

## 碳 鏈 接 枝 共 聚 物

### V. 少量天然橡胶与甲基丙烯酸-苯乙烯接枝 共聚及其产物的结构与性能关系\*

曾漢民 張維邦 曾景文 李艷明

(中山大學化學系)

用少量合成橡胶与聚苯乙烯混炼进行机械-化学接枝共聚<sup>[1,2]</sup>或以少量天然橡胶与苯乙烯接枝共聚<sup>[3]</sup>都得到了耐热性好、抗冲击强度较高的聚苯乙烯。在这里我们试图在少量天然橡胶与苯乙烯接枝共聚时引入适量的甲基丙烯酸,使得到的接枝共聚物中含有甲基丙烯酸的极性链节,以增加其分子间的作用力,结果将使这种高冲击强度材料具有更高的耐热性和断裂强度。而且,这种含有羧基的接枝共聚物,可以使羧基进行各种化学反应而得到各种具有特殊性能的材料。

两种或两种以上混合单体与高聚物的接枝共聚机理的研究,近年来已引起人们的兴趣<sup>[4-8]</sup>。但是,过去的工作所研究的都是混合单体与高聚物的异相辐射接枝共聚反应机理,而且许多理论见解尚未一致。此外,对混合单体参与下接枝共聚反应所得产物的结构和性能关系亦未进行研究。到目前为止,关于二种极性不同的混合单体与天然橡胶的均相接枝共聚机理还未见报导。在本工作中,我们研究了少量天然橡胶与甲基丙烯酸和苯乙烯的混合单体在不同条件下的接枝共聚反应行为;所得产物的结构与性能关系以及产物经二价金属盐或二元醇处理后结构的转化对其性能的影响。

## 实 驗 部 分

### 原料

甲基丙烯酸:化学纯,经蒸馏纯化;苯乙烯:化学纯,经二次蒸馏纯化;天然橡胶:一级烟片胶,先溶于石油醚中,过滤除去凝胶和杂质后,用丙酮重沉淀,真空干燥至恒重,呈淡黄色;过氧化苯甲酰经溶于氯仿后用甲醇沉淀纯化,为白色结晶。

### 接枝共聚反应和产物分离

1. 接枝共聚反应:采用本体聚合方法。先将引发剂过氧化苯甲酰溶于一定比例的甲基丙烯酸与苯乙烯的混合单体中,然后加入橡胶,在阴暗处放置过夜,使橡胶完全溶解。搅拌均匀,通入氮气,密封反应管,置于恒温水浴中进行聚合。

在本实验条件下,橡胶可以全部溶于混合单体中,反应是在均相体系内进行的。

2. 游离橡胶之分离:取一定量经粉碎后的“粗制”聚合物,加入石油醚,在室温下浸抽

\* 1964年11月15日收到。

24—48 小时, 取少量浸抽液加入甲醇, 在所研究的反应条件下均没有沉淀析出, 说明橡胶参加了接枝共聚。

3. 伴生的均共聚物的分离: 由溶解度试验确定, 丙酮: 二氧六环为 10:2 的混合溶剂能溶解二种单体之均共聚物而不溶解接枝共聚物, 因此, 选用该比例之混合溶剂来分离伴生的均共聚物。

取一定量“粗制”聚合物, 按每克聚合物用溶剂 10 毫升比例加入丙酮与二氧六环的混合溶剂, 在室温下浸抽, 每隔 4—12 小时换溶剂一次, 直至浸抽液加水不再产生沉淀为止, 即为抽提完毕。

抽提液用真空抽干或吹干, 最后于真空干燥箱中在 60°C 时干燥至恒重。得白色固体, 即为伴生的均共聚物。

抽提后之残余物, 在真空干燥箱中在 60°C 时干燥至恒重, 即得接枝共聚物。

不同接枝共聚条件下所得结果, 按下列各式计算单体的总转化率、接枝效率 ( $R_g$ ) 和均共聚效率 ( $R_h$ )。计算所得结果用图 1—5 表示。

$$\text{单体的总转化率}(\%) = \frac{\text{粗产物重} - \text{橡胶重量}}{\text{单体总量}} \times 100$$

$$\text{接枝效率 } R_g(\%) = \frac{\text{接枝共聚物重} - \text{接枝共聚物内橡胶重}}{\text{分离时所取试样重} - \text{试样中所含橡胶重}} \times 100$$

$$\text{均共聚效率 } R_h(\%) = \frac{\text{均共聚物重}}{\text{分离时所取试样重} - \text{试样中所含橡胶重}} \times 100.$$

### 羧基含量的测定

称取 0.1 克接枝共聚物或均共聚物, 置于 50 毫升之碘量瓶中, 加入 10 毫升苯, 放置 12—24 小时, 用酚酞作指示剂用氢氧化钾乙醇溶液滴定。

接枝共聚物中的羧基含量, 毫克当量/克:

$$[\text{COOH}] = \frac{NV}{W - W_0} \quad (1)$$

均共聚物中的羧基含量, 毫克当量/克:

$$[\text{COOH}] = \frac{NV}{W} \quad (2)$$

式中:  $N$ ——氢氧化钾乙醇溶液之浓度;  $V$ ——滴定时所消耗之氢氧化钾乙醇溶液之体积, 毫升;  $W$ ——滴定时所用试样重, 克;  $W_0$ —— $W$  克试样中所含之橡胶重, 克。

由羧基滴定值计算接枝共聚物侧链中和均共聚物中两种单体之克分子组成比:

$$n = \frac{m_1}{m_2} \quad (3)$$

$$m_1 = [\text{COOH}] \cdot W \cdot 1000 \quad (4)$$

$$m_2 = \frac{W - (W_0 + W_1)}{M_2} \quad (\text{接枝共聚物中}) \quad (5)$$

或

$$m_2 = \frac{W - W_1}{M_2} \quad (\text{均共聚物中}) \quad (6)$$

$$W_1 = m_1 \cdot M_1.$$

式中:  $n$ ——甲基丙烯酸和苯乙烯在接枝共聚物侧链中或均共聚物中之克分子比;  $m_1$ ,  $m_2$ ——分别为甲基丙烯酸和苯乙烯之克分子数;  $M_1$ ,  $M_2$ ——分别为甲基丙烯酸和苯乙烯之分子量;  $W_1$ ——试样中所含甲基丙烯酸链段重, 克。

所得结果见图 6—10。

### “粗制”聚合物之大分子转化

1. 用二价金属盐处理“粗制”聚合物: 取饱和的二价金属盐(铜、钡和铅盐)乙醇溶液 5 毫升, 用等体积之苯稀释, 加入 0.8 克“粗制”聚合物粉末, 在室温下浸泡 12 小时, 过滤、用甲醇洗涤多次, 至洗涤液无色为止。所得产物在 60℃ 真空干燥箱中干燥至恒重。经铜盐处理后之产物为蓝色, 钡盐和铅盐处理产物为白色。

2. 用二元醇酯化的“粗制”聚合物: 橡胶完全溶解于混合单体后, 加入一定量之丁二醇, 搅拌均匀, 在 70℃ 反应 10 小时, 然后升高温度至 150℃ 反应 8 小时。

### 物理机械性能测定

1. 温度-形变曲线: 在 Каргин 天平上测定<sup>[9]</sup>;
2. 热重分析: 在热天平上进行<sup>[9]</sup>;
3. 冲击强度: 在 Dynstat 试验机上进行<sup>[9]</sup>。

## 结 果 讨 论

### 一、少量天然橡胶存在下甲基丙烯酸和苯乙烯接枝共聚反应行为

1. 橡胶浓度、单体比例的改变对  $R_g$ ,  $R_h$  的影响: 从图 1 可见, 聚合温度 70℃, 聚合时间 10 小时, 当橡胶和单体浓度改变时对反应转化率没有什么影响, 反应转化率都在 90% 以上。

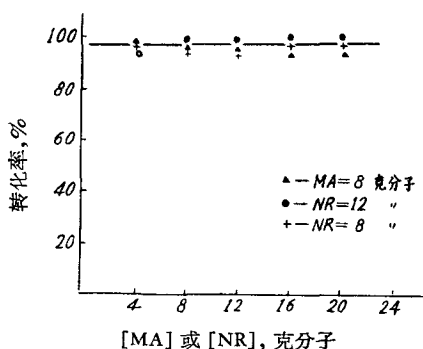


图 1 转化率与甲基丙烯酸或天然橡胶浓度的关系

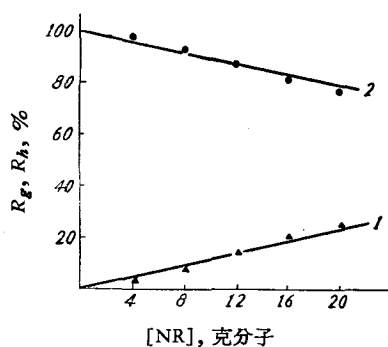
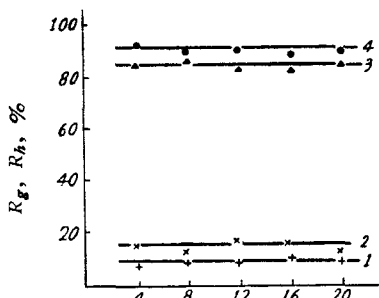


图 2 甲基丙烯酸为 8 克分子时, 橡胶浓度变化对  $R_g$ ,  $R_h$  的影响  
1— $R_g$ ; 2— $R_h$

当混合单体中  $M_1$  与  $M_2$  比值不变时, 随反应体系中橡胶浓度的增加, 单体的接枝效率 ( $R_g$ ) 增加; 均共聚效率 ( $R_h$ ) 降低(图 2)。当橡胶与混合单体总浓度一定时, 体系中甲基丙烯酸浓度的改变对  $R_g$  和  $R_h$  没有影响(图 3)。说明橡胶浓度越大越有利于接枝共聚, 接枝效率主要决定于接枝主链的浓度, 而与单体的比例无关。因为橡胶作为大分子链转移剂, 它的浓度增加, 则反应体系中能够引起接枝共聚反应的中心——双键和  $\alpha$ -碳原子上的氢原子数目都随着增加, 而有利于接枝共聚反应。另一方面, 橡胶浓度增加时, 体

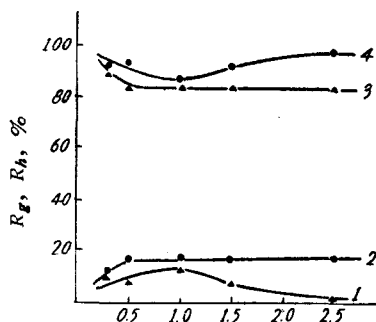
系的粘度增大,使增长着的大分子自由基移动性减小,彼此难于发生双基结合终止,而有利于链的增长,即橡胶大分子在反应体系中起着“凝胶效应”(Gel effect)有利于单体参加接枝共聚,所以  $R_g$  增加,  $R_h$  减小。这一结果与天然橡胶和一元单体接枝共聚时所得结果一致<sup>[3]</sup>。在反应体系中,单体是大量的,它们的结构可以影响它们参加接枝共聚的活性,当接枝共聚反应中心数目固定之后,它们只能在这些接枝中心进行链增长,因此它们的比例变化对  $R_g$ , 从而对  $R_h$  没有影响。



[MA], 克分子

图3 橡胶浓度一定时,甲基丙烯酸浓度对  $R_g$ ,  $R_h$  的影响

- 1——NR = 8 克分子时的  $R_g$ ;
- 2——NR = 12 克分子时的  $R_g$ ;
- 3——NR = 12 克分子时的  $R_h$ ;
- 4——NR = 8 克分子时的  $R_h$ 。



引发剂, %

图4 橡胶浓度一定时,引发剂浓度对  $R_g$ ,  $R_h$  的影响

- 1——NR = 8 克分子时的  $R_g$ ;
- 2——NR = 12 克分子时的  $R_g$ ;
- 3——NR = 12 克分子时的  $R_h$ ;
- 4——NR = 8 克分子时的  $R_h$ 。

2. 引发剂浓度与  $R_g$ ,  $R_h$  的关系: 当反应体系中橡胶为 8 克分子时,  $R_g$  随引发剂浓度的增加初期稍为增加, 1% 时达最大值, 超过 1% 后  $R_g$  随引发剂浓度增加而减小; 但是当反应体系中橡胶为 12 克分子时, 引发剂浓度为 0.5% 开始,  $R_g$  即为一定值(图4)。前人的工作<sup>[11]</sup>和我们的其他体系的工作<sup>[12,13]</sup>所得到的结果是,  $R_g$  随引发剂浓度增加而减小。

从所得结果可以认为, 接枝共聚反应的引发应该以增长着的大分子链游离基向橡胶主链的转移为主。因为, 随着引发剂浓度的增加, 单位时间内形成的引发中心数目较多, 增长着的链游离基间互相碰撞而引起终止和形成均聚物的几率增加, 所以  $R_g$  减小。如果以引发剂分解形成的初级游离基直接进攻橡胶主链而引发接枝共聚, 那么,  $R_g$  应随引发剂浓度的增加而增加。另一种可能是引发剂浓度增加, 形成的接枝侧链短而密, 抽提时容易和均共聚物一起被抽提出来而使  $R_g$  减小。至于橡胶为 12 克分子时,  $R_g$  与引发剂用量无关, 可能是因橡胶浓度较大时, 反应体系粘度亦较大, 使形成的大分子游离基的移动性减小而不容易互相碰撞而重结合终止, 所以引发剂浓度为 0.5—2.5% 时, 对  $R_g$  影响不大。这些设想还有待于进一步深入研究验证。

3. 反应温度的影响: 当原料比例一定, 反应速度随温度的增加而增大。反应温度低于 70°C 时, 单体转化率和反应时间成正比例关系; 当反应温度高于 70°C 时, 反应速度增加得很快, 在二小时以内就达到很高的单体转化率, 且有明显的自动加速作用(图5)。说明在少量天然橡胶存在下, 甲基丙烯酸和苯乙烯的聚合反应仍属于一般的游离基聚合。

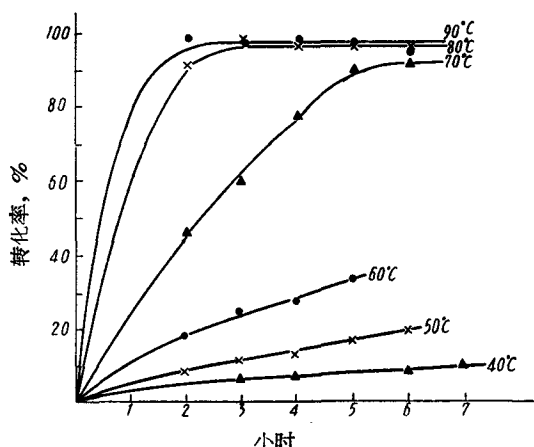


图5 混合单体总转化率与反应温度关系  
(NR = 8 克分子, 苯乙烯: 甲基丙烯酸为 92:8 克分子)

4. 橡胶浓度、混合单体比例的改变对接枝共聚行为的影响: 由羧基滴定结果表明, 当体系中橡胶含量一定, 单体的总浓度不变而改变极性单体——甲基丙烯酸的浓度时, 接枝共聚物和均共聚物中的羧基含量随甲基丙烯酸浓度的增加而增加; 而且接枝共聚物的羧基含量总是比相应的伴生的均共聚物的羧基含量高。当甲基丙烯酸浓度一定, 橡胶浓度改变时, 初期, 接枝共聚物中羧基含量随橡胶浓度增加而增加, 橡胶浓度为 12 克分子时, 羧基含量达一最大值, 然后随橡胶浓度增加而减小; 相应的伴生的均共聚物的羧基含量则随橡胶浓度的增加而略有增加(图 6)。

由羧基滴定值计算出相应的接枝共聚物和伴生的均共聚物中甲基丙烯酸与苯乙烯克分子数之比 ( $n$ ) 值, 比反应体系中起始的单体克分子数之比值大得多; 伴生的均共聚物和不存在橡胶时所得均共聚物中之  $n$  值, 则与反应体系中起始的单体克分子数之比几乎重合(图 7—10)。

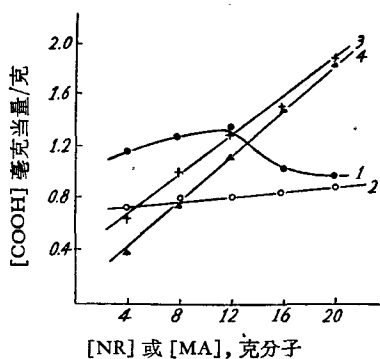


图6 接枝共聚物和伴生均共聚物中羧基含量与橡胶及甲基丙烯酸浓度的关系

1, 2——分别为 MA = 8 克分子时的接枝共聚物和伴生的均共聚物;  
3, 4——分别为 NR = 8 克分子时的接枝共聚物和伴生的均共聚物。

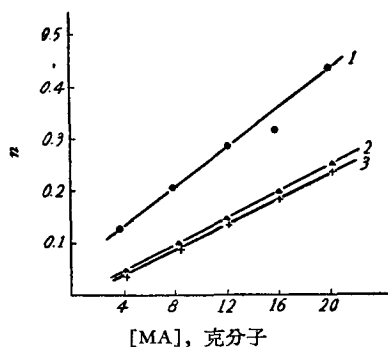


图7 橡胶 8 克分子时,  $n$  值与甲基丙烯酸浓度的关系

1——接枝共聚物;  
2——起始混合单体;  
3——伴生的均共聚物。

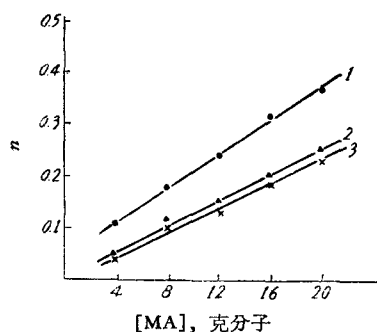


图8 橡胶 12 克分子时,  $n$  值与甲基丙烯酸浓度的关系

1——接枝共聚物; 2——起始混合单体;  
3——伴生均共聚物。

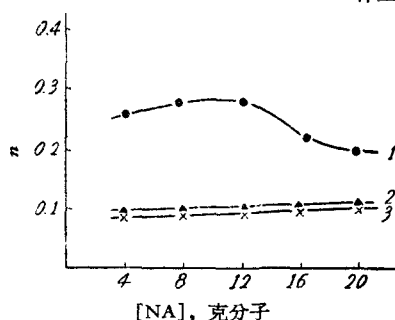


图9 甲基丙烯酸 8 克分子时,  $n$  值与橡胶浓度的关系

1——接枝共聚物;  
2——起始混合单体;  
3——伴生均共聚物。

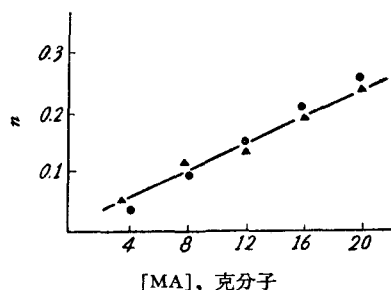


图10 均共聚物的  $n$  值与甲基丙烯酸浓度的关系

▲——均共聚物;  
●——起始混合单体。

这些结果表明, 极性单体——甲基丙烯酸在接枝共聚物中的含量比相应的伴生均共聚物中的含量高, 也就是说, 甲基丙烯酸容易参加接枝共聚反应。这些结果与 Odian 及其他作者所得到的结果是一致的<sup>[4-7]</sup>。

我们认为, 在少量天然橡胶与苯乙烯和甲基丙烯酸混合单体的均相接枝共聚体系中所得到的结果, 可以用甲基丙烯酸的结构特点来解释。由于甲基丙烯酸的双键上有一个羧基, 双键受到极化, 所以它是一个相当活泼的单体, 比苯乙烯容易聚合。如聚合温度为  $70^{\circ}\text{C}$ , 引发剂用量为 2% 时, 甲基丙烯酸在半小时即聚合成固体, 而苯乙烯则要经过 8—10 小时才能固化。本来橡胶是非极性的而甲基丙烯酸是极性化合物, 它们之间应该不容易混溶。但是, 实验表明, 甲基丙烯酸并不致于降低橡胶在苯乙烯中的溶解度, 甚至甲基丙烯酸浓度高达 20 克分子时, 橡胶仍能完全溶解而形成均相体系。说明甲基丙烯酸和橡胶之间具有一定的亲和力, 在所研究的条件下, 反应是在均相体系中进行的。橡胶链 ( $R_n$ ) 的存在使反应体系粘度增加, 故接枝链游离基  $R_n \sim M_1$  和  $R_n \sim M_2$  的移动性将小于均共聚物链游离基  $\sim M_1$  和  $\sim M_2$ , 所以前者比后者难于彼此结合而终止, 结果有利于接枝共聚。

橡胶浓度固定时, 甲基丙烯酸浓度增加, 单位时间参加接枝共聚或均共聚的甲基丙烯

酸数目增加, 所以接枝共聚物和均共聚物中的羧基含量相应地与甲基丙烯酸的克分子数成比例地增加。但是, 当单体浓度一定, 橡胶浓度改变时, 接枝共聚物中的羧基含量随橡胶浓度的增加有一最大值。这是因为橡胶与甲基丙烯酸的极性毕竟是不同的, 橡胶浓度增加至一定浓度之后, 反应体系可能会发生微相分离; 同时橡胶浓度增加, 反应体系的粘度也大大增加, 使单体特别是极性的甲基丙烯酸的扩散受到阻碍, 不容易扩散到橡胶大分子周围参加接枝共聚。这样, 当橡胶浓度较大时, 橡胶大分子对甲基丙烯酸参加接枝共聚起着一定的阻滞作用。所以当橡胶浓度大于 12 克分子时, 接枝共聚物中的羧基含量降低。这些结果与我们以前所得结果是一致的<sup>[3,12]</sup>。关于二元混合单体与高聚物接枝共聚反应的详细历程, 作者将另行报导。

## 二、接枝共聚产物热-机械行为的研究

我们研究了橡胶、甲基丙烯酸、引发剂不同浓度下所得“粗制”聚合物、均共聚物、接枝共聚物的热-机械行为。温度-形变曲线如图 11—17。

1. 甲基丙烯酸浓度的影响: 当橡胶浓度一定, 改变混合单体中甲基丙烯酸的浓度时,

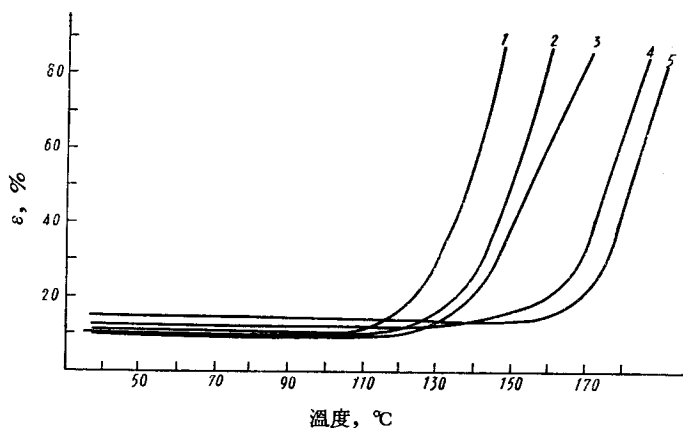


图 11 橡胶为 8 克分子时, “粗制”聚合物的温度-形变曲线  
甲基丙烯酸, 克分子数: 1—4; 2—8; 3—12; 4—16; 5—20。

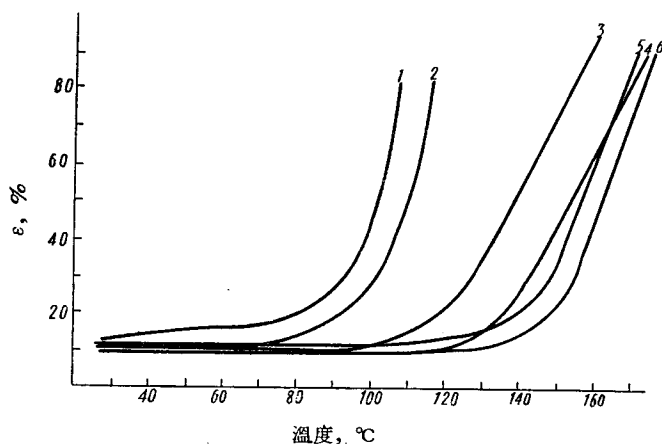


图 12 橡胶 8 克分子时, 接枝共聚物、均共聚物的温度-形变曲线  
甲基丙烯酸, 克分子数: 伴生均共聚物: 1—8; 2—16。  
接枝共聚物: 3—8; 4—12; 5—16; 6—20。

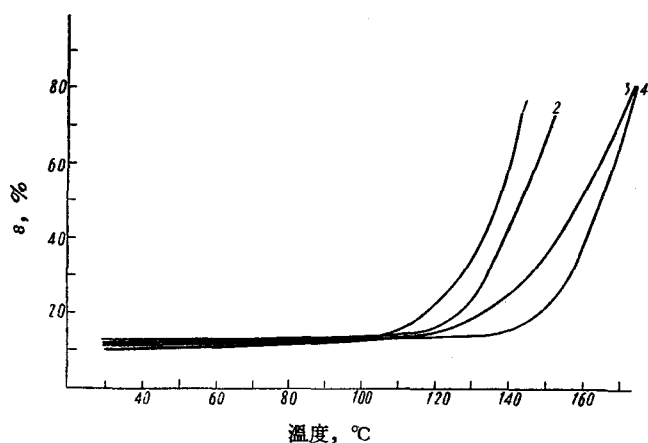


图 13 橡胶 12 克分子时,“粗制”聚合物的温度-形变曲线  
甲基丙烯酸,克分子数: 1—8; 2—12; 3—16; 4—20。

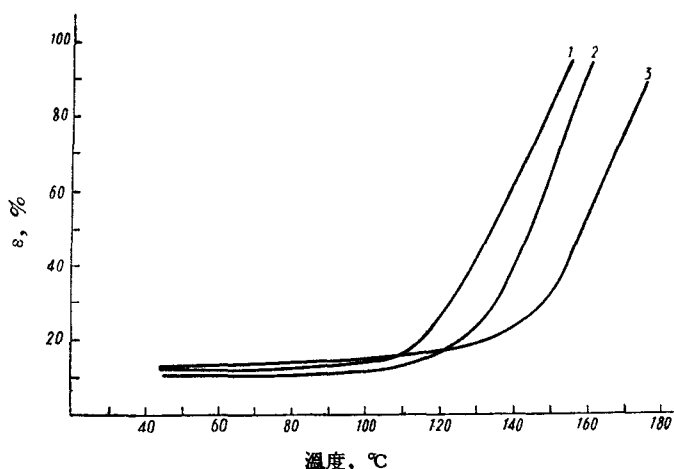


图 14 橡胶 12 克分子时,接枝共聚物的温度-形变曲线  
甲基丙烯酸,克分子数: 1—8; 2—12; 3—16。

“粗制”聚合物、接枝共聚物和均共聚物的玻璃化温度随甲基丙烯酸浓度的增加而增加(图 11—14); “粗制”聚合物的玻璃化温度比相应的接枝共聚物的玻璃化温度高, 接枝共聚物又比均共聚物高。和聚苯乙烯比较, 它们的玻璃化温度提高了 30—80°C<sup>[3]</sup>。

结果表明, “粗制”聚合物和接枝共聚物的玻璃化温度和甲基丙烯酸的浓度有很大关系。这是因为苯乙烯和橡胶都是非极性的, 它们的分子间的作用力较小, 在聚合物中, 大分子之间的作用力主要决定于甲基丙烯酸的极性链段。另一方面, 由于甲基丙烯酸和苯乙烯及橡胶的极性不同, 在接枝共聚物中可能出现微相分离现象, 形成某一化学成分相同的链段组成的“微区”。如接枝共聚物的侧链, 由于两种单体的反应活性相差较大, 因此可能是聚甲基丙烯酸链段  $(M_1-M_1-M_1)$  与聚苯乙烯链段  $(M_2-M_2-M_2)$  的嵌段共聚物。聚甲基丙烯酸链段间的相互作用力很大, 对整个大分子的热运动起着束缚作用。因此, 甲基丙烯酸的含量越高, 分子间的作用力越大, “粗制”聚合物和接枝共聚物的玻璃化温度就越高(图 7—8, 图 11—14)。

2. 橡胶浓度的影响: 当甲基丙烯酸浓度一定, 橡胶浓度改变时, “粗制”聚合物的玻璃化温度随橡胶浓度的增加有一最大值 (橡胶浓度为 12 克分子时); 当橡胶浓度为 20 克分子时, 在温度-形变曲线上出现一狭窄的高弹区 (图 15a), 玻璃化温度变化的规律, 与其中接枝共聚物所含羧基浓度相符合 (图 15b)。因伴生均共聚物的  $[\text{COOH}]$  或  $n$  值与所用橡胶浓度无关 (图 6, 9 所示), 所以 “粗制”聚合物的  $T_g$  主要决定于其中接枝共聚物所含  $[\text{COOH}]$  和  $n$  值。

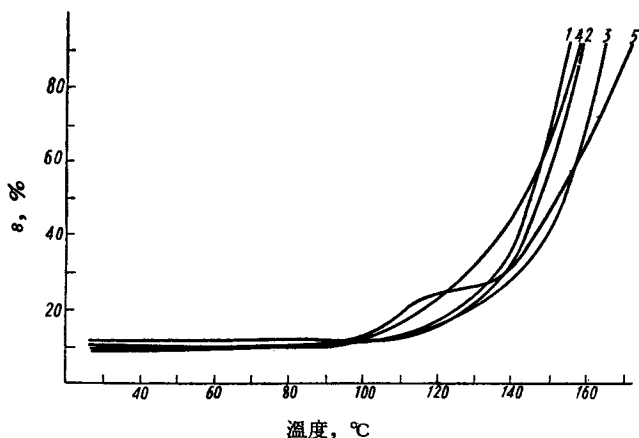


图 15a 甲基丙烯酸 8 克分子时, “粗制”聚合物的温度-形变曲线  
橡胶, 克分子数: 1—4; 2—8;  
3—12; 4—16; 5—20。

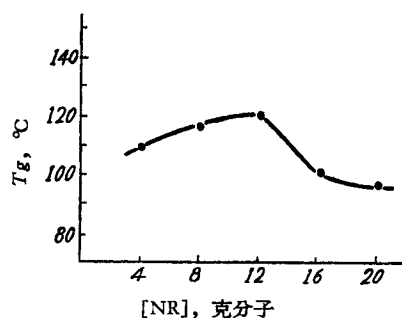


图 15b 甲基丙烯酸 8 克分子时, “粗制”聚合物的  $T_g$  与橡胶浓度的关系

3. 引发剂浓度的影响: 当过氧化苯甲酰用量由 0.5% 增加至 2% 时, “粗制”聚合物的玻璃化温度降低 (图 16)。因为引发剂用量越多, 形成的接枝反应中心就越多, 因此形成了短而密的接枝侧链。接枝侧链愈长, 其相互交错的链段数目愈多, 链段间互相制约愈大, 愈难进行热运动, 所以玻璃化温度较高; 接枝侧链较短, 彼此间互相交错的链段数目较少, 则玻璃化温度较低。

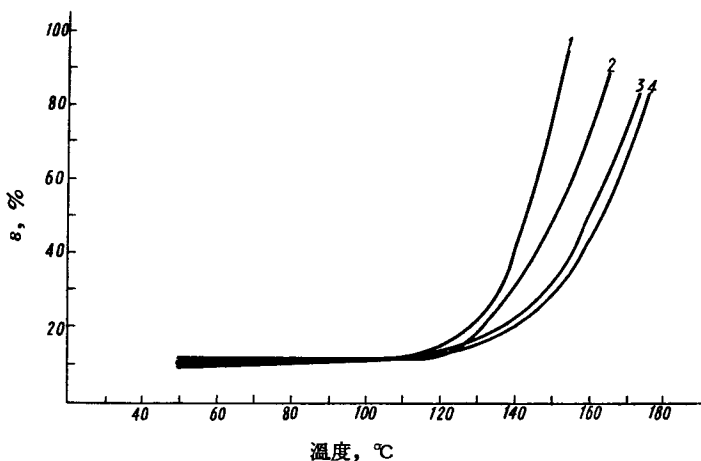


图 16 不同引发剂浓度时, “粗制”聚合物的温度-形变曲线  
引发剂浓度, %: 1—2.0; 2—1.5; 3—1.0; 4—0.5。

总的来看,我们所研究的体系的热-机械行为具有如下特点:

第一、绝大部分温度-形变曲线都没有高弹区出现,类似于结晶高聚物的温度-形变曲线。这可能是由于聚合物中含有极性不同的链段,极性链段可能形成相互作用力很强的“微区”,当加热到一定温度时(低于体系的  $T_g$  时),本来橡胶主链应该开始运动,但由于极性链段对它们的束缚作用而不能表现出来。要破坏极性链段间的相互作用力,需要较大的能量,因此,在较高温度下它们才发生形变。但是当极性链段之间的作用力受到破坏而开始活动时,橡胶链段已处于粘流态了,因而使整个大分子处于粘流态,而没有高弹区出现。这些高聚物内相互作用力很大的极性链段“微区”,受热而运动的特征与结晶高聚物内的“晶区”所起的作用相似,因此我们把聚合物内这种含有强极性基团链段的“微区”称为“假结晶区”(Квазикристаллическая область)。

第二、玻璃化温度高低的次序是:“粗制”聚合物 > 接枝共聚物 > 伴生的均共聚物,说明体系中羧基含量的多少对玻璃化温度起着决定作用。同时,我们认为,“粗制”聚合物的玻璃化温度比接枝共聚物的高,伴生的均共聚物对接枝共聚物并不起一般外增塑作用,是因为接枝过程中混合单体形成的接枝侧链与伴生的均共聚物链有可能非常均匀相混溶,它们的各个链段可以充分相互错综交织排列,使它们的分子链排列得很紧密,使分子间的作用力增大的结果。因此,接枝过程中,作为形成接枝侧链和伴生均共聚物的单体有似于“活性增塑剂”。在聚合前,它们分布到橡胶大分子的各个链段,与橡胶大分子充分接触,在接枝过程中形成的均共聚物均匀地分布到侧链的各个链段,接枝侧链和伴生的均共聚物在整个体系中对热运动的作用极为相似,都使分子间的作用力增大,所以“粗制”聚合物玻璃化温度高于接枝共聚物的玻璃化温度。

尽管接枝共聚物中含有橡胶链段,但是接枝共聚物的玻璃化温度仍比伴生的均共聚物高。一方面这是因为前者的  $n$  值大于后者,也就是前者的羧基含量较高分子间的相互作用力较大的结果。另一方面,正如前面所指出的,在  $R_n \sim M_1$  或  $R_n \sim M_2$  增长时,有可能形成  $(M_1)_x(M_2)_y$  的嵌段共聚物侧链,故其玻璃化温度较高;而伴生的均共聚

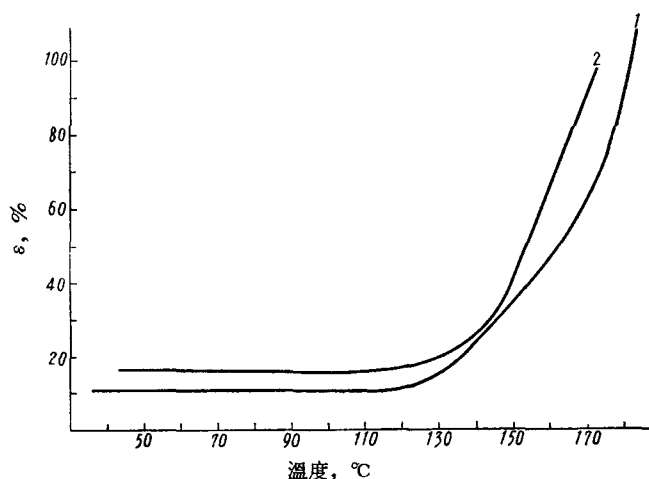


图 17 经不同溶剂处理前后接枝共聚物的温度-形变曲线  
(NR = 20 克分子; MA = 8 克分子)

1——分离所得产物; 2——分离所得产物经苯溶胀再用水沉淀后。

物链  $\sim M_1$  或  $\sim M_2$ , 因没有与橡胶链连结, 链的微相分离可能性小, 因此它可能形成  $M_1M_2$  交替排列的或含较短  $(M_1)_x$  链段的共聚物, 故其玻璃化温度较低。这个问题还有待于进一步证明。

我们还测定了不同溶剂处理后之接枝共聚物的温度-形变曲线, 结果表明, 处理后试样之玻璃化温度比处理前提高了  $10^\circ\text{C}$  (图 17)。处理前的试样是按分离手续得到的, 使分离得到的接枝共聚物在苯中充分溶胀, 然后用甲醇和水处理。得到的接枝共聚物其分子构型应该是橡胶主链是卷曲的而侧链的甲基丙烯酸链段是伸展的, 所以玻璃化温度较高。

### 三、接枝共聚产物大分子转化后性能的研究

对“粗制”聚合物经铜、钡、铅的醋酸盐处理后的产物进行了热-机械行为和热重分析的研究, 结果如图 18, 19 所示。

实验结果表明, 大分子金属盐的热-机械行为与羧基含量有很大关系。当甲基丙烯酸含量为 4 克分子时, 大分子金属盐的玻璃化温度和原来的差不多; 当甲基丙烯酸含量增加到 12 和 20 克分子时, 大分子金属盐的玻璃化温度比原来的提高了  $20-30^\circ\text{C}$ 。

大分子金属盐的热稳定性不仅与甲基丙烯酸的含量有关, 而且还与金属离子种类有关。大分子铜盐的热分解温度, 当甲基丙烯酸含量较少时, 比“粗制”聚合物的热分解温度提高了  $100^\circ\text{C}$  左右; 但是, 当甲基丙烯酸增加到 20 克分子时, 热分解温度反而降低了  $20^\circ\text{C}$  左右。

对这些结果可以从两方面来解释。首先, 大分子变成金属盐后, 大分子的羧基变成了羧酸盐, 金属离子将分子间结合得更牢固, 使热稳定性提高, 因此, 大分子金属盐的玻璃化温度和热分解温度大大提高。甲基丙烯酸为 4 克分子和 12 克分子时的结果证明了这一点。其次, 当金属离子代替羧基中的  $\text{H}^+$  之后, 因为金属离子半径比  $\text{H}^+$  半径大得多, 如  $\text{Cu}^{++}$  的  $r = 1.28 \text{ \AA}$  而  $\text{H}^+$  的  $r = 0.37 \text{ \AA}$ , 前者比后者大二倍多。因此在增加了分子间作用力的同时, 使分子间的距离大大增加, 聚合物变得比较疏松了而有利于热的传导。这样, 就使玻璃化温度提高的同时, 热分解温度会有所降低。特别是羧基含量较多时, 这一

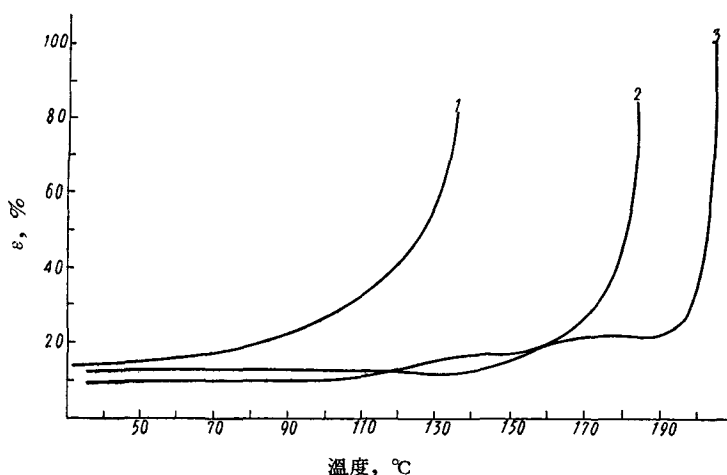


图 18 经铜盐处理后, “粗制”聚合物的温度-形变曲线  
NR = 8 克分子, 甲基丙烯酸, 克分子数: 1—4; 2—12; 3—20。

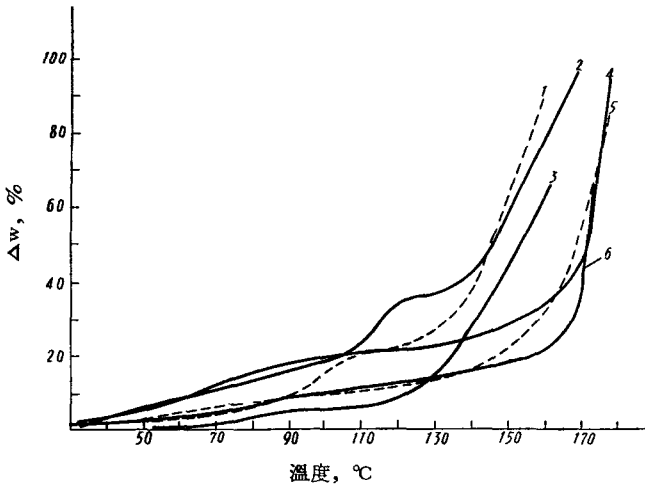


图 19 经金属盐处理后,“粗制”聚合物的热重分析曲线  
 NR = 8 克分子; 1——MA = 12 克分子, 铅盐; 2——MA = 20 克分子, 铜盐; 3——MA = 8 克分子, 未处理; 4——MA = 4 克分子, 铜盐; 5——MA = 12 克分子, 银盐; 6——MA = 12 克分子, 铜盐。

现象更明显。如甲基丙烯酸为 20 克分子时,在低于 200°C 时,试样的形变仍然很小,这是分子间作用力很强的表现,但是当温度超过 200°C 之后,试样的形变很大,同时伴随着聚合物的分解。

实验结果表明,当羧基含量适当时(如 12 克分子),经铜盐处理后,产物的玻璃化温度和热分解温度都可能大大提高,为得到高热稳定性的材料提供了可能。

当羧基含量一定,不同金属离子对聚合物的热稳定性的影响是不同的。铜盐和钡盐比铅盐好。经铜盐和钡盐处理后,热分解温度提高了 60—100°C,而铅盐则稍为降低。这种有趣的现象,作者正在进一步深入研究。

在聚合过程中,使羧基与丁二醇进行酯化,所得产物的玻璃化温度比酯化前的产物低(图 20)。这是部分羧基与二元醇反应后,分子间作用力减弱了的结果。

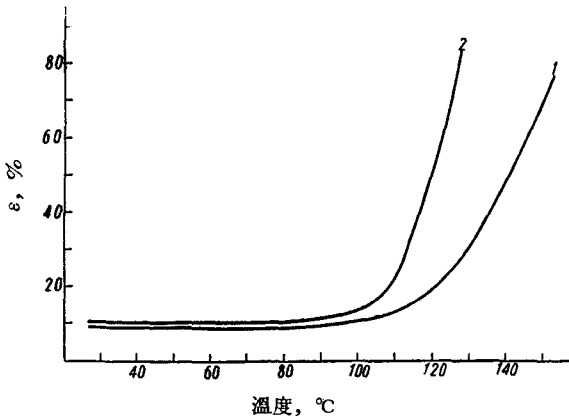


图 20 经丁二醇酯化前后,“粗制”聚合物的温度-形变曲线  
 (NR = 10 克分子, MA = 10 克分子)  
 1——酯化前; 2——丁二醇 3 克分子。

#### 四、接枝共聚产物的抗冲击强度

引发剂过氧化苯甲酰用量越多,“粗制”聚合物的抗冲击强度越小(表1)。因为引发剂越多,形成的侧链是短而密,所以冲击强度较小。这与热-机械行为是一致的。此外,橡胶浓度增加,抗冲击强度亦增加。例如,当甲基丙烯酸:苯乙烯 = 20:80(克分子)时,橡胶浓度 8 克分子时所得“粗制”聚合物的抗冲击强度为 9.1 公斤-厘米/厘米<sup>2</sup>;而橡胶浓度为 12 克分子时,抗冲击强度为 24 公斤-厘米/厘米<sup>2</sup>。

表1 “粗制”聚合物的抗冲击强度与引发剂浓度关系  
(橡胶 8 克分子,甲基丙烯酸 8 克分子)

| 引发剂浓度, %                     | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| 抗冲击强度, 公斤-厘米/厘米 <sup>2</sup> | 55  | 42  | 25  | 19  |

#### 五、接枝共聚物的成膜性

未分离的接枝产物能热压成薄膜。引发剂对薄膜的机械强度影响很大。其他条件一定时,引发剂用量越多,“粗制”聚合物的薄膜越脆;引发剂用量减少,薄膜强度增加,可屈挠而不断裂。

由于聚合物本身已含有极性基团——羧基,形成的薄膜具有一定的机械强度,因此,可以直接用作弱酸性阳离子交换膜。我们初步测定它们的离子交换容量。当甲基丙烯酸为 8 克分子橡胶为 20 克分子时,其交换容量为 0.5 毫克当量/克。这方面的工作还有待于今后进一步的深入研究。

## 结 论

1. 少量天然橡胶( $\leq 20$  克分子)与两种极性不同的单体-甲基丙烯酸( $\leq 20$  克分子)与苯乙烯接枝共聚时,接枝效率  $R_g$  随橡胶浓度增加而增加;均共聚效率  $R_h$  随橡胶浓度增加而降低。橡胶浓度一定时,  $R_g$ ,  $R_h$  与甲基丙烯酸浓度无关。反应温度和引发剂用量对接枝共聚行为均有影响。

接枝共聚物和均共聚物中羧基含量及  $n$  值与所用甲基丙烯酸浓度成正比;随橡胶含量增加,接枝共聚物中羧基含量及  $n$  值有一最大值(橡胶浓度为 12 克分子时)。在所有条件下,接枝共聚物的羧基含量及  $n$  值都比均共聚物的高。因此,橡胶的存在总是有利于极性单体参加接枝共聚反应,但是橡胶浓度超过 12 克分子后,对极性单体参加接枝共聚又起着一定的阻滞作用。

2. “粗制”聚合物、接枝共聚物和均共聚物的玻璃化温度随甲基丙烯酸浓度的增加而升高;随橡胶浓度的增加,“粗制”聚合物的  $T_g$  在橡胶为 12 克分子时出现最大值,橡胶浓度为 20 克分子时,温度-形变曲线上出现狭窄的高弹区;引发剂用量越多,  $T_g$  降低,玻璃化温度是:“粗制”聚合物  $>$  接枝共聚物  $>$  伴生的均共聚物。结果说明,甲基丙烯酸存在下,天然橡胶与苯乙烯接枝共聚,能够大大提高聚苯乙烯的  $T_g$  和  $T_f$ ,当橡胶少于 20 克分子时,这种含有极性基团的接枝共聚产物的温度-形变曲线均无高弹区出现。接枝共聚过程中形成的均共聚物对接枝共聚物起着“活性增塑”作用。

“粗制”聚合物的抗冲击强度比聚苯乙烯及苯乙烯与天然橡胶的接枝共聚物大大提高。引发剂用量对材料的物理机械性能影响很大。

3. “粗制”聚合物与金属盐类的反应产物,在适当选择羧基含量和金属离子时,可以使其玻璃化温度和热分解温度大大提高。

### 参 考 文 献

- [1] A. A. Берлин, И. А. Ханукаева, Каучук и резина № 6, 20(1960).
- [2] British Patent, 749,494; 767,642.
- [3] 曾汉民、张维邦, 高分子通讯 7, 34(1965).
- [4] G. Odian, J. Polymer Sci. 54, S11 (1961).
- [5] G. Odian, J. Polymer Sci. 57, 661 (1962).
- [6] H. W. Chandler, E. J. Henley, E. N. Trachtenberg, Intern. J. Appl. Radiation Isotopes B, 239 (1962).
- [7] I. Sakurada, T. Okada, S. Hatakeyama, F. Kimura, Хим. технол. полимеров № 12, 67(1963).
- [8] A. Chapiro, A. M. Jendrychowska-Bonamour, Хим. технол. полимеров № 3, 94(1964).
- [9] “高分子化学与物理实验”, 中山大学讲义, 1962.
- [10] Y. Minoura, Y. Mori, M. Imoto, Makromol. Chem. 24, 205(1957).
- [11] 曾汉民、冯允公等, 未发表工作.
- [12] 曾汉民、张维邦、陈伟烈, 中山大学学报(自然科学) № 2, 226(1964).

## КАРБОЦЕПНЫЕ ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ

### V. ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕБОЛЬШОГО КОЛИЧЕСТВА НК СО СМЕСЬЮ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ СТИРОЛА И ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ОТ СТРУКТУР

ЦЗЭН Хань-Мин, ЧЖАН Вэй-Бан, ЦЗЭН Цзин-Вэнь и ЛИ Янь-Мин

(Химический факультет университета им. Сунь Ят-сена)

#### Резюме

В данной работе впервые изучена реакция привитой сополимеризации небольшого количества натурального каучука ( $\leq 20\%$  моли от реакционной смеси) с бинарными смешенными мономерами—стирол и метакриловая кислота в блоке. Найдено, что с увеличением концентрации каучука эффективность прививки ( $R_g$ ) повышается, а эффективность гомосополимеризации ( $R_h$ ) снижается; при постоянной концентрации каучука  $R_g$  и  $R_h$  не зависят от молярных соотношений стирола и метакриловой кислоты в смешенных мономерях. Температура реакции и концентрации инициатора (перекиси бензоила) также заметно влияют на процесс привитой сополимеризации.

Наблюдено, что во всяком случае молярное содержание карбоксильных групп в привитом сополимере больше, чем в сопровождающем гомосополимере. Поэтому в присутствии НК метакриловая кислота легче участвует в реакцию привитой сополимеризации. При постоянном соотношении метакриловой кислоты и стирола в зависимости от концентрации НК молярное содержание карбоксильных групп в привитом сополимере имеет максимум (при конц. НК = 12 моли.).

Температура стеклования продуктов привитой сополимеризации повышается с увеличением молярного содержания метакриловой кислоты в полученных сополимерах. При концентрации НК  $< 20$  моли. термомеханические кривые полученных привитых сополимеров не имеют высокоэластических областей и обладают формой термомеханических кривых так называемых “квазикристаллических полимеров”. Показано, что температура стеклования продуктов имеет следующий порядок: продукты, не отмытые от гомосополимеров  $>$  чистые привитые сополимеры  $>$  гомосополимеры. Гомосополимеры, образованные в процессе прививки, играют роль “активной пластификации” для невыделённых продуктов реакции.

Ударная прочность привитых сополимеров гораздо больше, чем для чистой полистирола. При определённых условиях обработка продуктов привитой сополимеризации насыщенным раствором двухвалентных металлических соединений приводит к повышению температуры стеклования и температура разложения. Пленки продуктов привитой полимеризации обладают свойствами катионообменных мембран.