

接 枝 共 聚 合

井 本 稔

目前,由二種成份形成的綫型高分子,大約可以分類如下:

1. 不規則共聚合體 ...AABABBBBAABBA...
2. 交替共聚合體 ...ABABABABAB...
3. 整塊共聚合體 ...AAAAAAAA—BBBBBBB—AAAAA...
4. 接枝共聚合體
$$\begin{array}{c} \text{BBBBBB} \\ | \\ \text{AAAAAAAAAAAAAAAAA} \\ | \\ \text{BBBBBB} \end{array}$$

(1)和(2)是由一般的共聚合而成功的。(3)稱為整塊聚合是由 A, B 各高分子先做成整塊(Block)再連接成的。接枝聚合(稱為接枝共聚合的人還很少)是在 A 種的幹上生成 B 種的枝。雖然在(3)(4)上都使用了“共聚合”字眼,但(3)的整塊(4)的幹或枝都不限於聚合物。縮聚物,加成物都可以做為整塊,幹或枝。

本文將使用接枝聚合。雖然在上面用了 AB 二種東西的共聚合,按字義接枝(Graft)聚合反應是“在某高分子的幹上接枝”,所以譯為接枝聚合。然而也有在 A 形成的幹上接上僅僅是 A 的枝,但這祇不過是得到有長支鏈的聚合物,生成物和普通 A 的聚合物沒有什麼不同(一般聚合物具有長或短的支鏈的還是很多),所以工業上對它沒有什麼大的興趣。而在 A 幹上接 B 枝後,使 A 聚合物的性質完全改變這一點是很有趣的。像在以後將要詳述的那樣,使天然橡膠接枝聚合後,得到至今尚沒有的耐油性橡膠、稱為半合成橡膠,由於這一點接枝聚合引人注意。

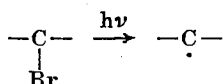
I. 接枝聚合物的形成

接枝聚合在日本是從 1954 年 Mark^[1] 表示了有很大興趣以後,被引起注意的。文獻由 1952 年開始出現了很多。接枝聚合物大致由二種方法得到:在聚合物幹上給與能接枝據點由此再使枝延長,以及在聚合體存在下將單體聚合上去的方法。

[A] 在聚合物主幹上生接枝點的方法。到目前為止用游離基聚合的方法是主要的。在下式聚合物的幹中部有游離基生成時,在那裏共存的單體 B,即由此游離基開始聚合。



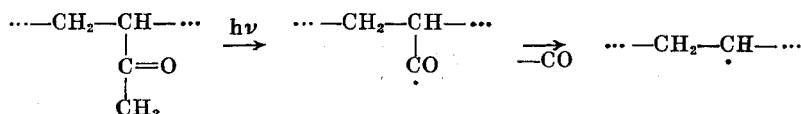
(1) 由光分解。例如 Jones^[2] 等將聚苯乙烯溶於 CCl₄ 中,在室溫下用光溴化,溴含量 5—10%。將此溶解於苯乙烯中用適當光照射(400 mμ 以下)溴原子脫落而生成游離基。



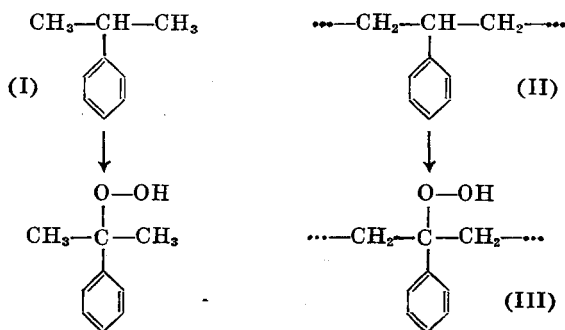
由最初上去的含溴量大約可以計算出有幾個枝接上,得到幹的量平均聚合度為 3000,有 14 條

枝接上,枝的平均聚合度為 130。條件不同則此數字還要改變的。

Norrish 等^[3]將聚甲基乙烯酮用光照射進行如下的分解,當有丙烯腈單體存在時,可以得到聚丙烯腈的枝。

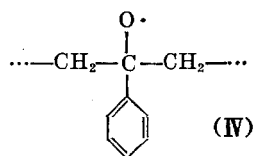


(2) 在幹上接過氧化氫基的方法。Mark^[1]建立了很有趣的想法。異丙苯(I)和聚苯乙烯(II)的構造相似,從異丙苯可以製備酚,正如所知,容易生成過氧化氫物(簡稱為 HPO)

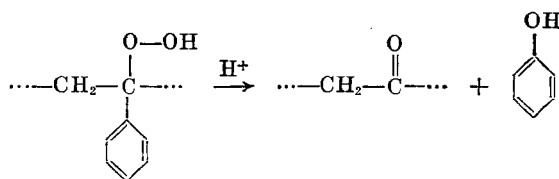


異丙苯過氧化氫物(HPO)

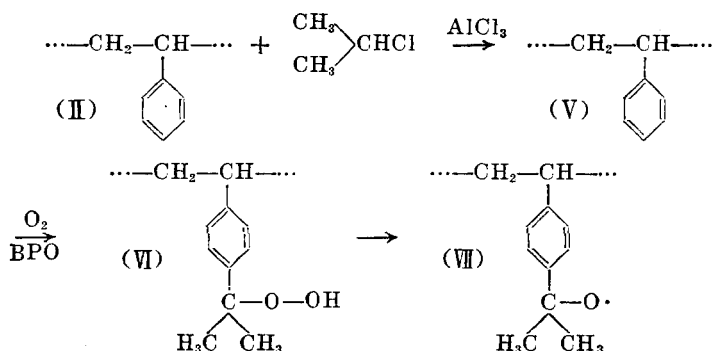
將聚苯乙烯用空氣使成 HPO,分解時留下如 IV 的氧游離基,因此將 II—HPO 和單體混合加熱後很容易起接枝聚合。



將此看法用於實驗發現和異丙苯有些不同,形成 —OOH 還是很困難的,雖然如此 Manson 等在報告^[4]時提到會得到聚合度 1000,具有 16 個 —OOH 基的 II,接着 Hahn 等^[5]做了將 II 溶液在 105° 下,通入 O₂ 700 小時但結果失敗,而將聚苯乙烯-1,4-二氧六圓溶液在 75°C 下,在六個大氣壓下通入 O₂,反應 360 和 700 小時得到 1.5 及 2.15% 的含氧物,在酸分解下得到酚(參看下式),容易促使甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合,這些澄清了確是 III 的結構。



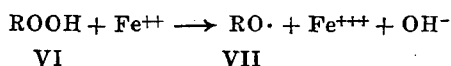
Hahn 等以及 Metz 等^[6]由於 Mark 的想法很難實現,所以另用如下的方法。



下面是 Metz 等關於 VI 的合成。V 的合成：20.5 克的 II (數均分子量 65000) 溶於 300 毫升的硝基苯中，將 6.7 克的 AlCl_3 ，8.3 毫升氯代異丙烷用 50 毫升硝基苯稀釋而加入，在 $40^\circ\text{--}45^\circ$ 下加熱 5.5 小時，全部苯基的 34% 成為 V。VI 的合成：將 10.2 克 V 溶於 20 毫升異丙苯中加入 2.5 克的過氧化二苯甲酰 (簡稱 BPO) 在 80°C 下通入空氣，將 V 分出後，得到全部苯基的 2.37% 含有 OOH 基。

Metz 等和 Hahn 等以相同方法用 VI 做 MMA 的聚合，由圖 1 可以看出異丙基聚苯乙烯的 HPO 催化能力和異丙苯的 HPO 沒有什麼不同，縱軸表示 MMA 減速度 (聚合速度) R 之比，橫軸為 HPO 濃度的平方根。

用 Fe^{++} 做氧化還原聚合時，可以認為和異丙苯 HPO 類似，像下面那樣分解而生成 VII



實際上，得到的東西做分析後就可知道比例，例如得到的 35% 異丙基聚苯乙烯和 65% MMA

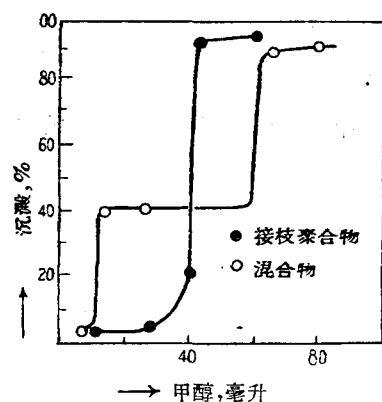
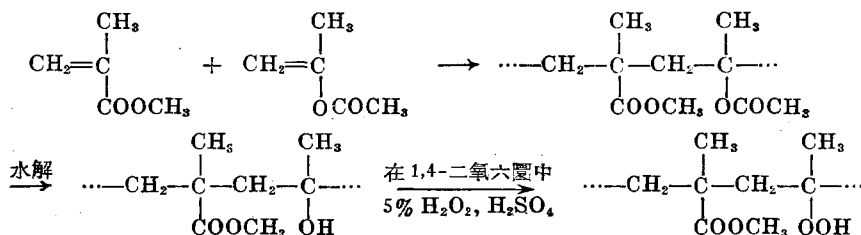


圖 2 接枝聚合物和混合物的分別 (Metz)

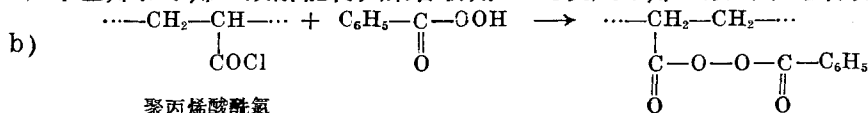
比例的接枝聚合物，可以用分級沉澱法來辨別接枝聚合物或者是單獨 MMA 的聚合。將得到認為是接枝聚合物用 ● 表示，另外將異丙基聚苯乙烯和聚 MMA 按上述比例的混合物以 ○ 來表示，將 ● 和 ○ 各 1 克分別溶解於 20 毫升的氯仿中，將甲醇滴下，如第二圖所示的單獨是聚苯乙烯時就先沉澱出來，○ 的情況就是加甲醇到 15 毫升左右時聚苯乙烯沉澱完而剩下的聚 MMA 在 60 毫升處開始沉澱，而 ● 在 40 毫升以前幾乎沒有沉澱到 40 毫升時全部沉澱出來，由此所得到的結果就可知道是接枝聚合物。

另外有 Hahn 等^[7]將 MMA 和乙酸異丙酯共聚合而進行下列的反應。

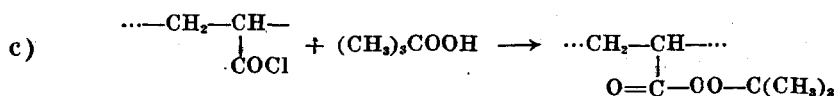


經過分析知道是 7 到 15 單位 MMA 對一個 OOH 的比例。水解及用 H_2O_2 氧化得 HPO 是利用第三碳原子容易進行這一點。由此也做了 MMA 的聚合。在報告中還有如下所列的其他的過氧化物。

a) 苯乙烯和丁烯二酸酐能得共聚合物用 H_2O_2 使成丁烯二酸的單過氧酸。(詳述略去)

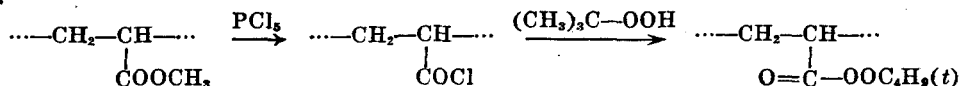


得到全部 Cl 變為過氧化物,用此做接枝聚合時,每一重複單位處可以有枝生出,做了 MMA 的聚合



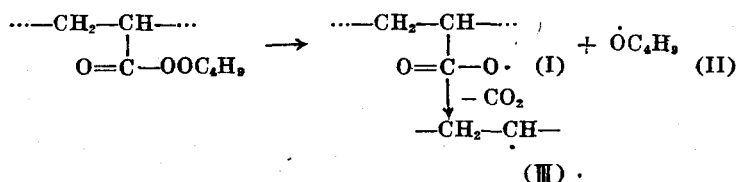
在得到的過氧化物上也做了 MMA 的聚合,三枝,小田等在前已做了這方面的研究。

(3) 在幹上得過氧化物。三枝,野崎,小田的方法^[8]如下。



聚丙烯酸甲酯

在聚丙烯酸甲酯的苯溶液中加入 PCl_5 迴流 9—12 小時後再滴入醚中。25%—26% 變為 Cl。將此再溶於苯中加入第三丁基 HPO, 滴入含有少量 NaOH 的甲醇, 攪拌 2 小時, 用此方法丙烯酸甲酯單位的 5% 變為過氧化物, 分解如下。



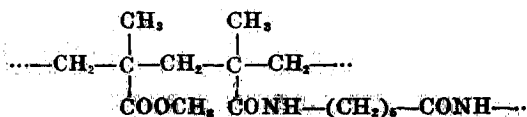
接着在過氧化物中加入苯乙烯, 乙酸乙烯酯, 丙烯酸甲酯, 丙烯腈等單體使進行聚合。下表為此催化劑和 BPO 的催化能力的比較。

表 1 由丙烯酸過氧化物的聚合(70°C)

催 化 劑	聚 合 體	催化劑中的活性氧	時 間	聚 合 率
過氧化物	苯 乙 烯	12.62×10^{-4}	4.0	14.9%
BPO		4.14×10^{-4}	4.0	17.9%
過氧化物	乙 酸 乙 烯 酯	2.70×10^{-4}	6.5	44.8
BPO		4.14×10^{-4}	6.5	81.5
過氧化物	丙 烯 酸 酯	6.46×10^{-4}	5.5	75.8
EFO		4.14×10^{-4}	5.5	77.4
過氧化物	丙 烯 腈	4.83×10^{-4}	1.67	9.1
BPO		4.14×10^{-4}	1.67	43.8

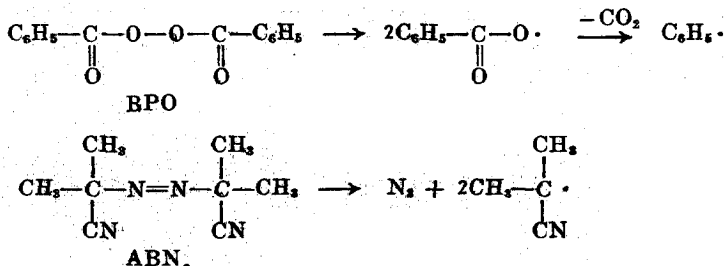
和 Hahn 等的情况不同, 枝少, 也許是類似接枝聚合物。這和單獨 HPO 由 Fe^{++} 的氧化還原體系聚合不同, 在過氧化物之情況下生成的 $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 基, 不僅是有接枝聚合物生成也伴隨着有由於 $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 基而引起的單體本身的聚合物生成的可能性。但這是在做為幹聚合物存在下以 $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 催化劑使單體聚合, 相當於下面所講的接枝聚合, 不一定意味着聚合體完全是由單體生成。換言之, 上式的 I, III 可以給出接枝聚合物, II 給出不完全的共聚物。因此會比由下面所提到方法(在聚合物存在下的單體聚合)能够得到比較完全的接枝聚合物。

將此方法在聚合物接上縮合物的事實雖然少但這想法並不是不可能的, 例如天然橡膠和丁烯二酸酐能很好的反應是已知的(有人也將此考慮為接枝聚合), 這樣在天然橡膠的各處可以引出很多酸酐, 由此就可以將縮聚物接枝(例如聚酯類) Valentine^[9]將聚甲基丙烯酸甲酯以聚己內酰胺接枝得到很好的纖維且能冷拉, 這也可以列在本項中, 大概是:



[B] 在聚合物存在下，將單體以游離基聚合方法。這個方法是很舊的，1933 年 Houtz, Adkins^[10] 為使得聚苯乙烯的聚合度更大，將雙異丁烯及蒽烯等的臭氧化物作為催化劑欲使苯乙烯再聚合上一些，的確得粘度變大的物質，Alfrey 等^[11] 將二氯乙烯：苯乙烯以克分子% 80:20 的共聚合物用乙酸乙烯酯接枝聚合，加水分解後，得到幹是憎水性，枝是聚乙烯醇，有親水性。

這些都是將聚合體 A_n ，催化劑 K 和單體 B 混合在一起反應，反應是由催化劑 K 生成游離基而開始，例如，



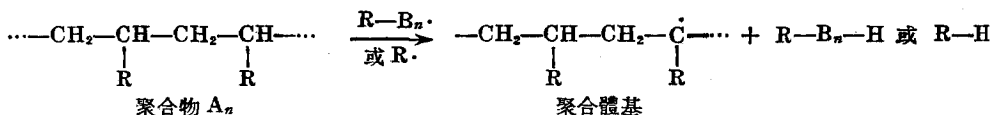
把這些催化劑的分解表示為



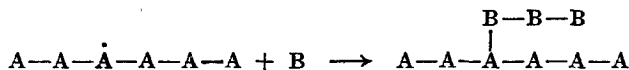
R 就引發了 B 的聚合



在生長過程中， $\text{B}-\text{B}_n$ (或 $\text{R}\cdot$) 和共存的聚合物作用



生成的聚合體游離基，由此又可引起 B 的聚合，在 A_n 接上 B_n



由此方法所生成的高分子物參雜有未反應聚合體 A_n ，加入的單體本身之聚合物 $\text{R}-\text{B}_n-\text{H}$ (即 B_n) 及接枝聚合物 $A_n-\text{B}_n$ 三種，聚合體游離基能將分子切斷，因而一般能使 A_n 的聚合度降低，將此分離還是必要的。

由這種方法製備接枝聚合物的文獻還是很少，和天然橡膠有關的在第 II 節再講，這裏只記述另外的。

(1) 接枝聚合的可能性。什麼樣的聚合物能以那一種單體才容易接枝聚合，它們各自有難易。Stents 等的報告^[12] 是很有用的，結果如表 3，實驗的一例如下。

聚甲基丙烯酸甲酯(P-MMA)	2.5 克
過氧化二苯甲酰(BPO)	0.05
乙酸乙烯酯(VAc)	10

混合物在封管中，在 N_2 氣下加熱聚合 5 小時後，溶解於 500 毫升的丙酮中，再加約 2 倍量的乙

醇,原料的聚甲基丙烯酸甲酯和生成的聚乙酸乙烯酯 (P-VAc) 溶解, 不溶解物為接枝聚合物 (分離操作是一般方法進行, 略)。

表 2 接枝聚合物的性質

聚合溫度	%PVAc	接枝聚 合 物		混 合 物	
		k'	$[\eta]$	k'	$[\eta]$
75°	14.6%	—	—	0.34	1.61
85°	32.4	0.58	2.18	0.36	1.44
95°	53.1	0.60	2.23	0.36	1.30
純 聚甲基丙烯酸甲酯				0.36	1.72
純 聚 乙 酸 乙 烯 酯				0.40	0.90

表 2 的說明: % PVAc 為接枝聚合物中, 含有乙酸乙烯酯的比例 (即成為接枝部分的比例), 利用乙酸乙烯酯部分在丙酮中用 1.5 N-KOH 水解來定量, 接枝聚合物的 $[\eta]$ 為特性粘度, k' 為 Huggins 常數, 即根據下式:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (c \text{ 為濃度})$$

表內的混合物為如表下部所示的以純 P-MMA 和純 P-VAc 與接枝聚合物以相同比例混合而測定其 $[\eta]$ 和 k' 。接枝聚合物的 $[\eta]$, 很明顯是大的, 表示了接枝後分子變大, k' 增大的事實說明了形成枝後整個分子的形狀脫離綫型, 由此可以證實是接枝聚合物。

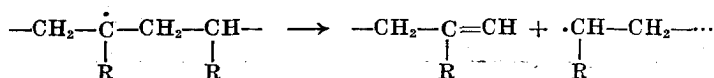
產量為 2.95 克 (75°), 3.25 克 (85°), 4.99 克 (95°) 其溶液的粘度性質如表 2。

將這些事實詳細地研究了七種組合, 得到表 3 的結果。

表 3 接枝聚合的可能性 (Smets, Claesen)。

單 體	聚 合 體	接枝共聚合	單 體	聚 合 體	接枝共聚合
乙酸乙烯	聚 MMA	+	MMA	聚氯乙烯	?
乙酸乙烯	聚苯乙烯	—	MMA	聚苯乙烯	+
氯 乙 烯	聚 MMA	+	氯 乙 烯	聚 MMA	+
MMA	聚乙酸乙烯	—	對-氯苯乙烯	聚丙烯酸甲酯	+

在此報告中 Smets 等又補充了如下式的聚合體游離基能引起分子的斷裂。



Hayes 得出比較定量的結果^[13], 例如於聚氯乙烯 (P-VC)。以乙酸乙烯酯 (VAc) 接枝, 在 P-VC 膠乳中, 用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 做催化劑, 以乳液聚合接上 VAc, 將得到聚合物在 soxhlet 萃取器, 用甲醇提取, P-VAc 可完全被提出由此可以下式求出 f ,

表 4 f 值

(單體 100 中 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 為 0.5)

最初的 VAc:P-VC	60° 的 f
20:80	0.40
35:65	0.57
50:50	0.59
65:35	0.71
80:20	0.90

$$f = \frac{\text{甲醇不溶物中 P-VAc 量}}{\text{抽提前聚合物中 P-VAc 量}}$$

f 為聚合的 VAc 中, 接枝的 VAc 所占份數, 這個 f 也就成為“接枝的能率”, 其例可在表 4 看到。

VAc 多時, 其 90% 都可以成為枝附加上去, VAc:P-VC = 50:50 時, 在 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.5 中追加 0.8 (對單體 100), NaHSO_3 , f 由 0.52 降低到 0.22, 所以催化劑的選擇對於接枝聚合的順利進行是很重要的, 催化劑之使用量對 f 的影響也是很大的, 圖

3 可以清楚的看出,此圖表示了由 0.42—0.73 的變化。

由其他的組合, Hayes 也測定了 f , 見表 5。

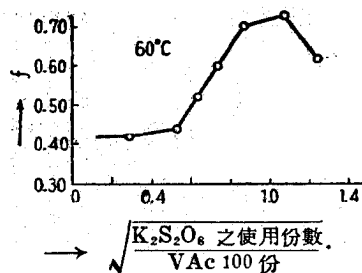


圖 3 VAc:P-VC = 50:50 時
催化劑使用量和 f 的關係

表 5 60°C 下接枝聚合之 f

單 體	聚 合 體	f
35 VAc	65 P-VC	0.57
35 VAc	65 聚丙烯腈	0.50
35 VAc	65 聚苯乙烯	0.16
50 VAc	50 聚苯乙烯	0.10
50 VAc	50 P-VC	0.59
50 苯乙烯	50 P-VC	0.10
50 苯乙烯	50 P-VAc	0.00

由種種試驗,接枝聚合的容易順序為:

單體為 氯乙烯 > 乙酸乙烯酯 > 苯乙烯

聚合體為 聚氯乙烯 > 聚丙烯腈 > 聚乙酸乙烯酯 > 聚苯乙烯。

(2) 枝的數目和大小。Bevington 等^[15]在 PVAc 上接 P-VAc 的枝,想推出枝的數目和大小。作為幹的 P-VAc 的分子量甚大,而做枝的 P-VAc 的分子量很小(同時不成為枝的 P-VAc,即在接枝聚合反應過程中生成的 P-VAc),在丙酮溶液中用水沉澱分離時,析出的是分子量的及接枝上去的物質,而作為不純物的,新生成的 P-VAc,仍殘留在溶液中,在幹上的 P-VAc 用 C^{14} 做示踪原子(其計數為 8229/分)成為枝的 VAc 的比例由計數器算出,例如 40°C 整體聚合物的配方:

做為幹的 P-VAc (分子量是 66 萬)為單體的 14.6%

VAc

4.590 克

測定催化劑 ABN 5.55×10^{-3} 克分子/升,用膨脹計進行,聚合速度為 5.01×10^{-5} /升-秒,在聚合率為 7.84% 時將聚合物分出,即得到聚合物 1.029 克,用計數器度量則知是:

含有 C^{14} 的聚合體 0.671 克

不含 C^{14} 的聚合體 0.358 克

的混合物,用這樣的比例,將原來的聚合體和相同條件下聚合的 VAc,做成混合物,分離時成為:

第一部分 6.6% 7289 計數/分……共聚物

第二部分 28.9% 8200 計數/分……混合物

混合物的計數 8200 和原來的 8229 接近,用這樣的分離可知道祇分出高分子。共聚物的第一部分可以認為是新生成的 P-VAc 脫落而成的。

計數為 7289 的共聚物為:

$$\frac{8200 - 7289}{8229} = 0.11,$$

祇有 11% 的 VAc 參入,而用相同條件生成的新 P-VAc 的聚合度為 1060,這樣做為枝的 P-VAc 的聚合度被定為是 530,這個事實的原因在報告的範圍中是沒有明確的,承認這個假定則

$$530/0.11 = 4820$$

故相當原來聚合度為 4820 的 P-VAc* 平均約有一個長 530 的接枝上。但此報告的目的是求接枝反應的速度常數。用下式:

$$\frac{\text{枝生出的速度}}{\text{聚合速度}} = \frac{k_b[\text{m. u.}][\text{P.}]}{k_p[\text{M}][\text{P.}]}$$

[m.u.] 爲用單體單位表示的聚合物濃度(接枝的開始和終了不同,暫取平均)由下式得出。

$$(0.780 + 1.20) \times 10^{-2} / 2 = 0.99 \times 10^{-2} \text{ 克分子。}$$

[M] 爲單體濃度,由 4.590 克和 (4.590 - 0.358 克) 的平均值爲 4.232 克, 0.0513 克分子,由文獻 $k_p = 2.66 \times 10^3$ 升/克分子·秒,得到共聚合物 1.029 克,折合爲單體時 1.20×10^{-2} 克分子,枝爲 4820 有一個,將此做爲枝的生成速度在上式中得到

$$k_b = 8.22 \text{ 升/克分子·秒, } (40^\circ)$$

是爲接枝反應的速度常數。

Bevington 等做了聚苯乙烯的苯乙烯接枝的同樣工作^[15],但這次是用 C^{14} 於單體,因枝的長度不知道,用在相同條件下生成的苯乙烯聚合物的 3/4 計算時,得到

$$k_b = 0.19 \text{ 升/克分子·秒, } (129^\circ) \quad 0.25 \text{ 升/克分子·秒, } (154^\circ)$$

由兩者所得之接枝活化能爲 7 千卡/克分子,是很有意思的。

聚合進行則枝的數目也增加,如圖 4, 5 所示。

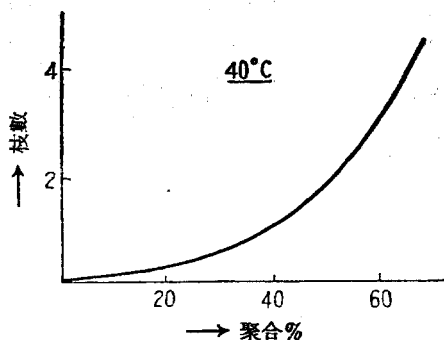


圖 4 在 P-VAc 接 VAc 枝時的相當聚合度爲 1000 的枝數

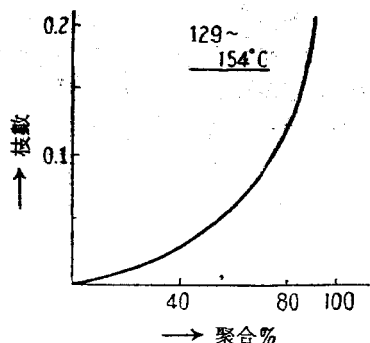


圖 5 在聚苯乙烯接苯乙烯枝時,相當一分子的枝數

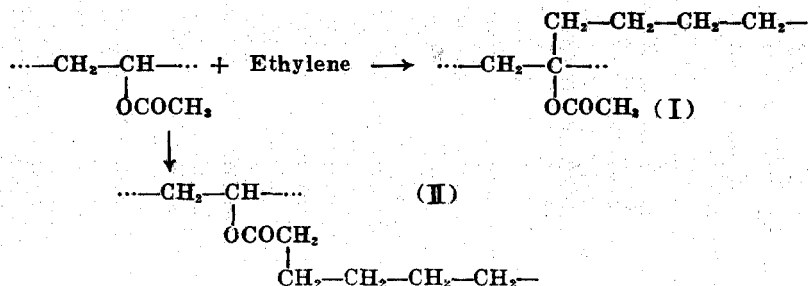
(3) 由超音波的 Graft 聚合。超音波和高聚物作用生成游離基而減低聚合度, Henglein 認爲在聚丙烯酰胺和丙烯腈的水溶液用超聲波則聚合物可以不斷生長, 如祇用丙烯腈時聚合幾乎不進行, 水相變混濁。而在這時聚合進行時水相也不混濁, 祇是透過的光呈紅色。由此可以知道丙烯腈接枝在聚丙烯酰胺上。是由於對溶劑的溶解性質決定的, 祇用超聲波時也會有由分子之斷裂而引起的整體(block)聚合的可能性, 這一點還是不很清楚的。

Alexander 等^[17]以聚甲基丙烯酸和苯乙烯做了同樣的實驗。

(4) 其他的實驗例如。Roland^[18]等用不銹鋼的 parr bomb 中放入 450 克 20% 乙酸乙烯酯聚合物的苯溶液, 0.75 毫升二乙苯過氧化物, 在 300—1200 psi 下, 加入乙烯在 130° 下加熱 8 小時, 得到 88.5—106 克在 P-VAc 上的聚乙烯的接枝物, 經過分析含乙烯量是 12.8—16.6%。將 50 克此物用 KOH-甲醇處理, 則 P-VAc 成爲聚乙烯醇, 酸化液有酸, 將乙酸洗掉後, 仍然有高分子酸被留下。聚乙烯醇部分有被接枝的部分及聚乙烯, 後者可用熱甲苯來抽提, 由此得到下面三種東西,

高分子脂肪酸	1.04—3.75 克	分子量 390—1440
聚乙烯	0.13—3.19 克	分子量 285,900
聚乙烯醇部分	23.6—26.5 克,	乙烯 % 2.2—2.3

得到少量聚乙烯還是可以想像到的,而高分子酸的形成是表示接枝是在下列二處起始的。



酸化後由(I)式去掉 CH_3CO 基,形成具有聚乙烯枝的聚乙烯醇,由(II)式形成 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 型式的酸。

Madaras 等^[19]將羊毛纖維以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 等做催化劑做了甲基丙稀酸的聚合,同樣 Grawshaw 等^[20]用光做聚合。這些都是將羊毛中的脫氨酸的 $-\text{S}-\text{S}-$ 鍵切斷為 $-\text{S}\cdot$, 而由此起始聚合。

(5) 接枝聚合的鏈轉移常數。生長鏈對與其共存的聚合物的鏈轉移而本身趨於穩定的程度表示能起接枝聚合的難易。表示這個的鏈轉移常數由 Schulz^[21]求得,其方法為在聚合反應系統中加入做為幹的聚合體,聚合度為 P_a ,調節聚合反應的條件,將新生成的聚合體的聚合度為 P_o ,但這裏 $P_o \gg P_a$,即使用非常小的 P_a 做接枝聚合時,是在聚合度為 P_a 的幹上起接枝聚合,其枝的聚合度 P 在終點時應比 P_o 小。 P 和 P_o 的差取決於鏈轉移, P 可由下方式測定,

$$[\eta]_G \cdot W_G = [\eta] - W_a[\eta]_a. \quad (1)$$

$[\eta]$ 為整個的生成聚合體的固有粘度, W_a 為加入的作為幹部分的重量比例, $[\eta]_a$ 為其固有粘度, W_G 為成為枝部分的比例, $[\eta]_G$ 為欲求的,代表成為枝部分的粘度, W , $[\eta]$, $[\eta]_a$ 為實際測定的 $[\eta]_G$ 可以計算出來,由此可算出 P , $[\eta]$ 和聚合度的關係式如下:

$$\frac{1}{P} = \frac{V_s}{V_w} + C_m + C_k \frac{[K]}{[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_p \frac{[P_a]}{[M]} \quad (2)$$

V_s 為活性化速度, V_w 為生長速度, C_m 為向單體的, C_k 為催化劑的, C_s 為溶劑的, C_p 為作為幹的聚合體的(這是目的)鏈轉移常數, S 為溶劑, M 為單體,這裏

$$\frac{1}{P_o} = \frac{V_s}{V_w} + C_m + C_k \frac{[K]}{[M]} + C_s \frac{[S]_o}{[M]} \quad (3)$$

則

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_o} + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_p \frac{[P_a]}{[M]} \quad (4)$$

此式中的 S_o 用 P_a 代入,變為溶液濃度,再用 V 表示部分克分子體積時得

$$[S]V_s + [P_a]V_p = [S]_oV_s$$

的關係

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_o} + \left(C_p - C_s \frac{V_p}{V_s} \right) \frac{[P_a]}{[M]} \quad (5)$$

取 $1/P$ 對 $[P_a]/[M]$ 的坐標時,由直線斜率得出, $C_p - C_s V_p/V_s$ 而 C_s 在一般情況下是已知可算出 C_p 。 C_p 和 P_a 的關係為如圖 6, 7 的直線。

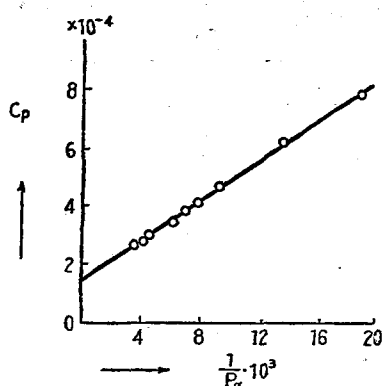


圖 6 MMA 聚合物用 MMA 的
接枝聚合

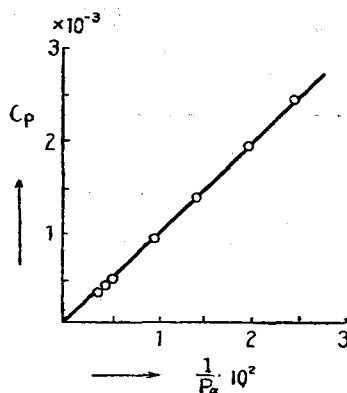


圖 7 苯乙烯聚合物用 MMA 的
接枝聚合

式 2—5 中的 $[P_a]$ 為聚合體的濃度，當 P_a 小而 C_p 很快增大時，結構單位有被接枝的趨勢，雖然有相同重量的“做為幹的 Polymer”結構單位的數量也相同，而 P_a 愈小其濃度 $[P_a]$ 就愈大，這樣直線的斜率相當於結構單位一個單位的 C_p 。將此做為 C'_p ，當作為幹的聚合體如聚苯乙烯和苯乙烯時為 1.5×10^{-4} ，然而甲基丙烯酸甲酯作為幹時，如圖 6 所示，直線左端不在 0 點，這是認為這樣的。

$$C'_p = C'_p \text{ 中間} + C'_p \text{ 末端} (1/P_a) \quad (6)$$

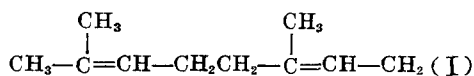
也就是在聚苯乙烯時的停止反應，為基的彼此結合所致使。沒有特異的末端基，甲基丙烯酸甲酯的停止聚合是由岐化所引起很易形成雙重鍵，在這裏接枝（實際是 block 聚合）時將成 6 式所示的，計算甲基丙烯酸甲酯幹接枝的結果為：

	C'_p 中間	C'_p 末端
甲基丙烯酸甲酯時	1.5×10^{-4}	3.5×10^{-2}
苯乙烯時	$< 0.3 \times 10^{-4}$	11.0×10^{-2}

這個報告是關於接枝聚合最初的理論的研究，被認為還是很重要的。

II. 天然橡膠的接枝聚合

英國橡膠工業學會的許多人對天然橡膠用甲基丙烯酸甲酯(MMA)，丙烯腈(AN)等做接枝聚合製造新的合成橡膠(又稱為半合成橡膠)表示很大的興趣。其基礎研究為甲基丁二烯的二聚體 Dihydromyrcene (I) 和與各種單體聚合求出連鎖轉移常數 $C^{[22]}$ 。60°C，在苯溶劑中



苯乙烯聚合時的 C 為	2.0×10^{-4}
MMA 聚合時的 C 為	6.7×10^{-4}
丙烯酸甲酯聚合時的 C 為	4.2×10^{-3}
VAc 聚合時的 C 為	4.3×10^{-2}

可以知道向甲基丁二烯二聚體的 C，沒有再小的了。（這些東西詳細的動力學研究也報告過）^[21] Marrett^[23] 做為第二篇報告，做了 Pabe crepes（滲透壓法的分子量為 56 萬及 48 萬）的 MMA 的接枝聚合。

在橡膠 5，MMA 50，苯 45 的混合物中，加入相當每毫升 MMA 1 毫克比例的 BPO，在

N₂ 下聚合。由此所得生成物為未反應橡膠, P-MMA, 和接枝聚合物(記為 G-Pol)的混合物。分離: 將生成物做成 1% 的苯溶液, 取 10 毫升, 在 20° 加入 2.3 毫升甲醇則橡膠析出, 再加 18.3 毫升甲醇則 G-Pol 析出, 再加 40~50 毫升甲醇析出的是 P-MMA。證明: 橡膠和 P-MMA 混合物沒有中間部分出來, 將所得 G-Pol 再分離時沒有 P-MMA 和橡膠部分出來及其他。

苯乙烯的接枝聚合也同樣做, 得到結果如表 6 所示。表的意義很清楚, 祇說明最後的分子量是必要的, 例如第一例中的 G-Pol 的分子量為 19 萬, 天然橡膠佔有 81.7, MMA 部分佔有 2.9, 用此比例除 19 萬, 則橡膠為 18.4 萬, MMA 部分為 0.65 萬, 從苯乙烯的聚合物之比可以看出 G-Pol 的結合較少, 而 MMA 這一部分可以看出是很容易進行接枝的。

表 6 BPO 為催化劑在苯中的聚合(60°)

M 表示 MMA 或苯乙烯		橡膠 + MMA (8 次中之三例)			橡膠 + 苯乙烯 (5 次中之三例)			
聚合速度 $\times 10^3$ 克分子/升·分		1.35	1.66	1.80	3.64	4.07	5.00	
生成物中 M 含量 %		6.3	31.3	44.5	15.2	30.8	50.0	
生成物之組成	未反應橡膠	10%	~	~	12.7	0.4	0.5	
	G-Pol {	整個的	84.6	88.2	82.2	74.3	70.6	63.0
		其中的橡膠	81.7	68.7	55.5	72.1	60.8	49.5
		其中的 M	2.9	19.5	26.7	2.2	9.8	13.5
	M 之聚合物	3.4	11.8	17.8	13.0	29.0	36.5	
化合了的 M 聚合物/游離 M 聚合物之比		0.85	1.6	1.5	0.17	0.34	0.37	
分子 量	G-Pol {	整個的	19萬	30萬	30萬	16.9萬	22.7萬	30.4萬
		其中的橡膠	18.4	23.4	20.3	16.4	19.6	23.9
		其中的 M	0.65	6.6	9.7	0.5	3.1	6.5
	游離 M 之聚合物	26.5	38.0	42.0	11.6	15.0	14.9	

對橡膠用 MMA 接枝做了八次用 ABN 做催化劑的實驗。G-Pol 中的 MMA 比例為 0~4%, 和 BPO 催化劑不能比較, 在其他文獻也能見到 ABN 一般是很弱的。

在下面特介紹接枝橡膠(接枝彈料)的性質, 這一方面的主要報告者為英國橡膠工業協會研究所的 Bloomfield 等。

(1) 由天然橡膠所得接枝橡膠之性質。 Bloomfield 等將天然橡膠的接枝物給與 Heveaplus 的名稱, 其聚合配方如下^[25](見表 7)。

表 7 Heveaplus M 之 聚 合 配 方

	苯 乙 烯	MMA
天然橡膠膠乳(DRC. 0.4% NH ₃)	9.5 千克	75 磅
Lubrol W (非離子性穩定劑)	96	
單體	1.6	75 磅
第三丁基過氧化氫	7.2 毫升	0.65 盎士
四乙烯五胺 10%	28.8 毫升	7.80 盎士
溫度和時間	55°—6.5 小時	12°—3 小時
單體聚合率	95%	90%

Bloomfield 等^[26]將甲基丙烯酸酯的酯基 $\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOR} \end{matrix}$ 的 R 變化所得結果做了比較,

得到對 100 份橡膠含有 30 份甲基丙烯酸甲酯的接枝聚合物,在這裏加入 1.0 硬脂酸 5.1 ZnO 0.6 Santocure, 2.5 S, 1.0 苯基-β-萘胺混合,在 140° 下加熱 20 分鐘,加硫物的性質見表 8。

表 8 丙烯酸酯橡膠加硫物的性質

R	抗張力 千克/厘米 ²	伸長度	100% 模數, 千克/厘米 ²	300% 千克/厘米 ²	硬 度 (Shore)
CH ₃	280	560	32	120	75
C ₂ H ₅	240	553	24	86	63
i-C ₄ H ₉	225	578	17	61	55
n-C ₄ H ₉	120	613	14	38	56
C ₂ H ₅ -CH ₂ CH ₂	198		9	18	53

又用 R=CH₃- 和 C₂H₅- 時其含有量之變化,見表 9 加硫方法與前同。

表 9 用二種單體的情況(單位千克/厘米²)

對橡膠 100 的		抗 張 力	伸 長 度	M ₁₀₀	M ₃₀₀	硬 度 (Shore)
R=CH ₃	C ₂ H ₅					
32	0	270	550%	38	128	80
30	2	200	420%	36	125	80
28	4	233	483%	26	112	73
26	6	204	448%	30	111	75
24	8	212	455%	25	111	73

如所表示的丙烯酸酯接枝彈料的抗張力是比橡膠本身要好外,耐老化更強,加硫物的外表也是美觀的。

用丙烯腈做接枝時,用同樣配方加硫後,得到表 10 的結果,注意到在溶劑中的膨脹小,被用於耐油性的半合成橡膠是有價值的。

表 10 丙烯腈-橡膠加硫物(Floomfield 等)

對 100 份橡膠	抗張力	伸長度	M ₁₀₀	硬 度 ¹⁾	一 邊 之 伸 長 %		
					苯 中	S.O. 中 ²⁾	oil 中
AN 26	82	223	51	86	31	24	12
19	98	295	32	76	44	36	22
11.5	69	210	34	64	48	38	24

1) BSI 硬度, 2) 標準燃料。

這個表中 AN 的接枝橡膠的抗張力是壞的(不比 AN 合成橡膠壞),而箕浦有二等(大阪市立大學,未發展)的結果並不然,例如:

關於 Heveaplus M 的性質其他人也有詳細報導^[27]。

(2) 由合成橡膠所得接枝橡膠的性能。

英國對天然橡膠以接枝聚合感興趣,而美國努力用合成橡膠做原料,合成橡膠對碳黑的配方是必要的(不然就沒有強度),接枝橡膠沒有碳黑就可發揮強度,可以得到單色橡膠。最近

表 11 丙烯腈-橡膠加硬物(箕浦等)

		抗張力	伸長度	STS 硬度
AN	20%	124	765%	41
	60%	89	550%	75
Buna	N	32	440%	41

Whithy^[28]發表了其中的一部分,做為幹的合成橡膠為丁二烯,或丁二烯/苯乙烯乳液聚合法做成的,用下面方法接枝,在 5°C 下 4 小時。

合成橡膠 100 做為膠乳,單體 25, 異丙苯 HPO 0.2—0.3, 三乙烯四胺 0.2—0.3 (以外微量十二碳硫醇作為調節劑,最後加入苯 β -萘胺)。

用含有硫酸的甲醇沉澱,單體用 MMA 時聚合體用丙酮抽提則僅使 MMA 的聚合體溶去。不溶物溶於苯中,加入為苯量 20% 的甲醇使合成橡膠的未反應物沉澱出,接枝橡膠在加甲醇到 70% 為止也不沉澱。丁二烯/苯乙烯 90/10 或 75/25 合成橡膠(GR-S)用 20% 的 MMA 接枝物最適當的加硫物結果如表 12。

表 12 GR-S 及其接枝物的加硫後比較

	加硫的 G. R—S	加硫的接枝橡膠
抗張力 psi	250—300	1500—2000
伸長度 %	350—400	400
300%, 模數	200—250	900—1300

接枝物不加碳黑即可接近於 GR-S 加入碳黑後所顯示的強度的值,接枝聚合物加硫後,在耐磨性及彎曲時龜裂的生成度比 GR-S 製品顯示出不可比的優越性,又關於 Mullins 對預伸(prestretching)的軟化效應,也發表過。

參 考 文 獻

- [1] H. Mark: Text. Res. J., **23**, 294 (1954); Angew. Chem., **67**, 53 (1955).
 - [2] M. H. Jones, H. W. Melville, W. G. P. Robertson: Nature, **174**, 78 (1954).
 - [3] J. E. Guillet, R. G. W. Norrish: *ibid.*, **173**, 625 (1954).
 - [4] J. A. Manson, L. H. Cragg: 加拿大化學會講演; Angew. Chem., **67**, 332 (1955).
 - [5] W. Hahn, H. Lechtenböhmer: Makromol. Chem., **10**, 50 (1955).
 - [6] D. J. Metz, R. B. Mesrobian: J. Polym. Sci., **16**, 345 (1955).
 - [7] W. Hahn, A. Fischr: Makromol. Chem., **16**, 36 (1955).
 - [8] 三枝, 野崎, 小田: 工化, **57**, 243, 333 (1954).
 - [9] L. Valentine: J. Applied Chem., Abstracts, **1955**, i-794 原文為 Fibre **16**, 12 (1955).
 - [10] R. C. Houtz, H. Adkins: J. Am. Chem. Soc., **55**, 1609 (1933).
 - [11] T. Alfrey, Jr., J. J. Bohrer, H. Mark: "Copolymerisation" (Interscience Publishers, N. Y., 1952), p. 159.
 - [12] G. Smets, M. Claesen: J. Polym. Sci., **8**, 289 (1952).
 - [13] R. A. Hayes: J. Polym. Sci., **11**, 531 (1953).
 - [14] J. C. Bevington, G. M. Guzman, H. W. Melville: Proc. Roy. Soc., **A221**, 437 (1954); Nature, **170**, 1026 (1952).
 - [15] J. C. Bevington, G. M. Guzman, H. W. Melville: *ibid.*, 453.
 - [16] A. Henglein: Makromol. Chem., **14**, 128 (1954).
 - [17] P. Alexander, M. Fox: J. Polym. Sci., **12**, 533 (1954).
 - [18] J. R. Roland, L. M. Richards: J. Polym. Sci. **9**, 61 (1952).
 - [19] G. W. Madaras, J. B. Speakman: J. Soc. Dyers Colour., **70**, 112 (1954).
 - [20] G. H. Crawshaw, J. B. Speakman: *ibid.*, 81.
 - [21] G. V. Schulz, G. Henrici, S. Olivé: J. Polym. Sci., **17**, 45 (1955).
 - [22] J. Scanlan: Trans. Faraday Soc., **50**, 756 (1954).
 - [23] F. M. Merret: *ibid.*, 759.
 - [24] P. W. Allen, F. M. Merrett, J. Scanlan: Trans. Faraday Soc., **51**, 95 (1955).
 - [25] G. F. Bloomfield: Rubber Developments, **1953**, 34.
 - [26] G. F. Bloomfield, F. M. Merrett, E. J. Popham, P. Mc Swift: Rubber World, **131**, 358 (1954).
 - [27] 雜誌 "ㄣ" 1955 年, 3 月號 (The British Rubber Development Board, Market Building, Mark Lane, London 發行的 Techn. Bulletin No. 1, "Heveaplus M").
 - [28] G. S. Whitby: Ind. Eng. Chem., **47**, 814 (1955).
- [補記] 有將耐綸-66 的-CONH 基的 H 用氧化乙烯在壓力下接枝成-(CH₂CH₂O)_n-H 的報告 (H. C. Haas, S. G. Cohen, A. C. Oglesby: J. Polym. Sci., **15**, 427 (1955)). 最近又有三枝, 小田的總結報告[高分子, **4**, 522 (1955)].

[李福綿譯自日本有機合成化學會誌 **14** 卷第 1 期, (1956)]