

嵌段共聚物苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯 结构与性能的关系

崔丙顺¹, 崔文强², 佘庆法³, 郭方飞³, 王生杰^{1*}

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580;

2. 南京林业大学化学工程学院, 江苏 南京 210037;

3. 山东聚圣科技有限公司, 山东 广饶 257300)

摘要:采用阴离子聚合的方法合成了嵌段共聚物苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS),研究了 SIS 的分子质量、嵌段比与其机械性能之间的关系,并探究了其影响机理。结果表明,在 SIS 分子质量一定时,随着苯乙烯链长的增加,300%定伸强度、永久变形、硬度增大,扯断伸长率和熔融指数减小;SIS 嵌段比一定时,熔融指数会随 PS 段分子质量的增大而减小,而硬度受分子质量的影响较小。PS 段(聚苯乙烯)分子质量是影响拉伸性能的重要参数,随着 PS 段分子质量的增加,拉伸强度先增大后减小。并通过透射电子显微镜(TEM)和差示扫描量热法(DSC)对其影响机制进行了验证。

关键词:嵌段共聚物苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯;聚苯乙烯段分子质量;嵌段比;相分离;透射电镜

中图分类号:TQ334.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)12-0140-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.12.030

Relationship between structure and property of SIS block copolymer

CUI Bing-shun¹, CUI Wen-qiang², SHI Qing-fa³, GUO Fang-fei³, WANG Sheng-jie^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

3. Shandong Jusheng Scientific Corporation Limited, Guangrao 257300, China)

Abstract: Styrene-isoprene-styrene (SIS) block copolymer is synthesized via anionic polymerization method. The relationship between the molecular weight and block ratio of SIS and its mechanical properties is studied, and the affecting mechanism is explored. The results show that SIS's stress at 300% elongation, permanent deformation and hardness increase but its elongation at break and melting index decrease as SIS molecular weight remains constant and the increase of styrene chain length increases. As the SIS block ratio is constant, the melting index decreases with the increase of molecular weight of PS (polystyrene) segment, while the hardness is less affected by PS molecular weight. The molecular weight of PS segment is an important parameter affecting the tensile properties. With the increase of the molecular weight of the PS segment, the tensile strength of SIS increases firstly and decreases then. The affecting mechanism is verified by transmission electron microscope (TEM) and differential scanning calorimetry (DSC).

Key words: styrene-isoprene-styrene block copolymer; molecular weight of PS; block ratio; phase separation; TEM

20 世纪 50 年代末, Szwarc^[1]采用萘钠络合物在四氢呋喃中引发苯乙烯聚合并首次提出“活性聚合”(Living Polymerization)概念,成功地制备出苯乙烯与异戊二烯的嵌段共聚物。自此,阴离子聚合开始走进人们的视野。20 世纪 60 年代,美国 Phillips 石油公司和 Shell 化学公司同时开始了对三嵌段共聚物的研究,很快掌握到热塑性弹性体的关键技术,并建立了相对完善的工艺流程。

苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)是

苯乙烯类热塑性弹性体的一种,具有高弹性、易加工、易共混和余料可重复利用等特性。同时,与 SBS 相比,SIS 模量低、易产生黏性、熔融黏度低、低温柔软性能好、黏性强,且能与多种增黏剂和增塑剂混合,因此 SIS 是一种普遍使用的胶黏剂基础聚合物材料^[2-3]。

现以环己烷为溶剂,四氢呋喃为活化剂,正丁基锂为引发剂,苯乙烯和异戊二烯为聚合单体,经阴离子聚合反应顺序加料方式合成了 SIS^[4]。通过改变

收稿日期:2019-02-22;修回日期:2019-10-12

基金项目:国家自然科学基金(21773310)

作者简介:崔丙顺(1994-),男,硕士研究生,研究方向为功能高分子材料,cuibingshun1018@163.com;王生杰(1977-),男,博士,副教授,研究方向为功能高分子材料,通讯联系人,0532-86983455, sjwang@upc.edu.cn。

SIS的分子质量和嵌段比(苯乙烯质量分数)观察其物理机械性能、热性能的变化趋势。结合不同组成嵌段聚合物SIS的聚集态结构,系统分析了SIS结构与性能的关系,对迅速适应市场需求开发新牌号具有重要指导意义。

1 实验材料和方法

1.1 材料与仪器

苯乙烯,山东玉皇贸易有限公司生产;异戊二烯,淄博鲁华同方化工有限公司生产;环己烷,淄博鸿拓化工有限公司生产;正丁基锂,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

YT-0005A型开放式炼胶机,东莞市仪通检测设备科技有限公司生产;YT-LH22C型平板硫化机,东莞市仪通检测设备科技有限公司生产;RID-10A型凝胶渗透色谱仪(GPC),日本岛津公司生产;MI-2型熔融指数仪,德国高特福公司生产;AI-7000M型电子拉力机,GOTECH股份有限公司生产;HH-338硬度计,日本三丰Mitutoyo公司生产;JEOL JEM-1400型透射电子显微镜,JEOL日本电子株式会社生产;Q1000示差扫描量热仪,美国TA公司生产。

1.2 嵌段共聚物SIS的制备

实验溶剂为环己烷,要求无水,正丁基锂为引发剂(浓度自配,混有少量四氢呋喃),四氢呋喃为活化剂,采用三次加料工艺制备SIS。

(1)将3 200 mL环己烷用氮气压入反应釜中,开启搅拌,加热,待温度升到55℃左右加入苯乙烯(苯乙烯的量根据设计产物的嵌段比变化而改变)和正丁基锂(引发剂的量由设计分子质量确定),反应30 min。

(2)第1段聚合完成后,用氮气将异戊二烯压入反应釜中,控制温度在75℃左右,反应30 min。

(3)第2段聚合完成后,向聚合釜中加入苯乙烯单体,进行第3段聚合,控制反应时间为25 min,加入40 mL环己烷和终止剂甲醇(甲醇的量由引发剂的量确定),待终止反应后即可出料。

(4)聚合产物中加入一定量的抗氧化剂和防老剂后,经蒸汽蒸煮脱除溶剂,再经炼胶机脱除水分及残余溶剂,最后由平板硫化机热压成型。

1.3 测试与表征

1.3.1 分子质量的确定

聚合产物的数均分子质量(M_n)由凝胶渗透色

谱仪(GPC)测试,流动相为THF,窄分布PS为标样,温度为25℃。

1.3.2 SIS机械力学性能测试

实验中测定了所合成嵌段聚合物SIS的物理机械性能。测试方法见GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》^[5]。

1.3.3 熔融流动性能

利用熔融指数测定仪按ASTMD1238标准方法进行熔融指数测试,200℃预热4 min,称量每10 s流出的样品质量,计算出熔融指数。

1.3.4 透射电镜样品的制备

将经平板硫化机热压成型的SIS用超薄切片机进行冷冻切片,然后用2% OsO₄的蒸气染色90 min^[6],然后采用JEOL JEM-1400透射电子显微镜进行聚集态的观察。

1.3.5 玻璃化转变温度

称取少量样品置于氧化铝坩埚内,在示差扫描量热仪上进行测试,测试过程保持氮气气氛,测试温度为-80~200℃,升温速率为10℃/min^[7]。

2 实验结果与讨论

2.1 SIS结构与物理机械性能关系

2.1.1 嵌段比($St\%$)的影响

设定SIS分子质量为12万,合成了一批不同嵌段比的三嵌段SIS树脂,考查嵌段比对SIS树脂物理机械性能的影响。当嵌段比($St\%$)小于15%时,SIS的物理机械性能很差,在进行物性测试时无法制作成样片。原因是聚苯乙烯相的分子质量太小,不能形成相分离,导致物理机械性能差^[8];嵌段比大于45%时,聚苯乙烯段太长,聚异戊二烯段太短,产物在常温下呈现出耐冲击的塑料性质。嵌段比对拉伸强度、300%定伸强度、扯断伸长率、硬度、永久变形和熔融指数的影响如图1所示。

由图1(a)可以看出,嵌段比由15%增加至25%时,拉伸强度由21 MPa增大至27 MPa,继续增加苯乙烯的质量分数,拉伸强度不再继续增大,反而呈明显的下降趋势。这是因为当嵌段比为15%时,微相分离程度较轻,当嵌段比达到25%后,相分离比较完全,此时聚苯乙烯相充分分散在聚异戊二烯连续相中起物理交联作用^[8],继续增加嵌段比,拉伸强度不会继续增大,反而因苯乙烯的过量加入,塑性逐渐占据主导,导致拉伸强度减小。由图1还可以看出,随着嵌段比的增加,300%定伸强度、永久变形、

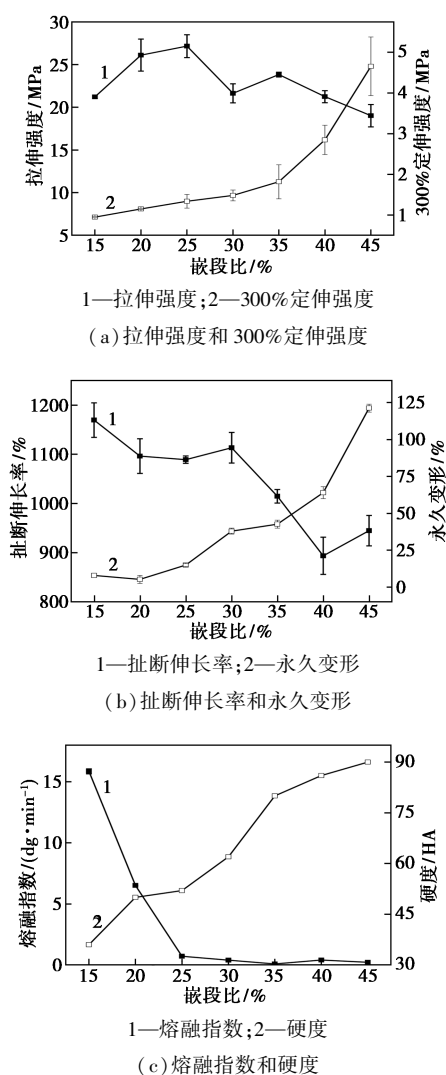


图 1 SIS 的物理机械性能与嵌段比的关系

硬度增大,扯断伸长率和熔融指数降低。这是由于随着嵌段比的增加,其分子结构中聚苯乙烯段(PS)的占比越来越大,SIS 性能越来越趋向于塑性。由图 1(c)中可以看出,随着嵌段比的增加,熔融流动性能急剧下降,嵌段比达到 25%时,熔融指数已经相当低。继续增大苯乙烯的含量,塑性会越来越明显,甚至当嵌段比达到 45%时,熔融指数趋近于 0,几乎丧失了熔融状态下的流动性。

2.1.2 相对分子质量大小的影响

相对分子质量对嵌段比分别为 15%、25% 和 30% 的 3 组样品(其中嵌段比为 30%,相对分子质量为 15 万时,样品接近塑性,无法制成样片)的影响如图 2 所示。之所以取 3 组不同嵌段比进行考查,是因为想考查在不同嵌段比下,分子质量对 SIS 性能的影响是否一致。由图 2(a)可以看出,嵌段比为 15% 的样品随分子质量的增加拉伸强度持续上升,

而嵌段比为 25% 和 30% 的样品分别在 M_n 为 10 万和 12 万之后拉伸强度出现轻微的下降。这是因为随着分子质量的增加,分子结构中 PS 段分子质量越来越大,分子链段构型所占据的空间体积增大,硬段区聚集态结构增强,相分离结构便得到相应的强化^[9]。由图 2(b)可以看出,熔融流动性随着分子质量的增大而减小,嵌段比为 15%、25% 和 30% 样品分别在分子质量为 15 万、12 万和 10 万时熔融指数低于 1 dg/min,可见 SIS 的成型加工性能随着分子质量的增加而变差,有一较佳的分子质量范围。由图 2(c)可以看出,硬度与分子质量的关系不大,不会随着分子质量的变化而变化,硬度只与嵌段比有关。

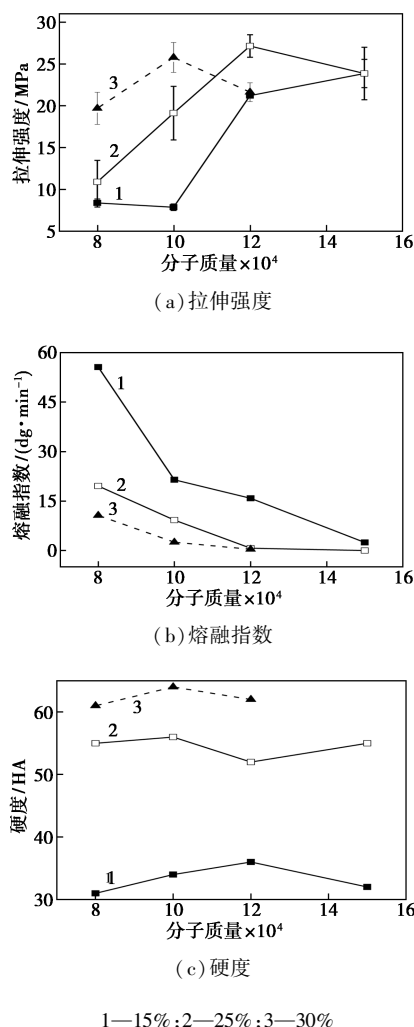


图 2 SIS 的物理机械性能与其分子质量的关系

2.1.3 PS 段分子质量大小的影响

早在 1969 年, Morton 等就报道了 SBS 和 SIS 的应力应变性能^[10],认为 SIS 分子质量在一定范围内,当 PS 含量恒定时,测试时只要 PS 分子质量足

够高,就能引起相分离微区的形成,此时拉伸强度和模量与分子质量无关。PS段分子质量与性能的关系如表1所示。由表1中可以看出,拉伸强度随着PS段分子质量的增大而上升,在PS段分子质量为3.0万时,拉伸强度最大,此时两相达到一个相对稳定的状态,继续增大PS段分子质量拉伸强度不会继续增大,而是稳定在一定范围内;之后PS分子质量继续增大,主要是由于嵌段比的增大所导致,当PS段含量超过一定范围后,SIS就会表现为高抗冲塑料性质。但当拉伸强度达到最大值时,熔融指数已经很小,SIS的成型加工性能受到很大的影响。因此拉伸性能与熔融流动性能不能同时达到最佳状态,根据产品需求调整PS段分子质量,使得产品达到所需拉伸性能,同时熔融流动性能能够满足加工需求。

表1 PS段分子质量与性能的关系

聚苯乙烯段 分子质量 $\times 10^4$	拉伸 强度/ MPa	扯断 伸长率/ %	300% 定伸强度/ MPa	硬度/ HA	熔融指数/ ($\text{dg}\cdot\text{min}^{-1}$)
1.2	8.39	1097	0.89	31	55.64
2.0	10.91	1044	2.60	55	19.58
2.5	19.13	992	1.87	56	9.26
3.0	27.15	1089	1.34	52	0.02
3.6	21.64	1113	1.48	62	0.06
4.2	23.83	1015	1.82	80	0.01
5.4	19.016	945	4.656	90	0

2.2 SIS的微观结构

根据拉伸强度数据,选取了2个性能差别明显的样品,考察其微观结构,结果如图3所示。由图3可以看出,2个样品微观形态并没有明显的差异,均可清晰地看出聚苯乙烯相(亮)和经OsO₄染色的聚异戊二烯相(暗)的有序双连续相结构。但在相同分辨率下可以发现,分子质量较大的样品,两相(聚苯乙烯相和聚异戊二烯相)之间交错更为紧密。经统计,图3(b)中聚苯乙烯相带宽平均约为17 nm,图3(d)中聚苯乙烯相带宽平均约为8 nm。且分子质量为8万的样品,聚苯乙烯相的局部不是连续相说明两相并未完全分离,而分子质量为12万的样品相分离完全,并没有此现象。说明SIS相对分子质量大小可以改变相分离程度,进而影响SIS的机械性能。

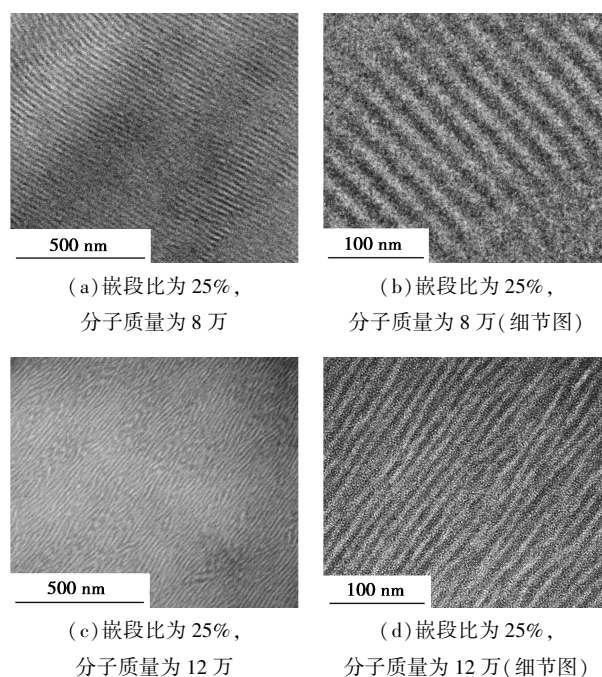
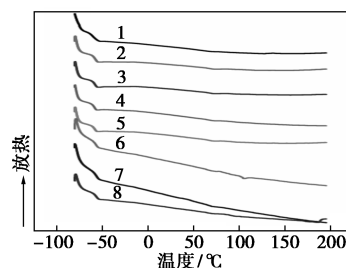


图3 SIS的TEM图

2.3 嵌段共聚物的玻璃化转变行为

SIS的DSC曲线如图4所示。由图4可以看出,SIS的DSC曲线中均有2个明显的玻璃化转变温度(T_g)。利用TA Universal Analysis软件对DSC数据进行分析,具体数据如表2所示。由表2可以看出,在考查范围内,其中一个玻璃化转变温度在-57℃左右;另一个玻璃化转变温度在64~90℃,分别对应了聚异戊二烯相(软相, $T_{g,1}$)和聚苯乙烯相(硬相, $T_{g,2}$)的玻璃化转变温度。SIS中硬相和软相相连的链段间存在很强的相互作用,这点可以从其TEM照片中发现(如图3所示),这些相互作用导致嵌段共聚物中聚异戊二烯相和聚苯乙烯相的玻璃化转变温度与各自均聚物的玻璃化转变温度不同。纯聚异戊二烯的 T_g (-64℃)相比嵌段共聚物中聚异戊二烯相小,纯聚苯乙烯 T_g (100℃)比嵌段共聚物中聚苯乙烯相较大^[11],硬相和软相的相互作用(融合)导致玻璃化转变温度向两者之间移动^[12]。



1—1[#];2—2[#];3—3[#];4—4[#];5—5[#];6—6[#];7—7[#];8—8[#]

图4 SIS的DSC曲线(样品编号如表2所示)

表 2 SIS 的玻璃化转变温度

编号	嵌段比/ %	分子质量 $\times 10^{-4}$	玻璃化转变 温度 $T_{g,1}/^{\circ}\text{C}$	玻璃化转变 温度 $T_{g,2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g,2}-T_{g,1}/$ $^{\circ}\text{C}$
1 [#]	15	12	-58.16	64.41	122.57
2 [#]	20	12	-57.02	64.86	121.88
3 [#]	25	12	-57.33	69.71	127.04
4 [#]	30	12	-58.15	68.54	127.69
5 [#]	35	12	-57.90	69.47	127.37
6 [#]	25	8	-56.40	65.29	121.69
7 [#]	25	10	-56.17	66.81	122.98
8 [#]	25	15	-56.80	90.00	146.80

另外,统计了两相玻璃化转变温度的差值 ($T_{g,2}-T_{g,1}$) 变化发现,在分子质量为 12 万时, ($T_{g,2}-T_{g,1}$) 随着嵌段比的增大而增大,当嵌段比达到 25% 之后趋于稳定,不再随嵌段比的增大而增大。其原因是在嵌段比大于 25% 时,相分离较为完全,其结果与上文拉伸性能结果相吻合。在嵌段比为 25% 时, ($T_{g,2}-T_{g,1}$) 随着分子质量的增大而增大。分子质量达到 15 万时,聚苯乙烯相 $T_{g,2}$ 达到了 90°C , 接近纯聚苯乙烯 T_g (100°C), 说明 SIS 中聚异戊二烯相和聚苯乙烯相相连的链段间不能再形成较强的相互作用力,故机械性能也会下降。

3 结论

结合嵌段共聚物 SIS 的微观结构、玻璃化转变系统研究了共聚物的嵌段比、分子质量等与其物理机械性能间的关系,具体结论如下:

(1) SIS 分子中 PS 段分子质量是一个重要参数。改变嵌段比(固定分子质量)和 SIS 分子质量(固定嵌段比)都会改变 SIS 中 PS 段的分子质量,进而影响 SIS 的拉伸性能。当 SIS 中 PS 段分子质量在 3 万左右,拉伸性能达到最大值。

(2) 分子质量一定时,随着嵌段比的增大,300%定伸强度、永久变形、硬度增大,扯断伸长率和熔融指数减小。

(3) SIS 的嵌段比一定时,熔融指数随着分子质量的增大而减小,而硬度不受分子质量大小的影响。

(4) SIS 的物理机械性能与其微相分离结构密切相关,在合适的分子质量和嵌段比条件下,聚苯乙烯和聚异戊二烯间形成双连续相结构,且硬相与软相之间有较好的融合,致使 SIS 具有优异的物理机械性能。

参考文献

- [1] Szwarc M. 'Living' polymers[J]. Nature, 1956, 178: 1168-1169.
- [2] 易严德. 热塑性弹性体 SIS 结构与性能的关系[J]. 中国胶粘剂, 2005, 14(2): 8-11.
- [3] 周小力, 范晓东, 张万斌, 等. 丁基锂引发苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物合成及其结构与性能表征[J]. 材料导报, 2014, 28(20): 75-79.
- [4] Hirao A, Goseki R, Ishizone T. Advances in living anionic polymerization: From functional monomers, polymerization systems, to macromolecular architectures[J]. Macromolecules, 2014, 47(6): 1883-1905.
- [5] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会. GB/T 528—2009, 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009-12-01.
- [6] Laurer J H, Khan S A, Spontak R J, et al. Morphology and rheology of SIS and SEPS triblock copolymers in the presence of a midblock-selective solvent[J]. Langmuir, 1999, 15(23): 7947-7955.
- [7] Morese-Seguela B, ST-Jacques M, Renaud J M, et al. Microphase separation in low molecular weight styrene-isoprene diblock copolymers studied by DSC and ^{13}C NMR[J]. Macromolecules, 1980, 13(1): 100-106.
- [8] 王德充, 梁爱民, 韩丙勇. 锂系合成橡胶及热塑性弹性体[M]. 北京: 中国石化出版社, 2008: 156-157.
- [9] 解希铭, 齐玉霞, 段海东, 等. 热塑性弹性体 SIS 结构与性能关系研究及产品开发[J]. 中国橡胶, 2011, 27(12): 38-41.
- [10] Morton M, Mcgrath J E, Juliand P C. Structure-property relationships for styrene-diene thermoplastic elastomers[J]. Journal of Polymer Science Part C Polymer Symposia, 1969, 26(1): 99-115.
- [11] Wang W, Schlegel R, White B T, et al. High temperature thermoplastic elastomers synthesized by living anionic polymerization in hydrocarbon solvent at room temperature [J]. Macromolecules, 2016, 49(7): 2646-2655.
- [12] Liang M, Liang P, Fan W, et al. Thermo-rheological behavior and compatibility of modified asphalt with various styrene-butadiene structures in SBS copolymers[J]. Materials & Design, 2015, 88: 177-185. ■