

苯乙烯类嵌段共聚物对 IR /CR 共混物形态结构的影响

廖明义

(大连理工大学化工学院 116012)

梁爱民

(北京燕山石化公司研究院 102500)

摘要 考察了苯乙烯类嵌段共聚物对 IR /CR 二元共混物相态结构及粒子尺寸的影响。结果表明,加入苯乙烯类嵌段共聚物可有效改善 IR /CR 共混物的分散状态,在任何组成下均可降低分散相粒子尺寸,促进体系均匀分散,其中苯乙烯-异戊二烯共聚物的效果最为理想,其最佳用量为 3~7 份。

关键词 IR /CR 共混物, 苯乙烯类嵌段共聚物, 相态结构

众所周知,为了增加热力学不相容的高聚物 A 和 B 的相容性,可以采用加入嵌段或接枝共聚物的方法,共聚物链段与均聚物有着相同或不同的化学结构,但共聚物链段能够分别与共混物中组分之一相容。共聚物的界面活性作用可有效促进共混体系的精细分散,改善共混物的力学性能^[1~4]。在这类共混体系中相态是影响共混物性能的重要因素之一,因此我们研究了苯乙烯-异戊二烯(SIS)、苯乙烯-丁二烯(SBS)和丁甲基苯乙烯-丁二烯(MSBMS)三种嵌段共聚物(热塑性弹性体)对 IR /CR 二元共混物形态结构的影响,旨在更好地认识结构与性能的关系,为改性 IR /CR 并用胶提供一个新方法。

1 实验

1.1 材料

IR, КИ-3, CR, ДСР-70, SE, ИСТ-30, SBS, ДСТ-30, MSBMS, ДМСТ-35 均为前苏联商业化产品。

作者简介 廖明义,男,1962年出生。1984年毕业于大连工学院化工系。曾在俄罗斯莫斯科精细化工学院就读并获博士学位。主要从事高聚物共混的研究。

1.2 试验方法及工艺

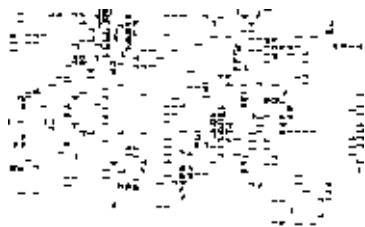
在光学相差显微镜上进行显微研究。试样按如下方式制备^[5]。将 IR 与共聚物于 75℃ 条件下在实验室小型开炼机上混合 5 min,然后将共混物与 CR 在室温下混合 5 min,放置 24 h 后,再在 143℃ 条件下熔融压成薄片,冷却至室温。由于 IR 和 CR 的极性相差较大,因此,在显微镜中很容易辨别,无需特别处理。

2 结果与讨论

2.1 IR /CR 二元共混物的形态结构

对于二元共混体系,界面张力、相间粘合力和高聚物熔融粘度是控制体系分散度、抵抗粒子聚结、保持结构稳定的重要因素。由于 IR 和 CR 为典型的热力学不相容体系,两者极性不同,它们之间的界面张力也很大^[4,5],因此,在任何组成下都难以得到均匀、精细分散的共混物。IR /CR 共混物显微镜照片见图 1。

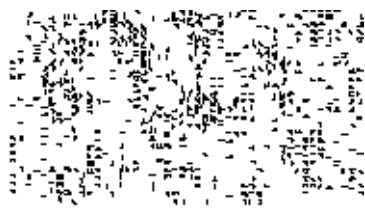
从图 1 可以看出,不论 CR 分散在 IR 基质中还是 IR 分散在 CR 基质中,分散相粒子都很大,且不规则。在 IR /CR 并用比为 90/10~60/40 时,CR 为分散相,IR 为连续相;在 IR /CR 并用比为 50/50~40/60 时生成两



(a) 70/30



(b) 50/50



(c) 30/70

图 1 IR/CR共混物显微镜照片

个连续相。由于 CR 的粘度较高,在 CR 含量达到 70份时才发生相转变,符合不同粘度聚合物共混时相结构变化的一般规律

2.2 共聚物对 IR/CR共混物相态结构的影响

由于 IR/CR 体系分散状态很差,为此选择 SIS、SBS 和 M SBM S 三种含苯乙烯的嵌段共聚物作为相容剂来改善体系的相容性。以前的工作^[4]证实,这三种共聚物会优先分布在 IR 和 CR 相界面上,有效降低了它们之间的界面张力,其共混物显微镜照片见图 2

从图 2可以看出,加入共聚物后,显著地

降低了分散相粒子尺寸,并使任何组成的体系均分散均匀,但粒子尺寸是随组成的变化而变化的,CR作为分散相时粒子尺寸的降



(a) IR/CR/SIS= 70/30/3



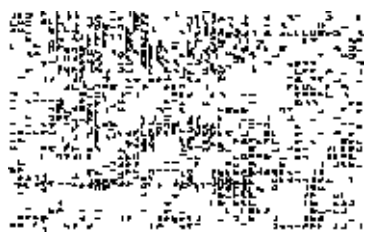
(b) IR/CR/SIS= 70/30/10



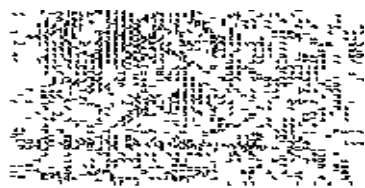
(c) IR/CR/SBS= 70/30/5



(d) IR/CR/M SBM S= 70/30/5



(e) IR /CR /SIS= 30/70/3



(f) IR /CR /SBS= 30/70/3



(g) IR /CR /MBSM = 30/70/3



(h) IR /CR /SIS= 50/50/1

图 2 共混物的显微镜照片

低程度比 IR 是分散相时粒子尺寸的降低程度大,表明共聚物与 CR 的作用比与 IR 的作用强 因此在 CR 为分散相时,共聚物能够非常有效地包覆在 CR 粒子表面,从而降低了

IR 和 CR 两相间的界面张力,促进体系的精细和均匀分散。从图 1(b)和 2(h)中可以看出,IR /CR 并用比为 50/50 时,加入共聚物后改变了共混物相结构,原来的两个连续相转变为 CR 重新以分散相分散在 IR 的连续相之中,表明共聚物的作用是非常显著的。共聚物就像乳化剂一样,降低了界面的张力,阻止 CR 粒子的聚结,促进 CR 粒子的分散。

2 3 共聚物对粒子尺寸的影响

按参考文献 3 所述的统计方法,定量评价加入共聚物 SBS 后,IR /CR 共混物粒子尺寸分布状态的变化,结果见图 3

从图 3 可以看出,IR /CR 二元共混物具有多分散性,曲线在约 14 和 32 μ m 处达到最大值,当加入仅仅 1 份的 SBS 后,分布曲线明

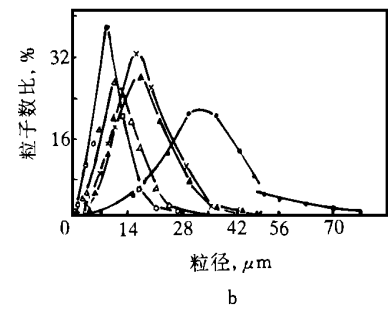
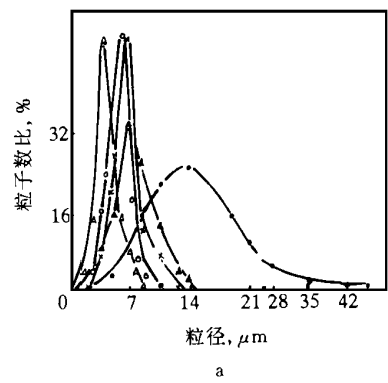


图 3 加入共聚物 SIS 后 IR /CR 共混物分散相粒子尺寸分布曲线

a- IR /CR /SIS ● — 70/30/0 × — 70/30/1, ○ — 70/30/3
△ — 70/30/7 ▲ — 70/30/10 b- IR /CR /SIS
● — 30/70/0 × — 30/70/1, ○ — 30/70/3
△ — 30/70/7 ▲ — 30/70/10

显变窄,拖尾现象基本消失,尺寸大于 14和 $50\mu\text{m}$ 的粒子已不存在,继续增加 SIS的用量,曲线向降低粒子尺寸的方向移动,并在用量为 7和 3份时,具有最小平均粒子尺寸,其粒子尺寸降至原二元共混物的 $1/3\sim 1/5$ 平均为 $5\sim 10\mu\text{m}$;当 SIS用量达到 10份时,曲线却向粒子尺寸增大的方向移动,粒子分布及尺寸大小与加入 1份 SIS时相近,表明共聚物用量超过 10份时,已起不到继续降低粒子尺寸的效果。从分布曲线上清楚地看出, SIS的最佳用量为 3~ 7份,在此范围内可得到比较精细和均匀的分散体系。实验结果表明,三种共聚物的作用效果存在差别, SIS的作用效果最明显, SBS和 M SBMS相近,这种差别的主要原因是结构不同。在 SIS中聚异戊二烯 (PI)嵌段与共混物组分之一 IR的化学结构相同。而在 SBS和 M SBMS中,聚丁二烯 (PB)嵌段与 IR化学结构相近,但热力学上它们是不相容的,由此产生相互作用的差别,进而影响到界面活性作用。

3 结论

(1)加入苯乙烯类嵌段共聚物可有效地

改善 IR /CR共混物的分散状态,在任何组成下均可降低分散相粒子尺寸,促进体系均匀分散

(2)在 SIS, SBS和 M SBMS三种共聚物中, SIS界面活性作用最明显,其最佳用量为 3~ 7份。

参考文献

- 1 Fay t R *et al* Molecular design of multicomponent polymer system I : Emulsifying effect of poly(hydrogenated butadiene-styrene) copolymer in LDPE /PS blends J Polym. Sci Polym. Lett Edn., 1981 19(2): 79~ 84
- 2 Fay t R *et al* Control of the morphology of PE /PS blends by block copolymer Makromol Chem., 1986 187(4): 837~ 852
- 3 Мирушников Ю П и др. Особенности процессов диспергирования в многокомпонентных полимерных системах, Высокомолекуляр. соед., 1989 31(10): 767~ 771
- 4 廖明义. SIS对 IR /CR混合物结构与性能的影响. 弹性体, 1996 (1): 17~ 21
- 5 ЛяоМини. Структура и свойства сополимеризатов бинарных смесей полидиеновых эластомеров и полимерных добавок - третья в полимерно в компонента. МИТХТ. М., 1993

收稿日期 1996-09-23

Influence of Styrene-based Block Polymers on Morphological Structure of IR /CR Blend

Liao M ingy i

(Dalian University of Science and Technology 116012)

Liang A in in

(Beijing Y anshan Research Institute of Petrochemistry 102500)

Abstract The influence of styrene-based block polymers on the phase structure and the particle size of IR /CR blend was investigated. The results showed that the distribution of IR /CR blend was improved, the size of the particles in the discontinuous phase was decreased and a uniform dispersion of accelerator was obtained by the addition of styrene-based block polymers. Among the tested styrene based block polymers, Styrene-isoprene copolymer was the most effective and the optimum level was 3~ 7 parts.

Keywords IR /CR blend, styrene-based block polymer, phase structure