

碳鏈接枝共聚物

II 甲基丙烯酸甲酯与少量天然橡胶接枝共聚

曾漢民 張維邦 陳偉烈*

(化學系)

引言

乙烯類单体(如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈)与天然橡胶的接枝共聚研究,早在本世紀的三十一四十年代間已經开始^[1]。近十多年来,这一領域的研究工作发展很快,在理論和实际应用上都取得了巨大的成就^{[2][3]}。

然而,过去的工作多偏重于用乙烯類单体对天然橡胶的接枝改性,以得到优异的橡胶制品。由于橡胶鏈是极为柔軟的碳鏈高聚物,故它可用来对那些硬鏈的脆性較大的碳鏈或杂鏈高聚物进行改性,这样的研究課題近年来已引起人們极大兴趣。例如,用丁腈橡胶对聚氯乙烯的接枝改性,大大提高了聚氯乙烯的冲击强度而不降低其热稳定性^{[4][5]};丁腈橡胶—聚氯乙烯的接枝共聚物,冲击强度比聚氯乙烯大十倍。含5—10%合成橡胶的苯乙烯接枝共聚物,硬度增加、彈性好,冲击强度提高了3—5倍^[6]。还有大量的专利文献談到橡胶对其他高聚物的改性。

但是,上述工作只限于接枝共聚物的合成与使用,对于接枝共聚物的結構与性能的关系的系統研究还很不够。不久前我們曾合成了含3—15%天然橡胶的苯乙烯的接枝共聚物,并較系統地研究了其結構与性能的关系^[7],这种接枝共聚物具有比聚苯乙烯較大的冲击强度,而且其玻璃化温度不比聚苯乙烯的低,它的热—机械性能也不表现为二种組分性质的簡單加和。这些結果表明,我們有可能用少量天然橡胶对脆性塑料的接枝改性,以制得高冲击强度和高热稳定性的塑料制品。因此,系統开展这方面的研究,具有重大的理論和实际意义。

本文报导以少量天然橡胶对含有极性基团的碳鏈高聚物——聚甲基丙烯酸甲酯的接枝改性。研究少量天然橡胶和甲基丙烯酸甲酯在不同比例下接枝共聚反应的行为,接枝共聚物在凝聚态时結構与性能的关系。

实 驗 部 分

原料:三叶天然橡胶絛片,市售品,經石油醚溶解后,过滤,用甲醇沉淀純

* 本校化学系1963年毕业生

化,以除去雜質和凝膠,其分子量为 2.08×10^6 ,甲基丙烯酸甲酯,解聚产物,純化后,常压蒸餾一次(99—100°C/760mm汞柱),过氧化苯甲酰(A.R.北京試剂厂)經溶解于氯仿用甲醇沉淀純化。

聚合步骤与产物的分离:

①聚合步骤:我們采用本体聚合方法。按不同比例称出橡胶和甲基丙烯酸甲酯,置于反应管中,用塞封紧,在黑暗阴凉处放置过夜使其完全溶解,然后再加入相当于原料总量2%的过氧化苯甲酰和攪拌均匀,密封。在 $70 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 时反应7小时,然后升温至 $90 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 反应三小时,取出,打破反应管即得“粗制”聚合物。

②游离橡胶的分离:将“粗制”聚合物打碎或切成細片,置于玻璃塔結漏斗中,将漏斗放进索氏抽提器的抽提腔中,用石油醚(沸程60—90°C)抽提聚合物中的游离橡胶。抽提至抽提腔中流出的石油醚加甲醇不产生沉淀为止。石油醚抽提液用甲醇沉淀,得到的應該是游离天然橡胶。在我們的实验条件下,当原料中天然橡胶含量少于15%时,石油醚抽提液加入甲醇得不到沉淀;即使天然橡胶含量为15%时,也只得到微量的游离橡胶(相当于起始用量的0.5%)。結果表明,天然橡胶全部参加了接枝共聚。

③甲基丙烯酸甲酯均聚物的分离:石油醚抽提后的殘余物干燥至恒重后,置于三角瓶內,加入丙酮(每克聚合物加丙酮30毫升),在室温浸抽十八小时。用塔結玻璃漏斗过滤,用丙酮洗滌多次,至洗滌液加水不再产生沉淀为止。殘余物在真空干燥箱內于 50°C 时干燥至恒重,即为接枝共聚物。

丙酮抽提液用水沉淀,得甲基丙烯酸甲酯均聚物,过滤,在 50°C 真空干燥至恒重。以苯作溶剂,于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 时用烏氏粘度計測定其粘度,按下式計算分子量:

$$[\eta] = 4.68 \times 10^{-3} M^{0.77(8)}$$

接枝共聚物的不飽和度用碘值法測定^[9],用卡尔金天平測定热机械曲綫^[10],用国产“615”型优值計測定介电損耗^[10]。

所得实验結果列于下表:

表 不同比例的天然橡胶(HK)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的反应結果^[註1]

原料比例		接枝共聚物产率(%) 注2	接枝共聚效率(%) 注3	均聚效率(%) 注4	R_g/R_h	$\frac{[MMA]}{[HK]}$	Π_{MMA} $\bar{M} \cdot 10^{-5}$	接枝共聚物內注5 HK : MMA	
HK	MMA							HK (%)	MMA (%)
0	100	—	—	—	—	—	2.57	—	—
3	97	8.8	5.95	94.1	$6.32 \cdot 10^{-2}$	32.4	3.85	—	—
5	95	22.8	18.5	81.5	$22.7 \cdot 10^{-2}$	19.0	4.38	25.72	74.28
8	92	26.1	19.2	80.8	$23.8 \cdot 10^{-2}$	11.5	4.17	35.92	64.08
10	90	29.7	21.0	79.0	$26.6 \cdot 10^{-2}$	9.0	4.10	41.14	58.86
15	85	65.4	61.7	38.3	$166 \cdot 10^{-2}$	5.7	4.08	25.48	74.52

結果討論

从表可以看到,随着橡胶含量的增加,接枝共聚效率 R_g 提高而均聚效率 R_h 降低(如图1)。 $[MMA]/[HK]$ 与 R_g/R_h 之间的关系表明, $[MMA]/[HK]$ 比值小,接枝效率高,当 $[MMA]/[HK]=5.7$ 时, R_g/R_h 值最大(图2)。说明橡胶作

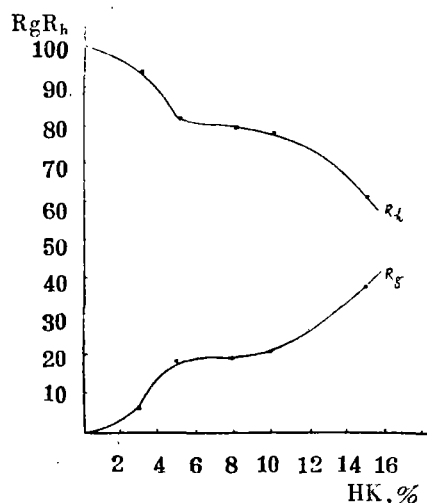


图1 接枝效率, 均聚效率与橡胶浓度的关系
 R_h —均聚效率 R_g —接枝效率

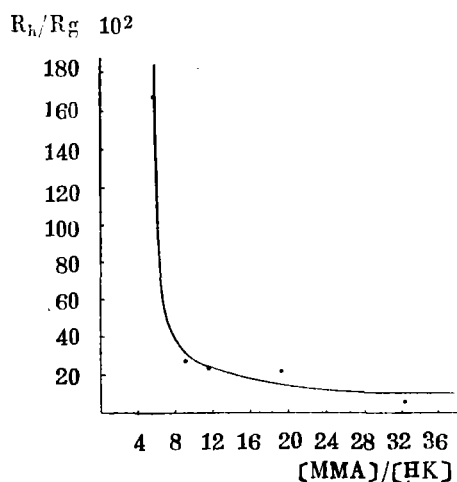


图2 R_g/R_h 与 $[MMA]/[HK]$ 的关系

为一个高分子链转移剂, 它的含量愈多, 则以链转移方式形成接枝共聚物的几率愈大。同时, 实验表明, 橡胶含量少于15%时, 接枝共聚后, 未能分离出游离橡胶, 说明橡胶全部参加了接枝共聚反应。可以认为, 橡胶大分子作为链转移剂与甲基丙烯酸甲酯接枝共聚时, 除了引发剂自由基或者增长着的大分子自由基在橡胶分子内

注1: 表内数据按全部天然橡胶参与接枝共聚计算,

注2: 相当于抽提物总量计算,

注3: 接枝效率, $R_g = \frac{\text{接枝共聚物内聚甲基丙烯酸甲酯重量(克)}}{\text{均聚物重} + \text{接枝共聚物内聚甲基丙烯酸甲酯重(克)}} \times 100$

注4: 均聚效率, $R_h = \frac{\text{均聚物重量(克)}}{\text{均聚物重} + \text{接枝共聚物内聚甲基丙烯酸甲酯重(克)}} \times 100$

注5: 按全部橡胶参与接枝共聚计算,

$$HK(\%) = \frac{\text{接枝共聚物内橡胶重量(克)}}{\text{接枝共聚物重(克)}} \times 100$$

$$MMA(\%) = \frac{\text{接枝共聚物内聚甲基丙烯酸甲酯重(克)}}{\text{接枝共聚物重(克)}} \times 100$$

双键的 α -碳原子上夺取一个氢原子形成大分子自由基引发接枝共聚外,同时亦可能发生部分在橡胶双键上的加成接枝共聚反应。这一假设为以下事实所证明:即由接枝共聚物不饱和度测定所求得的橡胶含量,总是比由分离后所得的橡胶含量低。如在橡胶含量为5、8、10%的混合物经聚合后,分离出的接枝共聚物,以碘值法求得其橡胶含量相应为:16.50, 35.33, 36.34%,而分离所得的橡胶含量相应为:25.72, 35.92, 41.14%。

聚甲基丙烯酸甲酯的分子量与原料中橡胶的含量有很大关系。从表列数据和图3可以看到,随原料中橡胶含量的增加,甲基丙烯酸甲酯均聚物的分子量增大,当单体与橡胶含量比为95:5时,达最大值;橡胶含量继续增加时,分子量又稍有降低。这种关系在文献中只看到有后一种情况[11]。

显然,若只将橡胶大分子看作为简单的链转移剂,就很难解释上述现象。我们认为,这一现象可用以下假说来说明:首先,橡胶大分子的存在,使反应体系的粘度大大增加,降低了链终止反应速度,有

利于均聚物分子量的增大,这就是一般所谓的“凝胶效应”(“Gel Effect”),其次,当橡胶含量大于5%时,反应体系一开始已变得非常粘稠(似冻胶状),在这种情况下,使单体的扩散受到阻碍,减少了增长着的链自由基与单体碰撞的几率,所以聚甲基丙烯酸甲酯的分子量比5%时稍有降低。但是,聚甲基丙烯酸甲酯的分子量仍比没有橡胶存在时的高。这就说明,由于橡胶存在体系粘度增大,在起着有利于分子量增加的凝胶效应的同时,出现了不利于链增长的阻滞作用。所以,橡胶大分子不仅起着链转移剂的作用,同时还有凝胶效应和阻滞作用。这些结果与橡胶-苯乙烯体系的結果一致[7]。这一假设又被我们以下的实验结果所验证:发现含3%橡胶的甲基丙烯酸甲酯聚合二小时后,聚甲基丙烯酸甲酯的分子量比相同条件下橡胶不存在时得到的聚甲基丙烯酸甲酯的分子量大1/5。关于橡胶与乙烯单体接枝过程中所起的物理效应之规律,我们准备进一步深入研究。

我们系统地研究了接枝共聚物、机械混合物及经不同方法处理过的接枝共聚物的热-机械行为,结果如图4、5、6所示。

从图4可以看到,在不同量的橡胶存在下,得到的接枝共聚物具有自己的特点,玻璃化温度 T_g ,随橡胶增加,开始时稍为降低,当橡胶含量大于5%时,稍为提高。而流动温度 T_f ,都比聚甲基丙烯酸甲酯低。

从图5可以看到,橡胶与聚甲基丙烯酸甲酯的机械混合物,由于柔軟的橡胶分子对聚甲基丙烯酸甲酯的外增塑作用,玻璃化温度 T_g 及流动温度 T_f 都大大降低

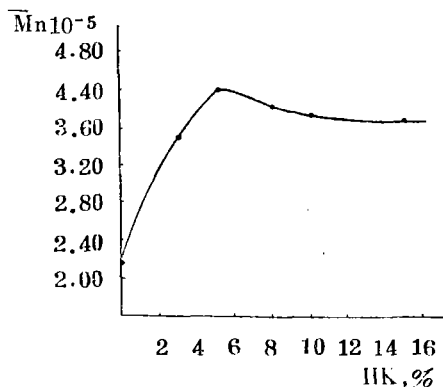


图3 甲基丙烯酸甲酯均聚物的分子量与橡胶起始含量的关系

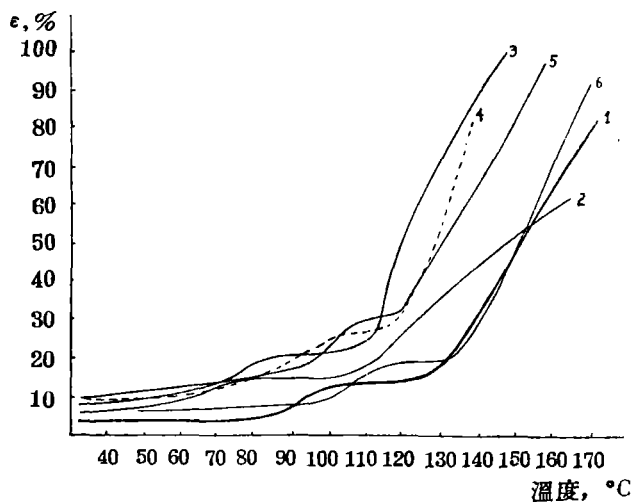


图4 接枝共聚物的热-机械曲线
1-聚甲基丙烯酸甲酯；2-HK3%；3-HK5%；4-HK8%；
5-HK10%；6-HK15%。

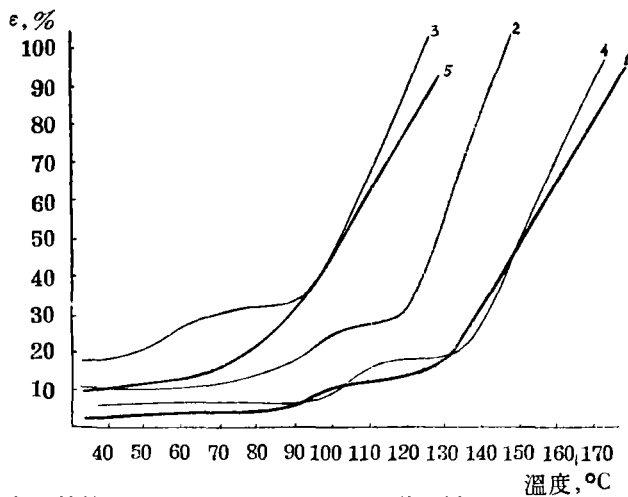


图5 接枝共聚物，机械混合物及聚甲基丙烯酸甲酯的热机械曲线
1-聚甲基丙烯酸甲酯；2-含HK8%的接枝共聚物；
3-HK8%的机械混合物；4-HK15%的接枝共聚物；
5-HK15%的机械混合物。

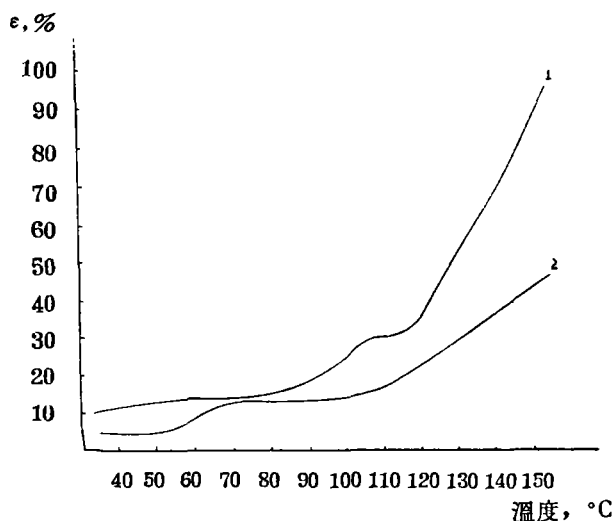


图6 含HK10%的接枝共聚物經不同方法处理后的热机械曲线
1·, 最后用丙酮抽提
2·, 試样1再先后用苯及石油醚浸泡

(曲线 3, 5)。

接枝共聚物的热-机械行为可以用它的分子结构来解释。因为接枝共聚物是許多聚甲基丙烯酸甲酯側鏈接在橡胶大分子主鏈上, 橡胶大分子主鏈被聚甲基丙烯酸甲酯包围, 聚甲基丙烯酸甲酯对橡胶的主鏈的热运动起着一定的屏蔽作用, 所以接枝共聚物的性质, 很大程度上表现聚甲基丙烯酸甲酯的性质。橡胶含量較少时, 玻璃化温度稍为降低, 是由于分子量較小, 橡胶浓度增加, 玻璃化温度提高, 是由于鏈轉移中心增加, 使鏈轉移几率、从而形成的聚甲基丙烯酸甲酯的支鏈数增加, 接枝共聚物分子是支化更大、分子量更大的分子。至于流动温度降低, 是由于聚甲基丙烯酸甲酯側鏈达到玻璃化温度之后, 橡胶主鏈已具有相当的流动性, 因此接枝共聚物的流动性在比較低的温度下就出现了。

由于橡胶与聚甲基丙烯酸甲酯的极性不同, 因而在不同溶剂中, 它們的行为很不相同。用不同的处理方法, 可以得到分子构型很不同的聚合物, 使产物具有完全不同的性质^[12]。图6曲线1是經石油醚抽提, 丙酮浸抽之后得到的接枝共聚物的热机械曲线, 这里分子的构型是: 聚甲基丙烯酸甲酯側鏈是伸展的, 而橡胶主鏈是捲縮的。将上述接枝共聚物先用苯后用石油醚浸泡, 在真空干燥后測其热机械曲线(曲线2)。經处理的接枝共聚物的玻璃化温度及流动温度都比处理前的低。这是由于这时的分子构型是: 聚甲基丙烯酸甲酯側鏈捲縮, 橡胶主鏈伸展。橡胶主鏈对接枝共聚物呈现較大的影响。从外观来看, 也可以說明这种变化, 未經苯及石油醚浸泡处理的是硬和較脆, 而处理过的比較柔韌。

我們還研究過未分離聚甲基丙烯酸甲酯的“粗制”聚合物的熱機械曲線，結果如圖7所示。結果表明，未分離聚甲基丙烯酸甲酯的“粗制”聚合物的熱機械行為與純接枝共聚物的相似，甲基丙烯酸甲酯均聚物存在，對接枝共聚物的熱機械性能影響不大。這樣，為直接使用這種“粗制”聚合物提供了實際的可能性。

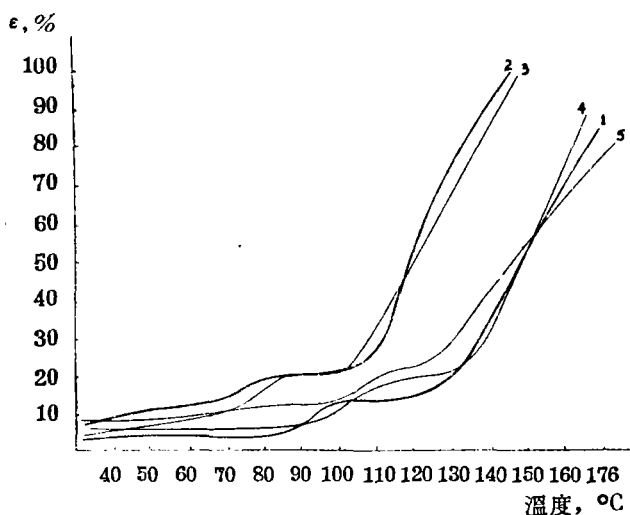


圖7 接枝共聚物與“粗制”聚合物的熱-機械曲線

1-聚甲基丙烯酸甲酯；2-HK-3%接枝共聚物；3-HK-5%的粗制聚合物；4-HK-15%接枝共聚物；5-HK-15%的粗制聚合物。

從熱機械性質的研究再次表明，接枝共聚物由於自己分子結構的特點，將具有完全不同的性質，而不是組成接枝共聚物的各組分性質的簡單加和^[13]。橡膠與甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚物為製備耐熱性好，衝擊強度高的材料提供了新的途徑。因為含10%的橡膠的接枝共聚物的衝擊強度為 3.2 Kg-cm/cm^2 而聚甲基丙烯酸甲酯的為 1.9 Kg-cm/cm^2 ，提高了50%左右。這些結果與橡膠-苯乙烯體系的結果相同^[7]。

接枝共聚物的電性質還研究得很少，極性側鏈接到非極性主鏈的接枝共聚物的電性能還未見報導。我們研究了由含15%橡膠和甲基丙烯酸甲酯所得接枝共聚物的介電損耗。結果表明(圖8)，接枝共聚物的介電損耗與溫度的依賴關係曲線和聚甲基丙烯酸甲酯的相似，都在相應的溫度範圍內出現了峰值，但接枝共聚物的介電損耗比較小。根據介電性理論，介電損耗是高聚物內部極性基團所引起的，大小與極性基團的濃度成正比。接枝共聚物中極性基團濃度比聚甲基丙烯酸甲酯的小，所以介電損耗較小，這是完全合理的。必須指出，要在降低介電損耗的同時，不降低、甚至是提高熱穩定性，用外增塑方法是非常困難的。因

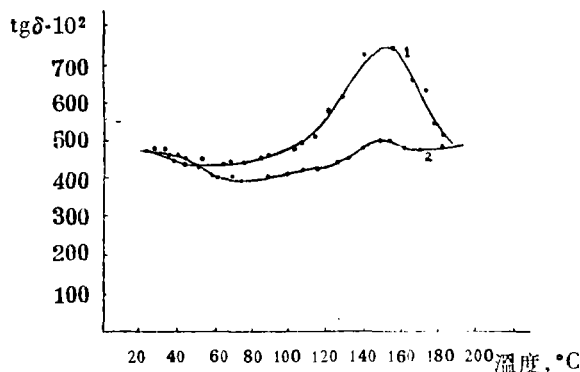


圖8 在頻率 200×10^5 周/秒下介電損耗與溫度的關係

1-聚甲基丙烯酸甲酯；2-HK-15%的接枝共聚物。

为, 如果一个极性聚合物, 虽可用非极性增塑剂使它的介电损耗减少, 但是, 同时降低了它的玻璃化温度。我们的结果表明, 少量天然橡胶与甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚, 既可降低接枝共聚物的介电损耗, 又不致降低其热稳定性, 同时又增加其冲击强度。因此, 少量天然橡胶对含有极性基团的高聚物的接枝共聚, 是合成介电损耗小, 热稳定性高和冲击强度大的材料的合理途径。

接枝共聚物在丙酮中的膨胀度试验表明, 接枝共聚物的膨胀度随橡胶含量增加而减小(图9)。因为橡胶和聚甲基丙烯酸甲酯具有不同的溶解能力, 丙酮是聚甲基丙烯酸甲酯的溶剂, 是橡胶的不良溶剂, 在丙酮中, 橡胶链处于卷曲状态, 所以橡胶含量愈多, 其膨胀度就愈小。这说明了, 由二种具有不同溶解能力的均聚物链所组成的接枝共聚物, 在溶剂中(对主链或侧链是溶剂)主链和侧链起着互相屏蔽作用而降低其溶解能力。另一方面, 接枝共聚物在许多有机溶剂中都难溶解, 这可能还与微量交联的形成有关。关于接枝共聚物的溶解及其稀溶液行为, 我们准备专门深入研究后另行报导。

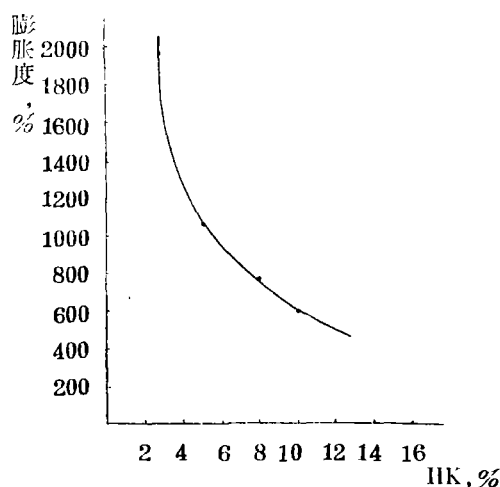


图9 不同橡胶含量的接枝共聚物在丙酮中的膨胀度

結 論

1. 发现, 少量天然橡胶与甲基丙烯酸甲酯接枝共聚时, 接枝效率随 $[MMA]/[HK]$ 减小而增加; 均聚效率随 $[MMA]/[HK]$ 减小而降低, 即体系中橡胶含量增加有利于橡胶与甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚, 不利于甲基丙烯酸甲酯的均聚。甲基丙烯酸甲酯均聚物的分子量与橡胶浓度的关系曲线有一最大值, 且都比橡胶不存在时聚甲基丙烯酸甲酯的分子量高。在接枝聚合反应中, 橡胶起着大分子链转移剂的作用, 对甲基丙烯酸甲酯的聚合起着凝胶效应和阻滞作用。

2. 发现, 以少量柔軟的碳鏈高聚物(天然橡胶)对硬的碳鏈高聚物(甲基丙烯酸甲酯)进行接枝改性时, 所得到的接枝共聚物比聚甲基丙烯酸甲酯具有較高的冲击强度和較低的介电损耗; 在适当比例下, 所得到的接枝共聚物的玻璃化温度不低于聚甲基丙烯酸甲酯的玻璃化温度, 而且接枝共聚物的热机械行为不是两组分的简单加和, 也不同于一般的外增塑作用。

附: 本文有关冲击强度的试验, 承广州电器科学研究所与南中电木粉厂的大力协助, 特此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Bacon R.G.R., Farmer E.H., Schidrowift P., Proc. Rubb. Tech. Conf. (No. 1, London), 1938, P. 525.
- [2] L.C. Bateman, I.E.C., 49(1957), 704—711.
- [3] P.W. Allen, G. Ayrey, C.G. Moore, J. polymer Sci., 36, 55—76 (1959).
- [4] A.A. Берлин等, Высокомол.соед. 2, 1188—92(1960)
- [5] A.A. Берлин等, 同上 2, 1839 (1960)
- [6] A.A. Берли, И.А. Ханукаева, Каучук И Резина, Ио 6.20—22 (1960)
- [7] 曾汉民, 張維邦 1963年工作總結, 未发表。
- [8] В.Н. Цветков, К.З. Фаттаков, И.О.В. Каллистов, ЖЭТФ, 26, 351(1954)
- [9] A.R. Kemp等, I.E.C. (Anal. Ed). 6, 52 (1934)
- [10] 高分子化学与物理实验, 中山大学讲义 (1962年度)
- [11] 森, 箕浦, 井本, Makromol. Chem. 25, (1957) No. 1/2, 1—6
- [12] Merrett F., J. polymer Sci, 24, 467 (1957).
- [13] Г.С. Колесников, 曾汉民 Симпозиум по макромолекулярной Химии, москова, июнь 1960, секция III, СТР. 236.

Карбоцепные привитые сополимеры

II. Привитая сополимеризация метилметакрилата с небольшим количеством натурального каучука

Цзэн Хань-мин Чжан Вэй-бан Чэнь Вэй-ле

Резюме

В данной работе проведена привитая сополимеризация метилметакрилата (ММА) с небольшим количеством натурального каучука (НК) (<15% от реакционной смеси) в блоке, используя перекись бензоила в качестве инициатора. Установлено, что эффективность прививки возрастает с увеличением концентрации НК в реакционной смеси и во всяком случае ПММА, образованный в

процессе прививки обладает большим молекулярным весом, чем ПММА, полученный в отсутствие НК. Это объясняется “Гель-Эффектом” НК в процессе реакции прививки. В исследованных условиях проведения реакций получаемые привитые сополимеры из НК-ММА обладают более высокой прочностью к ударным нагрузкам и меньшими диэлектрическими потерями, чем непривитый ПММА. При определённом соотношении теплостойкость полученного привитого сополимера не снижается по сравнению с непривитым ПММА. Предложено, что путем привитой сополимеризации винильных мономеров в присутствии небольшого количества НК можно непосредственно получать высокоударные винилпласты с улучшенными диэлектрическими свойствами и высокой теплостойкостью.