

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 / 聚(苯乙烯-甲基丙烯酸酯)热塑性互穿聚合物网络的形态和玻璃化转变*

韦雨春 袁惠根 潘祖仁

(浙江大学化工系 杭州 310027)

摘 要 使用化学共混法和机械共混法制备了三嵌段苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚合物(SBS) / 聚(苯乙烯-甲基丙烯酸酯)热塑性互穿聚合物网络(IPN)。用透射电镜和动态力学方法研究了它们的形态和玻璃化转变行为。实验结果显示, 由母体形成 IPN 提高了体系的相容性, 且化学共混方法明显好于机械共混法。IPN 样品均呈微观相分离形态, 具有两个分属于聚丁二烯相和聚(苯乙烯-甲基丙烯酸酯)相的玻璃化转变温度。通过 Budiansky 方程和 Kerner 方程对动态模量数据的分析表明, IPN 样品具有两相连续性, 且随 SBS(聚合物 I) 组分含量的增加, 聚(苯乙烯-甲基丙烯酸酯)(聚合物 II) 的连续程度降低。

关键词 热塑性互穿聚合物网络, 三嵌段 SBS 共聚合物, 苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚合物

热塑性互穿聚合物网络(Thermoplastic Interpenetrating Polymer Networks)已成为 IPN 研究中最活跃的领域之一^[1, 2]。其制备主要有化学共混法(简称 CBT)和机械共混法(简称 MBT), 目前热塑性 IPN 主要由机械共混法通过熔融共混而得到。热塑性 IPN 的宏观性能与其微观形态尤其是两相连续性有着密切的关系^[3], 通过不同的共混方法以及改变组成和物理交联键的交联程度等可提高聚合物组分间的相容性, 以控制热塑性 IPN 的形态。本文制备了 SBS / 聚(苯乙烯-甲基丙烯酸酯)热塑性 IPN, 用透射电镜和动态力学方法研究了它们的形态和玻璃化转变行为, 并探讨了共混方法、组成及物理交联程度对它们的影响。

1 实验部分

1.1 原料

SBS, 国产线型 YH-791, 岳化合成橡胶厂产品, 用前经纯化处理。苯乙烯(St)、甲基丙烯酸(MAA)用前均经减压蒸馏。过氧化苯甲酰(BPO)用前经二次重结晶。醋酸锌和醋酸钠均为化学纯。

1.2 IPN 的制备

将 SBS 在已加入 BPO 的 St 和 MAA(体积比, 10:1)的混合液中充分溶胀后进行聚合制得 CBT-IPN 母体。将 St 和 MAA 单体混合, 加入 BPO 为引发剂聚合制得共聚合物 SMAA, SBS 与 SMAA 进行熔融共混得到 MBT-IPN 母体。

* 1993-05-14 收稿

把 IPN 母体转变成 IPN 主要是在 Haake 流变仪的混料室中完成的。加物料 50g(含 1% 的抗氧剂)于混料室中,控制熔融温度和转子的转速,同时记录混炼扭矩数据。在平衡扭矩(TQ_1)被取得后(一般小于 15min),开始向混料室中定量滴加醋酸盐水溶液,以使 SMAA 中的羧基转变为羧酸盐,水和醋酸从熔融操作的物料中闪蒸出来。在中和反应期间,物料的扭矩随醋酸盐加入量的增加而增大。加完定量的醋酸盐后继续混融一段时间,以保证羧基的完全中和和物料的充分混合,记录平衡扭矩值(TQ_2)。操作完毕后,移出熔体,自然冷却至环境温度。

1.3 测试方法及仪器

形态观察:使用 LKB-5 型超薄冷冻切片机制片,以铁酸染色后,在日立 H-600-4 型电子显微镜下用透射法(TEM)观察并拍照,照片上黑色部分是聚丁二烯相,白色部分为聚苯乙烯(PS)相。

动态力学谱:用日本 DDV-II-EA 型动态粘弹谱仪,在 $-150 \sim +200^\circ\text{C}$ 范围内测定样品的复合抗张模量(E)、储能模量(E'),损耗模量(E'')以及损耗角的正切值 $\tan\delta$ 。所用频率为 110Hz,升温速度为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 IPN 的形态

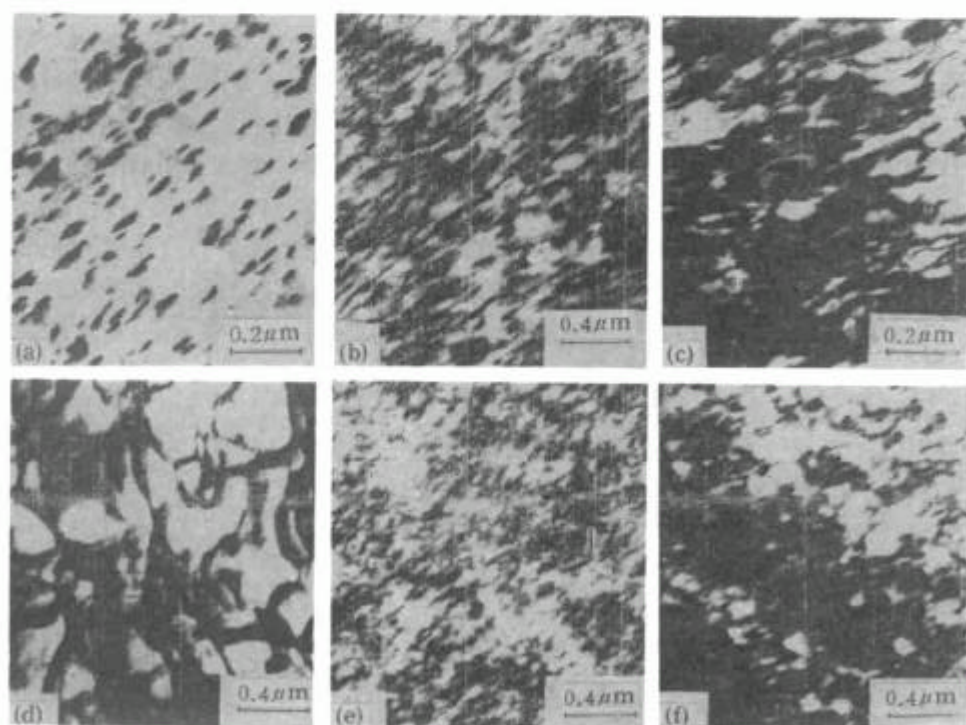


Fig.1 Morphologies of CBT-IPN and their precursors

(a) 10/90 IPN; (b) 25/75 IPN; (c) 40/60 IPN; (d) 10/90 Precursor; (e) 25/75 Precursor; (f) 40/60 Precursor

由图1、图2和图3的TEM照片可见, IPN及其母体样品均呈微观相分离形态, 说明此体系为不相容体系。

图1为CBT-IPN及其母体的TEM照片。在母体形成IPN后, 由于聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)(聚合物II)中离子键的物理交联作用, 使聚丁二烯(PB)相的相区尺寸变小, PS相更加连续, 且使两相的相区形状具有一定的取向性。随SBS含量的增加, PB相的连续性增大。

在IPN中, 两个由各自物理交联键形成的聚合物网络互相穿插, 限制了组分之间的相分离, 使相态结构得到改变。在图1a、1b和1c中发现, 两相界面弥散, 且两相中都存在另一相的微小相区, 表明互穿主要发生在两相界面上。

图2为用醋酸钠中和母体得到的CBT-IPN(其余电镜图中的IPN样品均为醋酸锌中和), 与图1a比较可见, 其PB相的相区尺寸明显大于后者, 且形状不如后者规则, 表明其互穿程度较小。这主要是由于一价钠盐的物理交联程度小于二价锌盐。

图3为MBT-IPN的TEM照片, 与图1a和1c对比发现, MBT-IPN的两相分布非常不均匀, 且相的形状也无规则性。

对于CBT-IPN与MBT-IPN两者在形态上的差异, 可从以下两个方面来分析: (1) 由于MBT-IPN与CBT-IPN的熔融共混条件完全一样, 因此排除了熔融共混操作的影响。由表1单体和聚合物的溶解度参数分析可知, 在CBT-IPN母体的合成过程中, 由于苯乙烯和甲基丙烯酸单体的溶解度参数与聚苯乙烯的溶解度参数比较接近, 因此苯乙烯和甲基丙烯酸更倾向于在SBS的聚苯乙烯链段附近聚合, 这就增强了聚合物II与SBS的相容性。而对于MBT-IPN, 在熔融共混过程中SBS仍部分保留其两相形态^[4], 聚合物II与SBS难于达到像CBT-IPN那样的紧密共混程度。(2) 在CBT-IPN母体的合成过程中, 苯乙烯和甲基丙烯酸是在SBS存在条件下进行自由基聚合的, 苯乙烯和甲基丙烯酸都有可能在SBS上发生接枝反应。将CBT-IPN母体样品溶于苯-甲醇(体积比, 10:1)的混合溶剂中也发现有少量凝胶存在, 其含量在5—10%, 这说明在

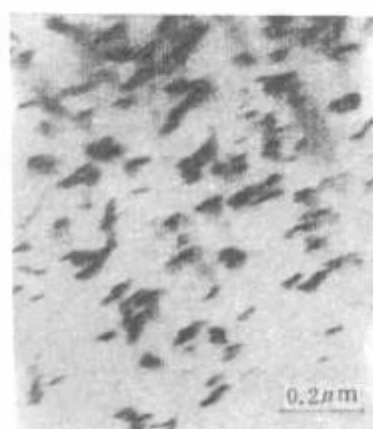


Fig.2 Morphologies of CBT-IPN
10/90, neutralized by NaAc

Tab.1 Solubility parameters for monomers
and IPN precursor components^[5]

Monomers, Polymers	$\delta \times 10^{-3} (\text{J/m}^3)^{1/2}$
S	19.0
MAA	22.9
PB	17.2
PS	18.6
P(S-co-MAA)	19.4—21.7

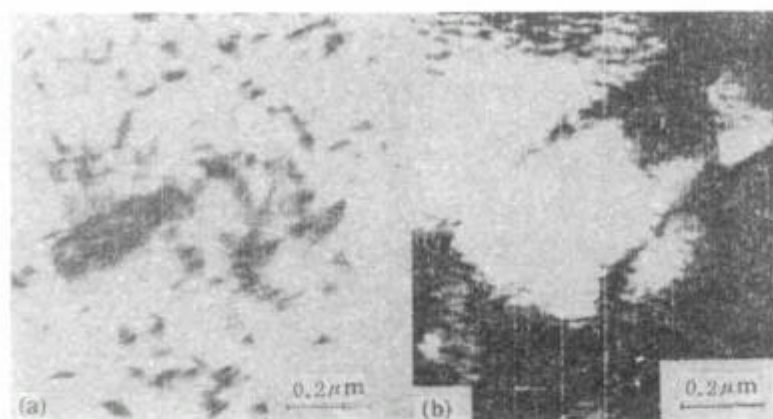


Fig.3 Morphologies of MBT-IPN

(a) 10/90 (b) 40/60

CBT-IPN 中存在接枝反应。这也是 CBT-IPN 相容性好于 MBT-IPN 的一个原因。由 IPN 与其母体形态的对比可看出, 尽管在 CBT-IPN 和母体中存在接枝, 但聚合物 II 中的物理交联键对控制 IPN 的相结构起主要作用。由于 MBT-IPN 中聚合物 II 与 SBS 的相容性较差, 因此不能更好地控制相结构。

2.2 IPN 的玻璃化转变

图 4 是不同组成的 CBT-IPN 及其母体的动态力学谱。所有 $\tan\delta$ 曲线都表现出两个主转变峰, 其复合模量 E' 值也在相应区域明显下降。由母体形成 IPN 后, 低温段 T_g 内移, 而高温段 T_g 外移, 此结果可能与聚合物 II 中形成的离子物理交联键的热转变有关。随 SBS 含量的增大, IPN 样品的 T_g 与 T_g 都内移, 说明体系的相容性增大。比较各样品的 E' 值发现, IPN 的 E' 值大于其母体的 E' 值。随 SBS 含量的增加, IPN 的 E' 值降低。对组成为 40/60 的 IPN 样品, 中和度 100% 时其 E' 值明显高于中和度 50% 的样品。

如图 5 是 MBT-IPN 与相应近似组成的 CBT-IPN 的动态力学谱。比较二者的复合模量 E' 值发现, 在大部分温度范围内 ($<100^\circ\text{C}$), MBT-IPN 的 E' 值小于 CBT-IPN 的 E' 值, 这与文献报导的 SEBS/SMAA 热塑性 IPN 的结论恰恰相反^[6]。比较二者的损耗模量 E'' 曲线发现, MBT-IPN 较相应近似组成的 CBT-IPN 的两个主转变峰均向外移, 说明其体系的相容性较差, 这与前面透射电镜的观察结果是一致的。在组成为 10/90 MBT-IPN 的 E'' 曲线高温主转变峰旁出现了一个小峰 (100°C 附近), 这很可能是 SBS 中的聚苯乙烯链段的转变峰, 而在其它 E'' 曲线上这个峰被聚合物 II 的转变峰所掩盖。SEBS/SMAA 热塑性 IPN 也出现了类似现象^[6]。

2.3 两相连续性

从图 1a、1b 和 1c 的 TEM 照片看到, 组分为 10/90 时, PB 相呈分散相, 而组分比达 25/75、40/60 时则呈明显的两相连续性。但是 TEM 观察受二维平面的限制不能完全反映出相的连续程度^[7]。

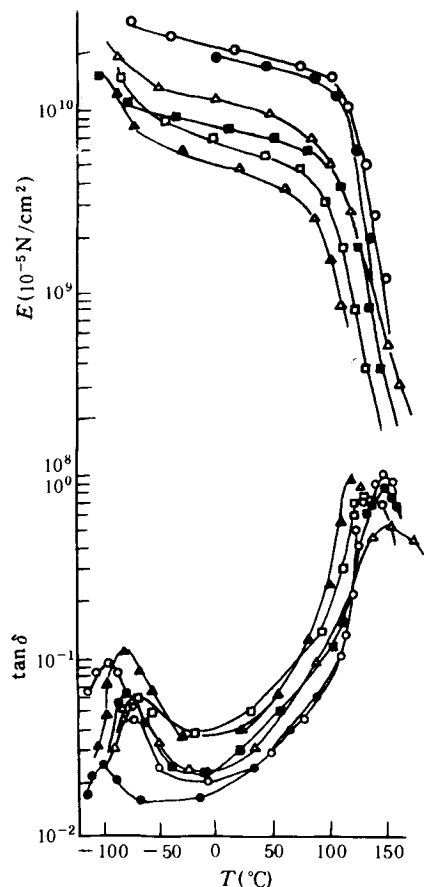


Fig.4 Dynamic mechanical spectroscopy of CBT-IPN and their precursors

○ 10 / 90 IPN; ● 10 / 90 Precursor;
△ 40 / 60 IPN; ▲ 40 / 60 Precursor;
□ 50 / 50 IPN; ■ 40 / 60 IPN, neutralized 50%

Budiansky 方程^[8]假定体系具有同等程度的两相共连续性, 如方程(1):

$$\begin{aligned} \phi_1 / [1 + \varepsilon(E_1 / E - 1)] + \phi_2 / [1 + \varepsilon(E_2 / E + 1)] &= 1 \\ \varepsilon &= [2(4 - 5\nu) / 15(1 - \nu)] \end{aligned} \quad (1)$$

其中 E 为两相体系的杨氏模量, E_1 , ϕ_1 和 E_2 , ϕ_2 分别代表组分 1 和组分 2 的杨氏模量和体积分数, ν 为体系的泊松比。

如假定 SBS 以球状质点分散于连续的聚合物 II 相中, 则 Kerner 方程^[9]的形式为:

$$\frac{E}{E_2} = \frac{G_1 \phi_1 / [(7 - 5\nu_2)G_2 + (8 - 10\nu_2)G_1] + \phi_2 / [15(1 - \nu_2)]}{G_2 \phi_1 / [(7 - 5\nu_2)G_2 + (8 - 10\nu_2)G_1] + \phi_2 / [15(1 - \nu_2)]} \quad (2)$$

式中, G_1 , ϕ_1 和 G_2 , ϕ_2 依次为分散相和连续相的剪切模量和体积分数, ν_2 为连续相的泊松比。

图 6 为 CBT-IPN 的玻璃化转变温度 (T_{g1} , T_{g2}) 与组成的关系。在 SBS 的含量大于 40% 时, T_{g1} 和 T_{g2} 都出现急剧变化, 说明达此组成时相结构发生了较大的改变。作者认为这可能是由于较大程度的两相共连续性的出现所致。

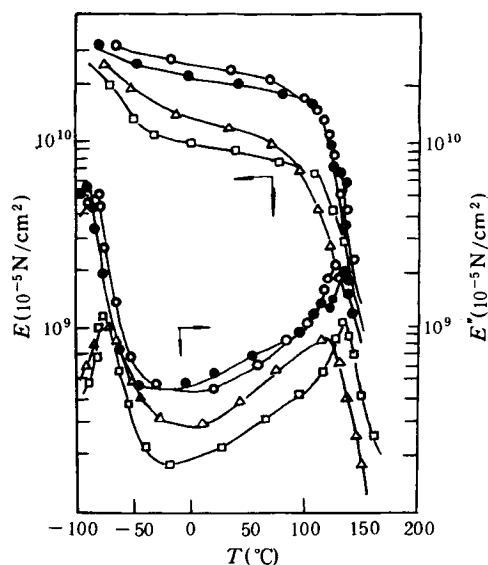


Fig.5 Dynamic mechanical spectroscopy of MBT-IPN and CBT-IPN

○ 10 / 90 CBT-IPN; ● 10 / 90 MBT-IPN
△ 40 / 60 CBT-IPN; □ 40 / 60 MBT-IPN

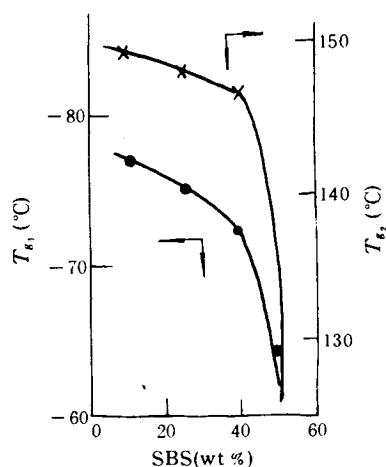


Fig.6 Effect of SBS content on two glass transition temperature

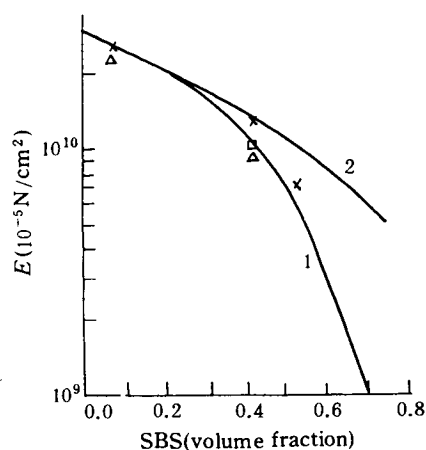


Fig.7 Comparison of experimental moduli data with theoretical values

1. Budiansky curve; 2. Kerner curve

× CBT-IPN; △ MBT-IPN; □ CBT-IPN, neutralized 50%

图 7 为 IPN 样品在 25 °C 时复合模量的实验值与上述方程计算值的比较。所有 CBT-IPN 的实验点均落在 Budiansky 曲线和 Kerner 曲线之间, MBT-IPN 和 50% 中和的 CBT-IPN 的实验点则落在 Budiansky 曲线下方。采用 Nielsen 提出的改进 Takayanagi 模型对聚合物 II 的连续程度进行分析^[10], 可得到聚合物 II 的连续程度范围 C_2 , 如表 2 所示。

Tab.2 Extent of phase continuity of polymer II

SBS /SMAA	10 /90	25 /75	40 /60	50 /50
C_2	0.86 ~ 0.95	0.80 ~ 0.83	0.75 ~ 0.76	0.54 ~ 0.56

由表 2 数据可见, 随 SBS 含量的增加, 聚合物 II 的相连续程度降低, 在图 7 中则呈现出实验点逐渐远离 Kerner 曲线而靠向 Budiansky 曲线。

参 考 文 献

- [1] Sperling L H. Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. New York: Plenum Press, 1981
- [2] Sperling L H. *Chemtech*, 1988, 18: 104
- [3] Sperling L H. In Multicomponent Polymer Materials. Paul D R, Sperling L H Eds., Washington DC: American Chemical Society, 1986
- [4] Noshay A, Mcgrath J E 著. 吴美瑛等译. 嵌段共聚物概论与评述, 北京: 科学出版社, 1985
- [5] Brandup J, Immergut E H. *Polymer Handbook*. 2nd ed., New York: Wiley-Interscience, 1975
- [6] Siegfried D L, Thomas D A, Sperling L H. *Polym Eng Sci*, 1981, 21: 39
- [7] An J H, Sperling L H. In Cross-Linked Polymers. Ray A D, Labana S S and Ronald S B Eds., Washington

DC: American Chemical Society, 1988

[8] Budiansky B. *J. Mech Phys Solids*, 1965, 13: 223

[9] Kerner E H. *Proc Phys Soc*, 1956, 69: 808

[10] 韦雨春. 浙江大学博士学位论文, 1993

STUDIES ON MORPHOLOGY AND GLASS TRANSITION BEHAVIOR OF THERMOPLASTIC IPN BASED ON SBS AND STYRENE-METHACRYLATE IONOMER

WEI Yuchun, YUAN Huigen, PAN Zuren

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

Abstract Chemically blended thermoplastic IPN (CBT-IPN) and mechanically blended thermoplastic IPN (MBT-IPN) were prepared by combining polymer I, a linear styrene-butadiene-styrene (SBS) triblock copolymer with polymer II, an ionomer prepared from a random copolymer of styrene and methacrylic acid (10:1, by volume). Their morphology and glass transition behavior were investigated by transmission electron microscopy (TEM) and dynamic mechanical spectroscopy (DMS). The experimental results showed that compatibility was increased after forming IPN from precursors and that CBT-IPN were more compatible than compositionally equivalent MBT-IPN. All of samples exhibited two glass transition temperature and two phases which separated from each other. Analysis of moduli data with the theories of Budiansky and Kerner disclosed dual phase continuity and phase continuity of polymer II was decreased with increase of SBS content.

Key words Thermoplastic interpenetrating polymer networks, Styrene-butadiene-styrene triblock copolymer, Styrene-methacrylate ionomer