

# EPR-g-PS热塑弹性体的形态结构\*

马京晶 张伯兰 黄葆同

(中国科学院长春应用化学研究所)

## 摘 要

电子显微镜观察表明,以乙丙橡胶(EPR)为主干,聚苯乙烯(PS)为支链的接枝共聚物 EPR-g-PS 的基本形态是高度分散的聚苯乙烯微区(约几百 Å)存在于乙丙橡胶连续相中的两相体系。随接枝共聚物中聚苯乙烯含量增加,微区形态发生变化。少量的接枝共聚物在 PS 与 EPR 共混物中起“增容剂”作用,使分散相微区变得小而均匀。多重玻璃化转变的存在进一步证实了接枝共聚物相分离的形态结构。

前文<sup>[1]</sup>已详述了以乙丙橡胶(EPR)为主干、聚苯乙烯(PS)为支链的接枝共聚物 EPR-g-PS 的合成。由表征结果可知,接枝共聚物支链及主干接枝点间链段的分子量均大至足以表现各自的聚合物性能。本工作通过透射电子显微镜(TEM)观察以及 DSC、扭摆动态力学法的研究,揭示 EPR-g-PS 的特定分子结构所决定的形态。

## 实 验 部 分

### 1. 样品制备

乙丙橡胶、末端为烯丙基的聚苯乙烯大分子单体(PS-allyl)及接枝共聚物 EPR-g-PS 的制备见前文<sup>[1]</sup>。

### 2. TEM 观察

聚合物形态观察使用日立 H-500 型透射电子显微镜。溶液浇铸膜样品由 1% 甲苯溶液在水面上于室温蒸发制得。将模压试样在液氨内冷冻断裂,用 Pt-C 作断裂面一级复型,得到 TEM 用复型样品。

### 3. 转变行为

聚合物转变行为由扭摆动态力学仪<sup>[2]</sup>测定,样品为厚约 0.3 毫米、长 20 毫米、宽 2 毫米的模压试样。热性能测试使用 Du Pont-900 型差热分析仪,在 -100 至 +160℃ 记录样品的热谱图。

## 结 果 及 讨 论

### 1. 接枝共聚物的形态

由 EPR-g-PS 与 SBS 的分子结构示意图(图 1)看出,与 SBS 相似,EPR-g-PS 也是

\* 1983 年 4 月 20 日收到。

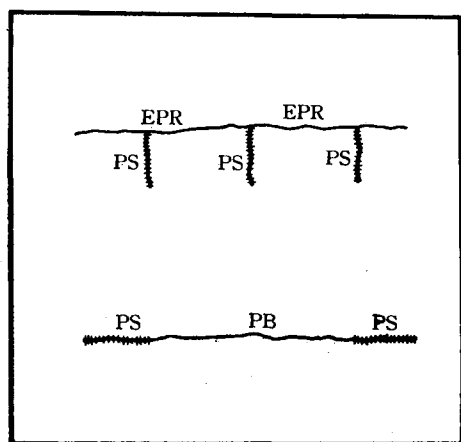


图 1 EPR-g-PS 和 SBS 的分子结构示意图

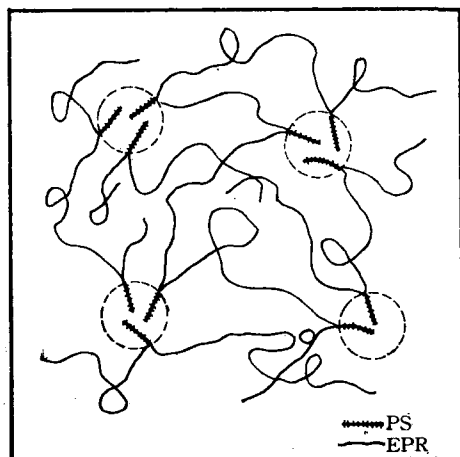


图 2 EPR-g-PS 的相分离形态模型

由彼此不相容的橡胶段 (EPR 主干) 及塑料段 (PS 支链) 构成的。因此,若忽略接枝共聚物分子链两末端接枝点外的自由橡胶段末端,则平均支链数为 2 的接枝共聚物相当于 S-EP-S 三嵌段共聚物,而平均支链数大于 2 时则相当于多个三嵌段共聚物的连续组合。

在目前普遍接受的 SBS 两相体系结构模型的基础上,根据 EPR-g-PS 的结构特点,很容易得出这类接枝共聚物的形态模型(图 2)。

对于所设想的相分离形态模型,电子显微镜观察应是最直观的证明。聚苯乙烯含量少于 20% 的接枝物样品,透射电镜观察可看到球形的聚苯乙烯微区结构。图 3A 是聚苯乙烯含量为 25% 的浇铸膜样品的 TEM 照片,其中聚苯乙烯微区呈颗粒状均匀分布在橡胶连续相中,粒子尺寸为 200 Å 左右,两相界面不十分清晰。聚苯乙烯含量增加到 45% 左右时,微区变为棒、块状(图 3B),部分区域出现聚苯乙烯相的相互贯穿,说明分散相微区的形态是随组成而改变的<sup>[3]</sup>。

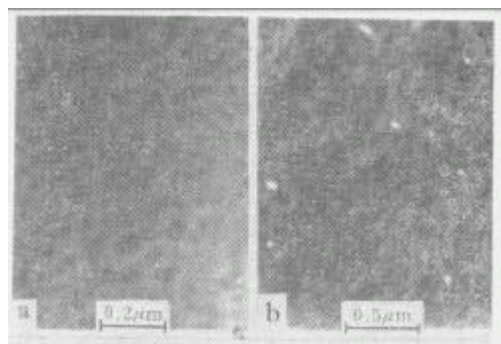


图 3 EPR-g-PS 的 TEM 照片

图 4 中给出了接枝共聚物(图 4A)与相应共混物 EPR + PS (图 4B)形态的比较。共混物中聚苯乙烯微区形状不规则且大小不等,尺寸为  $\mu\text{m}$  数量级,两相界面很清晰,完全不同于接枝共聚物。接枝共聚物与相应共混物形态上的差异,可借助前面提到的两相体系形态模型来解释。形成接枝共聚物两相的聚苯乙烯支链与乙丙橡胶主干是以化学键相

连接的,因此两个分散相微区间的距离一般应小于两支链间主干长度。同时,由于接枝点处于两相界面处,因此对球形微区来说其半径通常小于伸展的聚苯乙烯支链长度<sup>[4]</sup>。例如,当聚苯乙烯支链分子量为 10,000 时,按照伸展链模型计算的末端距是 250 Å 左右,即球形聚苯乙烯微区直径应不大于 500 Å。由于上述限制,接枝共聚物的相区一般在几百 Å 的范围内,且分布均匀。此外,由于在两相界面的接枝点处,聚苯乙烯支链与乙丙橡胶主干不可避免地会发生部分互容,使得接枝共聚物的两相界面比较模糊。而对于共混物,两组分间没有化学键连接,分子链可相对自由地运动,其分散相的形态只受制备条件的影响,故尺寸大,且大小、分布不均匀。

在接枝共聚物中加入少量聚苯乙烯均聚物,观察到聚苯乙烯微区明显变大,为上千

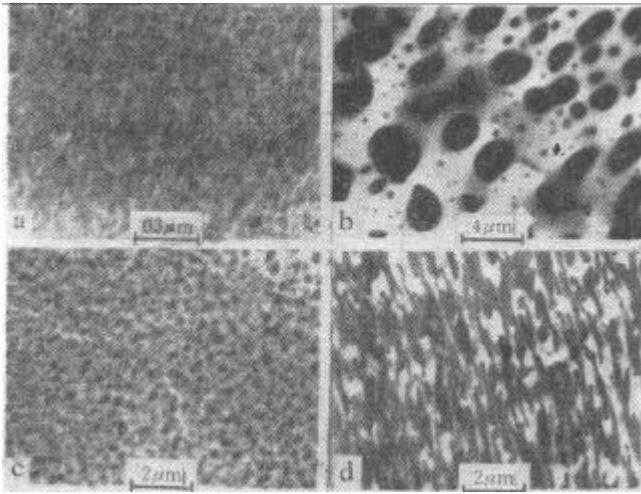


图 4 接枝共聚物与共混物的形态

- |                       |                                 |
|-----------------------|---------------------------------|
| a. EPR-g-PS(45%PS)    | b. EPR + PS(45%)                |
| c. EPR-g-PS + PS(14%) | d. (EPR + PS) + EPR-g-PS(20%PS) |
| (共混物组成: 32% PS)       | (共混物组成: 45% PS)                 |

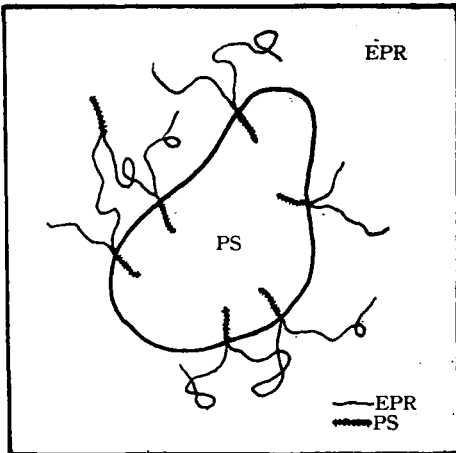


图 5 EPR-g-PS 起“增容剂”作用示意图

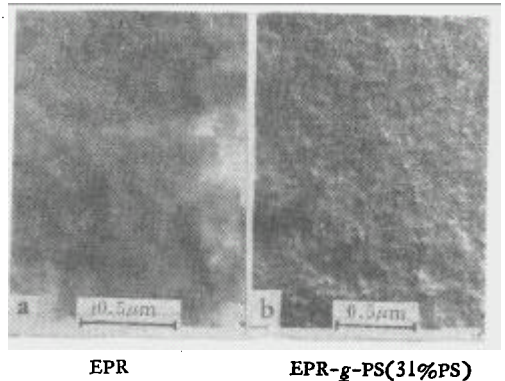


图 6 EPR 及 EPR-g-PS 复型样品的 TEM 照片

$\text{\AA}$ , 但分布仍较均匀(图 4C)。这是由于加入的聚苯乙烯均聚物可溶解在接枝共聚物相应的组分中, 使固定相微区“长大”。在 EPR + PS 共混物中加入少量接枝共聚物, 看到共混物相区明显变小, 且形状及大小也较前均匀(图 4D)。这是由于接枝共聚物的两组分倾向于溶解在各自相应的均聚物中, 集中于两相界面处(图 5), 改善了界面处的表面结合力及浸润性, 起到了类似“乳化剂”的作用。

图 6 为 EPR 及 EPR-g-PS 模压样品冷冻断裂后, 经复型得到的电镜照片, 其中 EPR 样品的断裂面(图 6A)很平整, 没有明显的凸凹, 而 EPR-g-PS 样品的断裂面(图 6B)可清楚地看到相分离的形态结构, 图中条、块状突凸应为聚苯乙烯微区, 尺寸为  $300 \text{\AA}$  左右, 与溶液浇铸膜样品的结果相吻合。

## 2. 接枝共聚物的转变行为

接枝共聚物各样品的 DSC 谱图都在  $-50^\circ\text{C}$  至  $-53^\circ\text{C}$  出现 EPR 相的玻璃化转变(图 7)。聚苯乙烯大分子单体的玻璃化转变出现在  $83^\circ\text{C}$  附近, 而接枝共聚物的相应聚苯乙烯相的转变区在  $60-90^\circ\text{C}$  之间, 随聚苯乙烯含量降低, 可看到该转变温度移向低温的趋势。扭摆动态力学法的测试结果可更清楚地反映出 EPR-g-PS 转变行为的特点。由图

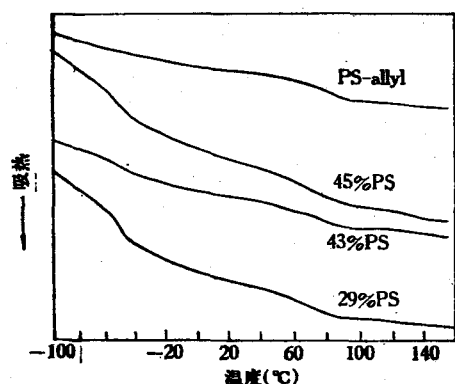


图 7 PS 均聚物与不同 PS 含量的 EPR-g-PS 的 DSC 谱

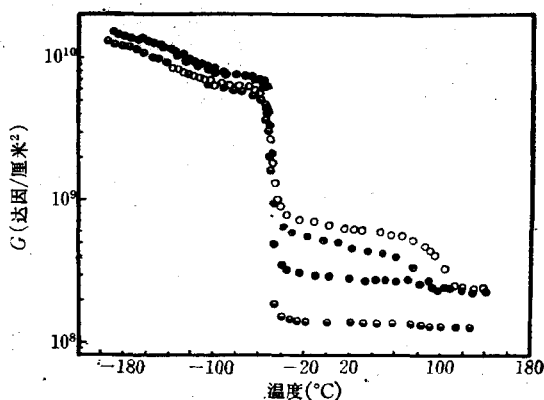


图 8 不同 PS 含量的 EPR-g-PS 的  $G'$  与温度的关系

○-43%, ◐-36%, ●-29%, ●-22%

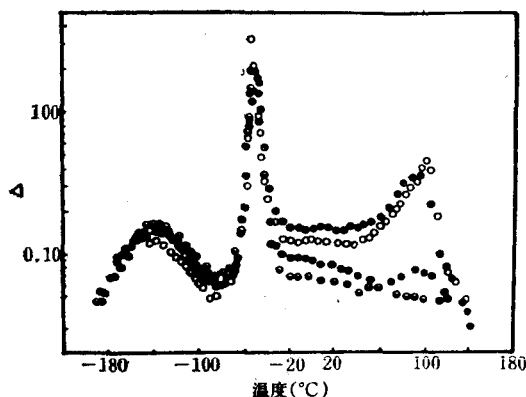


图 9 不同 PS 含量(同图 8)的 EPR-g-PS 的  $\Delta$  与温度的关系

8、9 可看到,接枝共聚物的动态力学谱出现三个转变温度,其中-130℃附近对应于乙丙橡胶中乙烯链段的“曲柄”运动;-50℃附近为乙丙橡胶相的玻璃化转变;90—100℃则对应着聚苯乙烯相的玻璃化转变。随接枝共聚物中聚苯乙烯含量的降低,可清楚地看到PS相的玻璃化转变移向低温且转变区变宽。一般认为嵌段及接枝共聚物分散相的玻璃化转变移向低温,且转变区变宽,是两相间部分互容的结果<sup>[5,6]</sup>,这一点与前述电镜观察的结果相吻合。

**致谢** 金恕、张桂珊同志协助测定样品的动态力学性能;测试中心电镜组协助拍摄样品的形态照片,谨此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] 马京晶、庞德仁、黄葆同,高分子通讯,1984, (3), 161.
- [2] 范世林、冯之榴、田禾,高分子通讯,1965, 7, 336.
- [3] Inoue, T., Soen, T., Hashimoto, T., Kawai, H., "Block Polymers", Aggarwal, S. L., Ed., Plenum, New York, 1970, p. 53.
- [4] Holden, G., Bishop, E. T., Legge, N. R., *J. Polym. Sci., C*, 1969, 26, 37.
- [5] Robinson, R. A., White, E. F. T., "Block Polymers", Aggarwal, S. L., Ed., Plenum, New York, 1970, p. 123.
- [6] Canter, N. H., *J. Polym. Sci., A-2*, 1968, 6, 155.

## MORPHOLOGY OF EPR-*g*-PS THERMOPLASTIC ELASTOMER

MA Jingjing, ZHANG Bolan and HUANG Baotong  
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

### ABSTRACT

Morphology of graft copolymer EPR-*g*-PS, EP copolymer (EPR) with polystyrene (PS) grafts, prepared through macromer copolymerization, has been studied by transmission electron microscopy (TEM). Results show that the copolymer consists of two-phases with PS microdomains several hundred Å in size dispersed in EPR rubber matrix. The microdomains change in shape from spheric to rod-like as PS-content in the copolymers increases. Small amount of EPR-*g*-PS in EPS+PS blends acts as an "emulsifier", making the microdomains in the blends smaller and the dispersion more homogeneous. Multi-transition behavior of the copolymers confirms the existence of separated phases.