

氯丁二烯与异戊二烯的乳液共聚合*

萧贵正 王一璐 陶家良
徐若璞 余寿明 丁馬太

(中国科学院西南有机化学研究所)

聚氯丁二烯橡胶是氯丁二烯经乳液聚合法制得。聚合物链中含有约90% 1,4-链节,少量1,2-及3,4-链节^[1]。由于聚氯丁二烯分子结构均一,绝大部分是1,4-反式结构,氯原子间隔有规律使分子排列趋于紧密,利于分子的敛集。因此,聚氯丁二烯橡胶的玻璃化温度比较高(-40°C)^[2],在保存时,常温下即开始结晶(结晶过程在-35°C—+32°C范围内进行,其结晶速度在0°C时最大)^[3,4],限制了应用范围。

氯丁二烯与异戊二烯共聚合,由于第二种单体的引入,破坏了聚氯丁二烯分子结构的均一性,耐寒性能应有所改善。关于共聚物的性能虽有较多的报导,但对共聚合条件仅见于专利。为了较深入的了解氯丁二烯与异戊二烯的共聚性质,进行了氯丁二烯与异戊二烯的乳液共聚合。选择了乳化剂及调节剂,确定了共聚合的配方及条件。对所得共聚物的结晶速率、脆折点及其他物理-机械性能的测定表明,氯丁二烯-异戊二烯共聚物的结晶速率有显著降低,脆折点较氯丁橡胶-GN-A降低了约5°C。

实 验 部 分

实验方法及配方

聚合反应在附有搅拌器、比重测量管及氮气入口的三颈烧瓶中进行。将单体及试剂分别配成水相及油相,经充分乳化后于预先升温至40±0.5°C的恒温水槽内进行反应。所采用的乳液共聚合的配方如表1。

反应完毕后,胶乳中加入2%苯基-β-萘胺以终止聚合,并用乙醇凝聚。凝块经水洗后,在50°C真空下干燥至恒重。

检定方法

1. 共聚物的凝胶含量及粘度的测定

干燥至恒重的样品(0.25克),以试剂级无噻吩的苯(50毫升)为溶剂,于室温下暗处放置四昼夜,放置期间摇振4—5次,然后以2号熔结玻璃漏斗过滤,未溶者即为凝胶。在25±0.05°C以Ubbelohde粘度计测定溶液的比浓对数粘度或特性粘数。

表1 乳液共聚合配方

成 分	用 量
氯丁二烯	90
异戊二烯	10
乳化剂	4.0
β-萘磺酸钠	1.2
K ₂ S ₂ O ₈	1.00
调节剂	0.35
NaOH	变量*
水	150

* 以松香或歧化松香为乳化剂时,NaOH用量为1.2;而以十二烷基磺酸钠、十六烷基磺酸钠、油酸钠或拉开粉为乳化剂时,NaOH用量则为0.8。

2. 共聚物氯含量的测定

所得共聚物以苯为溶剂甲醇为非溶剂,反复进行溶解与沉淀后,用汽油于 Soxhlet 抽提器内提取 24 小时,然后真空干燥(50°C)至恒重。恒重后的样品,以 Schöniger 三角瓶燃烧法测定氯含量。

3. 共聚物结晶速率的测定

共聚物的结晶速率在 0°C 时用膨胀计进行测定。根据不同时间膨胀计内汞柱下降的厘米数,换算成聚合物的体积收缩毫升数,即 ΔV , 以 $\Sigma \Delta V/V_0$ 的百分数对 t (时间)作图,即得结晶速率曲线。 V_0 为 0°C 时聚合物的体积。

4. 配炼、硫化及性能测定

试料的硫化配方如下:

氯丁二烯-异戊二烯共聚物	100.0
硬脂酸	0.5
苯基- β -萘胺	2.0
氧化镁	4.0
氧化锌	5.0
碳黑	35.0

硫化条件: 于 153°C 下硫化 30 分钟。共聚物的物理-机械性能按部颁标准的方法测定。

结 果 和 讨 论

乳化剂选择试验

乳液聚合中,乳化剂的性质不但对聚合反应速度及分散体系的稳定性有密切的关系,而且对聚合物的性质也有很大的影响。所以,每一种乳液聚合都应该精细地选择适合它自己的乳化剂。为了选择适当,我们选用十二烷基硫酸钠、十六烷基硫酸钠、油酸钠、拉开粉(二叔丁基萘磺酸钠)、松香及歧化松香进行比较试验。结果见表 2 及图 1。

表 2 乳化剂性质对共聚物凝胶含量及分子量的影响

乳 化 剂	反应时间,分	转化率 %	$[\eta]$	凝胶 %
油酸钠	25	56.9	0.8	80
十二烷基硫酸钠	40	60.0	0.5	86
歧化松香	55	57.5	1.4	47
十六烷基硫酸钠	90	56.3	1.1	73
拉开粉	130	60.2	1.7	0
松香	210	60.1	1.1	3

实验结果表明,不同乳化剂同样用量的聚合速度是不同的,反应速度按下列次序递降:

油酸钠 > 十二烷基硫酸钠 > 歧化松香 > 十六烷基硫酸钠 > 拉开粉 > 松香

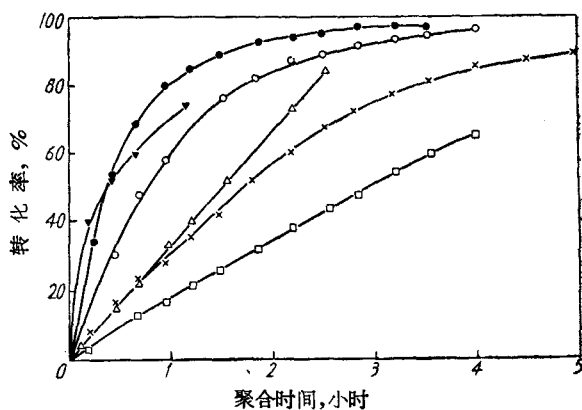


图 1 乳化剂性质对共聚反应速度的影响

—●— 油酸钠; —▼— 十二烷基硫酸钠;
—○— 歧化松香; —△— 十六烷基硫酸钠;
—×— 拉开粉; —□— 松香。

用油酸钠、十二烷基硫酸钠、十六烷基硫酸钠及歧化松香为乳化剂时,反应速度虽快,但在转化率不很高时,即有大量凝胶出现,并且在反应过程中有胶块析出。以松香为乳化剂时,聚合速度远比使用歧化松香时慢,说明松香中含有共轭双键的组份对共聚合反应有不利的影晌。当使用拉开粉为乳化剂时,反应速度适中,反应四小时转化率即可达 85% 以上。由于反应速度不太快,反应热易于排除,对工业生产上的应用是恰当的。同时拉开粉乳化性能良好,所制得的共聚物的特性粘数 $[\eta]$ 高,凝胶含量少,故采用了拉开粉作为以下实验的乳化剂。

调节剂选择试验

为了调节聚合物的分子量,避免分子量过大,形成大量凝胶,进行了调节剂丁(二硫化双甲硫羧酸异丙酯)、正-十二碳硫醇、正-丁硫醇及四氯化碳等对氯丁二烯-异戊二烯乳液共聚合的调节效率试验。

表 3 不同调节剂对氯丁二烯-异戊二烯乳液共聚合的调节效率的比较

调节剂	用量 毫克分子	聚合时间 分	转化率 %	凝胶含量 %
四氯化碳	2.5	330	89.6	96
	5.0	330	89.8	96
正-丁硫醇	2.5	510	62.2	87
	3.88	480	0	—
正-十二碳硫醇	2.5	330	86.9	74
调节剂丁	1.25	390	88.4	35
	2.5	420	89.0	3

从表 3 可以看出,几种调节剂中,以四氯化碳的调节效率最差,而以调节剂丁为最好。调节剂丁用量为 2.5 毫克分子(按单体 100 克计)而转化率达 89% 时,只有微量凝胶出现;调节剂丁用量甚至减少至 1.25 毫克分子而转化率达 88.4% 的凝胶含量也只有 35%,调节效率仍然比其他几种调节剂优越。

从图 2 及表 3 又可以看出,正-十二碳硫醇及正-丁硫醇对共聚合速度的影响是不一样的,使用正-丁硫醇时的聚合速度比使用正-十二碳硫醇时低;就正-丁硫醇本身而言,用量愈大,则聚合反应愈慢。这一结果与 Smith^[5]在丁二烯-苯乙烯的乳液共聚合中使用低分子量硫醇时所得到的结果相符合。

调节剂丁用量与特性粘数 $[\eta]$ 及凝胶含量的关系

调节剂丁用量与特性粘数 $[\eta]$ 及凝胶含量的关系,列于表 4。

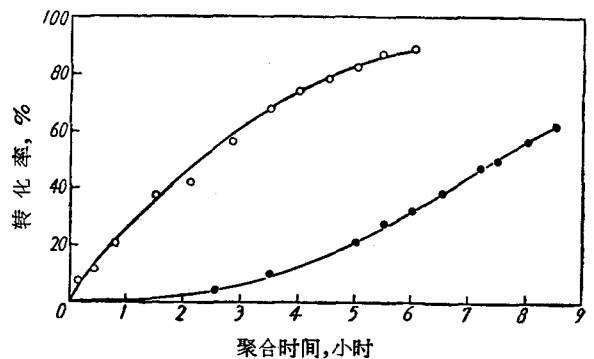


图 2 正-十二碳硫醇及正-丁硫醇对氯丁二烯-异戊二烯乳液共聚合速度的比较

—○—正-十二碳硫醇; —●—正-丁硫醇。

表 4 转化率与 $[\eta]$ 及凝胶含量的关系

反应时间 分	转化率 %	$[\eta]$	凝 胶 %	反应时间 分	转化率 %	$[\eta]$	凝 胶 %	反应时间 分	转化率 %	$[\eta]$	凝 胶 %
0.5 毫克分子				0.75 毫克分子				1.0 毫克分子			
70	28.0	2.8	—	90	32.9	2.4	0	70	32.6	1.7	0
110	40.1	3.0	6	110	38.3	2.6	0	110	47.2	2.0	0
170	60.1	2.5	32	130	44.8	2.6	0	130	52.6	2.0	0
190	64.9	2.3	42	170	57.7	2.9	0	150	58.7	2.1	0
210	69.5	1.8	46	190	63.6	2.9	15	190	69.4	2.3	0
240	75.0	1.6	55	210	68.6	2.4	19	210	73.7	2.8	0
270	79.9	1.4	58	240	74.9	2.1	20	270	82.1	2.4	21
330	86.5	1.2	70	270	78.8	1.8	40	360	88.9	1.5	41
420	91.2	0.9	79	300	82.4	1.6	43	—	—	—	—
1.25 毫克分子				1.5 毫克分子				2.0 毫克分子			
55	24.5	1.7	0	70	28.6	1.5	0	110	44.1	1.2	0
90	34.8	1.7	0	110	41.2	1.5	0	170	61.2	1.2	0
130	48.2	1.7	0	150	53.3	1.5	0	210	71.1	1.3	0
170	59.4	1.9	0	190	64.3	1.5	0	240	76.3	1.3	0
240	75.3	2.0	6	240	74.3	1.6	0	270	78.6	1.3	0
270	79.4	2.0	5	270	79.3	1.8	0	300	83.8	1.4	3
330	83.7	1.6	20	330	85.2	2.0	0	420	89.9	1.6	3
—	—	—	—	390	89.2	1.6	18	—	—	—	—
—	—	—	—	450	91.2	1.5	22	—	—	—	—

由表 4 可以看出,调节剂丁用量在 0.5—2.0 毫克分子范围内变化时,调节剂对聚合反应速度无显著影响,符合调节剂不影响聚合速度的一般规律。

聚合初期 $[\eta]$ 值随调节剂用量的增加而减小,且特性粘数-转化率曲线高峯处之 $[\eta]$ 值随调节剂用量的增加而向转化率高的方向移动(图 3),至于凝胶出现的时间则随调节剂用

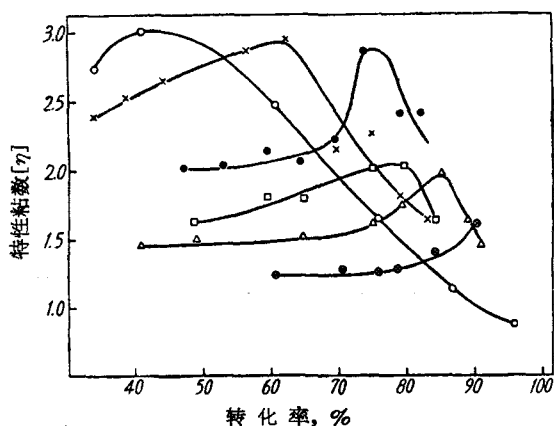


图 3 转化率与特性粘数的关系

—○— 0.5 毫克分子; —×— 0.75 毫克分子;
 —●— 1.0 毫克分子; —□— 1.25 毫克分子;
 —△— 1.5 毫克分子; —⊙— 2.0 毫克分子。

量的增加而向后推移。调节剂丁用量在 1.0 毫克分子以下时,转化率在 65% 以下的共聚物分子量较大,转化率再增加即有凝胶出现;用量在 1.25 毫克分子以上时,出现凝胶的时间虽迟,但共聚物的分子量较小,有过调节的现象。调节剂丁用量为 1.0 毫克分子时,特性粘数-转化率曲线上高峯处之 $[\eta]$ 值在转化率为 75% 处,这时的 $[\eta]$ 值达 2.8,而凝胶则延至转化率为 80% 以后始出现,因而这是适当的调节剂用量。

根据调节剂丁在氯丁二烯乳液聚合中初期消耗快而后期消耗慢的特点^[6],用分批添加调节剂来维持稳定的调节作

用,以便得到很高分子量的可溶性共聚物以及保持一个平坦的粘度-转化率曲线(这些曲线表示所有转化率下所生成的聚合物都具有相当一律的粘均分子量)的方法,可能会得到更好的结果。

共聚单体混合比例对聚合速度的影响

由于氯丁二烯的聚合速度比异戊二烯大 700 倍,共聚单体混合比例变化时,势必影响共聚合速度。我们进行了聚丁二烯与异戊二烯之比分别为 90:10、80:20 及 70:30 的聚合试验。图 4 表明,单体混合物中异戊二烯的含量对聚合反应速度的影响是很显著的,聚合速度随着异戊二烯含量的增加而有规律地下降。

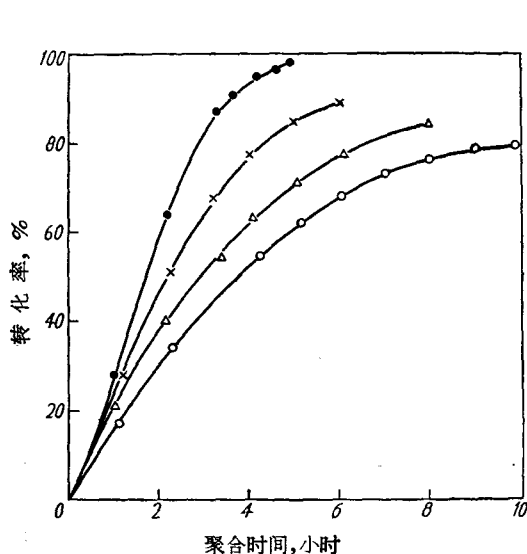


图 4 共聚单体混合比例对聚合速度的影响

- 氯丁二烯均聚合;
- x— 氯丁二烯:异戊二烯 = 90:10;
- △— 氯丁二烯:异戊二烯 = 80:20;
- 氯丁二烯:异戊二烯 = 70:30。

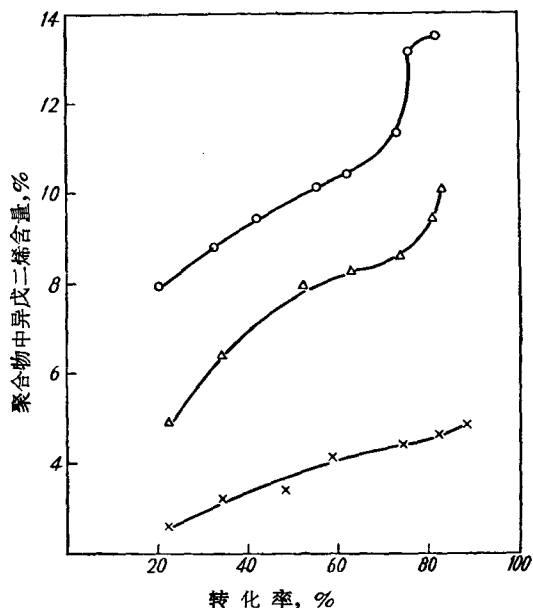


图 5 共聚物中异戊二烯含量与转化率的关系

氯丁二烯:异戊二烯

- x— 90:10; —△— 80:20; —○— 70:30。

共聚物中异戊二烯含量与转化率的关系

文献记载,氯丁二烯与异戊二烯乳液共聚合时,其竞聚率为 $r_1 = 2.82$, $r_2 = 0.063$ ^[7]。因而,聚合体几乎主要都由单体氯丁二烯链节组成,而很少出现单体异戊二烯的链节,当单体混合物中氯丁二烯之组份大部分被消耗,共聚物中氯丁二烯之组份才显著地减少。由表 5 及图 5 可以看出,单体混合物比例为 80:20 及 70:30 时,共聚物中异戊二烯含量在转化率为 75% 左右时增加较快,出现一个突变,这可能是反应过程中单体混合物中氯丁二烯不断减少,而异戊二烯与氯丁二烯的比愈来愈大的关系。当单体混合物比例为 90:10 时,由于开始时单体混合物中异戊二烯较少,以致聚合反应后期异戊二烯与氯丁二烯之比变化相对地略小,因而共聚物中异戊二烯之含量较均一地增加,显示共聚物的组份相对地比较均一。

共聚物的耐寒性能及其他物理-机械性能

在提高聚氯丁二烯的耐寒性能的同时,为了在氯丁二烯与异戊二烯共聚时不致因为

表 5 共聚物中异戊二烯含量与转化率的关系

聚合时间, 分	转化率, %	共聚物中异戊二烯含量 %	共聚物中异戊二烯克分子数 $\times 100$
单体混合物比例: 氯丁二烯: 异戊二烯 = 90:10			
40	22.7	2.6	3.4
70	32.6	3.3	4.3
110	47.2	3.5	4.6
150	58.7	4.2	5.4
210	73.7	4.4	5.7
270	82.1	4.5	5.9
360	88.9	4.9	6.3
单体混合物比例: 氯丁二烯: 异戊二烯 = 80:20			
55	22.1	4.9	6.3
90	32.8	6.4	8.2
170	51.8	8.0	10.2
240	63.3	8.3	10.7
330	73.1	8.5	10.8
420	80.9	9.6	12.2
480	84.4	10.2	12.9
单体混合物比例: 氯丁二烯: 异戊二烯 = 70:30			
55	19.2	8.0	10.2
110	30.7	8.8	11.2
170	42.3	9.4	11.9
240	54.4	10.2	12.9
390	71.5	11.5	14.5
480	76.6	13.3	16.7
600	81.4	13.6	17.1

第二种单体的引入使聚合物的其他物理-机械性能有太大的降低, 应控制第二种单体的加入量。通过试验, 我们认为单体混合物比例氯丁二烯: 异戊二烯 = 90:10 时是适当的, 因而确定共聚合的配方如下: 氯丁二烯 90, 异戊二烯 10, 拉开粉 4, β -萘磺酸钠 1.2, $K_2S_2O_8$ 1.00, 调节剂丁 1.0 毫克分子, NaOH 0.8, 水 150。用这种配方制得的橡胶与采用同一配方制得的聚氯丁二烯以及四川长寿化工厂出品的 GN-A 型氯丁橡胶的结晶速率及其他物理-机械性能如图 6 及表 6 所示。

表 6 氯丁二烯-异戊二烯共聚物的物理-机械性能

	氯丁二烯-异戊二烯共聚物	聚氯丁二烯	氯丁橡胶-GN-A
抗张强度(公斤/厘米 ²)	180	240	238
相对伸长率(%)	718	490	559
300%定伸强度(公斤/厘米 ²)	53	126	136
永久变形	—	7	9
邵氏硬度	57	64	66
脆折点(°C)	-41	-37	-36

从图 6 中清楚地看出, 聚氯丁二烯橡胶在 0°C 下很快地结晶, 因而体积收缩得特别快; 而氯丁二烯-异戊二烯共聚物, 由于第二种单体的引入, 破坏了聚合物分子结构的规整性, 使结晶速率显著

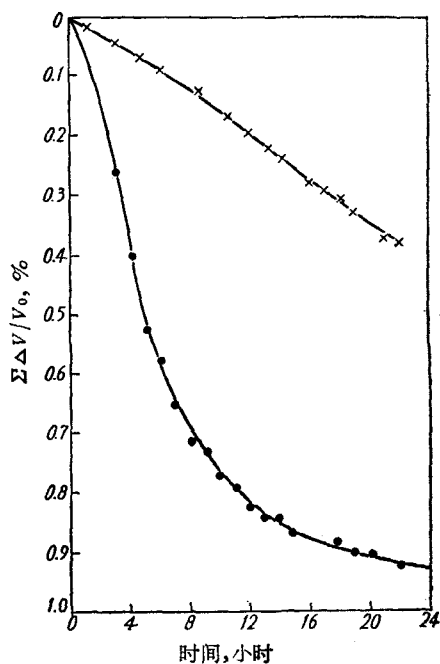


图 6 氯丁二烯-异戊二烯共聚物与聚氯丁二烯于 0°C 时结晶速率的比较

—●— 聚氯丁二烯;
—x— 氯丁二烯-异戊二烯共聚物。

地降低。氯丁二烯-异戊二烯共聚物的脆折点较氯丁橡胶-GN-A 降低了约 5°C (表 6), 并且共聚物的加工性能良好, 抗张强度在 180 公斤/厘米²、相对伸长率在 718 % 以上, 因而氯丁二烯-异戊二烯共聚橡胶可作低温使用的特种氯丁橡胶。

利用氯丁二烯与异戊二烯的共聚合也可以用于胶乳的制备, 以免除薄膜制品在低温下结晶的缺点, 如探空气球会因结晶而丧失弹性后破裂。

摘 要

研究了以过硫酸钾为引发剂引发的氯丁二烯与异戊二烯的乳液共聚合, 选择了乳化剂及调节剂, 确定了共聚合的配方及条件。

当氯丁二烯与异戊二烯共聚合的转化率达 80 % 时, 仅有微量凝胶出现, 并且粘度-转化率曲线上的高峯常常是凝胶开始生成的标志。

制得的氯丁二烯-异戊二烯共聚物结晶速率显著降低, 其脆折点较氯丁橡胶-GN-A 降低了 5°C。

致谢 承李明孝、王晋琨、杜素华等同志供给异戊二烯; 张淑英等同志协助氯含量的分析; 叶昌文等同志进行配炼、硫化及性能测定, 作者谨在此表示深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] J. T. Maynard, W. E. Mochel, J. Polymer Sci. **13**, 251 (1952).
- [2] G. E. King, Ind. Eng. Chem. **35**, 949 (1943).
- [3] В. В. Черная, Р. Л. Вольченко, Усп. хим. **18**, 557 (1959).
- [4] Л. А. Вуд, "Химия больших молекул", Государственное издательство иностранной литературы, Москва, вып. 2. 1948, стр. 87.
- [5] W. V. Smith, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2064 (1946).
- [6] 许寒生、赵立桐, 中国科学院应用化学研究所集刊 **4**, 87 (1960).
- [7] F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, E. J. Meehan, "Emulsion Polymerization", Interscience, New York, 1955, p. 266.

EMULSION COPOLYMERIZATION OF CHLOROPRENE AND ISOPRENE

XIAO KWEI-ZHENG, WANG I-LU, TAO JIA-LIANG, HSU ZO-PU,
YU SHOU-MING AND DING MA-TAI

(Southwestern Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Emulsion copolymerization of chloroprene and isoprene initiated by potassium persulphate has been investigated. When chloroprene and isoprene were copolymerized to approximately 80% conversion, only a small amount of gel occurred. The peak in the viscosity-conversion curve, followed by a marked drop, is usually a sign of gel formation, since the insoluble gel does not contribute to the viscosity of the solution. The product thus obtained has a markedly decreased rate of crystallization, and the brittle-point of the vulcanizates is 5°C lower than those of the corresponding vulcanizates from Neoprene type GN-A.