

## 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯/聚乙烯基 甲基醚共混体系相容性的 FT-IR 及 DSC 研究\*

谢瑞 宋默 杨秉新 姜炳政\*\*

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

### 摘 要

嵌段高聚物、均聚物共混体系相容性是近年来研究的热点. 本工作以光学显微镜、DSC、FT-IR 为手段, 研究了三星嵌段高聚物苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS): SBS-48、SBS-30、SBS-28与聚乙烯基甲基醚共混体系的相容性. DSC 结果表明, 随 SBS 中 PS 含量的升高, 体系相容性变好, PS 段分子量增大, 也有助于体系相容. FT-IR 结果表明 PVME 中  $\text{COCH}_3$  在  $1100\text{cm}^{-1}$  附近呈现的双峰的相对强度对体系的相容性十分敏感, 而由于苯环 C-H 振动产生的  $698\text{cm}^{-1}$  峰位却不象 PS/PVME 体系那样随相容性的改变而有显著的改变. 总而言之, 嵌段高聚物 SBS/均聚物 PVME 共混体系中, 体系的相容性依赖于嵌段高聚物在体系中的组份含量及嵌段高聚物中 PS 的重量百分含量, PS 段分子量的大小对体系相容性也有影响.

**关键词** 共混、共混物、相容性、玻璃化转变温度  $T_g$ 、嵌段高聚物、均聚物、浊度, FT-IR、DSC

聚合物共混体系的相容性一直是高分子物理中理论与实验研究的热点. 人们利用 DSC、光学显微镜、光谱、光散射及中子散射等手段考察了许多共混体系的相容性<sup>[1-3]</sup>, FT-IR 作为探测聚合物共混体系分子水平相容性的灵敏手段, 一直为人们所青睐.

PS/PVME 共混体系由于其相容性依赖溶剂, 温度, 分子量及浓度等因素而成为广泛研究的体系之一. Hsu 等人用 FT-IR 研究了 PS/PVME 共混体系的相容性, 发现了对体系相容性十分敏感的谱带, 表明对分子环境改变最敏锐的是 PS 中突出苯环平面的 C-H 振动及 PVME 中  $\text{COCH}_3$  的振动<sup>[4]</sup>. Chang-Sik Ha 等用类似方法研究了 PVN(聚乙烯基萘)/PVME 及 P[S-CO-IVN](苯乙烯乙烯基萘无规共聚物)/PVME 两体系的相容性, 发现共混物相容性的好坏, 取决于共混物的组份含量及 PS 在共聚物中的含量<sup>[5]</sup>.

嵌段高聚物共混体系相容性的研究吸引了许多学者. 人们对 AB(ABA)+A (A 是 AB 中 A 单体的均聚物) 体系研究较多, 而对 AB(ABA)+C (C 是化学结构上不同于 A、B 却能与 A 或 B 相容的另一均聚物) 的情形研究较少<sup>[6]</sup>. 本工作在上述研究的基础上, 以显

\* 1991年9月5日收到, 国家自然科学基金资助项目; \*\* 通信联系人

显微镜、FT-IR、DSC 为测试手段,考察了几种 SBS 与 PVME 共混物的相容性,讨论了嵌段高聚物、均聚物共混体系与无规共聚物、均聚物共混体系及均聚物、均聚物共混体系相容特性的异同。

## 实验部分

表1是本工作中 SBS 和 PVME 的分子参数。SBS、PVME 以不同的组份比同时溶于甲苯中,配成浓度为5%的溶液,静置于40℃下两天,以便充分相容。用于光学显微镜的试样成膜于盖玻片上,DSC 试样直接涂在载波片上。FT-IR 试样直接成膜在 KBr 片上,膜的厚度约为2—5 $\mu\text{m}$ 。由于 PVME 吸水,上述过程完全在干燥的空气中,40℃下进行,以防止水份的侵入,从而影响实验数据的规律。上述试样在室温下自然挥发二天后,置于真空烘箱中,60℃下干燥一周,以去除溶剂的影响。

Tab. 1 Molecular parameters of SBS and PVME

Designation	Originals	$M_w$ of PS	$M_w$ of PB	wt % of PS
SBS-28	Aldrich Co.	7,700	39,000	28
SBS-30	Aldrich Co.	10,000	47,000	30
SBS-48	Synthesised	8,300	18,000	48
PVME	Polyscience Inc.	$M_n=37,000$ $M_w=63,000$		

DSC 测试在 Penkin-Elmer DSC I 上进行。为了使转变明显,试样先在玻璃化温度以上处理30分钟,然后缓慢降至室温。为消除基线的影响,采用了基线减法。所有  $T_g$  均取为40℃/min 等速升温时,玻璃转变的起点与终点温度的平均值,如图1。

FT-IR 测试是在美国 Mattson 公司的 ALPHA-CENTAURI 上进行的。分辨率:1 $\text{cm}^{-1}$ ,扫描:8。

## 结果与讨论

### 1. 浊度与玻璃转变

表2列举了 SBS-28/PVME, SBS-30/PVME, SBS-48/PVME 三体系的浊度,把透明且硬相只有一个玻璃转变的共混物称为相容,反之,则不相容。当 PVME 加入30%时, SBS-28/PVME 体系仍然相容;对于 SBS-30/PVME 体系, PVME 加入40%时相容; SBS-48/PVME 体系则在整个实验范围内相容。这是很有趣的,表明随 SBS 中 PS 含量增加,体系相容性变好。这可解释为由于 PS/PVME 以甲苯为共溶剂时,能以任何组份比相容,而 PVME 与 PB 则不相容,因而 SBS 中, PS 含量的增加,能促进体系的相容。但 SBS-30/PVME 体系较 SBS-28/PVME 体系的

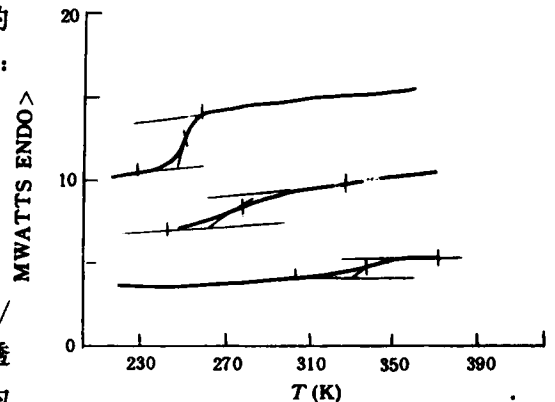


Fig. 1 Glass transition temperatures by DSC at 40 C/min for SBS/PVME polymer blends

相容性为好,不能完全归结为 SBS 中 PS 含量的增加. 从表1可见,SBS-30中 PS 段的分子量比 SBS-28中 PS 段的分子量大,因此,PS 段分子量的增加,可能也有助于体系相容性的改进. 同时还可发现,尽管 SBS-48中 PS 段的分子量与 SBS-28中的分子量相差无几,却能与 PVME 形成在整个组份比内完全相容的体系. 可见,嵌段高聚物(SBS)、均聚物(PVME)共混体系中,相容性对 SBS 中 PS 含量的依赖程度远大于对 PS 段分子量的依赖程度<sup>[7]</sup>. 从表1和表2还可发现,尽管 PVME 的分子量是 PS 段分子量的几倍,SBS 却能与之形成相容或部份相容的体系. 这在 AB(ABA)+A 类体系中是不可能的. 许多工作表明只有在均聚物 A 的分子量小于或等于 AB(ABA)中 A 段的分子量时,才有可能得到完全相容的共混物<sup>[8]</sup>. 产生这一差别的主要原因是:SBS/PVME 体系中,PVME 是与 PS 相容但在化学结构上全然不同的另一组份,共混时产生的混合热焓促进了体系的相容<sup>[6]</sup>.

Tab. 2 Miscibility based on the optical clarity and the glass transition temperatures for the SBS/PVME blends

Block Copolymers	wt % of PVME	Optical Clarity	$T_g$ (°C)	Miscibility
SBS-28	10	C	33	M
	20	C	6	M
	30	C	-8	M
	40	T	-20,52	IM
	60	T	-25,51	IM
	80	T	-26,50	IM
SBS-30	10	C	35	M
	20	C	15	M
	30	C	-3	M
	40	C	-23	M
	60	T	-25,51	IM
	80	T	-26,50	IM
SBS-48	10	C	19	M
	20	C	0	M
	30	C	-4	M
	50	C	-19	M
	70	C	-25	M

C, Clear

T, Translucent

M, Miscible

IM, Immiscible

图2是 SBS-48/PVME、SBS-30/PVME、SBS-28/PVME 三体系的硬相玻璃转变温度  $T_g$  对 PVME 在 PS 相中重量百分含量作图. 图中实线是按 FOX 方程计算的结果, 实点是实验结果. 对于体系 SBS-48/PVME, 当 PVME 含量较低时, 实验结果低于 FOX 方程预言的结果, 随 PVME 含量增加, 实验值逼近并超过了理论值, 这一结果与 Paul 对 SBS/PPO 体系研究的结果一致<sup>[6]</sup>. 类似的结果在均聚物共混体系<sup>[8]</sup>及嵌段高聚物, 均聚物共混体系中均存在<sup>[9]</sup>, 表明在该体系中 PVME 分子很好地进入了 PS 微相区, 形成了完全相容的体系.

SBS-28/PVME、SBS-30/PVME 形成了部份相容体系, 当 PVME 加入到一定量时, 出现两个  $T_g$ , 高  $T_g$  对应于 PS 富相, 低  $T_g$  对应于 PVME 富相. 高  $T_g$  较纯 SBS 中 PS 的  $T_g$  为低, 低  $T_g$  较 PVME 的  $T_g$  为高, 表明 PS、PVME 分子链间存在相互作用, 即 PVME 部份地进入了 PS 微区.

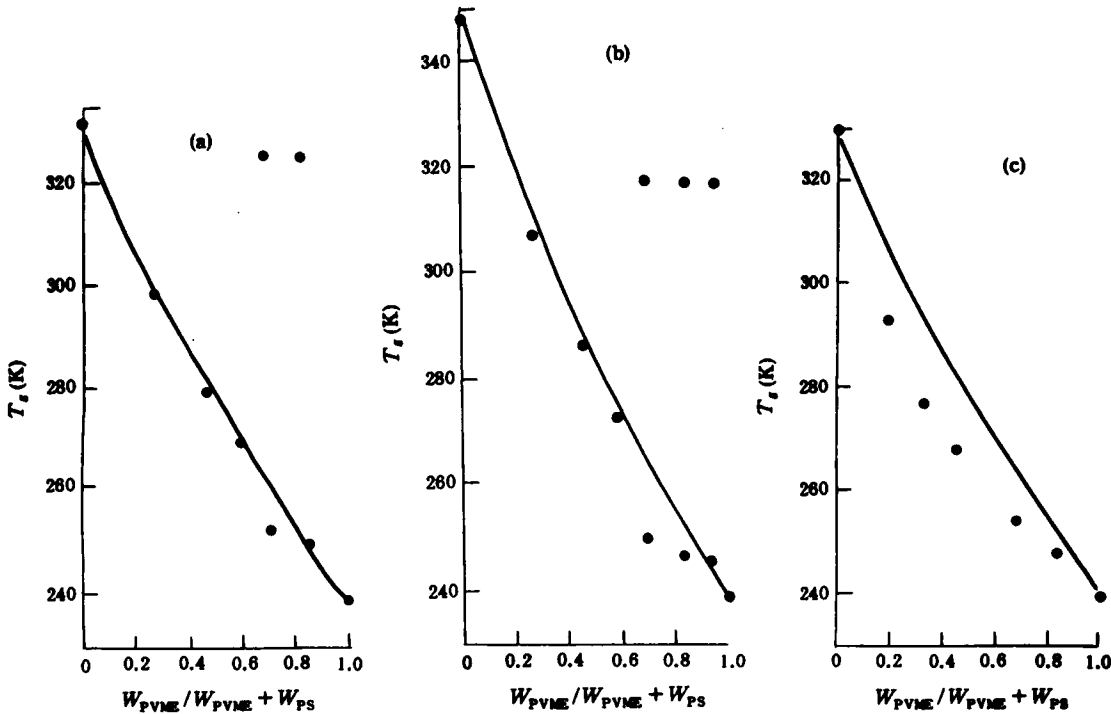


Fig. 2 Hard-phase glass transition temperatures by DSC at 40°C/min versus weight fraction of PVME (on a rubber-free basis) for blends of (a) SBS-28/PVME; (b) SBS-30/PVME; (c) SBS-48/PVME

## 2. FT-IR 研究

FT-IR 是探测分子结构的有力手段, 振动谱带的宽度, 强度及峰的位置都对分子水平的聚合物构象及分子环境的改变很灵敏. 当两种高聚物相容时, 两种高分子间便存在明显的化学相互作用, 这一相互作用便在 FT-IR 谱上明确地表现出来, 使得共混物的 FT-IR 谱有别于纯组份高聚物的 FT-IR 谱, 从而人们可以利用差谱等手段确定共混物组份间的相互作用强弱, 即体系的相容程度.

Hsu<sup>[4]</sup>等人以 FT-IR 为手段, 研究了组份变化, 溶剂, 热历史等因素对 PS/PVME 相容性的影响, 发现相容的 PS/PVME 共混物存在强烈的相互作用, 而不相容的共混物(相分离后)则不存在相互作用, 表明 PS/PVME 体系中, PVME 在  $1085\text{ cm}^{-1}$  和  $1107\text{ cm}^{-1}$  处的双峰相对强度随体系相容性的变化改变很多. 当体系相容时,  $1085\text{ cm}^{-1}$  峰强比  $1107\text{ cm}^{-1}$  要大, 从而找到了相容与否的判据. 此外, 他们还发现 PS 苯环中突出平面的 C-H 键振动所产生的  $698\text{ cm}^{-1}$  峰对 PS/PVME 的相容性也十分敏感.

Won-Jei Cho<sup>[5]</sup>等人报道了以上述判定方法研究 P[S-CO-1VN]/PVME 共混体系相容性的结果, FT-IR 的结果与 DSC 等其他手段得到的结论一致, 随体系中 P[S-CO-1VN] 组份含量的增加, 体系的相容性变差.

我们基于上述工作, 研究了嵌段高聚物 SBS 与 PVME 共混体系的相容性. 我们的结果表明: 在  $1100\text{ cm}^{-1}$  附近, 两峰相对强度的变化有类似如 P[S-CO-1VN]/PVME 的趋

势. 图3、图4、图5分别是 SBS-28/PVME, SBS-30/PVME, SBS-48/PVME 三体系在  $1100\text{ cm}^{-1}$  附近相对强度随组份含量的变化. 按 Hus 的判定标准, 对于 SBS-28/PVME 体系, PVME 加入30%时体系相容; 对于 SBS-30/PVME 体系, PVME 加入40%时仍相容; 对于 SBS-48/PVME 体系, PVME 加入60%时体系相容. 这与 DSC 和光学显微镜得到的结果不一致, 可以认为是由于 FT-IR 与后者探测的相容尺度不同所致. FT-IR 探测的是分子尺度的相容, 而 DSC、光学显微镜方法则给出较大尺度相容的信息.

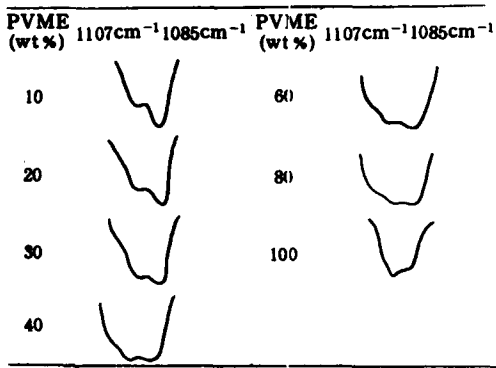


Fig. 3 Relative intensity of the doublet of the  $1100\text{ cm}^{-1}$  region for SBS-28/PVME blends

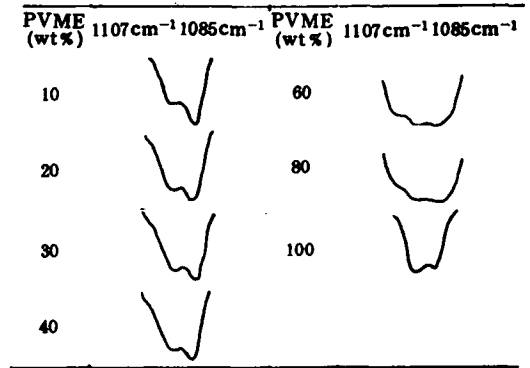


Fig. 4 Relative intensity of the doublet of the  $1100\text{ cm}^{-1}$  region for SBS-30/PVME blends

值得注意的是我们的结果表明: 在 SBS/PVME 中, 随 SBS 组份含量的增加, 体系的相容性变好, 似乎不是 P[S-CO-1VN]/PVME 等表现的完全相反的情形, 这一结果是否表明嵌段高聚物、均聚物共混体系的相容行为是有别于无规共聚物、均聚物共混体系的相容行为呢? 图6是  $1100\text{ cm}^{-1}$  处双峰强度差对嵌段高聚物 SBS 组份含量的关系, 表明随 SBS 组份含量的增加,  $1085$  与  $1107\text{ cm}^{-1}$  的峰强差越大, 对于 SBS-28/PVME 体系, 在 PVME 加入20%时达极大, 对于 SBS-30/PVME 体系, PVME 加入30%时达极大. 可以说: SBS

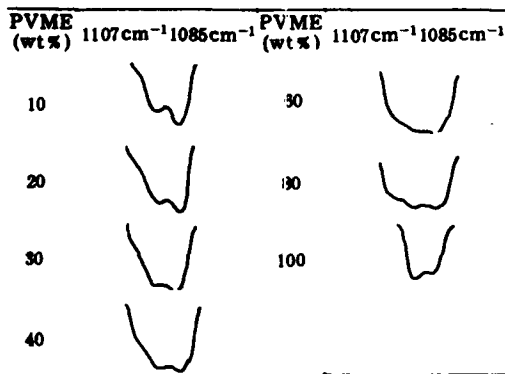


Fig. 5 Relative intensity of the doublet of the  $1100\text{ cm}^{-1}$  region for SBS-48/PVME blends

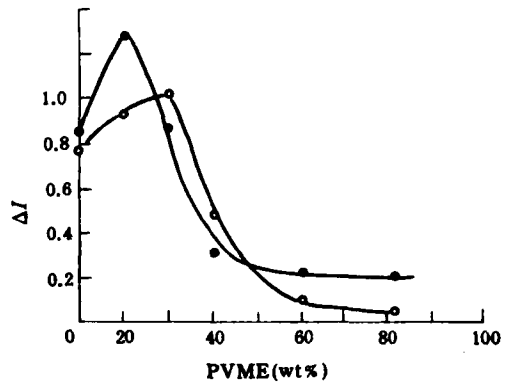


Fig. 6 The differences of the intensity of the doublet at  $1100\text{ cm}^{-1}$  region versus weight fraction of PVME in blends of SBS-28(●) and SBS-30(○)

组份含量的增加, 体系的相容性变好. 如用图7表示嵌段高聚物/均聚物共混体系, 无规共

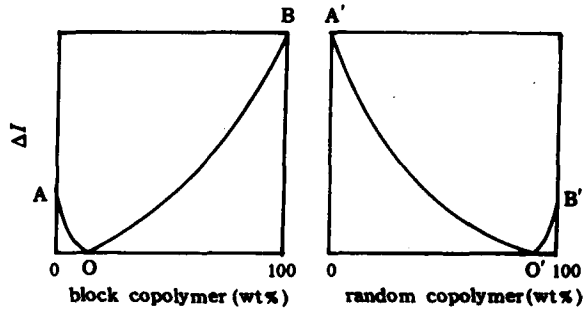


Fig. 7 Phase behaviour in blends including block copolymer or random copolymer according to the results in the system studied here  $\Delta I$  is the intensity difference of the doublet at  $1100\text{ cm}^{-1}$  region

聚物/均聚物共混体系的相容行为,即无规共聚物 P[S-CO-1VN]中加入极少量的均聚物(如 PVME)体系应相容,大量均聚物(如 PVME)中加入极少量嵌段高聚物(如 SBS),体系也应相容,而这两种情况在实验中未曾涉及,实验中仅讨论了图中 OB 段及 O'A' 段的情形,因而得到了相反的实验规律,如果我们把 O 和 O' 点的同侧进行比较,其实际的相容规律是一致的。

综上所述,在 SBS/PVME 中,存在以下相互作用:PVME 中  $\text{COCH}_3$  与苯环上的 C-H 基团的氢键相互作用以及嵌段高聚物中来自几个化学基团的弥散力,这些相互作用对体系组份改变十分敏感,因而成为体系相容性的很好判据。

### 参 考 文 献

- [1] Coleman, M. M., Zarian, J., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1979**, 17, 837
- [2] Paul, D. R., Newman, S., *Polymer Blends*, Academic, New York, **1978**
- [3] Roerdiknk, M., Challa, G., *Polymer*, **1978**, 19, 173
- [4] Chang-Sik Ha, Won-Jei Cho, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **1989**, 27, 1401
- [5] Lu, F. J., Benedetti, E., Hsu, S. L., *Macromolecules*, **1983**, 16, 1525
- [6] Tucker, P. S., Barlow, J. W., Paul, D. R., *Macromolecules*, **1988**, 21, 2794
- [7] 谢 瑞、宋 默、杨秉新、姜炳政,“多组分聚合物体系的相行为、相结构和性能”, 高分子物理年会, 大连, **1991**, 第 3 页
- [8] Fried, J. R., Lorenz, T., Ramdas, A., *Polym. Eng. Sci.*, **1985**, 25, 1048
- [9] Tucker, P. S., Barlow, J. W., Paul, D. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1987**, 34, 1817

**FT-IR, DSC STUDY ON THE MISCIBILITY OF STYRENE-BUTADIENE-STYRENE TRIBLOCK COPOLYMER (SBS)/POLY (VINYL METHYL ETHER) (PVME) BLENDS**

XIE Rui, SONG Mo, YANG Bingxin, JIANG Bingzheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

**ABSTRACT**

Miscibility of blends of styrene-butadiene-styrene triblock copolymers SBS-48, SBS-30, SBS-28 and poly (vinyl methyl ethyl ether) (PVME) were investigated by clarity, DSC and FT-IR. From optical clarity and DSC results, the higher the styrene content in SBS and the higher the molecule weight of PS segment were, the better the miscibility of the blends was. From FT-IR results, the relative peak intensity of the  $1100\text{ cm}^{-1}$  region due to  $\text{COCH}_3$  bond of PVME was sensitive to the miscibility of SBS/PVME, while the peak position of  $698\text{ cm}^{-1}$  region due to C—H out-of-plane bending vibration of phenyl ring in PS was not as sensitive as that in PS/PVME. It can be concluded that the miscibility in SBS/PVME blends is greatly affected by the composition of the block copolymers in blends and the composition of styrene in the copolymers. Molecule weight of PS segment in SBS is also important.

**Key words** Blend, Miscibility, Glass transition temperature, Block copolymer, Homopolymer, Optical clarity, FT-IR, DSC.