

## SBS 辐射接枝共聚研究(II)：线型 SBS 液固相辐射接枝 MAA

付海英 谢雷东 虞鸣 李林繁 姚思德  
(中国科学院上海应用物理研究所 201800 上海)

**摘要** 利用  $\gamma$  射线辐射接枝法制备苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (Styrene-Butadiene-Styrene, SBS) 粉体接枝甲基丙烯酸 (MAA) 聚合物, 讨论了单体浓度、辐照剂量、气氛及辐照状态等因素对接枝率的影响, 并采用傅立叶红外光谱 (FT-IR)、差示扫描量热分析 (DSC)、凝胶渗透色谱 (GPC)、扫描电镜 (SEM)、动态剪切流变 (DSR) 等分析手段对接枝聚合物进行了表征。研究表明, 平均粒径为 0.2 mm 的线型 SBS 粉体在辐照剂量为 12 kGy、剂量率为 0.75 kGy/h、MAA/SBS 的质量比为 0.6 时, 可获得最大接枝率。FTIR 谱出现 1705  $\text{cm}^{-1}$  处羰基的吸收峰证实了接枝聚合物的存在, 分子量分布测定表明 SBS-g-MAA 聚合物的分子量分布变宽, 动态剪切流变中接枝聚合物的粘度增大, 表明单体在 SBS 链上有接枝链的增长; 热分析曲线中聚苯乙烯嵌段的玻璃化转变温度升高, 损耗因子转折温度升高, 都说明单体 MAA 对 PS 嵌段的影响较大。

**关键词** 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯, 接枝聚合物, 甲基丙烯酸, 辐射接枝  
**中图分类号** O632.13, O631.3<sup>+4</sup>

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS) 三嵌段共聚物是一种热塑性弹性体, 具有弹性好、强度高、耐低温等优良的高分子性能, 在制鞋业、粘合剂制备、聚合物改性作为增容剂等方面有着广泛的用途<sup>[1]</sup>。但 SBS 是一种非极性材料, 与某些高分子材料的相容性差, 这极大地限制了其应用。近年来国内外对 SBS 接枝改性的报道不少: 如在 SBS 链上引入马来酸酐<sup>[2]</sup>、甲基丙烯酸甲酯<sup>[3]</sup>、丙烯腈<sup>[4]</sup>、丙烯酰胺<sup>[5]</sup>、丙烯酸<sup>[6]</sup>等单体, 但 SBS 改性均使用化学方法熔融接枝法, 接枝改性过程中需使用过氧化苯甲酰 (BPO) 或偶氮二异丁腈 (AIBN) 等引发剂, 而且反应产物后处理复杂, 单体利用率低。本工作利用  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  射线辐射在 SBS 粉体上接枝甲基丙烯酸 (MAA)。该接枝方法操作简单, 反应过程可控, 后处理简单, 不污染环境, 可应用于工业生产。同时利用 FT-IR、DSC、GPC、SEM、动态流变性能测试等分析手段对 SBS-g-MAA 聚合物进行了表征, 研究发现 SBS-g-MAA 聚合物分子量分布变宽, 玻璃化转变温度升高, 认为射线引发的接枝聚合反应在 SBS 链上引入了 MAA, 单体接枝链主要影响 PS 嵌段, 有关 SBS 辐射接枝机理还需进一步的实验探索。

### 1 仪器设备

#### 1.1 材料

SBS 为线型, 牌号 YH-768, 嵌段比 S/B 为 30/70,

湖南岳阳巴陵石油化工公司合成橡胶厂提供。

甲基丙烯酸 (C.P), 上海化学试剂厂; 其它试剂为分析纯, 国内试剂, 使用前未作纯化处理。

#### 1.2 傅立叶红外光谱仪 (FT-IR)

傅立叶红外光谱仪的型号为 Avatar 370FT-IR。将 SBS-g-MAA 接枝聚合物用异丙醇在索氏提取器中抽提 48 h, 真空干燥 24 h 至恒重。SBS 及 SBS-g-MAA 用甲苯溶解, 在载玻片上成膜, 室温下彻底挥发溶剂后, 将膜取下, 进行傅立叶红外透射光谱分析。

#### 1.3 差示扫描量热法 (DSC)

瑞士的 Mettler Toledo 公司 DSC822 型。控制氮气流量 50 mL/min, 升温速率 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 测定 SBS 及接枝聚合物玻璃化温度改变。

#### 1.4 动态流变性能测试 (DSR)

采用美国 TA 公司生产的 ARES/RFS/FCO 高级扩展流变仪测试 SBS 接枝前后的动态力学性能。将试样在固定的模具上于 160  $^{\circ}\text{C}$  热压成膜, 试样放在 25 mm 平板夹具的下平板上, 调节上平板至间距为 1—1.5 mm, 用热刀将平板周围压出的试样刮去, 恒温 10 min 后开始测试。测试剪切频率为 1 rad/s, 升温速度为 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 应变为 0.5 %。

江苏省交通科学研究项目 (03Y035) 资助

第一作者: 付海英, 女, 1973 年 11 月出生, 2001 年在上海同济大学获理学硕士, 现为中国科学院上海应用物理研究所读博士研究生, 高分子材料的辐射改性及应用研究, 助研

通讯联系人: 姚思德

收稿日期: 初稿 2004-09-23, 修回 2004-11-01

## 1.5 凝胶渗透色谱仪(GPC)

Waters 公司 1414 型差示检测器, Water 1515 型 HPLC 泵。流动相为色谱纯 THF, 流速 1 mL/min。在室温下测定聚苯乙烯标样、SBS 及 SBS-g-MAA 接枝物的分子量分布。

## 1.6 扫描电镜(SEM)

德国 LEO Corp 公司, LEO1530VP 型。用甲苯溶解试样后, 在水平玻璃板上室温成膜, 表面用金真空喷涂, 以二次电子成像观测其表面形态。

$^{60}\text{Co}$   $\gamma$  射线源由上海应用物理研究所源室提供。

## 2 实验方法

### 2.1 试样制备

配制一定量的表面活性剂水溶液, 加入一定量的甲基丙烯酸和溶胀剂。室温下超声振荡 20 min, 形成均一的乳液。冷却后边搅拌边将该乳液加入 SBS 粉体(平均粒度 0.2 mm)中, 继续搅拌 5—10 min, 放置 4 h 或 24 h。样品滤去剩余液体, 装入辐照管中(或按实验之需直接装入辐照管中), 抽真空, 通氮气反复 4 次, 用  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  射线辐照至一定剂量。

### 2.2 接枝率和接枝效率的测定

接枝聚合物 SBS-g-MAA 用异丙醇抽提 48 h 后, 真空干燥至恒重。然后准确称量(精确至  $\pm 0.0001\text{g}$ )。MAA 接枝率的计算公式如下:

接枝率 = (提纯的接枝产量 - 原始 SBS 质量) / 原始 SBS 质量  $\times 100\%$ 。

原始 SBS 的质量, 为相同条件下辐照并经同样后处理过程的空白 SBS 的称重值。实验数据均为 3 个平行样品的平均值。

样品的单体浓度为 MAA/SBS 质量比浓度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 接枝率的影响因素

3.1.1 单体浓度对接枝率的影响 单体 MAA 浓度较低时, 聚合接枝率随单体浓度的增大而增加; 单体浓度增至 MAA/SBS = 0.6, 接枝率趋于饱和值(见图 1)。这是因为, 该反应体系内 MAA 与 SBS 的接枝共聚和 MAA 的均聚反应存在相互竞争。单体浓度较低时, 增大单体浓度就向 SBS 分子接枝反应提供了更多的单体, 使接枝反应速率增大, 接

枝聚合占主导, 接枝率上升。但 MAA 浓度越大, 体系内单体自由基生成量越多, 单体自由基相互碰撞形成物的几率也越大, MAA 浓度达一定值后, 单体均聚反应使接枝率不再增加。

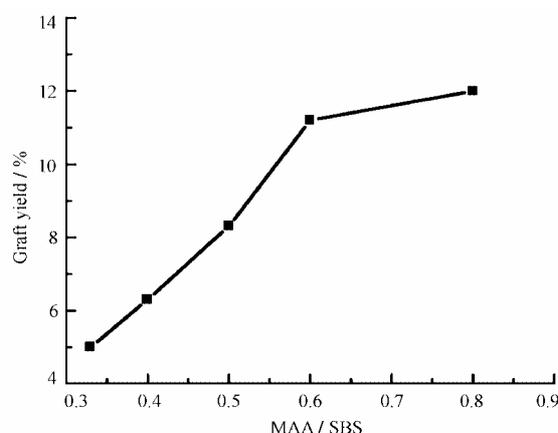


Fig.1 Relationship of MAA/SBS concentration to the graft yield. The samples, without removing the solution remained, were irradiated to 12 kGy at 0.75 kGy/h

3.1.2 辐照气氛对接枝率的影响 图 2 是不同气氛下 SBS 与 MAA 共辐照接枝的接枝率与单

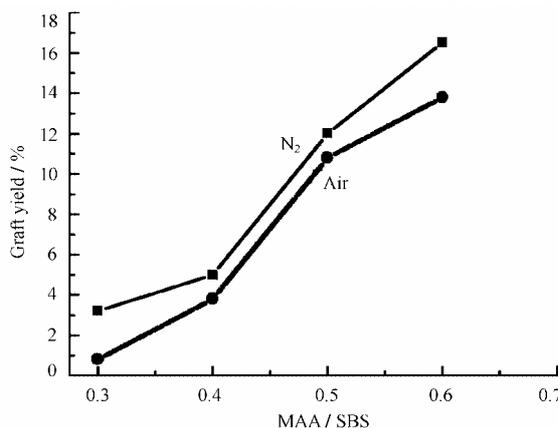


Fig.2 Effect of irradiation atmosphere on graft yield. The samples, without removing the solution remained, were irradiated to 12 kGy at 0.75 kGy/h

体浓度的关系。未经过反复脱氧、抽真空、通氮气过程而直接进行辐照的接枝体系, 接枝率较低。辐照过程中, 空气中的氧生成过氧自由基, 常温下过氧自由基比较稳定, 反应性较差。同时, 过氧自由基的生成过程和单体与基体的聚合反应是竞争反应, 均需消耗 SBS 自由基。过氧自由基的生成降低了基体自由基浓度, 导致接枝率降低。

3.1.3 辐照剂量对接枝率的影响 图 3 比较了辐照剂量为 8、12、16 kGy 的样品的接枝率。反应初始阶段接枝率与辐照剂量几乎呈线性关系, 此时接枝反应受动力学控制, 反应速率取决于基体上活性

点的数目。当基体自由基产生速率大于单体向基体的扩散速率时，接枝反应转向扩散控制，此时随剂量的增大，单体均聚及彼此间共聚影响其扩散速率，反应达一定程度时接枝率不再变化。相同的单体浓度下随辐照剂量的增大，单体接枝率增大。但单体浓度为 0.5 时，随着辐照剂量的增大，12 kGy 和 16 kGy 的接枝率相差不大，并出现单体均聚。

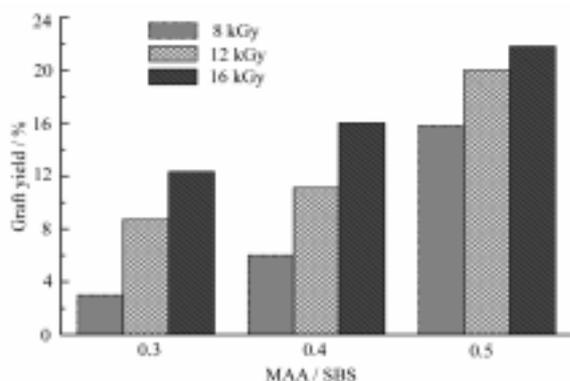


Fig.3 Effect of irradiation dose on graft yield. Remaining solution in the samples had not been removed

3.1.4 辐照状态的比较 将配置好的 SBS/MAA 样品在辐照前滤除其剩余清液，与未滤去清液的同一体系在相同条件下辐照，比较它们的接枝率，结果见表 1。未滤除清液的接枝体系，单体浓度增大到一定程度，接枝率趋于恒定值。但 MAA/SBS 质量比为 0.6 时，单体均聚现象严重。该接枝体系中 SBS

Table 1 Comparison of graft yield between SBS-g-MAA samples with or without remain solution (12kGy,0.75kGy/h)

| MAA/SBS | G (without remain solution) / % | G (with remain solution) / % |
|---------|---------------------------------|------------------------------|
| 0.25    | 1.0                             | 0.8                          |
| 0.3     | 2.0                             | 4.6                          |
| 0.4     | 3.6                             | 6.8                          |
| 0.5     | 5.8                             | 8.8                          |
| 0.6     | 6.7                             | 9.2                          |

被多余液体溶胀饱和，溶液中的单体在辐照过程中可参与接枝，所以接枝率较高。与同一单体浓度的未滤体系比较，滤除清液的接枝体系的接枝率低于前者。但该体系减少了单体均聚，简化了接枝后处理过程，且滤出液中含有单体，可重复使用，提高了单体利用率，这对 SBS 接枝的推广应用具有很好参考价值。

### 3.2 FT-IR 分析

图 4 中，红外谱 a 由纯 SBS 样品测得，红外谱 b 由 SBS-g-MAA 样品测得。比较两谱线，可看出红外谱 b 的 1705 cm<sup>-1</sup> 处出现明显的吸收峰，此系 MAA 中 C=O 的伸缩振动特征吸收峰，可见 MAA 已接枝上 SBS 链。红外谱 a 与 b 的 3000—3100 cm<sup>-1</sup>，1600—1640 cm<sup>-1</sup> 和 700—900 cm<sup>-1</sup> 等处的特征吸收峰为苯环。

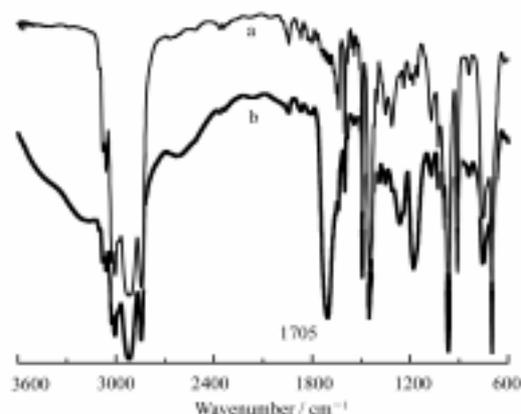


Fig.4 FT-IR spectra of (a) SBS and (b) SBS-g-MAA

### 3.3 差示扫描热分析(DSC)

差示扫描量热法是在程序控制温度下<sup>[7]</sup>，测量样品与参比的功率差与温度的关系（见图 5）。

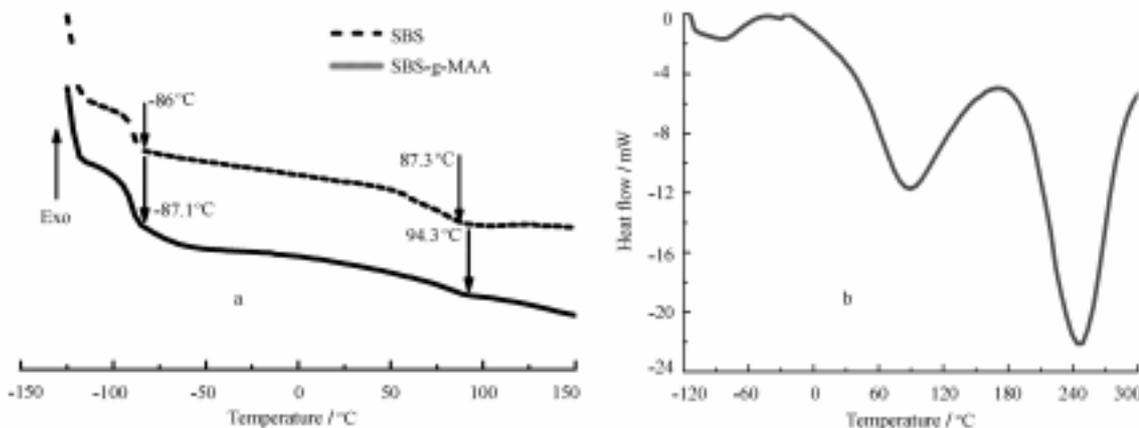


Fig.5 Results of DSC analysis of SBS and PMAA samples  
a. Glass transition temperature of the SBS samples, b DSC curve of PMAA

SBS 是一种热塑性弹性体,其苯乙烯嵌段与丁二烯嵌段之间存在微相分离,嵌段比 S B 为 30 70 的 SBS 中,聚丁二烯 (PB) 嵌段是连续相,具有柔韧性;聚苯乙烯 (PS) 嵌段是分散相,具有刚性的特点。由图 5 a 可见,SBS 有两个玻璃化温度:PB 嵌段  $T_g = -86.0$ , PS 嵌段  $T_g = 87.3$ 。接枝后的共聚物玻璃化温度分别为  $-87.3$  和  $94.3$ 。SBS 链上引入 MAA 后,对 SBS 刚性的影响明显,并使 PS 嵌段  $T_g$  高于接枝前。

图 5 b 是聚甲基丙烯酸 (PMAA) 的热分析曲线,其有两个明显的吸热峰。图 5 a 样品为经异丙醇抽提 48 h、真空干燥、恒重后的 SBS-g-MAA,其热分析曲线中未见这两个 PMAA 吸热峰。由此可以确定,SBS-g-MAA 接枝聚合物中并无 MAA 均聚物。

### 3.4 动态剪切流变实验(DSR)

高聚物熔体动态力学响应对其形态结构变化极为敏感,近年来,动态力学法是高分子共混体系相容性表征最常用的手段之一<sup>[8]</sup>。流变学方法测得的损耗因子 ( $\tan \delta$ ),与传统的 DSC 热分析法测得的玻璃化温度具有较好相关性<sup>[9,10]</sup>。动态流变学可测定聚合物小应变状态下的流变行为,是获得聚合物共混体系相容性的最优方法<sup>[11]</sup>。

图 6 是对 SBS 与 SBS-g-MAA 样品作动态温度扫描所得的  $\tan \delta$  随温度的变化曲线,剪切频率为  $1 \text{ rad/s}$ 。比较两曲线可见:未接枝 SBS 样品  $\tan \delta$  的转折极大值出现在  $89.0$ ,而 SBS-g-MAA 的  $\tan \delta$  峰值温度为  $94.5$ 。

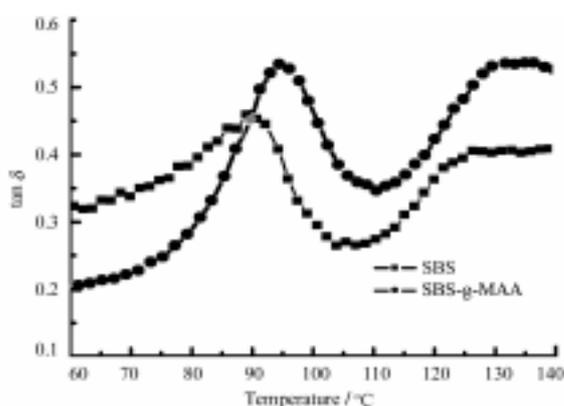


Fig.6 Dynamic shear rheology analysis of the SBS and SBS-g-MAA samples

玻璃化温度的高低与高分子链段的活动密切相关。在射线辐照下,SBS 链段运动活跃,单体与 SBS 的活性点部位结合,两类分子间的相互作用增大,使接枝聚合物的玻璃化温度升高。动态剪切流变法测得的 PS 嵌段玻璃化温度的变化,与 DSC 法测得的 SBS 接枝前后的玻璃化转变温度相一致,由此推断,SBS 接枝甲基丙烯酸的部位,可能主要在 PS 嵌段。

图 7 给出了对 SBS 和 SBS-g-MAA 样品作 160 动态频率扫描时的粘度变化情况。随剪切频率增大,聚合物熔体的粘度减小,这表明 SBS 和 SBS-g-MAA 具有假塑性流体的剪切变稀行为。该图还表明,在同等条件下 SBS-g-MAA 的粘度大于 SBS,这主要是由于聚合物熔体的流动与分子量密切相关,是分子重心沿流动方向的位移,相对分子量的大小影响着分子移动<sup>[12]</sup>。SBS-g-MAA 的相对分子量大于 SBS,分子链越长,包含的链段数目越多,流动位移越困难,因此,相同剪切频率下的粘度变大。

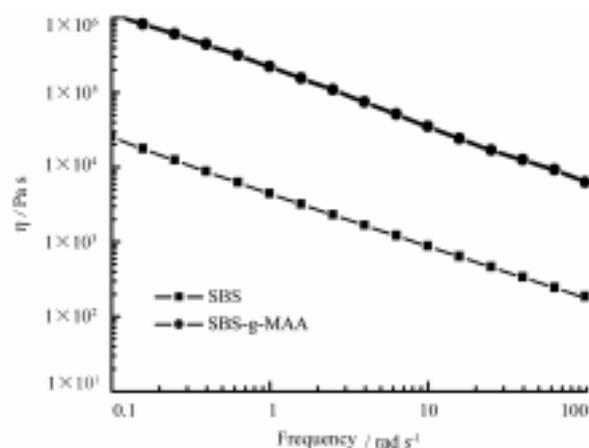


Fig.7 Shear viscosity comparison of the SBS and SBS-g-MAA samples  
Temperature =  $160$ , Strain =  $0.5\%$

### 3.5 凝胶渗透色谱仪(GPC)

根据文献<sup>[13]</sup>,GPC 法测定嵌段聚合物分子量分布的标样为苯乙烯。表 2 为计算机处理得到的 SBS 和 SBS-g-MAA 样品的分子量分布。从表 2 可见,SBS-g-MAA 样品的出峰时间比 SBS 提前,分子量分布变宽,重均分子量增大。与 DSR 法测得的样品接枝前后的粘度变化和 FT-IR 谱的羰基特征峰等实验结果一样,GPC 法的这一结果也证实了 SBS-g-MAA 中单体的成功引入。

Table 2 Molecule number distribution of the SBS and SBS-g-MAA samples

| Results              | SBS-g-MAA |       |       | SBS   |       |       |
|----------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                      | Peak1     | Peak2 | Peak3 | Peak1 | Peak2 | Peak3 |
| Retention time / min | 19        | 20.8  | 22    | 20    | 21    | 22.8  |
| Peak area / %        | 23        | 64    | 13    | 35    | 51    | 14    |
| $M_w / \times 10^5$  | 4.08      | 2.21  | 1.10  | 3.43  | 2.02  | 1.05  |

### 3.6 扫描电镜(SEM)

图8是SBS与SBS-g-MAA样品放大5万倍的SEM图像。两样品的表面形态差异明显。SBS样品的表面较为平整,颗粒大小及其分布比较均匀,

而SBS-g-MAA样品的表面粗糙,呈现颗粒大小不均匀现象,说明单体接枝链在SBS链上不均匀。

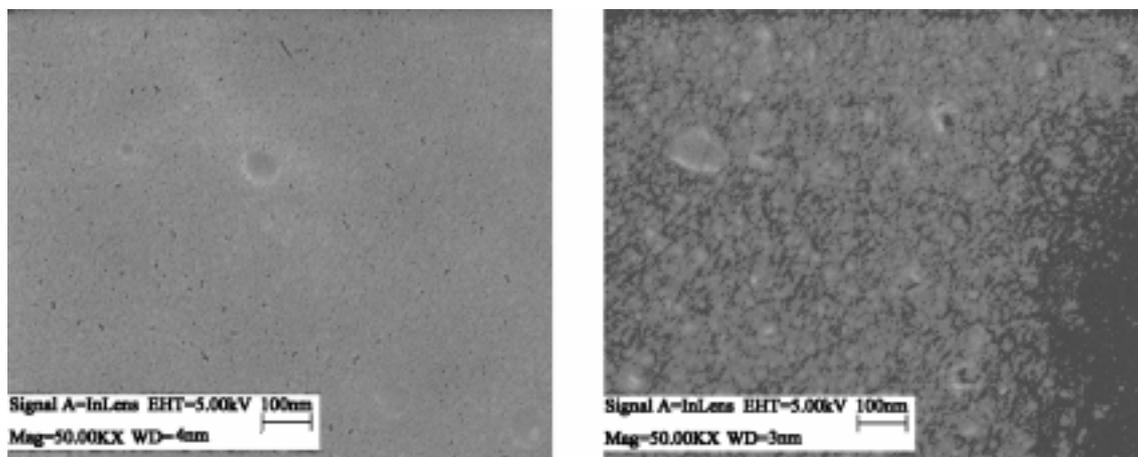


Fig.8 SEM images of the SBS (left) and SBS-g-MAA (right) samples

## 4 结论

利用 $\gamma$ 射线辐射接枝法在嵌段共聚物SBS粉体上引入亲水性基团MAA,实验发现,单体MAA与SBS的质量比为0.6,氮气氛围时接枝共聚物的接枝率趋于极大值,单体浓度的进一步增大使得单体均聚严重。辐照状态的不同对接枝率也有较大的影响,辐照前滤去余液导致接枝率下降,但降低了单体均聚,使接枝物后处理更简单,滤液中单体可供再次利用,有利于此法的推广应用。

采用FT-IR、DSC、GPC、SEM、DSR等方法研究了SBS接枝前后的结构性能。GPC分析的SBS-g-MAA出峰时间提前,重均分子量分布变宽,以及FT-IR谱的 $1705\text{ cm}^{-1}$ 羰基特征吸收峰的出现,都证实了SBS链上有单体支链的形成。DSC法发现苯乙烯嵌段的玻璃化转变温度变化明显,DSR法发现SBS-g-MAA的损耗因子最大值对应的温度升高,这些都说明单体接枝链的引入主要影响苯乙烯嵌段。

我们正在开展系列性的实验,进一步研究SBS接枝机理,并进行接枝SBS的实际应用研究。

### 参考文献

- 1 李玉芳. 中国石油和化工, 2002, (11): 56-58  
LI Yufang. China pet china ind, 2002, (11): 56-58
- 2 ZHANG Aimin, LI Chao. European Polymer Journal, 2003, 39(6): 1291-1295
- 3 刘方. 盐城工学院学报(自然科学版), 2003, 16(1): 23-25  
LIU Fang. J Yancheng Inst Technol (Natural Science), 2003, 16(1): 23-25
- 4 王香梅,袁宏,李强. 华北工学院学报, 2001, 22(2): 98-100  
WANG Xiangmei, YUAN Hong, LI Qiang. J North Chinese Inst Technol, 2001, 22(2): 98-100
- 5 Geuskens G, Thiriaux Ph. Polymer Degradation and Stability, 1995, 48(3): 371-376
- 6 David D Jiang, Charles A Wilkie. European Polymer

- Journal, 2001, **34**(7): 997-1006
- 7 刘振海. 热分析导论. 北京: 化学工业出版社, 1991. 274-287
- LIU Zhenhai. Introduction of theranalysis. Beijing: Chemical Industry Press, 1991. 274-287
- 8 Jeon H S, Nakatani A I, Han C C, *et al.* Macromolecules, 2000, **33**(26): 9732-9739
- 9 Wang Chi. Macromolecules, 2001, **34**(26): 9006-9014
- 10 Stefan Kasapis, Insaf M Al-Marhoobi, John R Mitchell. Carbohydrate Research 2003, **338** (8):787-794
- 11 Utracki L A. Polymer Alloys and Blends. New York, Carl Hanser, 1989, 131-133
- 12 何曼君. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1998. 280-285
- HE Manjun. Macromolecule physics, Shanghai: Fudan University Press, 1998. 280-285
- 13 Elena Serrano, Amaia Zubeldia, Maider Larranaga, *et al.* Polymer Degradation and Stability, 2004, **83**(3): 495-507

## Study on styrene-butadiene-styrene graft copolymerization by $\gamma$ -ray radiation

### (II): liquid-solid phase graft of MAA onto linear SBS

FU Haiying XIE Leidong YU Ming LI Linfan YAO Side

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

**ABSTRACT** Graft copolymerization of methacrylic acid (MAA) onto SBS powder was studied by  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray irradiation. Effects of the irradiation dose, MAA concentration, and irradiation conditions on the graft yield were studied. The graft copolymer, SBS-g-MAA, was characterized by means of Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy, gel permeation chromatography (GPC), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic shear rheological (DSR). The -C=O- absorption peak at  $1705\text{cm}^{-1}$  of the FT-IR spectra, and the wider molecule number distribution of SBS-g-MAA by GPC analysis indicated that the MAA monomer had been grafted onto SBS molecular chains. The DSC analysis revealed an increased glass transition temperature of PS phase of the grafted SBS, while the DSR showed of the MAA monomer affected the PS phase of SBS more easily.

**KEYWORDS** Styrene-Butadiene-Styrene, Graft copolymer, Methacrylic acid, Radiation graft

**CLC** O632.13, O631.3<sup>+</sup>4