由改进的BSW模型研究SEEPS嵌段共聚物的动态黏弹行为

王万杰 郑强* 郁秋明

(浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027; 流体传动及控制国家重点实验室, 杭州 310027.

* 联系人, E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn)

摘要 研究了苯乙烯-[乙烯-(乙烯-丙烯)]-苯乙烯嵌段共聚物(SEEPS)熔体的黏弹行为, 求解了一些特征黏弹参数. 并用改进的BSW模型模拟了松弛时间谱, 给出了弹性体SEEPS最长的松弛时间($\tau_{\max}$). 用时温叠加原理得到的储能模量(G')-频率(ω)曲线在低 ω 区域出现了明显的“第二平台”. 我们认为, 平台的出现是由于SEEPS长链分子缠结所致. 其中, PS硬段为缠结点, 对大分子链的运动产生拓扑限制作用. 同时研究结果还表明, 可用WLF方程和Arrhenius方程很好地模拟移动因子(a_T)随温度的变化, 黏流活化能(E_a)为 127.88 kJ/mol. 计算得到的平台模量(G_N^0)为 5.646×10^4 Pa, 缠结分子量(M_e)为 49634.

关键词 SEEPS 时温叠加原理 动态黏弹行为 松弛时间谱

由于苯乙烯-[乙烯-(乙烯-丙烯)]-苯乙烯(styrene-[ethylene-(ethylene-propylene)]-styrene block copolymer, SEEPS) 新型嵌段共聚物内部结合能相当高, 既不会在聚苯乙烯(PS)的 T_g 以上自动解离, 也不会外界机械力的作用下解离, 因此SEEPS的拉伸强度和模量均比通用的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(styrene-butadiene-styrene block copolymer, SBS)嵌段共聚物高. SEEPS即可在常温下表现出橡胶的高弹性, 又可在高温下表现出树脂的流动性, 可直接加工成型, 使得SEEPS在实际应用中远远优于普通的线形和星形SBS. 尤其是其优异的耐臭氧、耐氧化、耐紫外线和户外的耐候性能, 在非动态用途方面可与乙丙橡胶媲美, 不需硫化就具有橡胶的优良应用性能. 此外, 还可以和热塑性塑料一样热塑加工成型, 边角余料可以循环回用且不损害其弹性体的物性和加工性能; 使用中具有较好的耐磨性和柔韧性. 正因如此, 近年来SEEPS被广泛应用于汽车部件及工具手柄、电线电缆包皮或绝缘带、医疗制品及食品容器、密封胶、黏合剂、涂料以及聚合物共混改性等领域. 显然, 对上述应用目标而言, 黏弹性不仅影响制品的加工性能, 而且是决定制品最终性能的重要因素之一. 由于含有不同的结构单元, 且每个单元都有自身独特的松弛行为, 嵌段共聚物往往表现出复杂的松弛行为. 对于ABA型苯乙烯类嵌段共聚物(SBS、SEBS等)则表现出快和慢两个松弛过程; 前者源于硬段(PS)的松弛, 后者源于无规共聚段的松弛. 这种硬

段-软段协同作用, 使该类嵌段共聚物表现出独特的黏弹行为. 有很多文献报道了SBS的黏弹行为, 然而对于SEEPS黏弹行为的研究报道并不多见^[1].

由于在小振幅振荡剪切条件下, 动态流变行为的测定不会对材料本身的结构造成影响或破坏, 且高分子材料所呈现的线性黏弹响应对形态结构的变化十分敏感^[2,3], 动态流变方法被广泛应用于聚合物的形态结构研究^[4,5]. 通常, 松弛时间谱 $H(\tau)$ 可从动态数据直接计算得到. 但为了更好地分析高聚物的线性黏弹响应, Baumgaertel等人^[6]提出了可模拟松弛时间谱的经验模型(BSW模型), 该模型可以很好地模拟单分散高聚物的线性黏弹行为. 随后又提出修正的BSW模型, 使其能够适用于分子量分布较宽的高聚物^[7]. 本文通过测定SEEPS的动态黏弹行为, 基于修正的BSW模型, 对SEEPS的若干特征黏弹参数进行了求解

1 试验

() 原料. 苯乙烯-[乙烯-(乙烯-丙烯)]-苯乙烯嵌段共聚物(SEEPS 4033, Kuraray 公司产品, 日本), 苯乙烯含量为30%(质量分数), 密度为 0.91 g/cm^3 , 分子结构式如图1所示. 在230 , 2.16 kg压力下的熔融指数(MI) 0.1, 在浓度为10 %(质量分数)的甲苯溶液中的黏度为50 mPa·s, 凝胶渗透色谱(GPC)测得的分子量参数为 $M_n = 67240$, $M_w = 91365$, $M_z = 122487$, 分子量分布指数(PDI) = 1.3588; 抗氧剂

图 1 SEEPS 的分子结构式
其中中间段为无规共聚链段

(B215, Ciba-Geigy 公司产品, 瑞士), 相对分子量 647, $T_m = 453 \sim 458 \text{ K}$.

() 试样制备. 按 m (B215): m (SEEPS) = 1:100 比例, 在 HAAKE 转矩流变仪中熔融共混 (190 , 10 min), 用热压法 (180) 制备直径为 25 mm、厚度约为 1.2 mm 的圆形试样, 用于动态流变测试.

() 动态流变的测试方法. 采用先进流变扩展系统 (ARES, 美国 Rheometrics 公司), 用平行板方式. 动态频率 (ω) 扫描所用 ω 范围为 0.01585 ~ 100 rad/s, 应变为 3%, 测试温度分别为 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220 和 230 .

2 结果与讨论

2.1 时温叠加参数的确定

研究结果表明, 多相多组聚合物体系通常在低 ω ($10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ rad/s}$) 范围, 即所谓的长时区域 (或终端区域) 呈现出特征的黏弹响应^[2-5]. 然而, 长时区域一般难于用试验直接达到, 大多需借助黏弹函数的时温叠加来获得^[8].

图 2 给出了以 190 为参考温度 (T_{ref}) 的时温叠加曲线 (主曲线). 可见, 动态储能模量 (G') 在终端区有一个明显的“第二平台”, 这种现象的出现通常被认为是诸如团聚、骨架、网络等有序结构的形成以及相分离的发生有关^[9]. 此外, 分子量分布对终端区域的动态流变行为也有较大影响^[4]. 骨架、网络等有序结构的形成实质上均是由于大分子链相互作用, 发生了不同程度的缠结所致. 缠结点的位置和分布以及缠结密度不同导致了不同特殊结构的出现. 这些特殊结构的形成也必然会对分子链的运动产生限制作用. SEEPS 与 SBS 和 SEBS 有类似结构, 仅大分子链软段相异. 该类嵌段共聚物的缠结结构示意图如图 3 所示. 可以看出, PS 硬段起着缠结点作用, 形成了网络结构. 这种特殊结构的出现对大分子链的运动产生拓扑限制作用, 反映在 $G'-\omega$ 曲线上出现了“第二平台”. 另一方面, G' 和动态损耗模量 (G'') 随 ω 变化的曲线有两个交点 A 和 B (图 2), 反映出两种不同的特征松弛机理. A 点为弹性为主向黏性为主转变的转折, 体

现了嵌段共聚物中苯乙烯段松弛趋于完全, 对应的特征松弛时间 $\tau_1 = 1.51 \text{ s}$; B 点为黏性为主向弹性为主转变的转折点, 体现了无规共聚段的特征松弛占主导, 对应的特征松弛时间为 $\tau_2 = 16.06 \text{ s}$.

图 2 SEEPS 动态储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 的主曲线
参考温度 $T_{\text{ref}} = 190$

图 3 ABA 型苯乙烯类嵌段共聚物的缠结结构示意图

由 WLF 方程

$$\log a_T = \log \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_{\text{ref}})} = -\frac{C_1(T - T_{\text{ref}})}{C_2 + (T - T_{\text{ref}})}, \quad (1)$$

式中 a_T 为移动因子, T_{ref} 为参考温度, C_1 , C_2 为经验常数. 下式为模拟结果并由图 4 中实线标出.

$$\log a_T = \frac{-6.14(T - 190)}{200.4 + (T - 190)}, \quad (2)$$

式中 C_1 , C_2 分别为 6.14 和 200.4.

熔体的移动因子随温度的变化也可用 Arrhenius 方程模拟

图4 SEEPS的移动因子随温度的变化

$$\ln a_T = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \quad (3)$$

其结果如图4中虚线标示. 得到的黏流活化能(E_a)为127.88 kJ/mol. 两种模拟方法均可很好地描述移动因子随温度的变化. 对于均相高聚物, C_1 与 C_2 的乘积约为900^[10]; 而模拟得到的经验常数 C_1 和 C_2 乘积为1230.5, 这说明了弹性体SEEPS非均相结构的复杂性, 使其表现出特殊的黏弹行为.

2.2 平台模量 G_N^0 和缠结分子量 M_e 的确定

G_N^0 是确定缠结分子量 M_e 的重要参数, 可以由 G'' 求积分得到^[10]

$$G_N^0 = (4/\pi) \int_{-\infty}^{\omega_{\max}} G'' d \ln \omega, \quad (4)$$

式中 $\omega_{\max}$ 是平台区 G'' 的最大值对应的 ω . 通常对于无定形高聚物, G_N^0 的值可以近似从损耗角正切($\tan \delta$)的最小值所在 ω 对应的 G' 得到^[11]

$$G_N^0 = [G']_{\tan \delta \rightarrow \min \text{imum}} \quad (5)$$

然而有些高聚物在平台区 $\tan \delta$ 无最小值, Wu^[12,13]提出了一个半经验公式用以从交叉模量 G_c 和分子量分布指数PDI得到平台模量 G_N^0

$$\log(G_N^0/G_c) = 0.380 + \frac{2.63(\log \text{PDI})}{1+2.45(\log \text{PDI})}, \quad (6)$$

式中交叉模量 G_c 为损耗模量和储能模量曲线交点对应的模量(如图1中的交点A). 如果 G' 和 G'' 存在两个交点, 则选择高 ω 区的交点对应的模量. 这是因为高 ω 区的交点反映的是大多数高分子链分子量的分布状况. 由图1中A点的坐标(0.6677, 8.766×10^4), 可得 $G_c = 8.766 \times 10^4$ Pa. 从GPC数据可知PDI =

1.3588, 带入式(6)可得

$$G_N^0 = 5.646 \times 10^4 \text{ Pa}$$

众所周知, 缠结结构可以认为是暂时的和非化学的“交联网络”. 如果假设缠结网络是稳定的, 则缠结“链段”(相邻两个缠结点的分子链)的分子量, 即缠结分子量 M_e , 可从平台模量 G_N^0 得到^[14]

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_N^0} \quad (7)$$

Doi-Edwards管道模型^[14]考虑了链的滑移对缠结结构的影响并对上式作出了修改

$$M_e = \frac{4}{5} \frac{\rho RT}{G_N^0}, \quad (8)$$

从式(8)可以得到SEEPS弹性体的缠结分子量 $M_e = 49634$.

2.3 SEEPS 松弛时间谱的确定与模拟

由于高的弹性以及聚合物链之间的协同作用, 使得缠结高聚物都具有较宽的松弛时间谱. 图5给出了190由(9)和(10)式计算得到的SEEPS的松弛时间谱.

$$G'(\omega) = G_e + \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \omega^2 \tau^2 / (1 + \omega^2 \tau^2) d \ln(\tau) \quad (9)$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) d \ln(\tau) \quad (10)$$

由式(9)和(10)可得到在低 ω 时的零剪切黏度(η_0)

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left| \frac{G''}{\omega} \right| = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \tau d \ln(\tau) \quad (11)$$

对于非交联的聚合物熔体, 当 $\tau = \infty$ 时, 永久弹性模量 $G_e = 0$; 当 $\tau \rightarrow \infty$ 且 $\omega \rightarrow 0$ 时, 从式(9)和(10)可知终端行为遵从 $G''(\omega) \sim \omega$, $G'(\omega) \sim \omega^2$. Baumgaertel等^[6]发现具有相同分子尺寸的线形高聚物的松弛时间谱可用公式(12)表达.

$$H(\tau) = \begin{cases} n_e G_N^0 \left[\left(\frac{\tau}{\tau_c} \right)^{-n_g} + \left(\frac{\tau}{\tau_{\max}} \right)^{n_e} \right], & \tau \leq \tau_{\max} \\ 0 & \tau > \tau_{\max} \end{cases} \quad (12)$$

式中 $\tau_{\max}$ 是最长松弛时间, n_e 和 n_g 分别为松弛谱中缠结和短时区域松弛曲线的斜率, τ_c 为在短时区域内交点对应的的时间. 在式(12)中, 中括号中的前半部分表示的是高频区, 而后半部分则表示缠结区域和流动区域. 式(12)可很好地描述具有窄分子量分布的聚合物体系的松弛时间谱, 而对于较宽分子量分布的聚合物体系则存在一定偏差. Baumgaertel等^[7]对式(12)

图 5 SEEPS 的松弛时间谱

进行修正后得到公式(13).

$$H(\lambda) = \left[H_g \left(\frac{\tau}{\tau_c} \right)^{-n_g} + n_e G_N^0 \left(\frac{\tau}{\tau_{\max}} \right)^{n_e} \right] \exp[-\tau / \tau_{\max}]^\beta, \quad (13)$$

式中 $H_g = n_e G_N^0 \left(\frac{\tau_1}{\tau_c} \right) \left(\frac{\tau_1}{\tau_{\max}} \right)$, τ_1 是对短时区域和缠结区域的松弛有相同贡献的时间点, β 为形状参数. 随着 β 值的增大, 式(13)逐渐和式(12)接近. 引入指数项并与式(12)相比较后, 式(13)能更好地描述松弛时间谱, 尤其是末端区的松弛时间谱.

图 5 中实线标示了用修改的BSW模型对SEEPS松弛时间谱的模拟. 可见, 该模型可很好地模拟SEEPS的长时松弛谱, 形状参数 β 为 0.8. 表明当超过最长松弛时间 $\tau_{\max}$ 后, 松弛过程是逐步完成的. 此外, 可计算得到其他参数的值: $n_e = 0.26$, $n_g = -0.82$, $\tau_{\max} = 8.98 \times 10^6$ s, $\tau_c = 4.45$ s, $\tau_1 = 104.35$ s. 如忽略高 ω 部分, 由式(14)可得到零剪切黏度(η_0)为 1.05×10^{11} Pa·s.

$$\eta_0 = \int_0^{\tau_{\max}} \tau H(\tau) d(\ln \tau) = \frac{n_e}{n_e + 1} G_N^0 \tau_{\max}. \quad (14)$$

3 结论

由时温叠加原理得到 SEEPS 的储能模量(G')-频率(ω)曲线在低 ω 区域出现了明显的“第二平台”. 我们认为, 这种特征黏弹行为的出现是由于 SEEPS 长链分子缠结所致. 其中, PS 硬段为缠结点, 对大分子链的运动产生拓扑限制作用. 修改的 BSW 模型可很好地模拟弹性体 SEEPS 的长时松弛时间谱, 并且得到

SEEPS的最长松弛时间 $\tau_{\max}$ 为 8.98×10^6 s, 零剪切黏度(η_0)为 1.05×10^{11} Pa·s. 形状参数的大小表明当松弛时间超过 $\tau_{\max}$ 后, 松弛过程是逐步完成的.

致谢 本工作为国家杰出青年基金(批准号: 50125312)和国家自然科学基金(批准号: 50133020)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Holden G, Legge N R, Schroeder H E 等著. 傅志峰等译. 热塑性弹性体. 北京: 化学工业出版社, 2000. 567~593
- 2 Zheng Q, Du M, Yang B B, et al. Relationship between dynamic rheological behavior and phase separation of poly(methyl methacrylate)/poly(styrene-coacrylonitrile) blends. *Polymer*, 2001, 42(13): 5743~5747[DOI]
- 3 Du M, Gong J H, Zheng Q. Dynamic rheological behavior and morphology near phase-separated region for a LCST-type of binary polymer blends. *Polymer*, 2004, 45(19): 6725~6730[DOI]
- 4 郑强, 杨碧波, 吴刚, 等. 多组分高分子体系动态流变学研究. *高等学校化学学报*, 1999, 20(9): 1483~1490
- 5 吴刚, 郑强, 江磊, 等. HDPE 氧化交联与动态流变行为. *高等学校化学学报*, 2004, 25(2): 357~360
- 6 Baumgaertel M, Schausberger A, Winter H H. The relaxation of polymers with linear flexible chains of uniform length. *Rheol Acta*, 1990, 29(5): 400~408[DOI]
- 7 Baumgaertel M, Winter H H. Interrelation between continuous and discrete relaxation time spectra. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 1992(1), 44: 15~36[DOI]
- 8 Han C D, Jin K K. On the use of time-temperature superposition in multicomponent/multiphase polymer systems. *Polymer*, 1993, 34(12): 2533~2539[DOI]
- 9 郑强, 荒木修, 升田利史郎. 用动态黏弹函数关系表征 PMMA/ α -MSAN 共混物的相分离. *高等学校化学学报*, 1998, 19(8): 1339~1342
- 10 Ferry J D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: Wiley, 1980. 366~394
- 11 Wu S. Characterization of polymer molecular weight distribution by transient viscoelasticity: polytetrafluoroethylene. *Polym Eng Sci*, 1988, 28(8): 538~543[DOI]
- 12 Wu S. Chain structure and entanglement. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1989, 27(4): 723~741[DOI]
- 13 Cai H, Abdellatif A K, Brisson J. Dynamic rheological analysis of a miscible blend showing strong interactions. *Polymer*, 2003, 44(5): 1481~1489[DOI]
- 14 Lin Y H. *Polymer Viscoelasticity: Basic, Molecular Theories and Experiments*. London: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 2003. 126~128

(2005-01-21 收稿, 2005-03-15 收修改稿)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/972005-132>