

在乳液体系里制备过氧化氢基聚苯乙烯 及其在接枝聚合上的应用*

何炳林 陈偉朱 李乃宏 周勤馨 陈式棣

(南开大学化学系)

近数年来文献上陸續报导了有关过氧化氢基聚苯乙烯的制备方法以及它在接枝聚合上的应用^[1-5]。所采用的聚苯乙烯原料,分子量一般在10,000以下。过氧化氢基化反应有下面两种方法:(1)先在聚苯乙烯的苯环上引入异丙基,然后通入空气或氧气氧化异丙基上的第三碳;(2)直接氧化溶于异丙苯或四氯化碳的聚苯乙烯(溶液浓度约为1%),使 α -碳上引入过氧化氢基。

作者等把粘均分子量约为24,000—287,000的聚苯乙烯制成5%的异丙苯溶液,在乳液体系中进行过氧化氢基化反应。然后用碘量法^[1,6]测定产物的过氧化氢基值,简称HPO值(指每1000个苯乙烯单元中所含的过氧化氢基平均值)。最后用所制得的过氧化氢基聚苯乙烯作引发剂,使分别与甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯进行聚合,并采用浊度滴定法^[7-9]、热机械性能测试、水解后定交换量及红外吸收光谱法鉴定其是否生成接枝体。

实 驗 部 分

原料

聚苯乙烯:

- (1) 粘均分子量为287,400(商品)。
- (2) 粘均分子量为28,000(由138.5毫升苯乙烯,1.19克过氧化苯甲酰及11.6毫升四氯化碳在70℃反应四小时制得)。
- (3) 粘均分子量为24,700(由30毫升苯乙烯,1.26克过氧化苯甲酰在60℃反应六小时制得)。

异丙苯: 自制,沸点为78.5—80℃/27毫米Hg。

硬脂酸: C. P., 凝点在55℃以上,上海新华化工厂出品。

氮气: 用Desoxyl-P除氧。

甲基丙烯酸甲酯: 重蒸,沸点为28—30℃/53毫米汞柱, $n_D^{20} = 1.4115$ 。

苯乙烯: 国产,重蒸, $n_D^{20} = 1.5423$ 。

焦磷酸钠: C. P., 天津建强化工厂出品。

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: C. P., 天津红旗化工厂出品。

聚乙烯醇: 商品。

* 本文收到日期: 1964年1月5日。

丁酮：用无水 K_2CO_3 干燥后重蒸一次，沸点 $78-79^\circ C$ 。

甲醇：A. R.，二級品，天津市化学试剂第二厂出品。

聚苯乙烯的过氧化氢基化反应，及其分离与提纯

固定水和异丙苯的重量比为 1.5:1，乳化剂的浓度为水的 0.3%。反应时先将乳化剂（硬脂酸 0.271 克与碳酸钠 0.430 克）溶液加热到 $80^\circ C$ ，然后在搅拌下加入溶有 1% 过氧化苯甲酰的聚苯乙烯（3 克）-异丙苯（60 克）溶液，通入流速为 20 升/小时的氧气，并保持反应温度在 $80^\circ C$ 。在预定时间内加入氯化钠固体，以分出油层，用甲醇或乙醇沉淀过氧化氢基聚苯乙烯，再将后者用甲苯溶解，用甲醇或乙醇沉淀，如此重复 4—5 次，至 HPO 值恒定为止。

HPO 值的测定^[1,6]

过氧化氢基聚苯乙烯与碘化钾反应后，以 0.01 N 的硫代硫酸钠滴定析出的碘，结果见表 1。

过氧化氢基聚苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合

把过氧化氢基聚苯乙烯溶于甲基丙烯酸甲酯里，然后加到聚乙烯醇水溶液（0.03%）中去，通氮，搅拌，升温到 $80 \pm 3^\circ C$ ，并维持此温度数小时。反应毕，用甲醇沉淀，又以甲苯溶解，和甲醇沉淀一次。

过氧化氢基聚苯乙烯与苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯进行氧化-还原聚合

将过氧化氢基聚苯乙烯溶解在单体里，再与乳化剂水溶液混合，使用恒温水浴加热，在与苯乙烯聚合时水浴温度保持在 $35-37^\circ C$ ，在与甲基丙烯酸甲酯聚合时，水浴温度为 $40 \pm 0.2^\circ C$ ，通氮，加入焦磷酸钾和硫酸亚铁铵水溶液，数小时后，反应毕，将反应混合物倒入饱和氯化钠（或甲醇）溶液里，滤出聚合物的沉淀，再用甲苯溶解及用甲醇沉淀 1—2 次。

接枝聚合物的分离与提纯

将上面得到的反应物放在 Soxhlet 提取器内，分别用乙腈（除去聚甲基丙烯酸甲酯）和环己烷（除去聚苯乙烯）提取，再用浊度滴定法鉴定提取效率。

由于环己烷不能彻底将聚苯乙烯除去，因此改用选择沉淀法。方法是用氯仿将聚合物溶解，用乙醚作沉淀剂进行分离^[8]。

粘度测定

将聚合物溶于甲苯，用 Ubbelohde 粘度计测定粘度，温度为 $25 \pm 0.1^\circ C$ ，然后用 $[\eta] = 1.7 \times 10^{-2} M^{0.69[10]}$ 计算聚苯乙烯的粘均分子量。

浊度滴定^[7-9]

用 Pullfrich 光度计（Zeiss 厂出品）测定浊度。测定时将聚合物（0.002 克）溶于丁酮（100 毫升），将溶液放入浊度计方池中，固定起初的浊度读数，逐渐滴入沉淀剂（由一份甲醇加三份水配制而成），搅拌，每滴入 0.1—0.2 毫升沉淀剂，即读浊度示数 γ ；全部操作在 $30 \pm 0.1^\circ C$ 进行。

数据处理：以 $\frac{\Sigma V_i}{V_0 + \Sigma V_i}$ 为横坐标， $\tau = \gamma \times \frac{V_0 + \Sigma V_i}{V_0}$ 为纵坐标作图。 ΣV_i = 沉淀剂总体积， V_0 = 聚合物溶液起始体积， γ = 观察混浊度， τ = 实际混浊度（校正值）。

接枝共聚物的热机械行为测试^[11-13]

用 Höppler 稠度計測定聚合物的热机械行为。法为将聚合物放置在二平行板間, 在 1,000 克外力作用下逐渐升温(1℃/分鐘), 观察其形变。

接枝共聚物的水解^[14]及交换量的測定

将聚合物与氢氧化鈉(溶于异丙醇与水)迴流, 产品以 HCl 酸化, 用无离子水洗滌至不含酸性为止, 烘干至恆重。

称取 0.2 克水解产物, 加入 20 毫升标准 0.1 N NaOH 溶液及 1.1 克 NaCl, 混合均匀, 靜置过夜, 以标准 0.1 N HCl 溶液滴定过量的 NaOH, 至酚酞指示剂变色。按下式計算交换量:

$$\text{重量交换量} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{\text{样品重}} \text{毫克当量/克干聚合物}$$

紅外吸收光譜

将样品制成薄膜, 制取紅外吸收光譜。

結 果 与 討 論**(一) 过氧化氢基化反应:**

表 1 聚苯乙烯的过氧化氢基化反应

編 号	反 应 条 件		氧化前聚苯乙烯		氧化后聚苯乙烯 $[\eta]_t$	$\Delta[\eta] = [\eta]_0 - [\eta]_t$	$\frac{\Delta[\eta]}{t}$	HPO 值	$\frac{\text{HPO}}{t}$
	時間 t (小时)	氧化体系	$[\eta]_0$ (厘米 ³ /克)	$\bar{M}_v$	(厘米 ³ /克)				
1	8	乳 液	22.70	2.8×10^4	20.90	1.80	0.23	2.05	0.26
2	10	乳 液	22.70	2.8×10^4	21.10	1.60	0.16	1.95	0.20
3	20	乳 液	19.21	2.66×10^4	15.73	3.48	0.17	4.30	0.22
4	30	乳 液	19.21	2.66×10^4	13.73	5.48	0.18	9.56	0.32
5	40	乳 液	19.21	2.66×10^4	12.19	7.02	0.16	11.44	0.29
6	50	乳 液	19.21	2.66×10^4	12.12	7.09	0.14	9.63	0.19
7	30	乳 液	99.26	2.87×10^5	22.78	76.48	2.55	10.87	0.36
8	30	乳 液	18.26	2.47×10^4	14.32	3.94	0.13	9.50	0.32
9	30	乳 液	99.26	2.87×10^5	24.86	74.40	2.48	9.45	0.31
10	30	乳 液	18.26	2.47×10^4	14.32	3.94	0.13	9.22	0.31
11	30	均 相	19.21	2.66×10^4	—	—	—	2.21	—

从表 1 知聚苯乙烯氧化前后的特性粘数有所不同。从实验数值, 知它們的 HPO 值似与 $[\eta]_t$ 下降有关; 同时 7 号及 9 号聚合物, 在氧化后特性粘数降低較大, 这可能是由于高分子化合物更易于降解的緣故。

特性粘数所以降低, 可能由于两个因素引起的: (1) 大分子鏈的降解; (2) 因过氧化氢基之引入主鏈, 使聚合物在相同溶剂內有不同形态。但根据 Natta^[3] 的意見, 认为 $[\eta]$ 的降低, 主要是降解, 而不是由于过氧化氢基之导入所引起的。

将表 1 的 $[\eta]_t$ 及 HPO 值分別对時間 t 作图(图 1), 可以看出: (i) 30 小时前, $[\eta]_t$ 几乎是直綫式的下降, 而在 30 小时后, 下降較緩和。(ii) HPO 值在 30 小时后增加不多, 而

特性粘数 $[\eta]$, 則繼續下降。

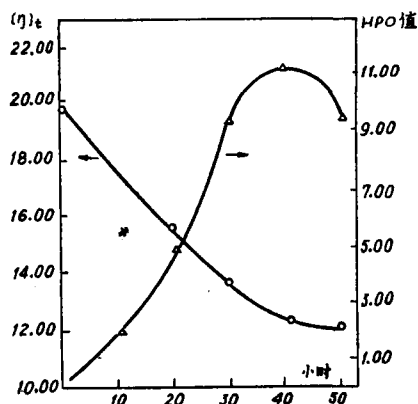


图1 反应时间对聚苯乙烯特性粘数及 HPO 值的影响

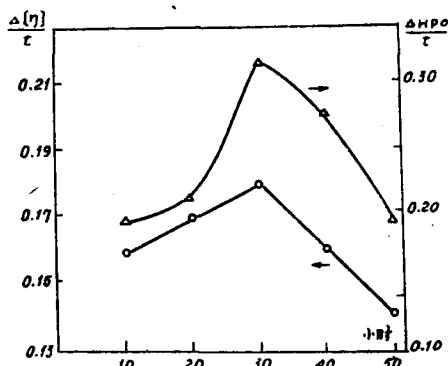


图2 反应时间与聚苯乙烯特性粘数的平均下降速度及 HPO 值平均增加速度的关系

又将表 1 的 $\Delta[\eta]/t$ 与 HPO/t 分别对 t 作图(图 2); 可知特性粘数的下降及 HPO 值的增加, 其速度以 30 小时为最大, 以后就变小。若将聚苯乙烯与过氧化氢基聚苯乙烯的红外光谱作比较, 可以在后者的 3,300—3,600 厘米⁻¹ 区里观察到很宽的吸收带(图 3)。这吸收带的强度与 HPO 值有关, HPO 值愈大其吸收强度愈加强。Natta^[3], Beati^[20] 等人也曾注意到在同样的吸收区内过氧化氢基聚丁烯的吸收带为聚丁烯所没有的。并把这些吸收带归因于过氧化氢基。

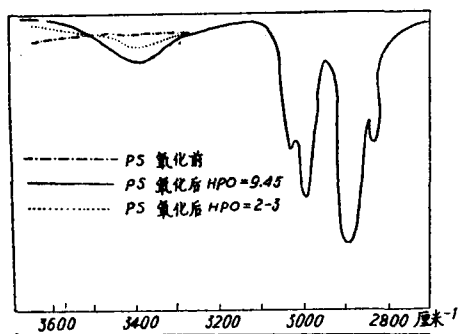


图3 聚苯乙烯过氧化氢基化反应前后的红外吸收光谱的比较

間, 否则会影响产物的 HPO 值。

(二) 接枝聚合反应:

(1) 过氧化氢基聚苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的悬浮共聚合反应:

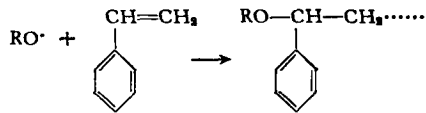
从表 2 知 HPO 值为 0 的 Gr-0 不能引发甲基丙烯酸甲酯, 而 HPO 值为 8.95 的 Gr-8 可得轉化率較高的聚合物, 由此可知甲基丙烯酸甲酯的聚合不是热引发聚合, 而是由于过氧化氢基聚苯乙烯分解所引起的聚合。

(2) 过氧化氢基聚苯乙烯与苯乙烯的氧化-还原接枝共聚合:

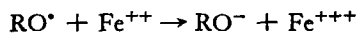
Cragg 与 Manson^[2] 认为过氧化氢基聚苯乙烯在亚铁离子存在下与苯乙烯聚合是按下面反应进行的:

表 2 过氧化氢基聚苯乙烯与 MMA 的悬浮接枝聚合反应

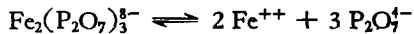
編 号	过氧化氢基聚苯乙烯		甲基丙烯酸 甲酯(毫升)	反应温度 (°C)	反应时间 (小时)	反应后所得之共聚物	
	HPO 值	用量(克)				总重量(克)	轉化率(%)
Gr-6	1.95	0.81	20	80±2	7	11.13	54
Gr-8	8.95	2.03	20	80±3	3 3/8	14.00	63
Gr-0	0	0.83	10	80	6	0.82	—



式中 R 代表聚苯乙烯。上面的反应方程式很易在反应过程中溶液由淡綠色变为淡棕色来証实。在亚鉄盐作还原剂时,要注意它的用量不能过高,以免引起大分子过氧化物的自由基按下式与过量的 Fe^{++} 反应:



为了使亚鉄离子在反应中保持一定浓度,便加入 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 使 Fe^{++} 形成 $\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3^{4-}$, 后者按下式分解:



这样就保証反应体系中游离鉄离子浓度不会在反应过程中产生过剩现象。共聚合結果如表 3。

在和甲基丙烯酸甲酯的氧化-还原聚合里,使用了不同的乳化剂(見表 4),其中以 Toxanon (日本商品)为最好(見 Gr-16 及 Gr-17),硬脂酸次之,拉开粉最差。在使用聚乙醇醇作乳化剂时,还分离出一部分不溶于甲苯、苯、甲醇、乙醇、丁酮和热水等的产物。

(三) 接枝共聚物的分离与提純:

用悬浮聚合法使过氧化氢基聚苯乙烯与苯乙烯或其他烯类单体聚合,可以得到枝化或接枝聚合物,同时不可避免的还会得到均聚物,故須除去之。在分离前,首先用浊度滴定法測定聚合物的組成,图 4 分別表示接枝共聚物及聚苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的浊度滴定曲綫,Gr-6 (未分离)的曲綫表明产品里仍有聚苯乙烯均聚体存在,沉淀点为 6%。在横坐标为 24% 时,出現明显的拐点,到 37.5% 附近,又出現另一拐点。聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的沉淀点分別为 4% 及 34.7%,因此在 24—25% 間出現的沉淀点应为接枝体的沉淀点。在确定該接枝聚合物中有两种均聚体的存在后,将产品用乙腈在 Soxhlet 提取器里提取 4 小时,然后把未被乙腈溶解的部分溶解于氯仿,再用乙醚沉淀接枝体^[6],使能将两种均聚体除去,其浊度滴定曲綫便不复呈現聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的沉淀点 [Gr-6 (純接枝体)]。

以过氧化氢基聚苯乙烯及亚鉄盐使甲基丙烯酸甲酯聚合,应得到純的接枝体。从图 5 知 Gr-12 及 Gr-16 系純接枝体,但它們的沉淀点不同,这可能是由于二者的組成不同之故(从产量計算,Gr-12 应含聚苯乙烯 25.2%,含甲基丙烯酸甲酯 74.8%;Gr-16 应含聚苯

表 3 过氧化氢基聚苯乙烯与苯乙烯的氧化还原共聚合

编 号	过氧化氢基聚苯乙烯		苯乙烯(克)	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (克)	$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (克)	拉开粉(克)	水 (毫 升)	反应时间 (小时)	产品重量(克)	单体转化率 (%)
	HPO 值	用量(克)								
Gr-01	8.95	2.04	15	0.22	2.36	4.00	90	3	6.00	26.4
Gr-02	9.50	1.00	15	0.09	1.09	1.82	65	8	5.30	28.6
Gr-10'	9.25	1.01	15	0.10	1.10	1.83	66	6	5.30	28.6

表 4 过氧化氢基聚苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的氧化还原共聚合

编 号	过氧化氢基聚苯乙烯		甲基丙烯酸 甲酯(MMA) (克)	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (克)	$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (克)	乳 化 剂		水(克)	反应时间 (小时)	产品重量 (克)	单体转化率 (%)	备 注
	HPO 值	用量(克)				名 称	用 量(克)					
Gr-0	0	0.50	8.5	0.05	0.49	Toxanon	0.28	40.0	8	0.42	—	产品中另有 0.43 克 不溶于甲苯、丁酮、热 水等的部分
Gr-12	5.18	0.50	8.5	0.05	0.48	硬脂酸 Na_2CO_3	0.12 0.09	40.0	8	1.98	17	
Gr-14	5.18	0.50	8.5	0.05	0.48	聚乙烯醇	0.28	40.0	8	0.74	3	
Gr-15	5.18	0.50	8.5	0.05	0.49	拉开粉	1.99	40.0	8	0.68	2	
Gr-16	7.13	0.48	8.5	0.05	0.49	Toxanon	0.27	40.0	8	6.70	73	MMA 内存在少量对 苯二酚 同 上
Gr-17	7.13	0.49	8.5	0.05	0.49	Toxanon	0.28	40.0	1.58	3.39	34	
Gr-12 ₁	10.86	0.72	10.5	0.07	0.77	硬脂酸 Na_2CO_3	0.08 0.06	26.3	8	0.72		
Gr-16 ₁	9.22	0.70	5.5	0.07	0.77	Toxanon	0.19	26.0	8	1.14	8	

乙烯 7.1%，含甲基丙烯酸甲酯 92.9%。但是当甲基丙烯酸甲酯中存在少量的对苯二酚时，则不但会严重影响单体转化率，而且未经提纯的产品，它的浊度滴定曲线显然表明有较多聚苯乙烯均聚物的存在(图 5 Gr-12₁ 及 Gr-16₁)。

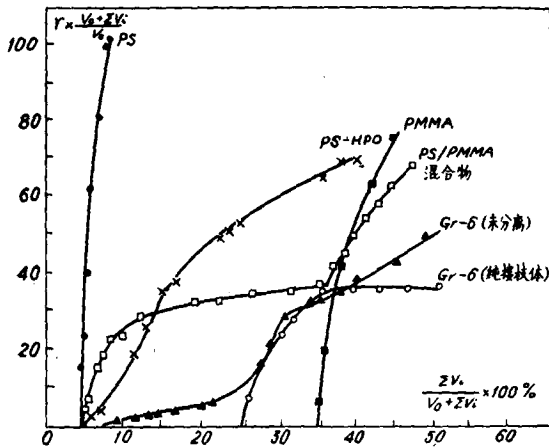


图 4 聚合物的浊度滴定曲线

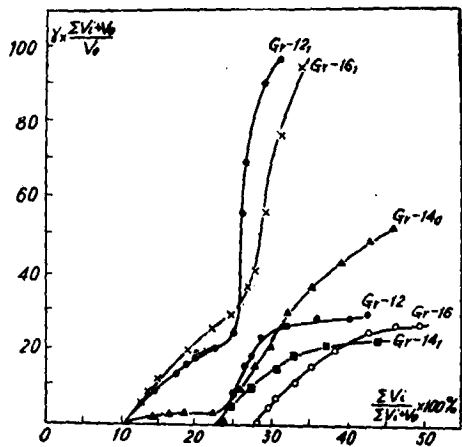


图 5 接枝体的浊度滴定曲线

用聚乙烯醇作乳化剂时，从反应物中分离出不溶于甲苯、苯、甲醇、乙醇、丁酮和热水等溶剂的聚合物(见表 4 之备注)，其可溶部分的浊度滴定曲线仍显示有聚苯乙烯均聚物(Gr-14₀)，但经乙腈提取和氯仿/乙醚选择沉淀后，可以得到纯接枝体(Gr-14₁)。

(四) 接枝聚合物的鉴定：

表 5 聚合物浊度滴定结果

编 号	样 品 名 称	样 品 之 组 成	沉 淀 点 (%)
1	PS	纯 聚 苯 乙 烯	3.5
2	Gr-10'	PS-HPO/PS 接枝体；PS-HPO 占 19.1%	2.0
3	PS-HPO	过氧化氢基聚苯乙烯， $[\eta]_{\text{甲苯}}^{25^\circ} = 24.86$, HPO=9.45	7.0
4	PMMA	纯聚甲基丙烯酸甲酯	34.5
5	Gr-17	PS-HPO/PMMA 接枝体；PS-HPO 占 14.3%	27.0
6	Gr-8 ₁	PS-HPO/PMMA 接枝体；PS-HPO 占 10%	27.5
7	Gr-8 ₂	同 上	27.5
8	Gr-16	PS-HPO/PMMA 接枝体；PS-HPO 占 7.2%	27.5

备注：PS-HPO 代表过氧化氢基聚苯乙烯。
Gr-8₁ 和 Gr-8₂ 为悬浮体系聚合之产品。前者以分级方法提纯后者以萃取法提纯。

(1) 浊度滴定曲线的分析：从表 5 及图 6 知聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的沉淀点相差较大，分别在 3.5% 和 34% 左右，而二者之机械混合物则有两个沉淀点(图 4)，它们分别和聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的相同。这说明各均聚物和一定组成的接枝体都是以某一沉淀点为其特征，同时接枝体的溶解性能，一般说来系介乎二均聚体之间^[17]。而实

驗結果,正得到 Gr-8₁, Gr-8₂ 和 Gr-16 (圖 6) 的沉淀点处在 26—27% 之間,符合一般接枝共聚物的特征。

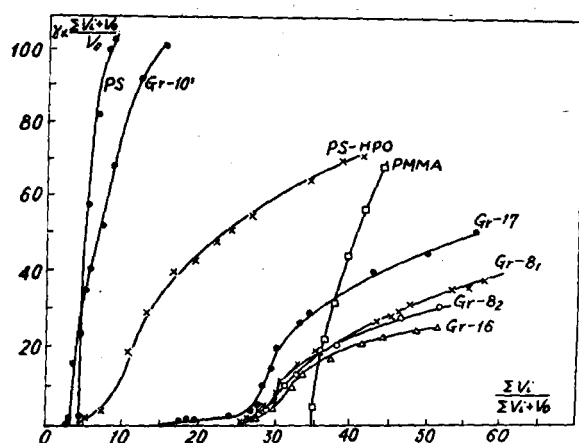


圖 6 聚合物濁度滴定曲線比較

圖 6 的 Gr-8₁, Gr-8₂ 和 Gr-16 的三條曲線都有一個幾乎重合的沉淀点,這可以用它們有近似的組成來解釋。

Gr-10' 之曲線可能由於分子量超過原來聚苯乙烯母體,故沉淀点出現在聚苯乙烯之前。至於經過氧化的聚苯乙烯(PS-HPO),可能由於過氧化氫基的導入,使大分子鏈對水-甲醇沉淀劑的亲和力有所增加;也可能由於過氧化反應後,聚苯乙烯有降解作用,因而沉淀点有所推延。聚苯乙烯(PS)和

過氧化氫基聚苯乙烯(PS-HPO)兩條曲線,起點是相同的,這可能是由於過氧化氫基聚苯乙烯中存在聚苯乙烯大分子,也就是在過氧化氫基反應中,一部分聚苯乙烯大分子鏈沒有被氧化。

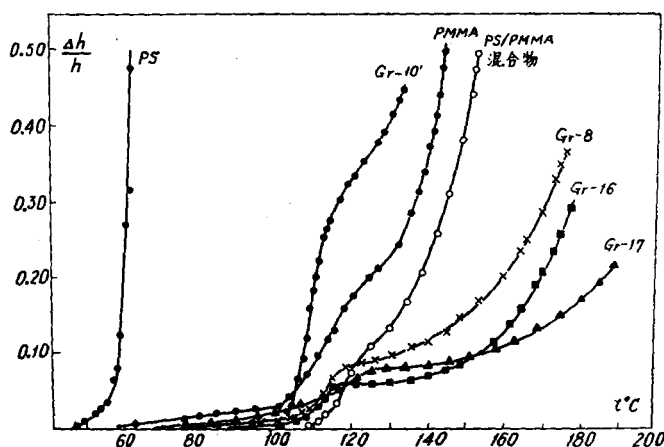


圖 7 聚合物的熱機械曲線

(2) 熱機械曲線分析: 從圖 7 及熱機械曲線測試結果(表 6),知 Gr-8, Gr-16 和 Gr-17 的玻璃化溫度(105—106.5°C)和流動溫度(158—169°C)相互接近,但是同 PMMA, PS 和 PS + PMMA 不甚相同。Gr-10' 的玻璃化溫度(104.5°C)接近上述各接枝物,但它的流動溫度(127°C)遠低於上述各接枝物。若接枝物的玻璃化溫度主要受主鏈聚合物的影響,流動溫度受支鏈聚合物的影響^[19],那麼 Gr-8, Gr-16 和 Gr-17 的主鏈組成應與 Gr-10' 的相似,而支鏈應與 Gr-10' 的相異。從上面的分析,有理由認為 Gr-8, Gr-16 與 Gr-17 的主鏈組成為聚苯乙烯,支鏈為聚甲基丙烯酸甲酯。

聚苯乙烯的玻璃化溫度應為 80—100°C 間,而作者等所合成的聚苯乙烯(PS)的玻璃

表6 聚合物热机械行为测试结果

編 号	样品名称	样 品 之 組 成	玻璃化温度 (°C)	流动温度 (°C)	备 注
1	PS	聚苯乙烯, $\bar{M}_n \approx 2 \times 10^4$	58	—	样品由CCl ₄ 調聚反应制得
2	PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯	103	139.5	
3	PS+PMMA	机械混合物, 其中 PS 占 10%	114	140.5	
4	Gr-10'	PS-HPO/PS 接枝体; PS-HPO 占 19.1%	104.5	127	
5	Gr-8	PS-HPO/PMMA 接枝体; PS-HPO 占 10%	106.5	158	
6	Gr-16	PS-HPO/PMMA 接枝体; PS-HPO 占 7.2%	105	164	
7	Gr-17	PS-HPO/PMMA 接枝体; PS-HPO 占 13.7%	105	169	

璃化温度只有 58°C, 这可能是由于分子量較低 (20,000 左右) 的緣故; 但通过过氧化氢化反应, 再与单体苯乙烯在氧化-还原体系共聚合, 又大大提高它的玻璃化温度 (104.5°C—Gr-10'), 这可能是由于分子量提高的緣故。

Gr-8, Gr-16 及 Gr-17 比聚甲基丙烯酸甲酯的流动温度高得多, 这种情况符合文献^[12]所描述的: 接枝体有比較寬广的高弹态, 故与相应組成的机械混合物比較, 則接枝体有較高的流动温度及較低的玻璃化温度。

(3) 接枝聚合物的水解: PMMA, Gr-8 和 Gr-16 在相同条件下水解, 分別得到它們的重量交换量 (毫克当量/克干聚合物) 为: 3.97, 3.31 和 3.15。从这些数值証实聚甲基丙烯酸甲酯接在聚苯乙烯大分子鏈上。

Gr-8, Gr-16 的溶解性能, 在水解前后是不同的。水解前不为碱溶解及溶胀, 水解后能为碱溶胀, 但不能为碱液溶解, 这与聚甲基丙烯酸甲酯水解后能溶于碱的性质不同。这些特征也說明上述聚合物是接枝体。

(4) 紅外吸收光谱:

表7 聚合物的水解

聚 合 物	聚合物重(克)	交 換 量 (毫克当量/克)
PMMA	0.2493	3.97
Gr-8	0.1262	3.31
Gr-16	0.2144	3.15

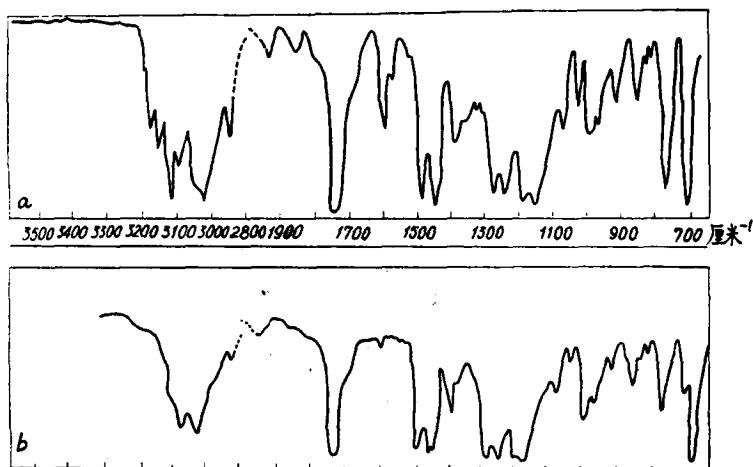


图8 a. 聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯机械混合物 (1/1); b. Gr-8 (純接枝体)

将 Gr-8 及重量比为 1:1 的聚甲基丙烯酸甲酯-聚苯乙烯混合物压成薄片摄制紅外光譜,知試样同时存在苯基和羰基,见图 8a 及图 8 b。

从上面的事实,說明过氧化氢基聚苯乙烯能引发甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯进行聚合反应,并分別得到接枝或枝化聚合物。

摘 要

用不同分子量的聚苯乙烯在乳液体系中进行过氧化氢基化反应,然后测定这些产品的特性粘数, HPO 值(每 1,000 个苯乙烯結構单元中所含的过氧化氢基平均数目)等。在过氧化氢基聚苯乙烯的紅外光譜里,可以在 3,200—3,600 厘米⁻¹ 吸收区里观察到过氧化氢基的吸收带,其吸收强度随着 HPO 值的增大而加强。最后用这些大分子过氧化物引发甲基丙烯酸甲酯及苯乙烯聚合,得到接枝聚合物。经过分离提純后,用下列的方法:

- (1) 浊度滴定;
- (2) 热机械性能的测试;
- (3) 水解后测定交换量;
- (4) 紅外吸收光譜;

証明它們是接枝共聚物。

参 考 文 献

- [1] D. J. Metz, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci. **16**, 345 (1955).
- [2] L. H. Cragg, J. A. Manson, Can. J. Chem. **36**, 858 (1958).
- [3] G. Natta, J. Polymer Sci. **34**, 685 (1959).
- [4] E. J. Vandenberg, U.S. 2,911,391; U.S. 2,911,398; U.S. 2,911,387.
- [5] P. V. Kozlov, M. M. Iovleva, N. A. Plate, Vysokomol. Soed. **1**, 1100 (1959).
- [6] C. D. Wagner, R. H. Smith, E. D. Peters, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **19**, 976 (1947).
- [7] P. Molyneux, Makromol. Chem. **37**, 165 (1960).
- [8] A. S. Dunn, B. D. Stead, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc. **50**, 279 (1954).
- [9] P. W. Allen, "Techniques of Polymer Characterization", Butterworths Publications Ltd., London, 1959, p. 53.
- [10] P. Outer, C. Carr, B. Zimm, J. Chem. Phys. **18**, 830 (1950).
錢人元, "高聚物的分子量測定", 科学出版社, 1958, p. 134.
- [11] V. A. Kargin, Vysokomol. Soed. **2**, 298 (1961).
- [12] A. A. Berlin, J. Polymer Sci. **34**, 371 (1959).
- [13] 徐紀平, 錢保功, 高分子通訊 **2**, 13 (1958).
- [14] F. J. Glavis, J. Polymer Sci. **36**, 547 (1959).
- [15] L. H. Cragg, J. A. Manson, J. Polymer Sci. **9**, 265 (1952).
- [16] T. J. Swoboda, J. Am. Chem. Soc. **71**, 919 (1949).
- [17] P. V. Kozlov, Vysokomol. Soed. **7**, 1100 (1959).
- [18] H. W. Melville, B. D. Stead, J. Polymer Sci. **16**, 509 (1955).
- [19] 郑平, 化学通报, 4 期, 6 頁 (1962)。
- [20] E. Beati, F. Severini, G. Clerici, Makromol. Chem. **61**, 104 (1963).

THE PREPARATION OF POLYSTYRENE-HYDROPEROXIDE IN EMULSIFIED SOLUTION AND ITS APPLICATION IN GRAFT COPOLYMERIZATION

HO PING-LUM, CHEN WEI-CHU, LEE NAI-HUNG

CHOU CHIN-SHIN AND CHEN SHE-TIE

(*Department of Chemistry, Nankai University*)

ABSTRACT

Polystyrene of different molecular weights in emulsified solution was used for the preparation of polystyrene-hydroperoxide, the intrinsic viscosity and HPO-value (the average number of hydroperoxyl groups per 1000 monomeric units of polystyrene) of which were then determined. A wide absorption band in the region of $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ attributed to the hydroperoxyl group was observed in the infrared absorption spectra of the polystyrene-hydroperoxide; its absorption intensity became more marked with increasing HPO-value. The polymeric hydroperoxide was then used for the initiation of vinyl monomers, e.g. styrene and methyl methacrylate respectively, and the final products after purification were identified as graft copolymers by the following ways:

- (1) turbidimetric titration,
- (2) determination of thermomechanical curve,
- (3) determination of exchange capacity of the copolymers after alkaline hydrolysis, and
- (4) infrared absorption spectra.