形态则关注甚少. 嵌段高聚物呈现出的不寻常的熔体流变性能, 如高粘度、高弹性及对分子量和剪切条件的高度敏感性, 常给加工过程增加不少的困难^[1,2]. 所以, 对嵌段高聚物熔体流变性能的研究, 确定熔体流变性能与结构形态的关系, 对于加工工艺的选择是十分必要和有意义的.

常温下, 嵌段高聚物的某一链段形成的球状、棒状及层状的相分散在另一段形成的连续相中, 图1是本工作所用 SBS (PS: 28%) 的 TEM 照片, PS 形成的球状微区分散在 PB 连续相中. 在 PS 和 PB 相间, 存在中间相, 中间相的体积分数随 SBS 分子量的下降而增大, 意味着 PS 段, PB 段的相溶性变好. 随温度升高, 中间相的比例增大, 纯的两相体积分数减小, 温度升高到某一临界值(T_c)时, 两相转变为均匀的一相, 这种相转变行为不仅在流变学测试上发现,^[3,4] 而且 SAXS、SANS 的结果也同样证明了这一现象的存在^[5,6]. Roger S. Porter 等人研究了 SBS 在相转变温度附近的流变学行为,

* 1991年9月23日收到; 国家自然科学基金资助; ** 通信联系人

发现 T_g 附近, 流变性能的变化是不连续的, 从而使流变仪成为研究嵌段高聚物微相转变的有效手段^[1]. Hashimoto 等人以 SAXS 为手段, 研究了 SB 微相分离动力学, 表明其动力学过程与均聚物共混体系相分离的情形一致. 但以流变仪为手段, 从流变性能角度出发, 研究微相分离的动力学过程, 从而为高温加工 ($T > T_g$) 提供指导意义的数据, 还无人尝试.

我们从流变学角度, 较细致地研究了嵌段高聚物 SBS 的微相转变, 并在转变温度 T_g 以上, 考察了微相溶合过程中, 流变性能与相结构的关系, 考虑了分子运动和流体力学相互作用的影响, 揭示了相溶合过程中, 流变性能时间依赖性的物理本质.

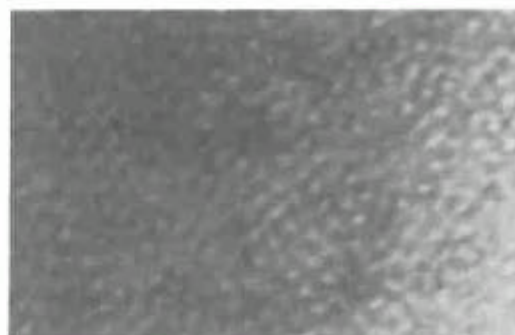


Fig. 1 Transmission electron micrograph of ultrathin sections of triblock copolymer styrene-butadiene-styrene (PS, 28wt%) selectively stained by osmium tetroxide

实 验 部 分

SBS 三嵌段高聚物是美国 Aldrich 公司的产品, PS 含量 28% (wt), 分子量为 5.44×10^5 , 其中 PS 段分子量为 7.7×10^3 , PB 段为 3.9×10^3 . 试样在 140°C 下压成直径为 25mm, 厚为 1.5 mm 的圆片, 供测试用.

流变测试在美国 Rheometrics Inc. 的 Rheometrics Mechanical Spectrometer 605 上进行, 试样放入直径为 25mm, 厚为 1mm 的两平行板探头之间, 应变在 3—7% 间, 以确保测试是在线性区进行, 扫描频率范围为 0.1—100rad/S, 温度区间为 $99—177^\circ\text{C}$, 微相溶合动力学的测试频率为 0.5rad/S, 以便充分跟踪分子链的松弛与运动过程.

结 果 与 讨 论

1. 嵌段高聚物 SBS 中的相转变

图 2 是 SBS 在 $99—177^\circ\text{C}$ 间 8 个温度下, 储能模 G' 及动态粘度 η' 的频率谱. 图 2(a) 中, G' 随频率的变化关系可分为两类: 99°C 和 107°C 时, 高频区, G' 的变化趋缓, 温度改变对 G' 的影响不大; 在其它温度下, 低频区 G' 的变化平缓, 温度改变对 G' 值的影响很小. 图 2(b) 中, η' 的频率依赖关系也可分为两种: 在 99°C 和 107°C 时, η' 随频率升高迅速减小; 高于 107°C 时, 特别是在低频区, η' 随频率升高, 变化平缓, 而且温度越高, 平缓的趋势复盖的频率范围越宽. 可见, 在 107°C 附近, 试样的流变行为发生了质的改变.

图 3 是 G' 和 η' 在某一频率下, 随温度的变化关系. 由图可见, 在 107°C 附近, G' 和 η' 对温度的变化特别敏感, 而 107°C 正好是 G' 和 η' 变化曲线的拐点.

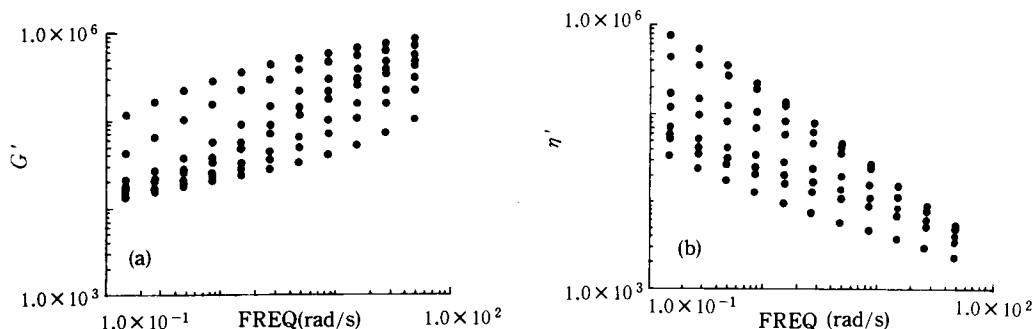


Fig. 2 Angular frequency dependence of dynamic modulus (G') and viscosity η' for SBS at different temperature. From the top to the bottom, the temperature is 99 °C, 107 °C, 117 °C, 123 °C, 135 °C, 144 °C, 158 °C and 177 °C respectively

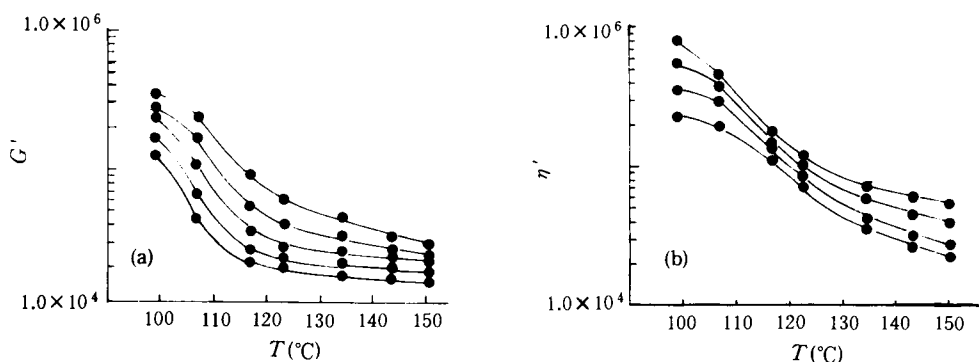


Fig. 3 (a) Dynamic modulus G' as a function of temperature at constant angular frequencies ω . From the bottom to the top, ω is 0.15 rad/S, 0.2668 rad/S, 0.4743 rad/S, 0.8435 rad/S and 1.5 rad/S. (b) Dynamic viscosity η' as a function of temperature at constant angular frequencies from the top to the bottom, ω is 0.15 rad/S, 0.2668 rad/S, 0.4743 rad/S and 0.8435 rad/S respectively

图4 是同一温度下, 损耗角 ϕ 的频率依赖关系。在 99 °C 和 107 °C, ϕ 随 ω 升高, 逐渐减小, 在 107 °C 以上温度, ϕ 随 ω 的变化出现一个极大值, 温度越高, 出现 ϕ 极大的频率就越高, 因此, 我们可以把在低频区 ϕ 的变化出现一个小平台的温度视为这种流变行为变化的分界点。

图 5 是 η' 的温度频率叠加谱, 以 109 °C 为参考温度。在低频区, 实验点分为明显的两支: 99 °C、107 °C 和 109 °C 构成上支, 144 °C 和 151 °C 构成下支。可见, 折合粘度(reduced viscosity)随频率的变化在 109 °C 左右符合不同的规律。

上述由于温度变化而产生的流变性能变化的不连续性只能归结为在 107 °C 附近, SBS 中相态结构发生了变化^[4]。图 6 是小角 X- 光散射研究 SBS 相转变的结果, 其转变温度为 105 °C, 这与 107 °C 十分相近。

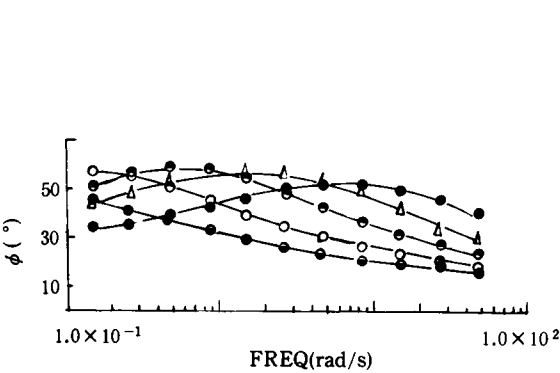


Fig.4 Phase angle at a constant temperature as a function of temperature for SBS
Temperature: (○) 107 ℃ , (○)99 ℃
(○) 123 ℃ (Δ) 135 ℃ , (○) 151 ℃

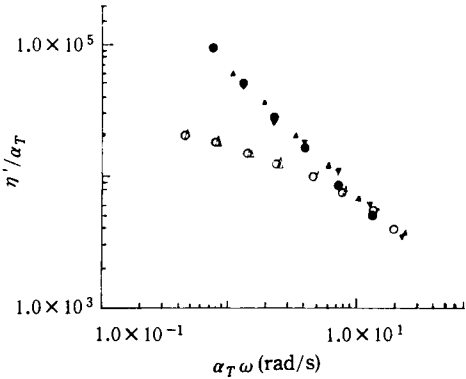


Fig.5 Reduced dynamic viscosity as a function of reduced frequency for SBS where 109 ℃ is the reference temperature

2. SBS 的微相溶合

从流变学角度确定 SBS 的相转变温度，认识到相转变实际是两相体系到一相体系、非牛顿力学行为到牛顿力学行为的转变，对我们理解 SBS 加工过程中的力学行为是很重要的。但是嵌段高聚物及嵌段高聚物共混物的加工过程中，在嵌段高聚物相转变温度以上的工艺过程是常见的，在 $T > T_c$ 时，嵌段高聚物的微相溶合便发生了，相态随时间在不停地变化。相结构的变化决定了流变性能是随相态，也即时间变化的，从流变性能角度，研究微相溶合的动态过程，对选择嵌段高聚物及其共混物的加工条件，通过控制相态，从而达到控制材料性能，是十分有意义的。

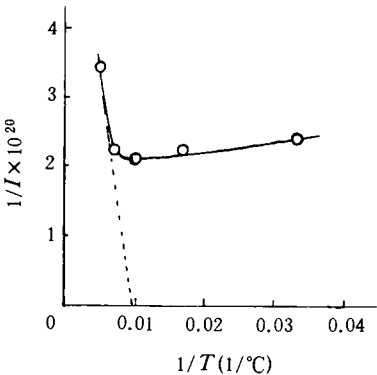


Fig. 6 Reciprocal of the intensity I_{MAX} of the main peak plotted against the reciprocal of temperature $T(^\circ\text{C})$

图 1 是 SBS 超薄切片经四氧化钬染色后的 TEM 照片，PS 段聚集成小球，分散在 PB 相中，两 PS 微区的距离约为 20.0nm。这样，不同分子的 PS 段聚集一起，形成的微区在空间成一有序结构，PS 相便形如物理交联点，使得整个聚合物构成一巨大的网络结构。在 PB 连续相中，缠结的偶合势必存在。因为对考虑的微结构而言，缠结的分子量约为 2500^[7,8]，比 PB 段分子量的一半小很多。在 PS 段玻璃化温度以下，SBS 中的 B 段由于 S 段陷入某一 PS 微区，连续相被有效地“交联”在一起，因而连续相 PB 中的缠结是稳定的。

图 7、图 8 分别是 SBS 在 166 ℃ 和 177 ℃ 微相溶合时 G' 、 η' 随时间的变化关系。两个温度下， G' 和 η' 的变化趋势基本一致，可以细分为四个阶段，以 166 ℃ 的情况为例。第一阶段，在相溶合初期约 8 分钟内， G' 、 η' 随时间略有变小；第二阶段，在 8—30 分钟内， G' 、 η' 随时间增大，且满足 $G' \propto e^{\alpha t}$ ， $\eta' \propto e^{\beta t}$ 关系；第三阶段，

G' 、 η' 的变化渐缓, 即图中曲线部份, 持续 10 分钟左右; 第四阶段, 相溶合 40 分钟后, G' 、 η' 又以 e 指数的形式增加, 但 α 、 β 值较第二阶段为小. 从图 8 也可看出, 由于相溶合温度不同, G' 、 η' 的变化速率较 166 °C 时不同. 第一阶段几乎在 1 分钟内就结束了, 第二阶段持续了 7 分钟, 第三阶段约为 8 分钟. 据此可知, α 、 β 不仅与相溶合的阶段有关, 而且它们是相溶合温度的函数, 温度越高, α 值越大, β 值越小.

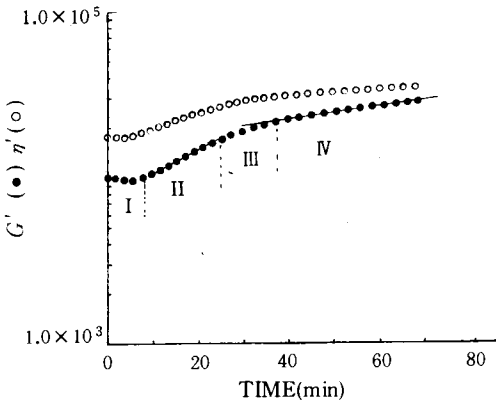


Fig. 7 Dynamic viscosity (η') and modulus (G') for SBS as a function of time at 166 °C

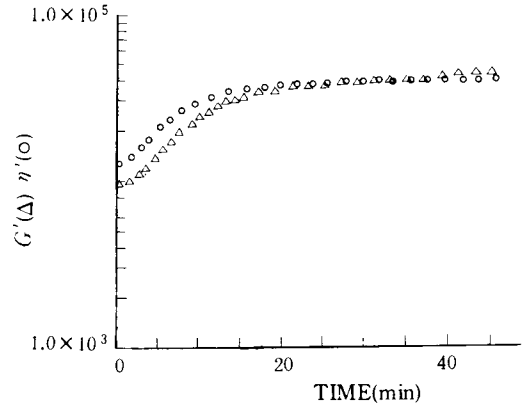


Fig. 8 Dynamic viscosity (η') and modulus (G') for SBS as a function of time at 177 °C

第一阶段, 试样中密集堆聚的链段变得松散, PS 微区表面的 PS 链段开始滑移到 PB 相中, 使得 PS 微区尺寸变小, PS 段和 PB 段构成的中间相的厚度增加. 这导致以下结果: (1) 由于相溶合的进行, 链段构象熵增加, 使 G' 、 η' 呈下降趋势; (2) 中间相厚度的增加, 加强了两相间的粘连, 使 G' 、 η' 增大; (3) 据 Dickie 模型^[9], 有效体积:

$$V_{eff} = V_f + K'(V_f/d)^{2/3} \quad (1)$$

其中 V_f 是分散相体积分数, d 是分散相的径寸, 当 d 是微米量级时, $K' = 1$. Dickie 的结果表明, d 越小, V_{eff} 越大, G' 就越大. 但 Dickie 只做了 d 是几个微米到几百微米的填充粒子的实验, 对 d 是 nm 级时 (1) 式是否正确没给出说明. Heikins 对更小径寸粒子的实验结果表明^[10], 即便 (1) 式不能定量描述径寸为 nm 级的真充粒子的有效体积, 但定性地说模量与填充粒子径寸的关系, 还是可行的. 本工作中, PS 微区的径寸约为 20.0 nm, 所以据 (1) 式可知, 相溶合时 PS 微区的减小, 将使 G' 增加; (4) 链段的滑移, 即从 PS 微区中抽取 PS 段的过程中, 损耗能量, η' 也增加; (5) 同时, 相溶合之初, 试样中巨大的网络结构的取向, 也使体系的熵减少, G' 、 η' 增加. 上述趋势相互竞争的结果, 使 G' 、 η' 在第一阶段中保持略下降的趋势. 这种趋势随相溶合温度的升高, 持续的时间便越短. 这主要是温度升高, 相溶合的过程便越快, 熵增加引起的 G' 、 η' 下降很快为使它们增加的趋势所掩盖.

第二阶段, PS 微区中的 PS 段溶合入 PB 相中, 这种扩散过程实际是把 PS 段从 PS 微区中抽取出来, 就如同从一团乱麻中抽出一根, 因而所要克服的阻力较大, 而此时越来越多的陷入 PS 微区的 PS 段开始滑移, 而不仅仅是 PS 微区表面的链, 因而, η' 随时间以 $e^{\alpha t}$ 形式增加, 同时随 PS 微区减小, V_{eff} 增大, 从而 G' 上升. 在此期间由于绝大多

数 PS 段刚刚或还没有完全脱离 PS 微区, PB 相中的缠结绝大多数仍然是死结. 这样, 剪切引起的缠结的取向使系统熵减小的趋势仍然存在, 相溶合引起的熵增加势必仍在持续, 但这两种因素对 G' 、 η' 的影响将不再是主要的.

第三阶段, 有两种机制在起作用. 一方面: PS 微区进一步解体; 另一方面, 已经脱离 PS 微区的 SBS 分子进一步扩散, 使得 PB 连续相中的缠结解缠. 这两种机制对 G' 、 η' 的增长贡献不一样, 从而使 G' 、 η' 的变化不再是 e 指数形式. 第四阶段是 SBS 达到链段水平相溶的过程, PB 富相中的缠结继续解缠, 导致 PB 相的最终消失. 在这一阶段, G' 和 η' 又出现 e 指数增长的趋势, 这与第二阶段的流变行为一致. 根源于 PS 段的解缠和 PS 微区的减小代之以 PB 相的解缠及 PB 相尺寸的减小.

相溶合实际是相分离的逆过程, 相溶合过程呈现出的流变行为可以很好地从相分离过程的流变行为得到印证^[11], 这与相分离、相溶合共同遵循近乎一致的动力学规律不无关系^[12].

可见, 在微相溶合的四个过程中, 流变性能随时间的变化根源于相溶合过程中相态的变化及不同阶段中分子运动的机制. 我们可以发现, 通过选择合适的相溶合时间, 可以在适当的相态下, 获得可行的加工条件, 从而合理地影响成品的性能.

参 考 文 献

- [1] Matzner, M., Noshay, A., *Trans. Soc. Rheol.*, **1977**, 21, 273
- [2] Kraus, G., Naylor, F. E., Rollman, K. W., *J. Polym. Sci. A-2*, **1971**, 9, 1839
- [3] Edward V. Gouinlock, Roger S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, **1977**, 17, 543
- [4] Chan I. Chung, Ming I. Lin, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1978**, 16, 545
- [5] Boue, F., Daoud, M., Nierlich, M., Williams, C., Cotton, J. P., Farnoux, B., Jannink, G., Benoit, H., Duplessix, R., Picot, C., "Neutron Inelastic Scattering 1977" JAEA, Aienna, **1978**, 1, 563
- [6] Roe, R. J., *Macromolecules*, **1981**, 14, 1091
- [7] Cohen, R. E., Tschoegl, N. W., *Intern. J. Polymeric. Matr.*, **1972**, 2, 49
- [8] Ferry, J. D., "Viscoelastic properties of Polymers", Second Ed., Wiley, New York, 1970, p406
- [9] Dickie, R. A., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1976**, 14, 2073
- [10] Vollenberg, P. H. T., Heikens, D., *Polymer*, **1989**, 30, 1656
- [11] 谢 瑞、梁好钧、杨秉新、姜炳政, 高分子学报, 1994, (1), 7
- [12] Hashimoto, T. J., Keisuke kowsaba, Mitsuhiro Shibayama, Shoji Suehiro, *Macromolecules*, **1986**, 19, 750

RHEOLOGY STUDIES ON THE PHASE BEHAVIOR OF TWO-PHASE POLYMER SYSTEMS

II. MICROPHASE DISSOLUTION IN TRIBLOCK COPOLYMERS

XIE Rui , YANG Bingxin, JIANG Bingzheng*

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

ZHANG Qizhong , XU Yuanze

(Beijing Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080)

ABSTRACT

Microphase transition of triblock copolymer styrene-butadiene-styrene (SBS) was studied by rheometrics mechanical spectrometer. The transition temperature was certain according to the rheological behavior differences during the transition. For the first time, microphase dissolution was investigated and the phase dissolution was found to proceed through four distinct stages. In the second and forth stage, $G' \propto e^{\alpha t}$ $\eta' \propto e^{\beta t}$, where G' and η' are dynamic modulus and dynamic viscosity respectively, t is the phase dissolution time, α , β are different for different stages and different dissolution temperature. In the framework of Dickie, considering the molecule diffusion and the fluid mechanics reaction under shear condition, the rheological behavior in four stages was analysed and explained, the interiority of rheological properties dependence on time during phase dissolution was manifested primitively.

Key Words Block copolymer, Microdomain, Phase dissolution, Entanglement, Rheological behavior, Dynamic modulus (G'), Dynamic viscosity (η'), Molecule diffusion