

研究简报

聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)三嵌段 共聚物链结构的研究*

张宪旺 朱善农 杨小震

(中国科学院化学研究所)

以丁基锂引发二步加料法制备聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)三嵌段共聚物(简称 SBS), 往往在共聚物的中间链段聚丁二烯段中含有少量苯乙烯, 即中间链段末端含有部份无规丁苯, 得不到很纯的三嵌段共聚物^[1,2], 本文用超导核磁共振仪 (H^1 -NMR)、傅立叶红外光谱仪 (FT-IR)、粘弹谱仪研究了上述 SBS 链结构, 发现非嵌段苯乙烯芳环质子共振峰由二个峰组成, 以乙苯为模型化合物对其归属进行了研究; 测定了中间链段各种微观结构克分子含量比, 比较了不同合成路线的 SBS 动态力学温度谱, 得到了具有实用意义的结果。

实 验 部 分

1. 实验样品

以丁基锂为引发剂制备的样品: 苯乙烯均聚物 (PS), 含苯乙烯重量 5% (投料比) 的丁苯共聚物 (BS-5), 二步加料法制备的 SBS 521、329、17、25、426、905 及三步加料法制备的 SBS III-526 (投料重量比均为 20:60:20), 以上样品均由轻工部毛皮制革所、制鞋所合成, 聚合条件见 [2]。无规丁苯胶系日本旭化成工业株式会社广告样品, 牌号 1000R、2000R。偶联法制备的 SBS 为美国 Shell 公司广告样品, 牌号 Kraton-1101。

2. H^1 -NMR 实验条件

试样溶于 CCl_4 , 浓度 10—15%, 以四甲基硅烷 (TMS) 为内标, 在 Cameca RMN 250 兆超导 NMR 仪记谱, 扫描宽度 3000 Hz, 滤波 20 Hz, 射频磁场 30 dB。

3. FT-IR 实验技术

试样溶于氯仿中, 溶液涂于 KBr 晶片, 制备薄膜, 完全除去溶剂, 在 Digilab FTS-14C 仪记录谱图, 双精度, 分辨率 4 cm^{-1} , 重复扫描 100 次。用光谱相减程序, SBS 试样光谱减去 PS 光谱, 选取适当的系数, 将苯乙烯的 1601 cm^{-1} 峰减到基线, 即获得聚丁二烯的吸收光谱。在萤光屏上观察到合适的吸收谱后, 即记录谱图。

4. 动态力学 (DMA) 实验

用日本岩本制作所 N-VES 型粘弹谱仪测定 SBS 试样的动态力学温度谱, 频率为 3.3 Hz, 升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 。

* 曾在中国化学会 1980 年高分子学术会议上宣读, 本刊于 1980 年 4 月 18 日收到。

结果与讨论

1. 非嵌段苯乙烯芳环质子核磁共振峰归属

Bovey^[3] 报道了苯乙烯均聚物芳环质子共振峰的归属。他把 6.5 ppm 共振峰归属为芳环上两个邻位质子的贡献,7.0ppm 共振峰为芳环上两个间位质子和一个对位质子的贡献。许多人研究了丁苯共聚物,认为其中非嵌段苯乙烯芳环质子共振峰是一个比较尖锐的单峰,接近甲苯芳环质子共振峰位置^[4-7]。2000R 和 1000R 样品的 NMR 谱图 7.14ppm 亦为一个单峰^[8]。以上数据是用 60 兆或 100 兆 NMR 仪测试的。我们用 250 兆 NMR 研究了 PS、2000R、1000R 和 BS-5 (该样品可以认为是少量的苯乙烯单元孤立分布在聚丁二烯主链中)等样品,发现非嵌段苯乙烯的芳环质子共振峰比聚苯乙烯芳环质子共振峰化学位移低,而且不是一个单峰,而是在 7.14 和 7.00ppm 有二个峰,其面积比为 2:3 (图 1)。上述样品的芳环质子共振峰面积比列于表 1。

表 1 芳环质子共振峰的相对面积

样 品	共振峰 相对 面积	$A_{7.14}$	$A_{7.00}$	$A_{6.50}$	$A_{7.14}/A_{7.00}$	$A_{7.00}/A_{6.50}$
PS			12.0	8.0		3:2
2000R		11.5	17.0		~2:3	
1000R		8.0	12.0		2:3	
BS-5		10.0	15.5		~2:3	

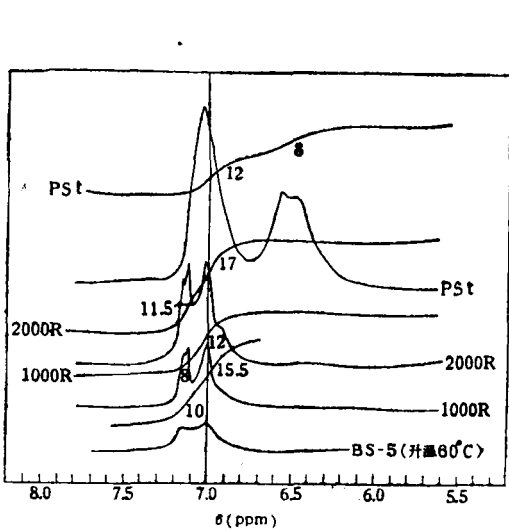


图 1 芳环质子共振峰

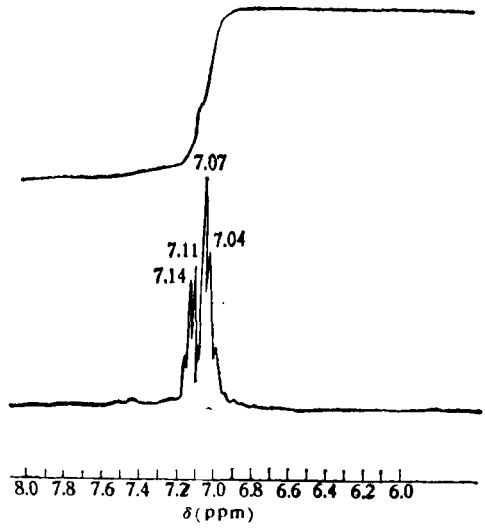


图 2 乙苯的 NMR 谱图

无规丁苯和含孤立苯乙烯的丁苯共聚物,其苯乙烯单元芳环近邻均是丁二烯的几率最大,类似于乙苯,为此可用乙苯为模型化合物对此现象进行解释。

乙苯在 250 兆 NMR 谱仪上芳环质子共振峰分别在 7.14、7.11、7.07 和 7.04 ppm,其面积比为 1:1:2:1 (图 2)。显然可分为 7.13 和 7.06 两组,其面积比为 2:3。甲苯在 250 兆 NMR 谱仪的芳环质子共振峰分别在 7.13、7.10、7.06 和 7.03 ppm,其面积比为 1:1:2:1,同样可分为 7.12 和 7.05 ppm 两组,面积比为 2:3。两者相比,除乙苯相应质子的化学位移向低场移动 0.01 ppm 外,是相同的。Hayamizu 等^[9]曾报道单取代苯的质子共振谱的分析方法,其中包括甲苯芳环质子共振分析。参照他们的计算,甲苯芳环对位质子共振峰为 7.01 ppm,邻位为 7.05 ppm,间位为 7.15 ppm。所以乙苯的 7.13 ppm (甲苯 7.12 ppm) 峰为两个间位质子的贡献。乙苯的 7.06 (甲苯 7.05 ppm) 峰则为两个邻位和一个对位质子的贡献。因此我们将无规丁苯和含孤立苯乙烯的丁苯中的芳环质子共振峰解释为:低场的 7.14 ppm 峰为二个间位质子的贡献,高场的 7.00 ppm 峰为二个邻位和一个对位质子的贡献。

2. SBS 中间链段链结构与动态力学温度谱

用 250 兆 NMR 表征二步加料法制备 SBS 的中间链段链结构。在利用 NMR 谱图计算 SBS 各类型单体克分子相对含量时,选用 4.5—7.2 ppm 的苯乙烯芳环质子共振和丁二烯双键质子共振峰区域 (图 3),参考 Mochel^[5] 和 Santec^[10] 的方法,在计算非嵌段苯乙烯时,采用我们对 7.14 ppm 共振峰的归属,按下面方法计算:非嵌段 St: $A_1/2$; 嵌段 St: $A_2/2$; 丁二烯 (1,2) 结构: $A_4/2.5$; 丁二烯 (1,4) 结构: $[A_3 - (A_4/2.5) \times 0.5]/2$ 。丁二烯 (1,4) 顺、反结构按 5.29、5.34 ppm 峰面积比求出。

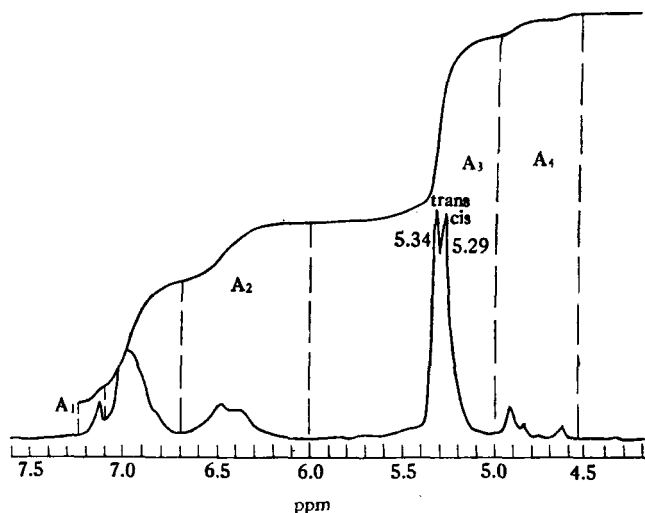


图 3 SBS 的 NMR 谱图

采用 IR 方法测定聚丁二烯微观结构虽然有许多报道^[11,12],但在 SBS 中苯乙烯在 760 cm^{-1} 的吸收峰与丁二烯顺式 (1,4) 结构在 740 cm^{-1} 的特征吸收峰有叠加,严重影响定量测定。故用 FT-IR 减法,从 SBS 样品的吸收谱中减去苯乙烯的贡献,消除干扰。然后参照

Haslam 的方法^[1]计算聚丁二烯中三种链结构的含量,与 NMR 方法结果一致(表 2)。SBS 的中间链段聚丁二烯中含非嵌段苯乙烯低于 10%,聚丁二烯以顺、反(1,4)结构为主,反式略高于顺式,乙烯基 1,2 结构(V-1,2)含量较少,低于 10%。

表 2 SBS 中间链段链结构数据

样 品	表征方法	NMR (克 分 子 比)			FT-IR (克 分 子 比)		
	丁二烯/ 非嵌段 St	1,4T	1,4C	1,2	1,4T	1,4C	1,2
SBS 521	90.4:9.6	48	43	9	50	41	9
SBS 329	91.9:8.1	49	43	8	57	41	8
SBS 17	91.6:8.4	47	46	7			
SBS 25	93.6:6.4	47	45	8			

SBS 中间链段结构与性能是密切相关的,为此,将二步加料法制备的 SBS 与三步加料法制备的 SBS III-526 及 Kraton 1101 的微观结构及动态力学温度谱进行比较,数据见表 3。

表 3 SBS 中间链段微观结构与动态力学温度谱数据

样 品	丁二烯/ 非嵌段 St (克分子比)	丁二烯微观结构(克分子比)			T_g^1	T_g^2
		1,4 反	1,4 顺	乙烯基 1,2		
SBS III-526	98.7:1.3	49	42	9	-90	~100
Kraton-1101	98.1:1.9	47	43	10	-84	87
SBS 426	97.1:2.9	48	44	8	-78	91
SBS 905	91.5:8.5	48	45	7	-69	84

动态力学温度谱得到二个玻璃化转变温度,说明聚丁二烯和聚苯乙烯是分相的, T_g^1 和 T_g^2 分别相当于聚丁二烯和聚苯乙烯的玻璃化转变温度。实验结果表明,在乙烯基 1,2 结构低于 10% 时,进入中间链段的苯乙烯越少, T_g^1 越低,使 SBS 低温弹性越好。在非嵌段苯乙烯低于 10% 时, T_g^1 低于 -69°C ,可满足一般低温使用要求。

致谢: 轻工部毛皮皮革研究所、制鞋研究所提供样品,FT-IR,NMR 以及 DMA 测试工作得到中国科学院山西燃料化学研究所董庆年同志,本所陈德俊、张秀梅同志的帮助,对此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Cunningham, R. E. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 23(1968).
- [2] 王力真等,“两步法合成 SBS 嵌段共聚及其结构与性能的研究”,未发表。
- [3] Bovey, F. A. et al., *J. Polym. Sci.*, **38**, 73(1959).
- [4] Mochel, V. D., *Macromolecules*, **2**, 537(1969).
- [5] Mochel, V. D., *Rubb. Chem. Tech.*, **40**, 1200(1967).
- [6] Mochel, V. D. et al., *J. Polym. Sci., A-1*, **9**, 345(1971).

- [7] Simons, W. W. and Zanger, M., "The Sadtler Guide to the NMR Spectra of Polymers", Sadtler Research Laboratories, Inc., 1973.
- [8] 旭化成工業株式会社、化成品・樹脂応用研究所, 旭化成成 π 技報 No. 3, Nov. 1966; 改訂 Apr. 20, 1977, p. 5.
- [9] Hayamizu, K., et al., *J. Molec. Spectrosc.*, **29**, 183(1969).
- [10] Santee, E. R., et al., *J. Polym. Sci.*, **B11**, 449(1973).
- [11] Haslam, J. and Willis, H. A., "Identification and Analysis of Plastics", Second Edition, Iliffe, London, 1972.
- [12] 高分子学会編, 共聚合(I)反応解析, 培風館, 1975, p. 182.

STUDY OF THE SEQUENCE STRUCTURE FOR THE STYRENE-BUTADIENE-STYRENE (SBS) BLOCK COPOLYMERS

Chang Xianwang, Zhu Shannong and Yang Xiaozhen

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The sequence structure of butyllithium catalyzed SBS block copolymers polymerized by two-step feed method has been studied.

The results were shown below:

(1) The aromatic proton resonance of non-block styrene of SBS does not show a single peak but consists of two peaks in 250 MHz NMR spectra. By using ethyl benzene as a model compound, the phenyl resonance peak of non-block styrene of butadiene-styrene was assigned.

(2) If the non-block styrene and 1,2-butadiene contents are both below 10%, their low glass transition temperatures T_g are all below -69°C obtained from dynamic mechanical temperature spectra.