

# 聚苯乙烯接枝聚甲基丙烯酸甲酯 共聚物的形态结构与性能<sup>①</sup>

郭金全 邹友思 袁亿文 潘容华

(厦门大学化学系 厦门 361005)

**摘要** 扫描电镜观察表明,阴离子聚合、基团转移聚合和大分子反应法联用合成的 PS-g-PMMA 共聚物的形态结构是分散的 PMMA 微粒存在于 PS 连续相中的两相体系,其形态特征受制样条件和共聚物组分两方面的影响. DTA-TGA 和应力-应变实验反映了这种接枝共聚物的玻璃化温度降低( $T_{g1} \leq 75$ ,  $T_{g2} \leq 40$ ),热分解温度提高( $T_d = 550$ ,失重 < 70%)和强度增大.

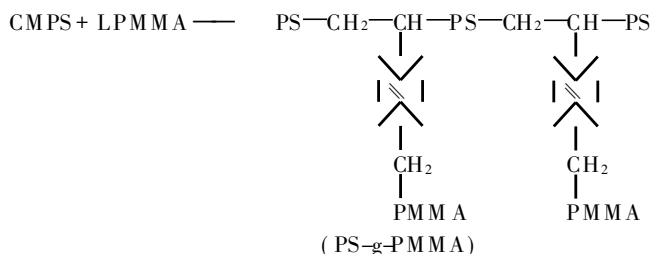
**关键词** 聚苯乙烯,聚甲基丙烯酸甲酯,接枝共聚物,形态结构,热性能,力学性质

中国图书分类号 O 631.13, O 631.21

前文<sup>[1]</sup>报道了将阴离子聚合所得窄分布聚苯乙烯(NDPS)进行氯甲基化后,与基团转移聚合(GTP)合成的聚甲基丙烯酸甲酯活性聚合物(LPMMA)偶合接枝,合成了主链为 PS 支链为 PMMA,主链和支链的分子量都能较好控制的 PS-g-PMMA 共聚物.本文借助扫描电镜(SEM)、热分析 DTA、TGA 和应力-应变等实验方法进一步揭示 PS-g-PMMA 共聚物的形态结构及其材料热性能、力学性质的影响,为合成高性能材料的物性控制提供理论依据.

## 1 实验部分

1) 接枝共聚物制备<sup>[1]</sup> 由阴离子聚合的 NDPS 在无水  $ZnCl_2$  催化下用  $SO_2Cl_2/CH_2(OCH_3)_2$  进行氯甲基化,生成氯甲基化聚苯乙烯(CMPS),与 GTP 合成的 LPMMA 按如下反应合成 PS-g-PMMA 共聚物.



合成产物用环己烷溶剂抽提,不溶物用苯溶解,丙酮稀释,石油醚沉淀,分出上层清液、浓缩、甲醇沉淀,即得纯 PS-g-PMMA 共聚物,并经<sup>1</sup>HNMR 和 FT-IR 确证.

2) 共混物制备 采用溶液共混:把 PS+PMMA 的混合物或 PS+PMMA+PS-g-PMMA

的混合物以 THF 溶解,再以甲醇沉淀、洗涤、干燥即制得共混物。

3) 聚合物形态结构观察 将粉末样品用 IB-3 型等离子溅射仪喷金采用日本 HITACHI-520 型 SEM 观测。

4) 聚合物性能测定 热性能采用国产 PCT-1 型差热天平分析(DTA-TGA),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  作参照物, 升温  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 应力-应变实验按 GB 1040-79 规定在国产 LJ-500 型拉力试验机进行; 冲击强度按 GB 1043-79 规定在国产 X CJ-40 型冲击试验机进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 接枝共聚物的形态结构

在 PS-g-PMMA 共聚物中,主链 PS 和支链 PMMA 均是塑料段,难具体区分其两相的形态。为探明这种共聚物的形态特征,我们将合成的 PS-g-PMMA 产物用环己烷提取后,以 PM-

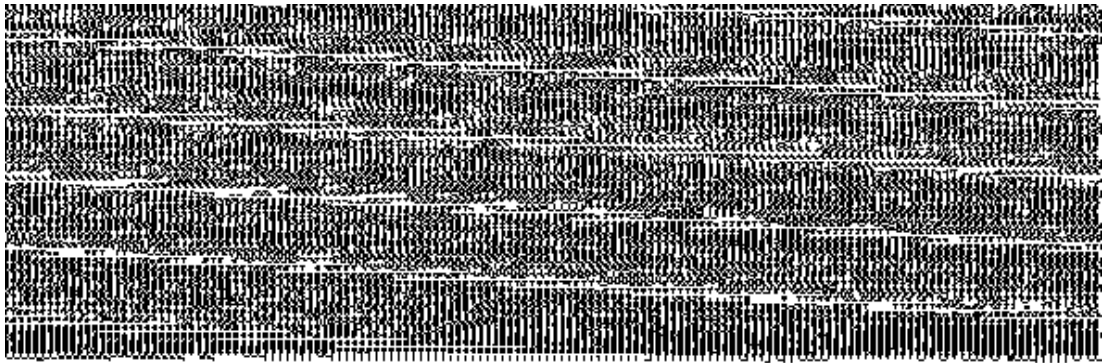


图1 PS-g-PMMA 共聚物的 SEM 图象( $\times 5\ 000$ )

PMMA 含量: A 27.7%; B 17.2%; C 13.2%

Fig.1 SEM photographs of PS-g-PMMA copolymer ( $\times 5\ 000$ )

MA 的不良溶剂石油醚沉淀,发现它的 SEM 图象(图1)呈蜂窝状结构,表明 PMMA 收缩形成颗粒状的分散相<sup>[2]</sup>分布在 PS 连续相中。图象显示分散相边缘模糊,是接枝共聚物中 PMMA 支链和 PS 主链以化学键相连接,因为 PMMA 溶度参数( $\delta=38.91\ \text{J}^{0.5}\cdot\text{cm}^{-1.5}$ )与 PS 的溶度参数( $\delta=36.40\text{--}38.07\ \text{J}^{0.5}\cdot\text{cm}^{-1.5}$ )<sup>[3]</sup>接近,在主链和支链间发生部分互溶的缘故。由图1还看出共混物中的蜂窝结构随 PMMA 含量的增加而越更明显,说明分散相形态随组成而变化。对比相应共混物(PS+PMMA)的形态,图2D 的 SEM 图象反映明显相分离,是共混物的两组分没有化学键相连,分散相形态只受制样条件的影响所致,亦证明了图1所示产物为共聚物。若用少量(9%) PS-g-PMMA 共聚物与(PS+PMMA)混合,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<sup>[4]</sup>,故使两相界面变得模糊(图2E)。表明共聚物的两相形态既受制样条件影响也受本身组成的影响。

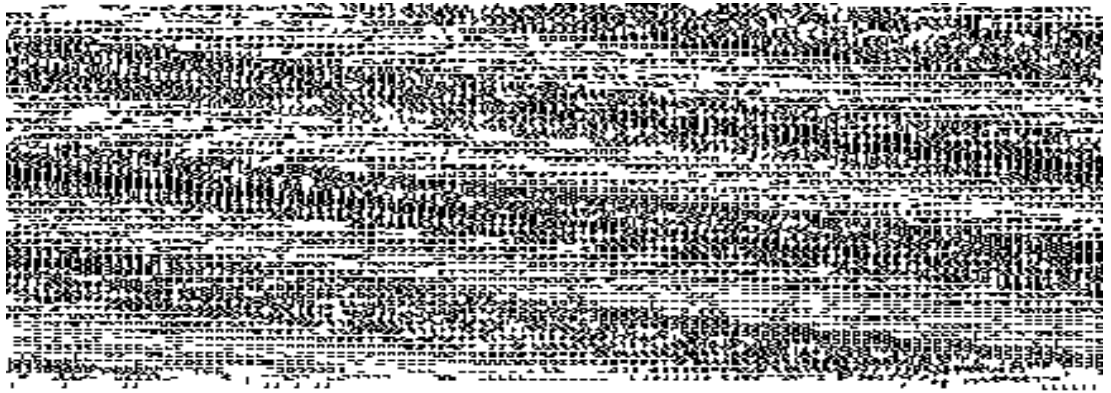


图 2 PS+ PMMA 和(PS+ PMMA) + PS-g-PMMA 两种共混物的 SEM 图象(× 5000)

D, 63% PS+ 27% PMMA 共混物, E, (PS+ PMMA)与 9% PS-g-PMMA 共混物

Fig.2 SEM photographs of two blends of PS+ PMMA and PS+ PMMA + PS-g-PMMA

## 2.2 接枝共聚物的热性能

由 PS-g-PMMA 共聚物的 DTA-TGA 谱求出玻璃化转变温度( $T_g$ )和半分解温度( $T_{1/2}$ )列于表 1. 从表可知, 接枝共聚物出现二个玻璃化温度( $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$ ), 它们分别低于对应均聚物的玻璃化温度(NDPS  $T_g = 76$ , PMMA  $T_g = 50$ ), 并随共聚物中 PMMA 含量降低, PS 相的  $T_{g1}$  趋近 NDPS 的  $T_g$ , 其结果进一步确证所得产物为接枝共聚物, 而不是两种均聚物的混合物, 与 SEM 观测结果相吻合.

表 1 PMMA 含量对 PS-g-PMMA 共聚物的  $T_g$  和  $T_{1/2}$  的影响<sup>a</sup>

Tab. 1 The effects of PMMA-content on  $T_g$  and  $T_{1/2}$  of PS-g-PMMA copolymer

样品编号	共聚物中 PMMA 含量(%)	$T_{g1}$ ( )	$T_{g2}$ ( )	$T_{1/2}$ ( )
1	17.7	75	37	390
2	22.5	73	40	380
3	27.7	70	40	360

a) 测定方法 DTA-TGA 联用, NDPS  $M_w = 1.5 \times 10^4$ , PMMA  $M_w = 2.3 \times 10^5$

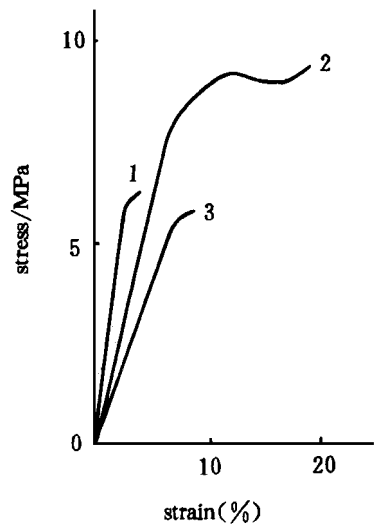


图 3 PS-g-PMMA 共聚物及对应均聚物的拉伸应力-应变曲线( $V = 50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ )  
1-PS; 2-PS-g-PMMA; 3-PMMA

Fig. 3 Stress-Strain curves of PS-g-PMMA copolymer and corresponding homopolymers (NDPS, PMMA)

由表 1 还可知, PS-g-PMMA 共聚物的半分解温度均

比对应均聚物的半分解温度(NDPS  $T_{1/2} = 350$ 、PMMA  $T_{1/2} = 310$ )高,说明共聚物的热稳定性提高,热谱反映出分解温度  $T_d = 550$ ,失重 70% 左右。

### 2.3 接枝共聚物的力学性能

图 3 是 PS-g-PMMA 共聚物 and 对应均聚物(NDPS、PMMA)的拉伸应力-应变曲线。由图可知,PS-g-PMMA 共聚物的应力-应变曲线出现屈服点,对应均聚物 NDPS 和 PMMA 的曲线表现脆性断裂。从应力-应变曲线求出共聚物的断裂强度( $\sigma_b = 9.5$  MPa)、断裂伸长率( $\epsilon_b = 20\%$ )均大于对应均聚物的断裂强度(NDPS  $\sigma_b = 6.2$  MPa、PMMA  $\sigma_b = 5.8$  MPa)和伸长率(NDPS  $\epsilon_b = 4\%$ 、PMMA  $\epsilon_b = 8\%$ )。原因是接枝共聚物中的 PMMA 极性支链提高了聚合物的内聚强度<sup>[2]</sup>。所以呈现强度提高,韧性增大,冲击强度 PS-g-PMMA  $\sigma_i = 3.8$  KJ/m<sup>2</sup> 大于 NDPS  $\sigma_i = 2.2$  kJ·m<sup>-2</sup> 和 PMMA  $\sigma_i = 2.8$  kJ·m<sup>-2</sup>。

## 参 考 文 献

- 1 郭金全,邹友思,袁亿文等.阴离子聚合、GTP 和大分子反应法合成聚苯乙烯接枝聚甲基丙烯酸甲酯共聚物.福建省高分子学术论文报告会,泉州,福建省化学会,1996
- 2 孙载坚,周普,刘启澄.高分子化学丛书-接枝共聚物.北京:化学工业出版社,1992:151,155
- 3 Brandrup E H, Immergut E H, Medowell W. *Polymer Handbook*, 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, 1975: 200
- 4 Schulz G O, Milkovich R. Graft polymers with macromonomers. I. synthesis from methacrylate-terminated polystyrene. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27: 4 773 ~ 4 786

## Morphology and Properties of Polystyrene-g-Polymethylmethacrylate Copolymer

Guo Jinquan Zou Yousi Yuan Yiwen Pan Ronghua

(*Dept. of Chem. Xiamen Univ., Xiamen 361005*)

**Abstract** Morphology and physical properties of polystyrene-g-polymethylmethacrylate (PS-g-PMMA) copolymer prepared by combination of *polymerization, group transfer polymerization (GTP) and polymer reactor* has been studied by scanning electron microscopy (SEM) and TGA-DTA. Results show that the copolymer consists of two phases with PMMA separated phases in the PS continued phases. It is also confirmed that the morphology is influenced by both of the preparation methods and components of copolymer. TGA-DTA were combined to measure thermal properties, and stress-strain experiment was used to measure the mechanical properties. It was found that, in Comparison with the homopolymer PS and PMMA, the copolymer had lower glassy transition temperature ( $T_{g1} = 75$ ,  $T_{g2} = 40$ ) and higher thermal decomposition temperature ( $T_d = 550$ ,  $w\% < 70\%$ ), and the strength was also improved.

**Key words** Polystyrene, Polymethylmethacrylate, Graft-copolymer, Morphology, Thermal property, Mechanical property