

· 研究简报 ·

嵌段共聚物苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS)/ 苯酰化聚苯醚共混分相动力学*

宋 默 黄玉惠 丛广民

(中国科学院广州化学研究所, 广州, 邮政编码: 510650)

关键词 相分离、共混、光散射、嵌段共聚物

对高分子-高分子共混体系相分离动力学过程的研究, 人们一般局限于均聚物-均聚物, 均聚物-无规共聚物共混体系^[1-4], 对于均聚物-嵌段共聚物共混体系的分相过程很少涉及。原因其一是很难找到具有临界相行为的嵌段共聚物-均聚物共混体系, 其二是嵌段共聚物存在微相分离, 使得宏观相分离动力学过程研究变得复杂。Paul 的工作^[5]似乎为这方面的研究工作开辟了道路。

最近我们发现苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (SBS) 与苯酰化聚苯醚 (B-PPO) 共混体系在 B-PPO 含量较低 (30% 以下) 具有临界相行为。本文报道了这一结果。并用光散射技术研究了该体系分相过程。

1. 实验

苯酰化聚苯醚 (B-PPO)^[6] 其 PPO 的分子量和分子量分布为 $\bar{M}_n = 6.67 \times 10^4$, $\bar{M}_w = 2.92 \times 10^4$ 为 Aldrich 公司出品。B 含量为 15mol%。SBS 为美国 Aldrich 化学公司产品。聚苯乙烯 (S) 含量为 30%, $[\eta] = 1.0$, 密度为 0.94。

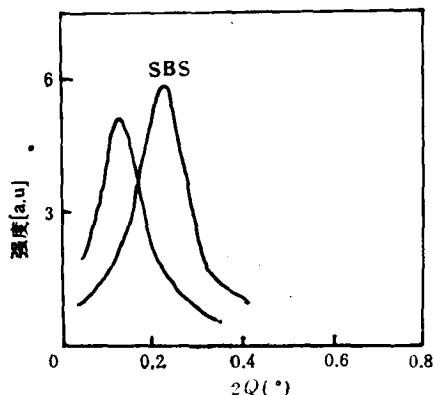


图1 SBS、SBS/B-PPO (14wt% B-PPO) 的 SAXS 结果

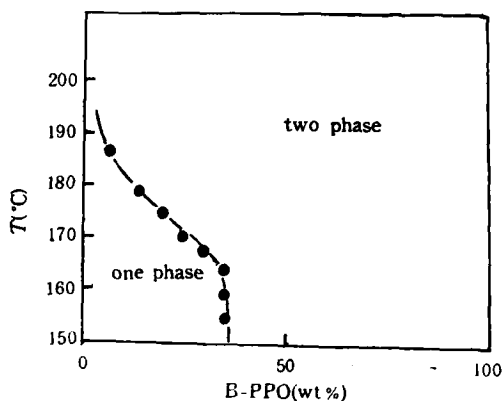


图2 SBS/B-PPO 共混体系的相行为

* 1991年5月13日收到; 国家自然科学基金资助课题

光散射仪为 JSY-390 型激光散射仪^[4],其光波波长为 632.8nm。

将 SBS 和 B-PPO 按不同比例配制成 3% 的溶液,溶剂为三氯甲烷,搅拌过夜,滴膜于盖玻片上,置于真空烘箱 80℃ 下 72 小时以除去溶剂。实验测试方法及数据处理参考文献 [4]。

2. 结果与讨论

图 1 为 SBS、SBS 与 B-PPO 共混体系 [B-PPO 含量为 14wt%] 的小角 X-光 散 射 曲线,其结果表明 SBS、SBS/B-PPO 均有微相分离。SBS/B-PPO 的微相结构比 SBS 来得大些,约为 55nm。

SBS/B-PPO 共混体系以三氯甲烷溶液浇铸成的膜随着 B-PPO 含量的增加逐渐变得不透明。B-PPO 含量在 0—30wt% 范围内,膜透明,B-PPO 含量在 30—100wt% 范围内,膜不透明。在光学显微镜下,B-PPO 含量在 0—30wt% 范围内的膜无相分离现象。将透明膜置于热台上加热处理 [Paul 方法^[7]],升温速度为 10℃/min,当温度升高到 175.0℃ 时,SBS/B-PPO = 86/14 (重量比)体系的膜变浊,这时宏观为两相。体系的这种相行为示于图 2。图中的一相指的是可见光范围内的均相,两相指宏观相分离。

将样品 (B-PPO 含量为 14%) 在 190.0 和 198.0℃ 下分别用激光光散射跟踪其分相过程。图 3 为在 190℃ 下相分离过程中散射光强随分相时间的变化。随时间 t 的变化,散射光强增强。经一段时间后出现散射峰,峰位随时间变化向散射角减小方向移动。散射强度的变化规律与均聚物-均聚物,均聚物-无规共聚物共混体系的不稳相分离相同^[4,8],说明该体系在 190℃ 下的相分离过程按着 Spinodal 分相机理进行^[9]。与均聚物-均聚物,均聚物-无规共聚物体系比较,散射光强增长较慢。

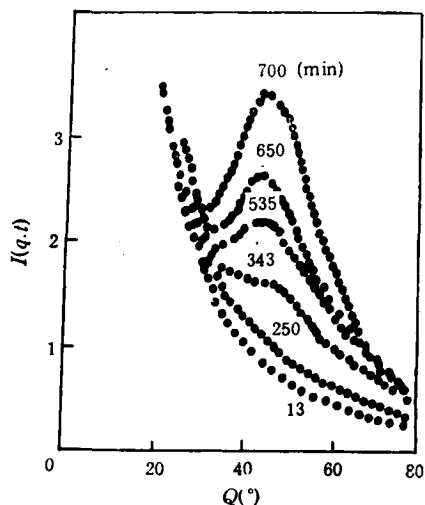


图 3 在 190℃ 下相分离随散射光强的变化

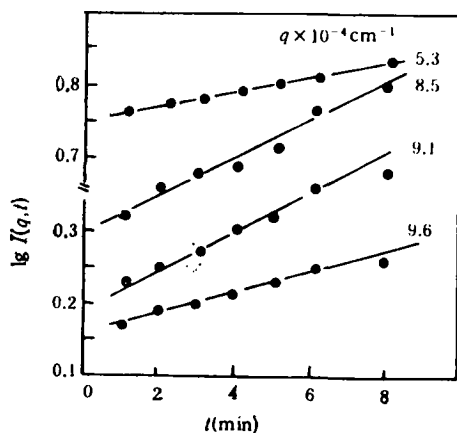


图 4 散射光强随时间变化 ($T = 198^\circ\text{C}$)

按 Cahn 理论^[9],散射光强 $I(q,t)$ 与时间 t 有如下关系

$$I(q,t) = I(q,0)\exp[2R(q)t] \quad (1)$$

q 是波矢量

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(Q/2) \quad (2)$$

λ 为入射光波长, Q 为散射角。

将散射光强取对数并对时间 t 做图, 其结果示于图 4。其二者成很好的线性关系, 即在相分离初期散射光强与时间呈指数关系。这表明 cahn 理论亦可描述嵌段共聚物/均聚物共混体系的初期分相过程。

从图 3 可以看出当相分离进行到一定时间后, 散射曲线出现干涉峰, 这表明体系的两相浓度和浓度相关长度增大。对于散射峰 $I_m(t)$ 和所对应的波矢 $q_m(t)$ 与时间 t 有如下关系^[9]

$$q_m(t) \sim t^{-\alpha} \quad (3)$$

$$I_m(t) \sim t^{\beta} \quad (4)$$

$$\beta = \alpha d \quad (5)$$

d 为体系的空间维数。

图 5 为 B-PPO 14wt% 体系在不同淬火温度下 $q_m(t)$ 随时间 t 的变化规律。不同温度的分相过程 $q_m(t)$ 随时间变化规律相同, α 不随时间变化。

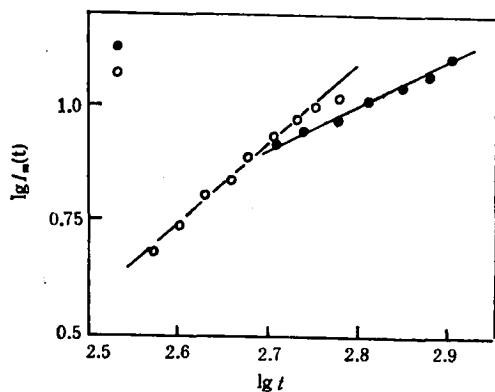


图 5 不同温度下 $q_m(t)$ 随时间的变化

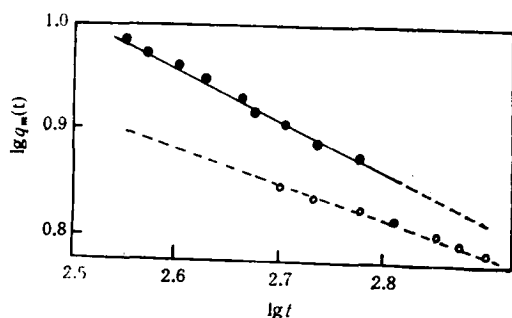


图 6 $I_m(t)$ 随时间变化规律

图 6 是 $I_m(t)$ 在不同温度下随时间的变化, $I_m(t) \sim t^{\beta}$ 中的 β 值亦不随时间变化, 不同温度下得到的 α, β 值示于表 1

表 1 参数 α, β 在不同温度下的值

$T(^{\circ}\text{C})$	α	β
190.0	0.30	0.56
198.0	0.46	0.90

对于均聚物-均聚物, 均聚物-无规共聚物共混体系分相过程, 中期^[9]

$$\beta > 3\alpha$$

在相分离后期

$$\beta = 3\alpha$$

但在 SBS/B-PPO 体系中

$$\beta < 3\alpha$$

嵌段共聚物 SBS 处于较低温度时为微相分离的两相状态, 当温度较高时, 发生了所谓的有序-无序转变 (order-disorder transition)^[10]。对于 SBS/B-PPO 共混体系, 处于较低温度时, 体系为微相分离的两相状态, 即 PB 微区, PS/B-PPO 微区。[PS/B-PPO 为相容体系^[6]]。当温度较高时 SBS 发生微相转变^[10], PS 与 B-PPO 分相, 由于 PB、PS 互扩散, 势必阻碍 B-PPO 的运动, 导致散射光强增长较慢。关于这方面更详尽的研究将进一步报道。

参 考 文 献

- [1] Hashimoto, T., Kumaki, J., Kawai, H., *Macromolecules*, 1983, 16, 641
- [2] Hashimoto, T., Itakura, M., Hasegawa, H., *J. Chem. Phys.*, 1986, 85, 6118
- [3] Russell, T. P., Hadziannou, G., Warburton, K., *Macromolecules*, 1985, 18, 78
- [4] 宋默、梁好均、姜炳政, 高分子学报, 1993, 2, 176
- [5] Tucker, P. S., Barlow, J. W., Paul, D. R., *Macromolecules*, 1988, 21, 1687.
- [6] 宋默、黄玉惠、丛广民, *Polym. Comm.*, 1991, 32, 155.
- [7] Paul, D. R., *Macromolecules*, 1977, 3, 681
- [8] Cahn, J. W., *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 93
- [9] Snyder, H., Meakin, P., *J. Chem. Phys.*, 1983, 79, 5588
- [10] Leibler, L., *Macromolecules*, 1980, 13, 1602

PHASE TRANSITION OF SBS COPOLYMER WITH BENZOYLATED PPO MIXTURES

SONG Mo, HUANG Yuhui, CONG Guangmin

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou Post code: 510650)

ABSTRACT

Phase transition processes of benzoylated poly (phenylene oxide) with styrene-butadiene-styrene copolymer blends were studied by using light scattering. The results show that the phase separation at early stage follows the Cahn's theory. In later stage, the phase separation processes were found to give the scaling law on the wave number of the dominant Fourier component of the fluctuation $q_m(t)$ and on the maximum scattered intensity I_m as given by $q_m \sim t^{-\alpha}$ and $I_m \sim t^{\beta}$. But $\beta < 3\alpha$.

Key words Phase separation, Light scattering, Block copolymer, Blend