

PPO/SEBS-*g*-MAH 共混体系的形态结构与冲击性能*

冯 威** 张 强 武德珍 李齐方 励杭泉 金日光

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 从亚微相态和冲击性能出发,对比了采用熔融挤出法制备的 PPO/SEBS 和 PPO/SEBS-*g*-MAH 两种共混物.结果表明,在本文所研究的弹性体用量范围内,PPO/SEBS 为“海-岛”型结构,而 PPO/SEBS-*g*-MAH 呈现网状结构;PPO/SEBS 体系无脆韧转变现象,PPO/SEBS-*g*-MAH 体系则在弹性体用量为 10%~15% 时出现明显的脆韧转变,缺口冲击强度达到 950J/m,这种超韧现象源于其网状结构的形成.文中进一步用 DSC 和毛细管流变仪对共混体系的热性能和流变性能进行了测试,探讨了 PPO/SEBS-*g*-MAH 共混物网状结构的形成原因.

关键词 PPO, SEBS-*g*-MAH, 网状形态结构, 超韧

向塑料基体中加入低模量的高分子材料,如橡胶、弹性体等,可以明显地提高塑料基体的裂纹增长能,达到增韧改性的目的^[1].利用聚苯醚(PPO)与聚苯乙烯(PS)之间的热力学相容性,向 PPO 基体中加入含苯乙烯链段的高分子来提高 PPO 缺口冲击强度的研究一直方兴未艾,这些材料包括高抗冲聚苯乙烯(HIPS)、(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)共聚物(SBS)、氢化(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)共聚物(SEBS)、(苯乙烯-丁二烯)共聚物(SBR)、(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)共聚物(ABS)、(苯乙烯-丙烯腈)共聚物(SAN)等等^[2].而采用氢化(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)共聚物接枝马来酸酐(SEBS-*g*-MAH)对 PPO 进行增韧改性的工作却鲜见报道.本文采用双螺杆挤出机制备了 PPO/SEBS-*g*-MAH 共混物,并对其网状结构与冲击性能进行了考察.

1 实验部分

1.1 原料

聚(2,6-二甲基-1,4-苯)醚(PPO):美国 GE 公司,特性粘度 0.43dL/g(25℃,三氯甲烷为溶剂);SEBS:Kraton G 1651,苯乙烯含量 33%,PS 链段分子量 29,000,EB 链段分子量为 116,000^[3],美国 Shell 公司;SEBS-*g*-MAH:Kraton FG 1901,苯乙烯含量 29%,MAH 接枝率 1.7%~2.0%,PS 链段分子量 7,500,EB 链段分子量为

37,500^[3],美国 Shell 公司.

1.2 共混物的制备和冲击性能测试

按一定的配比在 SLF-35B 型双螺杆挤出机上熔融共混.所得粒料烘干后在 Auckland M 20-55 型注射机上按照 ASTM D256 的标准注射冲击样条,并在冲击试验机上进行悬臂梁缺口冲击强度测试.

1.3 亚微形态的观察

取共混物注射样条的中心部位进行冷冻超薄切片,然后用四氯化钌(RuO₄)染色 1h 左右,在 Hitachi H-800 型透射电子显微镜(TEM)下观察其亚微相态.

1.4 DSC 分析

用溶液法制备 PPO/SEBS 和 PPO/SEBS-*g*-MAH 共混物(浓度均按 50/50wt% 的 PPO/PS 计算),具体过程为将准确称取的 PPO 和 SEBS 或 SEBS-*g*-MAH 置于重量比为 3:1 的甲苯-三氯甲烷混合溶剂中配成 5% 的溶液,经充分搅拌后,用甲醇沉淀并淋洗,共混物在 60℃ 真空干燥至恒重.所得样品在 Dupont 2000 DSC 测试仪上进行测试,为消除少量 PPO 的结晶产物,采用二次升温法,即第一次在氮气保护下升温至 280℃,自然降至室温,再进行第二次扫描并记录.样品重 5~10mg,扫描速度为 20℃/min,氮气保护.

1.5 流变性能测试

在 300℃ 下于 Instron 3211 型毛细管流变仪

* 1999-06-21 收稿,2000-01-14 修稿;国家 863 计划新材料领域资助课题(课题号 863-715-007-0060);

** 通讯联系人:北京市 100080,中国科学院化学研究所 507 组

上测试 PPO、SEBS 和 SEBS-*g*-MAH 的流变性能,毛细管长为 7.64cm,长径比为 60.5,计算时忽略入口效应。

2 结果与讨论

2.1 PPO/SEBS 和 PPO/SEBS-*g*-MAH 共混体系的冲击性能

从图 1 可以看出,弹性体用量相同时,PPO/SEBS-*g*-MAH 共混体系的缺口冲击强度高于

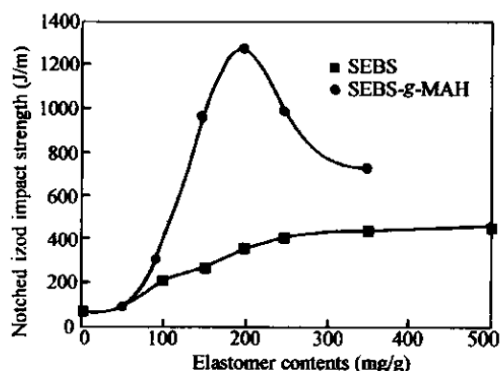


Fig. 1 Relationship between notched izod impact strength of blends and elastomer contents

PPO/SEBS 共混体系。对于 PPO/SEBS 体系,缺口冲击强度与弹性体用量几乎成线性增加,当用量达到 25wt% 后,韧性不再提高,在所研究的弹性体用量范围内,没有发生脆韧转变,这与其它学者对该体系的研究结果是一致的^[4]。对于 PPO/SEBS-*g*-MAH 体系,缺口冲击强度在 SEBS-*g*-MAH 用量为 10~15wt% 时发生脆韧转变,从 371J/m 增加到 950J/m。用量增加到 20wt% 时,冲击强度达到最高值,是纯 PPO 树脂的 19 倍;再

增加弹性体用量,缺口冲击强度反而下降。

2.2 PPO/SEBS 和 PPO/SEBS-*g*-MAH 共混物的形态结构

从图 2(a)可以看出,在 PPO/SEBS 共混体系中,SEBS(深色部分)呈不规则的“粗长条状”均匀地分散在 PPO(白色部分)基体中,随着 SEBS 用量的增加(图 2b),黑区增加,但其形状不随用量而变化,呈“海-岛”结构。而图 3(a)则显示,当 SEBS-*g*-MAH 的用量为 5wt% 时,它在 PPO 基体中呈液滴状,或相连形成“细长条状”;当其用量为 10wt% 时,如图 3(b)所示,弹性体在基体中相互搭接、高度伸展,在大部分区域呈“细长条状”,局部地区相连成“网状”结构;当其用量达到 15wt% 时(图 3c),一个清晰的“网状”弹性体结构在 PPO 基体中形成,这种网状结构一直延续到本研究的组成范围内(图 3d)。

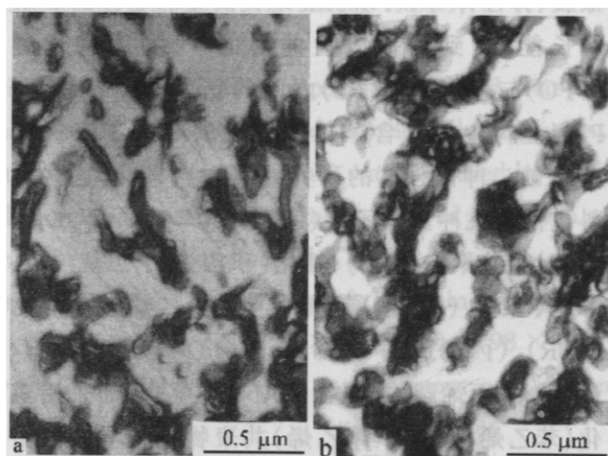


Fig. 2 TEM photographs of PPO/SEBS blend

- a) PPO/SEBS = 85/15
b) PPO/SEBS = 75/25

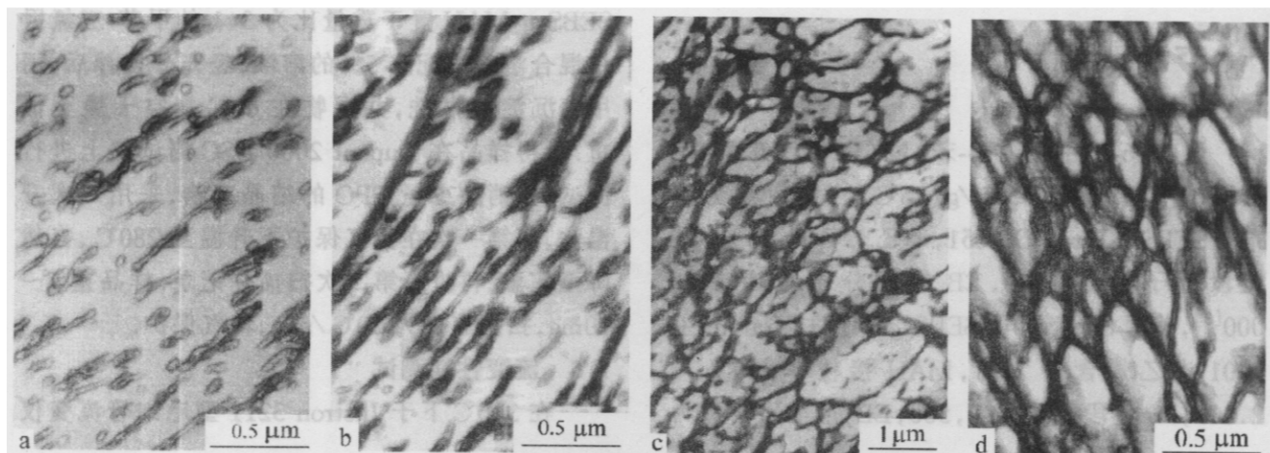


Fig. 3 TEM photographs of PPO/SEBS-*g*-MAH blend

- a) PPO/SEBS-*g*-MAH = 95/5; b) PPO/SEBS-*g*-MAH = 90/10; c) PPO/SEBS-*g*-MAH = 85/15; d) PPO/SEBS-*g*-MAH = 75/25

高分子合金的冲击性能强烈地依赖于它的形态结构,正是由于网状形态结构的形成,才导致 SEBS-*g*-MAH 用量在 10~15wt% 时,共混体系发生脆韧转变.这已在其它具有网状结构的多相聚合物体系得到证实,如 Siegman 和 Hiltner 研究的聚氯乙烯/氯化聚乙烯共混体系^[5]和 Wadhwa 等研究的聚甲醛/聚氨酯弹性体共混体系^[6]等.

2.3 网状结构的形成条件

分别从共混物各组份之间的相容性和流变性能探讨网状结构的形成条件.表 1 给出了 PPO/SEBS 和 PPO/SEBS-*g*-MAH 共混物的 DSC 测试结果.可以看出,SEBS 中 PS 链段的 T_g 高于 SEBS-*g*-MAH 中 PS 链段的 T_g ,这是由于两种共聚物中 PS 链段的分子量不同造成的.研究表明^[7],对于苯乙烯类共聚物中 PS 链段的 T_g ,其值与 PS 链段的分子量有关,分子量低于 20,000, T_g 随分子量的增加而增加;当分子量超过 20,000 时,PS 的 T_g 趋于定值.由 1.1 可知,SEBS 中 PS 链段的分子量远远大于 SEBS-*g*-MAH 中 PS 段的分子量,于是有上述的实验结果.此外,还可以看出,PPO/SEBS 共混物存在一个 T_g ,该值介于 PS 和 PPO 的 T_g 之间;而 PPO/SEBS-*g*-MAH 共混物存在两个 T_g ,分别对应于 PS 和 PPO 相.这说明 PPO 与 SEBS 中的 PS 链段达到了分子水平的相容;而 PPO 与 SEBS-*g*-MAH 中的 PS 链段只存在部分相容性.这一结果同样与两种弹性体中 PS 链段的分子量有关,一般认为^[8]苯乙烯类共聚物中 PS 链段的分子量在 $5.0 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^4$ 之间时,与 PPO 部分相容,且随着分子量的增加相容的程度提高;PS 链段分子量 $\geq 1.5 \times 10^4$ 时,与 PPO 全部相容.

Table 1 DSC results of PPO/SEBS and PPO/SEBS-*g*-MAH blends

Sample	Composition(wt%)	$T_{g(1)}(^{\circ}\text{C})$	$T_{g(2)}(^{\circ}\text{C})$
PPO	100	209.2	-
SEBS	100	104.0	-
SEBS- <i>g</i> -MAH	100	77.2	-
PPO/SEBS	50/50*	141.5	-
PPO/SEBS- <i>g</i> -MAH	50/50*	135.8	194.1

* Based on PPO/PS

DSC 测试的结果表明 PPO/SEBS 共混物的相容性强于 PPO/SEBS-*g*-MAH 共混物.相容作用越强,体系发生相分离的趋势和程度较小,分散相越容易在连续相中形成球状颗粒;相容作用越弱,体系越容易发生相分离,越易形成两相连续的结构^[9].

图 4 给出了 PPO、SEBS 和 SEBS-*g*-MAH 的表观剪切粘度与非牛顿剪切速率之间的关系曲线.从图中可知,在测试的剪切速率范围内,SEBS

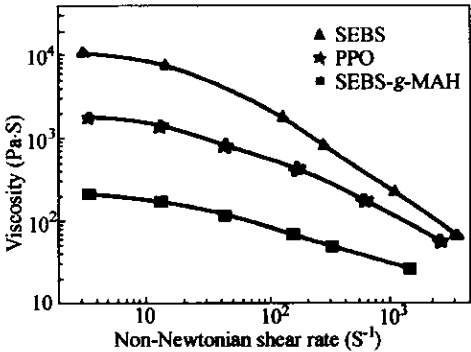


Fig. 4 Relationship between viscosity and non-newtonian shear rate for PPO,SEBS and SEBS-*g*-MAH

的表观粘度高于 SEBS-*g*-MAH.在 300℃ 的高温下,共聚物中 PS 链段的熔体粘度远远低于 EB 橡胶段,在流动场中,相当于 PS 链段拖着 EB 链段前进,这样 EB 链段的分子量决定着共聚物的熔体粘度. SEBS 中的 EB 链段分子量为 116,000,是 SEBS-*g*-MAH 中 EB 链段的分子量(37,500)的三倍,所以 SEBS 的表观粘度远远大于 SEBS-*g*-MAH.同时可以看出,SEBS 的熔体粘度高于 PPO,而 SEBS-*g*-MAH 的熔体粘度小于 PPO.通常,低粘度的组分趋于包裹高粘度的组分,低粘度组份的用量较小时,易伸展形成不规则的形状,达到一定用量时,形成两相连续的结构^[9].因此,PPO/SEBS 体系中 PPO 趋于包裹 SEBS,形成了如图 2 所示的形态结构;而 PPO/SEBS-*g*-MAH 体系中,SEBS-*g*-MAH 趋于包裹 PPO,使其分子链在流动过程中易于延伸、铺展开来,达到一定用量时,与基体形成两相连续的结构,如图 3 所示.由此可见,较高的熔体粘度是 SEBS 与 PPO 不能形成网状结构的另一重要原因.

REFERENCES

- 1 Collyer A A. Rubber Toughened Engineering Plastics. London: Chapman & Hall Published, 1994. 136~164
- 2 Feng Wei(冯威), Ph.D Thesis of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学博士学位论文), 1997: 5~11
- 3 Yee A F. Polym Prepr, 1972, 18: 340~341
- 4 Park I, Keskkula H, Paul D R. J Appl Polym Sci, 1992, 45: 1313~1328
- 5 Siegmund A, Hiltner A. Polym Eng & Sci, 1984, 24: 869~876
- 6 Wadhwa L H, Dolce T J, Laniewe H L. SPE/RETEC. Athens, Ohio University Athens, 1985. 38~53
- 7 Shultz A R, Beach B M. J Appl Polym Sci, 1977, 21: 2305~2309
- 8 Tucker P S, Barlow J W, Paul D R. Macromolecules, 1988, 21: 1678~1685
- 9 Paul D R, Barlow J W. J Macromol Sci-Rev, Macromol Chem, 1980, C(18): 109~168

MORPHOLOGY AND IMPACT PROPERTY OF PPO/ELASTOMERIC STYRENE-BASED BLOCK COPOLYMER BLENDS

FENG Wei, ZHANG Qiang, WU Dezhen, LI Qifang, LI Hangquan, JIN Riguan

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Two kinds of PPO blends, PPO/SEBS (Kraton G 1651) and PPO/SEBS-*g*-MAH (Kraton FG 1901) prepared through melting extrusion, were compared in morphology and impact properties. TEM studies showed that in PPO/SEBS blends the elastomer is dispersed in the PPO matrix in a thick cylinder shape and forms the sea-island morphology until the content of SEBS is up to $500\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. In PPO/SEBS-*g*-MAH blends, if the concentration of elastomer is in the range from 0 to $100\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, SEBS-*g*-MAH is dispersed in PPO continuous phase in a thin cylinder shape, when SEBS-*g*-MAH is $150\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, it forms a network morphology. The notched impact strength revealed that ductile-brittle transition doesn't occur in PPO/SEBS blends, but occurs for PPO/SEBS-*g*-MAH blends in the content range of SEBS-*g*-MAH from 100 to $150\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. This super-toughened level results from the network morphology in PPO/SEBS-*g*-MAH blend. Furthermore, thermal and rheological behavior of PPO blends were measured by DSC and Instron capillary rheometer. DSC revealed that the PS segment in SEBS copolymers was miscible completely with PPO, and the PS segment in SEBS-*g*-MAH was miscible partly with PPO. DSC result showed that there was higher phase separation in PPO/SEBS-*g*-MAH blends than in PPO/SEBS blends. Rheological behavior revealed that at the same shear rate, the melt viscosity of SEBS-*g*-MAH was lower than that of PPO, and the melt viscosity of SEBS was higher than that of PPO. Rheological result showed that SEBS-*g*-MAH trended to encapsulate PPO during melting extrusion and has the thin cylinder shape or network structure in PPO matrix with the increasing of SEBS-*g*-MAH.

Key words PPO, SEBS-*g*-MAH, Network morphology, Super-toughened