

研究简报

用于观察橡胶改性聚氯乙烯结构的制样方法

——氯磺酸-重金属染色法*

刘晓明 赵华山

(北京化工学院)

使用丁腈橡胶 (NBR)、氯化聚乙烯 (CPE)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 (EVA)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物 (MBS)、丙烯酸酯弹性体 (ACR) 等材料,可以改善聚氯乙烯 (PVC) 的抗冲击性能。由于 PVC 树脂由数种结构层次不同的微粒组成^[1],橡胶改性 PVC 的性能依赖于加工条件及体系的相结构。观察改性 PVC 的相结构是研究工作的重要手段。

在改性 PVC 中,橡胶用量通常少于 10%,须用透射电镜观察其形态细节。因为 PVC 与改性剂的电子透过率相差甚小,不能形成清晰的电子显微像,必须对其中一种组分用重金属染色。

对于不饱和橡胶 (如 NBR、MBS),可按 Kato 的方法^[2],用 2% 的四氧化锇 (OsO_4) 水溶液浸染 1—2 天或用其蒸气熏染 7—14 天。 OsO_4 与双键加成后,可起到固定和增加相间反差的作用。

对于用饱和橡胶改性的 PVC,则要用选择性试剂使与橡胶相作用而不和 PVC 相作用,引入活性基团,然后再用 OsO_4 染色^[3-5]。

上述文献介绍的方法,周期长,使用较多的剧毒品或特种试剂,并且不是通用的。我们通过测定红外吸收光谱并使用透射电镜观察,找到一种新的电子显微制样方法-氯磺酸-重金属染色法。使用这一方法,我们对 CPE 改性 PVC 体系的结构形态-加工-冲击性能的关系进行了系统的研究^[6]。

为了寻求氯磺酸 (HSO_3Cl) 处理样品的条件,我们在岛津 IR420 红外光谱仪上,测定了不同温度下, PVC、CPE、EVA、ACR、PBD (顺丁橡胶) 与 HSO_3Cl 作用前后的分子结构,结果见图1。在 -5°C 乃至稍高的温度, PVC 与 HSO_3Cl 无明显作用。而在同一温度下, CPE、EVA、PBD 与 HSO_3Cl 作用后的红外谱图中有 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的特征吸收峰 ($1360-1340\text{cm}^{-1}$, $1190-1150\text{cm}^{-1}$, 1080cm^{-1})。

我们分析这些弹性材料易于磺化的原因在于结晶度很低,分子中带有适量的极性基团 (PBD 含有易于诱导的化学键),因而不必象聚乙烯那样到 60°C 才与 HSO_3Cl 作用^[7]。PVC 之所以不易磺化,是因为主链相间分布氯原子的空间障碍作用。

* 1983年11月17日收到。

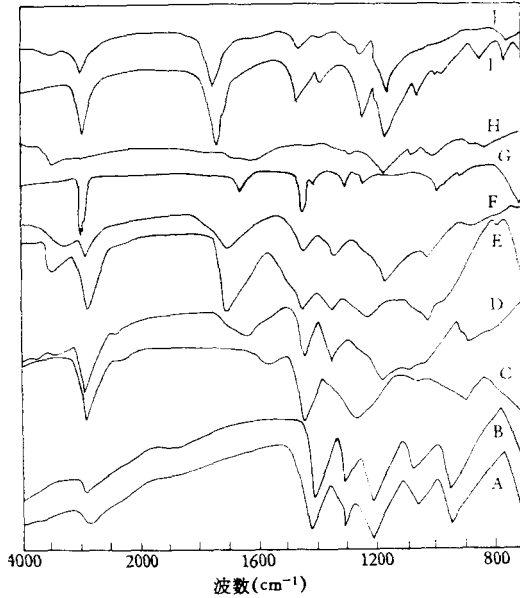
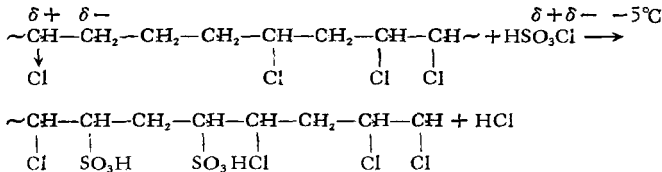
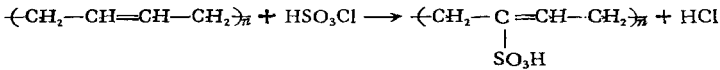


图1 几种材料与 HSO₃Cl 作用前后的红外吸收光谱
 (A) PVC; (B) PVC 与 HSO₃Cl 作用后; (C) CPE; (D) CPE 与 HSO₃Cl 作用后; (E) EVA; (F) EVA 与 HSO₃Cl 作用后; (G) PBD; (H) PBD 与 HSO₃Cl 作用后; (I) ACR; (J) ACR 与 HSO₃Cl 作用后。

根据红外谱图,对于 CPE, 可设想其磺化反应式为:



对于 NBR、MBS, 其聚丁二烯链与 HSO₃Cl 的主要磺化方式^[6]是:



除了磺化反应,多元磺酸可能会因不稳定,进行部分磺酸基的脱除反应,形成双键或共轭双键。

我们观察到, EVA、CPE、PBD、ACR 经 HSO₃Cl 处理后变硬、变脆,颜色加深,并且改变了原有的溶解性(不再溶于 CH₂Cl₂ 或 CCl₄)。

由于改性 PVC 中的橡胶与 HSO₃Cl 作用后,带有可染基团,同时失去弹性,这就为染色前切片和对超薄切片染色提供了方便,也就减少了剧毒品的用量并缩短了制样周期。

制样步骤: 将待察样品切成几十微米厚的薄片,在-5℃以下,用氯磺酸(或与硫酸的混合液)浸泡 2 天,取出浸于 0 和 60℃ 水中各 12 小时,然后用 Epon812 树脂包埋,再用 LKB-V 型超薄切片机,制备 500 Å 左右的切片。将超薄片用 0.2% OsO₄ 水溶液蒸气熏 2 小时,或用 UO₂A₂ (醋酸铀)饱和水溶液浸染 2 小时,便可用电镜观察。图 2、3 是使用



图2 PVC/EVA-g-VC(EVA: 8%) 经氯磺酸处理后电镜图
(a) 未染; (b) UO_2Ac_2 染色; (c) OsO_4 染色; (d) OsO_4 , UO_2Ac_2 重染.

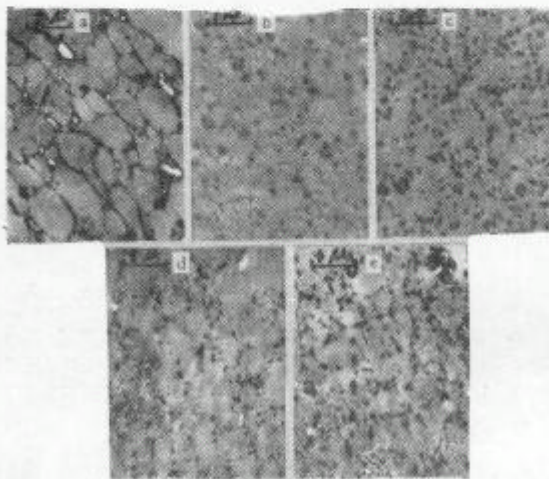


图3 氯磺酸-重金属染色法的应用

(a) PVC/CPE(10/1); (b) PVC/EVA-45 (92/8); (c) PVC/MBS (92/8), (d) PVC/ACR (92/8); (e) PVC/ACR (90/10).

H-600 型透射电镜所拍摄的照片。图 2(a、b、c、d) 说明, 含有 EVA (VA:14%) 的样品经氯磺酸处理后, 以 UO_2Ac_2 和 OsO_4 双重染色的效果最好, 单用 OsO_4 或 UO_2Ac_2 染色次之, 但都有明显反差, 未用重金属染色的反差极小。

磺化是一类十分普遍的有机反应, 磺化剂的强度顺序是 SO_3 (可用 SO_2 、 CH_3Cl 、 H_2SO_4 为溶剂) $>$ $H_2SO_4 >$ H_2SO_3 ^[8]。可以设想通过选择适当的磺化剂和反应温度, 还可能对别的高聚物或高聚物多相体系提供选择性染色的条件。

致谢 此项工作得到北京化工学院范希云、王镇平等同志的协助, 深表谢意。

参 考 文 献

- [1] Terselius, B. and Randy, B., *Pure and Appl. Chem.*, **1981**, 53, 421.
- [2] Kato, K., *J. Electron Microsc.*, **1965**, 14, 220.
- [3] Jyo, Y., Nozaki, C. and Matsuo, M., *Macromolecules*, **1971**, 4, 517.
- [4] Kanig, G. and Neff, H., *Colloid and Polym. Sci.*, **1975**, 253, 29.
- [5] Fleischer, D., Fischer, E. and Brandrup, J., *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **1977**, B 14, 17.
- [6] 赵华山、刘晓明、包起薰、王旭辉, 中国化学会高分子学术论文报告会预印集, 杭州, **1983**, 383.
- [7] Kanig, G., *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **1973**, 251, 782.
- [8] 韩广甸、赵树纬、李述文编译, 有机制备化学手册(上), 石油化工出版社出版, **1977**.

A NEW ELECTRON MICROSCOPY STAINING METHOD FOR MORPHOLOGY STUDIES OF RUBBER-MODIFIED PVC

—The Sulfochlorides-Heavy Metal Staining

Liu Xiaoming and Zhao Huashan
(*Beijing Institute of Chemical Technology*)

ABSTRACT

A sulfochlorides-heavy metal staining method is developed for morphology studies of rubber-modified PVC (PVC/CPE, PVC/EVA, PVC/MBS, PVC/ACR, etc.) The staining procedure is as follows: Specimens react with HSO_3Cl below -5°C , then are embedded in epoxy resin and microtomed. The ultrathin sections are stained with UO_2Ac_2 or OsO_4 for TEM. This method is simpler and more effective, and the period of staining is much shorter than those reported in literature.