

EPR-g-PS 热塑弹性体结构与性能的关系*

马京晶 庞德仁 黄葆同

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

通过聚苯乙烯大分子单体与乙烯、丙烯共聚得到的乙丙橡胶(EPR)为主干、聚苯乙烯(PS)为支链的接枝共聚物 EPR-g-PS, 在无化学交联的情况下, 模压样品具有与三元乙丙硫化胶可比拟的强度(PS = 37.5%, $M_{300\%} = 113$ 公斤/厘米², 抗张强度 = 198 公斤/厘米², 伸长率 = 705%)。聚苯乙烯含量、平均支链数目和成型条件是影响接枝共聚物力学性能的主要因素。聚苯乙烯微区除了以热塑交联网络起到物理交联作用外, 在应力作用下本身还发生非弹性形变, 起到补强填料的作用, 使 EPR-g-PS 表现出热塑弹性体的性质。

由大分子单体共聚合方法^[1]得到的乙丙橡胶(EPR)为主干、聚苯乙烯(PS)为支链的接枝共聚物 EPR-g-PS, 支链长度均一, 结构明确。本文通过对其力学性能及影响因素的探讨来揭示这类新型热塑弹性体结构与性能间的关系。

实 验 部 分

1. 样品制备

接枝共聚物 EPR-g-PS 的合成和表征见前文[1]。

2. 力学性能测试

使用 DL-1000 型电子拉伸试验机(长春非金属材料试验机厂)于室温测试样品的力学性能, 拉伸速率为 500 毫米/分。模压试样于 160°C 下压制成型; 溶液浇注膜试样由 5--10% 环己烷溶液缓慢挥发去溶剂后真空烘箱内干燥 4 天制得。

结 果 与 讨 论

1. 影响力学性能的因素

(1) 组成 模压试片的 300% 定伸强度随接枝共聚物中聚苯乙烯含量的增加而提高(图 1)。抗张强度在聚苯乙烯含量小于 40% 时, 随后者的增加而明显增加(图 1), 相应的形态研究表明, 此时聚苯乙烯微区由球形变为棒块状^[2]。一般认为强度的增加与聚苯乙烯微区形态变化有关^[3]。聚苯乙烯含量大于 40% 后, 抗张强度表现出下降趋势, 而电镜图中聚苯乙烯相出现相互贯穿^[2], 这与 SBS 类热塑弹性体抗张强度随聚苯乙烯含量变化的

* 1982年8月20日收到。

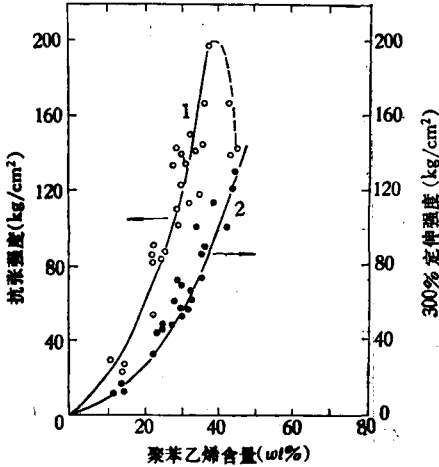


图1 聚苯乙烯含量对接枝共聚物抗张强度及300%定伸强度的影响(模压样品)

—●— 300%定伸强度; —○— 抗张强度。

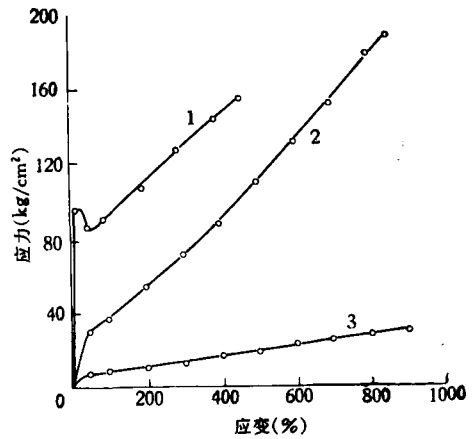


图2 EPR-g-PS 的应力-应变曲线(模压样品)

1) 45%PS; 2) 36% PS; 3) 14%PS.

规律^[4]相似。由于 EPR-g-PS 的分子结构的特点, 还需考虑平均支链数的影响。

接枝共聚物组成的变化还导致样品应力-应变行为的改变(图2)。当聚苯乙烯含量小于40%时, 模压样品表现出典型的弹性体行为, 有大的形变和较高的强度。当聚苯乙烯含量大于40%后, 样品应力-应变曲线出现屈服点且断裂伸长降低, 表现出增韧塑料的行为。通常认为上述现象的出现是由于聚苯乙烯相互贯穿及部分连续的缘故^[5,6]。我们所作透射电子显微镜的观察证实了这一点^[2]。

(2) 平均支链数 由表1接枝共聚物平均支链数 \bar{N}_g 对力学性能的影响, 可得出很有趣的结论: (A) \bar{N}_g 由约为1(样品10)增加到2(样品17), 抗张强度提高了3倍多; (B) \bar{N}_g 由约为2增加到4, 抗张强度提高有限。当 \bar{N}_g 为1时接枝共聚物只在接枝点处与聚苯乙烯微区相连接, 两端的橡胶是自由的, 不能形成有效交联网络(类似SB两嵌段共聚物), 因此强度很低。当 \bar{N}_g 等于2时, 两接枝点间的橡胶段为聚苯乙烯微区所固定, 可形成完整的交联网络(类似SBS三嵌段共聚物), 样品的强度显著提高。 \bar{N}_g 大于2时, 整个大分子得到更多的固定, 强度又会有进一步的提高。

表1 平均支链数对 EPR-g-PS 性能的影响(模压样品)

样品号	\bar{N}_g	300%定伸强度 (kg/cm ²)	抗张强度 (kg/cm ²)	聚苯乙烯含量 (重量%)	$\bar{M}_{n,c} \times 10^{-4}$
10	1.4	47	47	31.3	9.54
17	1.7	62	142	28.5	8.39
15	3.3	90	167	36.3	11.9
21	4.0	113	198	37.5	14.0

* $\bar{M}_{n,c}$ 为数均分子量, 渗透压法测定。

上述结果还可解释图3、4中具有不同长度聚苯乙烯支链样品的力学性能随聚苯乙烯

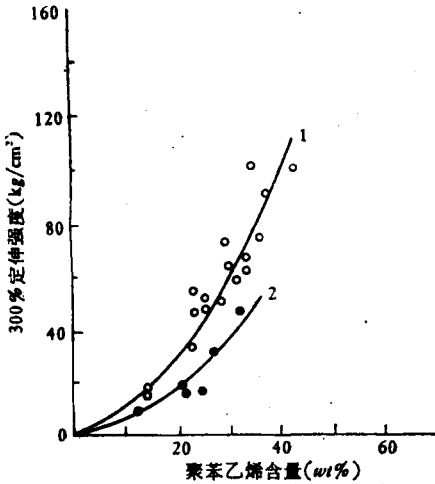


图3 不同长度支链的接枝共聚物的300%定伸强度与聚苯乙烯含量的关系(模压样品)
1) 1.3×10^4 ; 2) 2.2×10^4 .

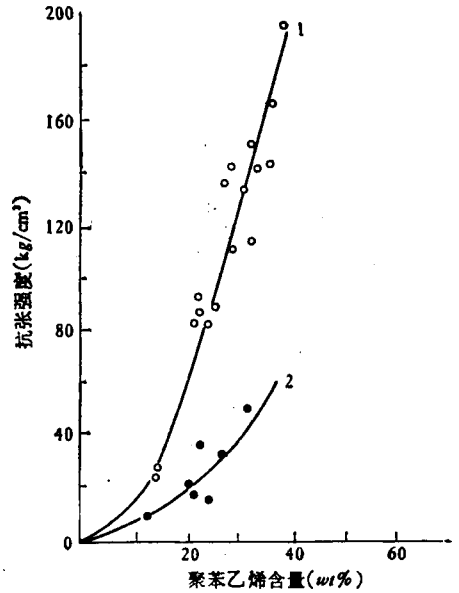


图4 不同长度支链的接枝共聚物的抗张强度与聚苯乙烯含量的关系(模压样品)
1) 1.3×10^4 ; 2) 2.2×10^4 .

含量变化差异。仅从聚苯乙烯含量考虑,显然不能解释为什么聚苯乙烯含量相同时,支链分子量大的样品($\bar{M}_{n,g} = 2.2 \times 10^4$)的强度显著低于支链分子量较小的样品($\bar{M}_{n,g} = 1.3 \times 10^4$)。然而考虑平均支链数的影响则发现,由于聚合条件相同,各样品的总数均分子量相差不大,当聚苯乙烯含量相同时,根据

$$\bar{N}_g = \bar{M}_{n,c} \cdot w_g / \bar{M}_{n,g} \quad (1)$$

式中 $\bar{M}_{n,c}$ 为接枝共聚物数均分子量; $\bar{M}_{n,g}$ 为支链分子量; w_g 为支链重量分数,则支链分子量为 1.3×10^4 样品的平均支链数大约为支链分子量为 2.2×10^4 样品的2倍,所以前者力学性能优于后者。

由于采用较低催化剂浓度可得到分子量较大且聚苯乙烯含量较高的样品^[1],因而在支链长度一定(相同分子量的大分子单体)的条件下,按(1)式计算得到的平均支链数也必然较多,使得低催化剂浓度下合成的样品具有更好的力学性能(参见图5)。

(3) 成型条件 两相体系聚合物的力学性能对试样的制备方式^[7]、机械和热历史^[6]是非常敏感的,这些条件可以在很大程度上改变聚合物的形态结构。

表2、3中给出了EPR-g-PS模压及溶液浇注膜样品的力学性能。比较两者可看到,溶液浇注膜样品的抗张强度高于一模压样品,而300%定伸强度略低于后者。尽管存在上述差异,不同成型条件所得样品的强度随聚苯乙烯含量变化的规律是相同。浇注膜样品中聚苯乙烯含量为37.5%,伸长率大于900%,300%定伸强度为89 kg/cm²;抗张强度达339 kg/cm²,与相应聚苯乙烯含量的SBS三嵌段共聚物的溶液浇注膜样品的强度相当。

2. 与阳离子接枝产物的比较

图6为阳离子接枝EPR-g-PS^[8]与本工作大分子单体接枝共聚物的力学性能比较(均

表 2 EPR-g-PS 模压样品的力学性能

样品号	聚苯乙烯含量 (重量%)	300%定伸强度 (kg/cm ²)	抗张强度 (kg/cm ²)	伸长率 (%)	永久形变 (%)	硬 度 (Shore A)
1	14.1	14	26	850	30	44
16	21.9	32	83	840	29	52
2	23.1	44	90	927	33	60
7	27.3	49	135	1040	43	62
6	29.8	70	123	747	26	64
17	28.5	62	142	850	48	64
13	30.3	54	140	850	38	60
3	32.6	66	150	953	71	72
5	36.3	90	167	750	50	78
21	37.5	113	196	705	54	—
18	43.2	99	167	800	122	90
14	45.0	130	142	450	83	94

表 3 EPR-g-PS 溶液浇注膜样品的力学性能

样品号	聚苯乙烯含量 (重量%)	300%定伸强度 (kg/cm ²)	抗张强度 (kg/cm ²)	伸长率 (%)	永久形变 (%)
16	21.9	18	126	1695	61
7	27.3	30	228	1450	64
17	28.5	36	171	1260	65
23	29.4	42	266	1258	61
8	29.8	31	272	1333	59
13	30.3	38	231	1233	44
5	36.3	61	266	1078	60
21	37.5	89	339	972	88
19	43.2	113	293	787	113

为溶液浇注膜样品,且平均支链数大致相同)。当聚苯乙烯含量相同时,大分子单体接枝产物的 300% 定伸强度和抗张强度均优于阳离子接枝产物。原因可以从两种合成方法所得产物的分子结构的差异来解释。大分子单体接枝共聚合的最大特点在于可以控制产物支链的结构。通过合成具有所需分子量的聚苯乙烯大分子单体,可以方便地得到具有确定长度支链的聚合物,其支链长度可选择在使 EPR-g-PS 体现出最佳力学性能的范围。此外,阴离子聚合得到的聚苯乙烯大分子单体为窄分布产物,因而由其聚合得到的接枝共聚物具有长度均匀的支链。而阳离子接枝则因其聚合机理的限制,很难控制支链结构,且产物支链分子量的多分散性大($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.5 - 2.5$)^[8]。当聚苯乙烯含量相同时,阳离子接枝 EPR-g-PS 中的分子量低于产生相分离临界分子量^[9]的聚苯乙烯支链对于形成约束相微区没有贡献;而阳离子接枝产物中分子量过大的聚苯乙烯支链则由于链段运动困难而妨碍其达到热平衡的相分离状态^[9],同样影响产物的强度。

3. 接枝共聚物的形变行为

EPR-g-PS 的形变行为有如下特点: (1) 断裂后的永久形变值随聚苯乙烯含量的增加而增大(图 7)。(2) 同一样品的永久形变值随伸长率的增加而增大(图 8)。(3) 将试样投入沸水中,则所有样品的永久形变均消失,试样恢复到原长度。

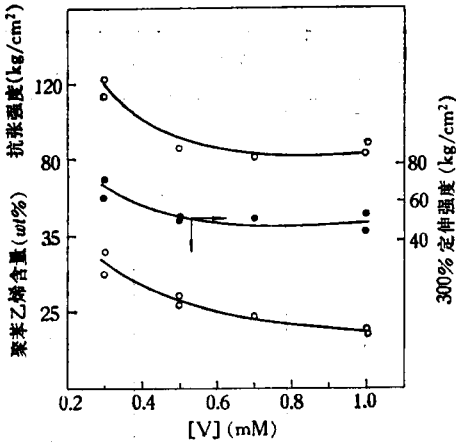


图 5 催化剂浓度对接枝共聚物强度的影响 (模压样品)

$\text{VOCl}_3\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_2$ 体系聚合条件: 环己烷 100 毫升; $[\text{Al}]/[\text{V}] = 15\text{--}20$; 丙烯/乙烯 = 2.0 ± 0.2 ; 10°C 30 分钟; 端基为烯丙基的聚苯乙烯大分子单体分子量 = 13,000。

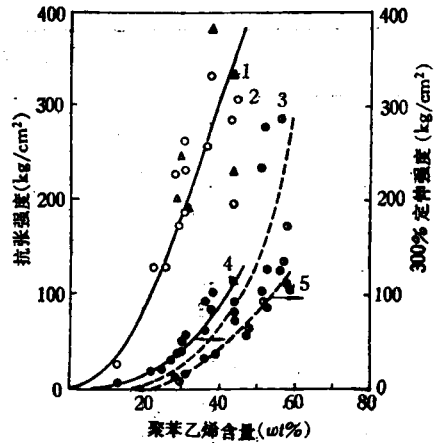


图 6 大分子单体接枝与阳离子接枝 EPR-g-PS 力学性能的比较(溶液浇注膜样品)

1,2,4 为大分子单体接枝 EPR-g-PS*; 3,5 为阳离子接枝 EPR-g-PS。2,4 拉伸速度 500 毫米/分时的 300% 定伸强度和抗张强度; 1 为拉伸速度 50 毫米/分时的抗张强度; 50 毫米/分拉伸速度时的 300% 定伸强度值与 500 毫米/分的大致相同, 因图中点过多, 未给出。

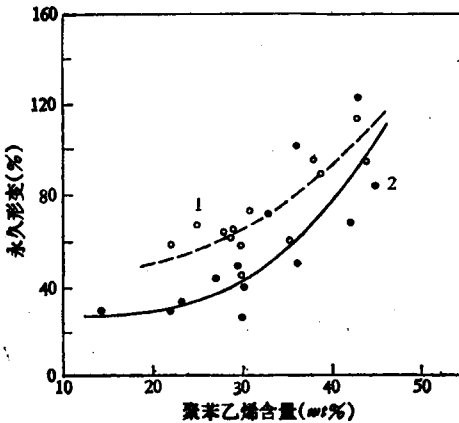


图 7 接枝共聚物永久形变与聚苯乙烯含量的关系
1) 溶液浇注膜样品; 2) 模压样品。

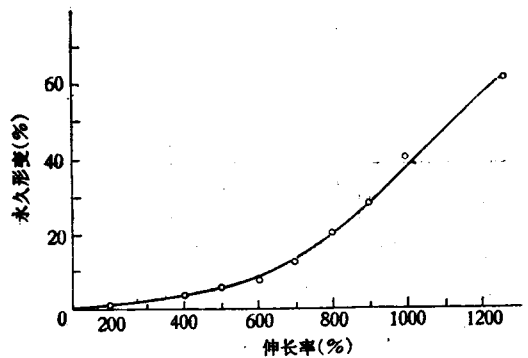


图 8 接枝共聚物永久形变与伸长率的关系
溶液浇注膜样品, 29% 聚苯乙烯。

接枝共聚物形变行为的上述规律, 是两相体系形态的直接反映。当体系承受应力时, 细小的聚苯乙烯微区可产生非弹性形变承受应力, 因此样品的聚苯乙烯含量越高, 断裂时的塑性形变也越大。同理, 伸长率越大时, 聚苯乙烯微区产生的相应的非弹性形变也越大, 因而表现永久形变增大。将永久形变后的试样投入沸水中, 由于温度接近聚苯乙烯的玻璃化转变温度, 塑性形变消失。

由以上接枝共聚物形变行为的探讨可知, 聚苯乙烯微区在起物理交联网络作用的同时, 还可在应力作用下发生一定的塑性形变来吸收能量, 起到补强填料的作用。这就解释了 EPR-g-PS 在没有化学交联的情况下具有较高强度的原因。对于与 EPR-g-PS 有类

似两相体系形态结构的 SBS 类热塑弹性体, Beechen 等^[7]曾利用电子显微镜直接观察到聚苯乙烯微区在应力作用下首先取向,而后形变为椭圆形以至最后破坏的过程,从另一方面证实了以上的解释。

致谢: 在力学性能测试过程中,得到陈启儒、李生田、何天白同志的帮助,深表谢意。

参 考 文 献

- [1] 马京晶、庞德仁、黄葆同,高分子通讯, 1984, (4)161.
- [2] 马京晶、张伯兰、黄葆同,未发表工作.
- [3] Uchida, T., Soen, T., Inoue, T. and Kawai, H., *J. Polym. Sci.*, A2, 1972, 10, 101.
- [4] Holden, G., Bishop, E. T. and Legge, N. R., *J. Polym. Sci.*, 1969, C26, 37.
- [5] Zelinski, R. and Childers, C. W., *Rubber Chem. Technol.*, 1968, 41, 161.
- [6] Fischer, E. and Henderson, J. F., *J. Polym. Sci.*, 1969, C26, 149.
- [7] Beecher, J. F., Marker, L., Bradford, R. D. and Aggarwal, S. L., *J. Polym. Sci.*, 1969, C26, 117.
- [8] Kennedy, J. P. and Smith, R. R., in "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks", Ed. Sperling, L. H., Plenum, New York, 1974, p. 303.
- [9] Morton, M. and McGrath, J. E., Juliano, P. C., *J. Polym. Sci.*, 1969, C26, 99.

STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIP OF EPR -g-PS THERMOPLASTIC ELASTOMER

Ma Jingjing, Pang Deren and Huang Baotong
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Without chemical crosslinking, the graft copolymer EPR-g-PS of ethylene-propylene (EPR) backbone with polystyrene (PS) branches possesses mechanical properties comparable with those of vulcanized EP terpolymers. A tensile strength of 198 kg/cm², 300% modulus of 113 kg/cm², and an elongation at break of 705% were achieved with the sample containing 37.5% PS (molded specimen). The tensile strength of specimens (cast film) is higher than that of Kennedy's EPR-g-PS prepared by cationic grafting reaction. PS-content in the copolymers and average number of branches per molecule are main factors affecting the mechanical properties of EPR-g-PS. Highly dispersed microdomains, formed by PS branches, act as a thermoplastic network and energy-absorbing "reinforcing filler", actually undergoing deformation under stress, and are responsible for the thermoplastic elastomeric properties of EPR-g-PS.