

# 聚苯醚与 SEBS 及 SEBS-g-MA 共混物的亚微相态和流变性能

汪晓东 张强 冯威 金日光  
(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 采用透射电子显微镜(TEM)研究了聚苯醚(PPO)与苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚弹性体(SEBS)及其马来酸酐接枝共聚物(SEBS-g-MA)共混物的亚微相态,发现对于 PPO/SEBS 共混物,SEBS 在 PPO 基体中呈现条形分散相的“海-岛”结构。而在 PPO/SEBS-g-MA 共混物中,当 SEBS-g-MA 含量超过 10% (质量分数)后,在 PPO 基体中呈现双连续相的网络结构。这种双连续结构的形成使 SEBS-g-MA 能够有效地增韧 PPO。共混物的流变性能研究显示,PPO/SEBS 共混物的表观粘度在所有剪切速率范围内均高于纯 PPO,SEBS 含量越高,表观粘度也越大;而 PPO/SEBS-g-MA 则显示完全相反的趋势。出现上述现象的主要原因是两种弹性体中的 EB 橡胶链段分子量不同和 PPO 与两种弹性体的相容性差异所决定的。

**关键词:** 聚苯醚;马来酸酐接枝 SEBS;共混物;亚微相态;流变性能

**中图分类号:** TQ 323.6

弹性体增韧韧性基体体系的增韧效果与弹性体在基体中分散相的粒径和界面粘结性有密切的关系<sup>[1,2]</sup>。然而,对于弹性体增韧聚苯醚(PPO)体系却存在着不同的机制<sup>[3,4]</sup>。前文<sup>[5]</sup>阐述了苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚弹性体(SEBS)及其马来酸酐接枝共聚物(SEBS-g-MA)由于与 PPO 相容性存在差异,其中与 PPO 完全热力学相容的 SEBS 对 PPO 增韧效果有限,而仅与 PPO 部分相容的 SEBS-g-MA 与 PPO 共混后,合金的缺口冲击强度却能够显著地提高。本文试图通过对 PPO/SEBS 和 PPO/SEBS-g-MA 的亚微相态和流变性能的考察,揭示出 SEBS-g-MA 增韧 PPO 的机制。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PPO 树脂,646-111 型,美国通用电器塑料公司;SEBS(型号 Kraton G 1651)和 SEBS-g-MA(型号 Kraton FG 1901),美国壳牌公司。

### 1.2 共混样品的制备

将 PPO 树脂、SEBS、SEBS-g-MA 及其它助剂按不同配比混合,然后在 SLJ F-35B 型双螺杆挤出造

粒机组上共混挤出,造好粒后在 80 的烘箱内干燥 5 h 备用。

### 1.3 性能表征

将共混样品进行冷冻超薄切片,然后用四氧化钌(RuO<sub>4</sub>)染色,在 Hitachi H-800 型透射电子显微镜(TEM)下观察并照像。取已测试过的缺口冲击样条,对其断裂面进行真空喷金,并在 Cambridge S250 型扫描电子显微镜(SEM)下观察并照像。采用 INSTRON-3211 型毛细管流变仪,在 300 下测定共混样品的表观粘度与剪切速率关系曲线;毛细管直径为 1.262 mm,长径比为 60.51。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共混物的亚微相态

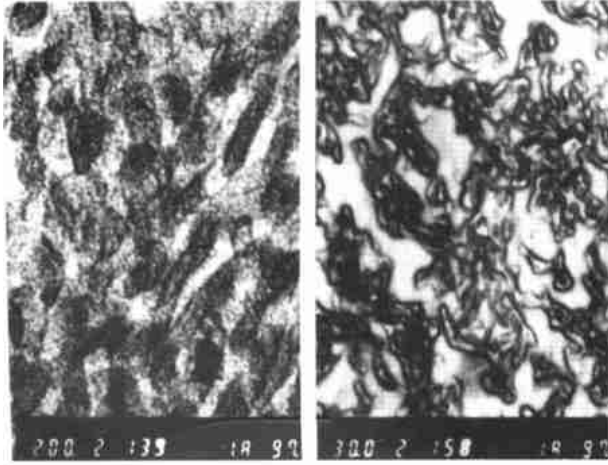
纯 SEBS 与 PPO/SEBS 共混物经过 RuO<sub>4</sub> 染色后的 TEM 照片如图 1 所示。对于纯 SEBS,其中的 PS 和 EB 段均可被 RuO<sub>4</sub> 染色,但 PS 的染色速率快于 EB,因此控制染色条件,就可得到反差强烈的相态分布。从图中可见,纯 SEBS 中黑色部分为 PS 相,浅色部分为 EB 链段。由于在 SEBS 分子链中,塑料相 PS 的内聚能密度大于橡胶相 EB 段的,因此 PS 呈分散相,EB 呈连续相。当 PPO 与 SEBS 共混后,PPO 不会被 RuO<sub>4</sub> 染色,TEM 照片中仍然显示了 SEBS 中的 PS 链段。因此,从图中可以发现,共混物中的黑色相畴与纯 SEBS 相比,明显增大;表明

收稿日期: 2000-09-18

基金项目: 国家“863”高新技术项目(715-007-0060)

第一作者: 男,1967 年生,工学博士,副教授

PPO 分子溶入到 PS 链段中。SEBS 呈现不规则长条状较均匀地分散在 PPO 基体中,这与前文研究发现的两者之间完全热力学相容的结果是一致的。



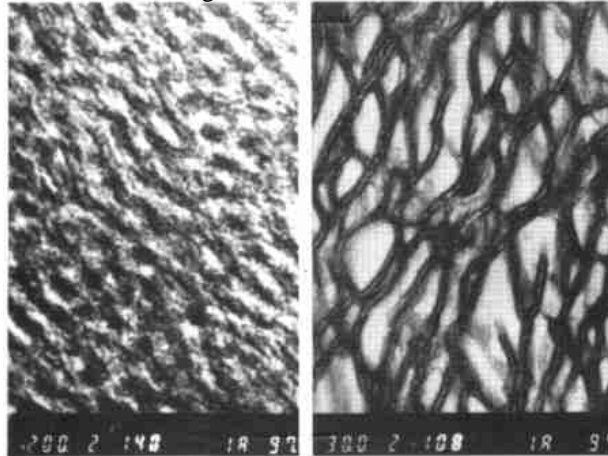
(a) 0/100

(b) 80/20

图 1 PPO/SEBS 共混物的透射电子显微镜照片

Fig. 1 TEM photographs of PPO/SEBS blends

在相同染色条件下,对纯 SEBS-g-MA 及其与 PPO 形成的共混物经  $\text{RuO}_4$  染色后的 TEM 照片如图 2 所示。可以发现,纯 SEBS-g-MA 的 TEM 照片与 SEBS 相似,其黑色部分也为 PS 段,但黑白反差要比 SEBS 小,且黑区的相畴也小,这是因为 SEBS-g-MA 中 PS 链段的分子量要比 SEBS 中的小,因此相畴小,被染色的程度浅。相反,SEBS 中的 PS 链段的分子量大,相畴也大,因此被染的颜色也深。而从 PPO/SEBS-g-MA 共混物的 TEM 照片可看到,黑区也是 SEBS-g-MA 中的 PS 链段,白区是 PPO 相。与纯 SEBS-g-MA 的相态相比,黑区的相畴增



(a) 0/100

(b) 80/20

图 2 PPO/SEBS-g-MA 共混物的透射电子显微镜照片

Fig. 2 TEM photographs of PPO/SEBS-g-MA blends

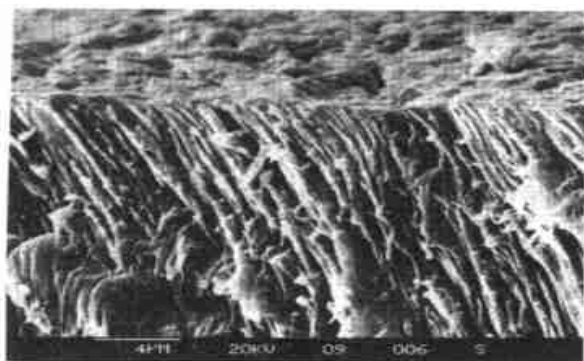
大,说明 PPO 链段部分溶入 PS 链段中。但是,与 PPO/SEBS 共混物相态不同的是,SEBS-g-MA 在 PPO 连续相中高度伸展、相互搭接,形成网状结构。

出现上述两种不同相态主要是由于 PPO 与两种弹性体相容性的差别,PPO 与 SEBS 和 SEBS-g-MA 中的 EB 链段热力学不相容。而弹性体中的 PS 链段与 PPO 可达到部分或完全相容,相当于 PPO 与 EB 链段间的增容剂。由于 SEBS 中的 PS 链段分子量远大于 SEBS-g-MA 的,因此其对共混物中 PPO 与 EB 的增容作用也越大;增容作用越强,体系的相分离趋势越小,因此 PPO/SEBS 体系要比 PPO/SEBS-g-MA 体系更不易发生相分离。相分离程度越小,分散相越易在基体连续相中形成球形颗粒;反之,则越易形成双连续相结构。所以 PPO/SEBS 共混物的 TEM 照片呈现分散相结构(见图 1)。而 PPO/SEBS-g-MA 共混物中,SEBS-g-MA 中的 PS 链段相互连接,形成物理交联微区,使其共混物的 TEM 照片显示出网状的双连续相结构(见图 2)。

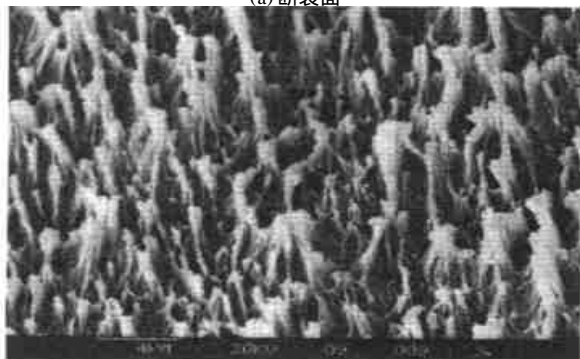
## 2.2 超韧 PPO/SEBS-g-MA 共混物的断裂机制

从前文的实验结果发现,弹性体 SEBS-g-MA 增韧 PPO 体系,在其含量为 20% (质量分数) 时,共混物的缺口冲击强度可达到  $1\ 260\ \text{J/m}$  的超韧性<sup>[5]</sup>。然而,从 PPO/SEBS-g-MA 体系的亚微相态可以发现,SEBS-g-MA 是以规整的网络状双连续相的结构存在。肉眼观察该配比的超韧性共混物断裂后冲击样条,可以看到非常显著的应力发白,对图 3a 其断裂面的 SEM 照片观察发现,整个断裂面分成完全断裂面和亚断裂面两部分,从图 3b 亚断裂面的 SEM 照片可以看到,应力发白区的材料被明显拉成长丝状。

为了确认超韧性 PPO/SEBS-g-MA 共混物在增韧过程中,断裂开始时的裂纹尖端的三轴张应力是通过何种微观形变过程进行释放的,本文对共混物的亚断裂面下方放应力发白区进行超薄切片并用  $\text{RuO}_4$  染色后,在 TEM 下拍摄照片(见图 4)。从图 4a 可以看到在亚断裂面上有大量的微穴,这些微穴分布在 SEBS-g-MA 弹性体网络结构周围和 PPO 基体中,微穴的形态不规则,大小也不一。而图中未发现弹性体作为应力集中点而诱发的银纹存在。而从图 4b 可以看到在微裂纹的发展过程中,仍未见银纹的存在;微裂纹的发展是直接从一个网孔扩展到另一个网孔。因此可以证明 SEBS-g-MA 增韧 PPO



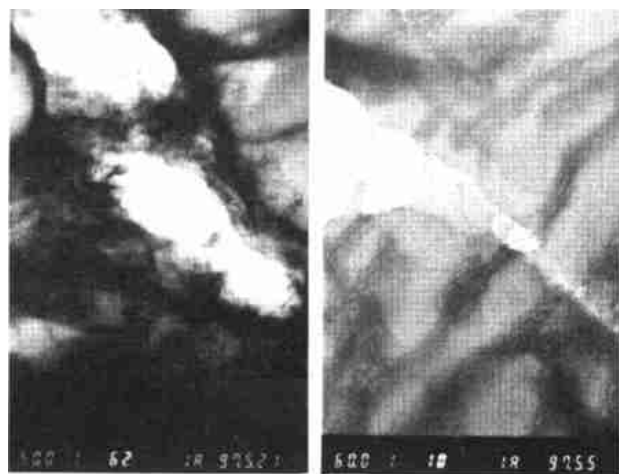
(a) 断裂面



(b) 亚断裂面

图 3 超韧性 PPO/SEBS-g-MA (80/20) 共混物的扫描电子显微镜照片

Fig. 3 SEM photographs of PPO/SEBS-g-MA (80/20) blends



(a)

(b)

图 4 超韧性 PPO/SEBS-g-MA (80/20) 共混物应力发白区的透射电子显微镜照片

Fig. 4 TEM photographs of PPO/SEBS-g-MA (80/20) blends at stress whitening zone

体系在断裂过程中,弹性体的微孔穴化是三轴张应力释放的主要途径,而不是银纹化。

### 2.3 共混物的流变性能

纯 PPO、SEBS 及其共混物通过毛细管流变仪所测得的非牛顿剪切速率与表观粘度关系曲线如图 5 所示,所有样品均呈现典型的非牛顿流体的流变行为。纯 PPO 的表观粘度在本实验测试的剪切速率范围内均远低于 SEBS;PPO 与 SEBS 共混后,共混物熔体的表观粘度显著增加,且 SEBS 含量越高,粘度越大。出现上述现象的原因有两个:(1) PPO 与 SEBS 中的 PS 链段完全相容<sup>[5]</sup>,两相间有强烈的相互作用,这种强的相互作用增大了 PPO 熔体的流动阻力,表现为共混物的表观粘度增加;(2) SEBS 弹性体本身熔体的表观粘度就远高于 PPO,因此共混物中 SEBS 的存在也增大了 PPO 的流动阻力。

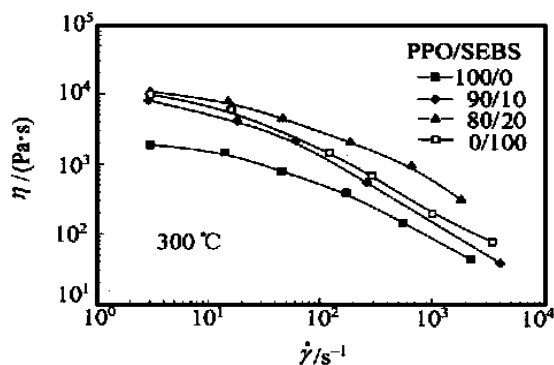


图 5 PPO/SEBS 共混物熔体的表观粘度与非牛顿剪切速率关系曲线

Fig. 5 The apparent viscosity vs. non-Newtonian shear rate curves of PPO/SEBS blends

图 6 为 PPO、SEBS-g-MA 及其共混物的非牛顿剪切速率与表观粘度关系曲线,可以发现 PPO/SEBS-g-MA 共混物也呈现典型的非牛顿液体的流

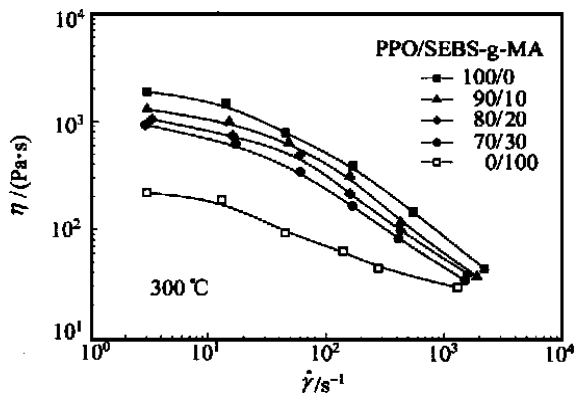


图 6 PPO/SEBS-g-MA 共混物熔体的表观粘度与非牛顿剪切速率的关系曲线

Fig. 6 The apparent viscosity vs. non-Newtonian shear rate curves of PPO/SEBS-g-MA blends

变行为。PPO 与 SEBS-g-MA 共混后,其表观粘度下降,且变化趋势与 PPO/SEBS 体系相反,随 SEBS-g-MA 含量的增加,共混物的表观粘度下降。PPO/SEBS-g-MA 共混物的表观粘度同样受两个因素制约:(1) PPO 与 SEBS-g-MA 是部分相容体系<sup>[5]</sup>,表明两者之间具有弱的相互作用,这种弱的相互作用使 PPO 的粘度趋于增加;(2) SEBS-g-MA 本身的熔体粘度远低于 PPO,这有利于降低 PPO 熔体的粘度,且这种降粘作用强于前者的增粘作用。

### 3 结 论

(1) PPO/SEBS 共混物呈现典型的分散相与连续相的“海—岛”结构相态;而对于 PPO/SEBS-g-MA 体系,SEBS-g-MA 在 PPO 基体中呈现规整的网络状双连续相结构。

(2) 对于 SEBS-g-MA 增韧 PPO 的超韧性共混体系,其增韧机制是通过在弹性体网络及周围基体中形成微孔穴,以释放三轴张应力来吸收冲击能,提高材料的韧性。

(3) PPO/SEBS 共混物熔体的表观粘度随 SEBS 含量增加而增加;而 PPO/SEBS-g-MA 体系,其熔体表观粘度随 SEBS-g-MA 含量增加而下降。

### 参 考 文 献

- [1] Borggreve R J, Gaymans R J, Shea T J. Brittle-ductile transition in nylon-rubber blends: Effect of rubber concentration and particle size. *Polymer*, 1987, 28: 1489 ~ 1496
- [2] Wu S. Control of intrinsic brittleness and toughness of polymers and blends by chemical structures: A review. *Polym Inter*, 1992, 29: 229 ~ 235
- [3] 冯 威,毛立新,武德珍,等. PPO/SEBS-g-MAH 共混体系的“瞬间原位大取向”增韧模型. *材料研究学报*, 2000, 14(2): 127 ~ 131
- [4] 冯 威,毛立新,励杭泉,等. PPO/SEBS-g-MAH 共混体系的冲击断面和微观形变过程. *材料研究学报*, 2000, 14(2): 153 ~ 157
- [5] 汪晓东,张 强,冯 威,等. 聚苯醚与 SEBS 及马来酸酐接枝 SEBS 共混物的相容性与力学性能. *北京化工大学学报*, 2001, 28(1): 30 ~ 33

## Morphology and rheological properties of blends of poly(phenylene oxide) with SEBS and maleated SEBS

WANG Xiao-dong ZHANG Qiang FENG Wei JIN Ri-guang

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

**Abstract:** The morphology of poly(phenylene oxide) (PPO) blends with styrene ethylene-co-butadiene styrene block copolymer (SEBS) and a version grafted with maleic anhydride (SEBS-g-MA) was investigated using a transmission electron microscopy (TEM). SEBS was found to show a typical “sea - island” structure in PPO domain for PPO/SEBS blends. However, SEBS-g-MA demonstrated a network structure in PPO matrix for PPO/SEBS-g-MA blends. Toughness improvement for PPO blends with SEBS-g-MA was contributed to stress releasing in micro-cavity. The rheological properties study revealed that the apparent viscosity of PPO/SEBS blends increased with the increasing of SEBS content at all non-Newtonian shear rate range, but opposite for PPO/SEBS-g-MA blends. The main reason of this phenomenon is due to the difference of the miscibility between PPO and SEBS or SEBS-g-MA, and melt viscosity of SEBS and SEBS-g-MA.

**Key words:** poly(phenylene oxide); SEBS-g-MA; blends; morphology; rheology