

碳 鏈 接 枝 共 聚 物

IV. 苯 乙 烯 与 少 量 天 然 橡 胶 接 枝 共 聚*

曾 漢 民 張 維 邦

(中山大学化学系)

近年来,用少量橡胶对碳鏈高聚物进行接枝改性的研究,引起了人們的兴趣^[1-4].用这种方法得到了一系列具有高冲击強度的塑料.但是,过去的工作大部分是用少量合成橡胶与碳鏈高聚物用机械-化学方法进行接枝;系統的研究工作尚不多,特別是对接枝共聚物的结构与性能关系还研究得很少.不久以前我們曾較系統地研究了少量天然橡胶与甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚,发现用少量天然橡胶接枝改性的聚甲基丙烯酸甲酯,具有較高的冲击強度、較低的介电損耗,在适当的橡胶比例下玻璃化温度不比聚甲基丙烯酸甲酯低^[5].

在本工作中,我們试图用少量天然橡胶与苯乙烯接枝共聚,以改进聚苯乙烯的性能.着重研究了橡胶与苯乙烯在不同比例下接枝共聚反应的行为及其产物在凝聚态时的某些物理机械性能.

实 驗 部 分

1. 聚合方法: 采用本体聚合方法^[5];所用天然橡胶分子量^[6]为 2.084×10^6 ;

表 1 天然橡胶与苯乙烯接枝共聚的結果⁽¹⁾

原料浓度,克分子/升		[NR]/[S]	接枝效率 $R_g, \%(a)$	均聚效率 $R_h, \%(a)$	R_g/R_h	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	增重 ⁽⁴⁾ %	接枝物內 NR/PS ⁽⁵⁾	“粗制”物內 NR/PS ⁽⁶⁾
天然橡胶	苯乙烯								
0	1.920	0	0	100	—	5.792	—	—	—
0.088	1.862	0.0472	—	—	—	7.432	—	—	0.0334
0.147	1.824	0.0850	2.4	97.6	$2.47 \cdot 10^{-2}$	8.030	41.2	2.428	0.0534
0.235	1.766	0.1331	13.9	86.1	$16.14 \cdot 10^{-2}$	7.257	143.3	0.6976	0.0880
0.294	1.728	0.1700	18.2	81.8	$22.17 \cdot 10^{-2}$	7.178	148.7	0.6725	0.1136
0.441	1.632	0.2700	25.9	74.1	$34.85 \cdot 10^{-2}$	7.080	142.2	0.7034	0.1764

(1) 表內数据按全部橡胶参加反应计算.

(2) 接枝效率 = $\frac{\text{接枝共聚物內聚苯乙烯重}}{\text{苯乙烯均聚物重} + \text{接枝共聚物內聚苯乙烯重}} \times 100$.

(3) 均聚效率 = $\frac{\text{苯乙烯均聚物重}}{\text{苯乙烯均聚物重} + \text{接枝共聚物內聚苯乙烯重}} \times 100$.

(4) 增重 = $\frac{\text{接枝共聚物重} - \text{接枝共聚物內橡胶重}}{\text{接枝共聚物內橡胶重}} \times 100$.

(5) 接枝共聚物內 NR/PS = $\frac{\text{接枝共聚物內橡胶重}}{\text{接枝共聚物重} - \text{接枝共聚物內橡胶重}}$.

(6) “粗制”聚合物內 NR/PS = $\frac{\text{“粗制”聚合物內橡胶重}}{\text{“粗制”聚合物重} - \text{“粗制”聚合物內橡胶重}}$.

* 1964年6月10日收到.

2. 游离橡胶的分离：用石油醚浸抽的方法分离^[5]；

3. 苯乙烯均聚物的分离：用 10:1 的丁酮与甲醇的混合溶剂在室温下浸抽的方法分离出苯乙烯均聚物；以苯作溶剂在 $25^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$ 时用粘度法测定其分子量，按 $[\eta] = 4.17 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.6}$ ^[7] 计算其分子量。

所得实验结果列于表 1。

橡胶与接枝共聚物的不饱和度用碘值法测定^[8]；抗冲击强度在 Dnystat 动静力抗弯曲强度试验机上测定；断裂强度在纤维拉力机上测定；温度-形变曲线用 Каргин 天平测定^[9]。

结 果 讨 论

在本实验条件下，天然橡胶(0.088—0.441 克分子/升)全部溶于苯乙烯中，接枝共聚反应是在均相体系中进行的游离基接枝共聚反应。将“粗制”聚合物用石油醚抽提时，没有得到游离橡胶，说明橡胶可以全部参加接枝共聚。

从实验所得结果(表 1)可以看到，苯乙烯的接枝效率， R_g ，随橡胶浓度的增加而增加；而均聚效率， R_h ，则随橡胶浓度的增加而减小(图 1)。 R_g/R_h 随 $[NR]/[S]$ 的增加而增加

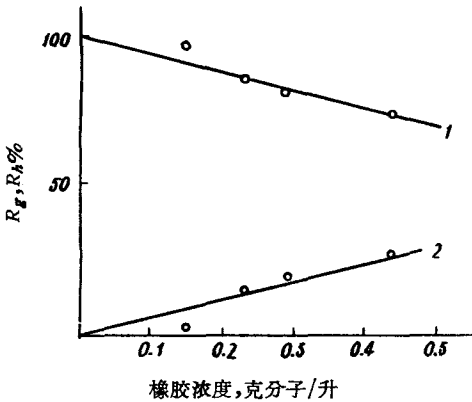


图 1 R_g, R_h 与橡胶浓度的关系
1— R_h , 2— R_g .

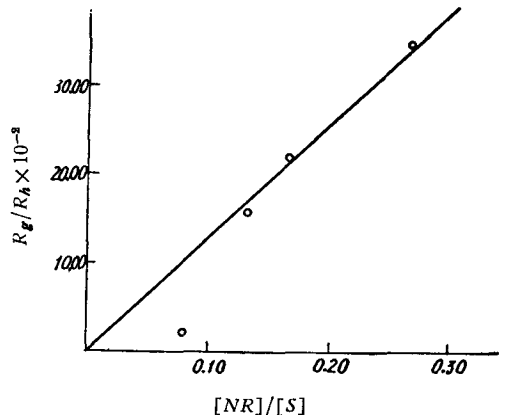


图 2 R_g/R_h 与 $[NR]/[S]$ 之关系

(图 2)。结果表明，橡胶作为大分子链转移剂，当它的浓度增加时，作为发生接枝共聚的链转移中心就越多，因此 R_g 随橡胶浓度的增加而增加；而 R_h 则随橡胶浓度的增加而减小。

苯乙烯均聚物的分子量与橡胶浓度的关系，过去的文献中都认为适合一般链转移反应规律，即均聚物分子量与链转移剂的浓度成反比^[10]。我们的结果是：在橡胶存在时，苯乙烯均聚物的分子量都比不存在橡胶时苯乙烯均聚物的分子量高；而且，

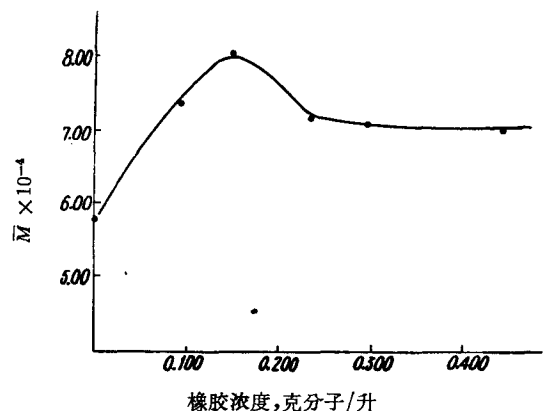


图 3 苯乙烯均聚物分子量与橡胶浓度的关系

随橡胶浓度的增加, 橡胶浓度为 0.147 克分子/升时, 苯乙烯均聚物的分子量有一最大值(图 3)。

显然这是因为橡胶存在时, 从反应一开始体系的粘度就比较大, 而出现了“凝胶效应”, 结果使增长着的聚合物游离基的扩散速度降低, 使它们互相碰撞的几率减少, 从而降低了链终止速度常数, 所以得到的苯乙烯均聚物的分子量较大。但是, 当橡胶浓度继续增加时, 体系的粘度大大增加, 而妨碍了增长着的聚合物游离基与单体的接触, 结果使苯乙烯均聚物的分子量稍有降低。因此, 我们认为, 天然橡胶作为链转移剂, 与一般低分子链转移剂的作用有所不同, 这里既要考虑橡胶分子的链转移剂的作用, 亦应看到它对接枝共聚体系所起的物理效应(凝胶效应与阻滞作用)。类似现象亦发现于少量天然橡胶与甲基丙烯酸甲酯接枝共聚体系^[5,11]。

我们研究了聚苯乙烯及“粗制”聚合物的温度形变行为(图 4)。发现在适当比例时, “粗制”聚合物的玻璃化温度, T_g , 没有降低, 而其流动温度, T_f , 则大大提高。当橡胶含量

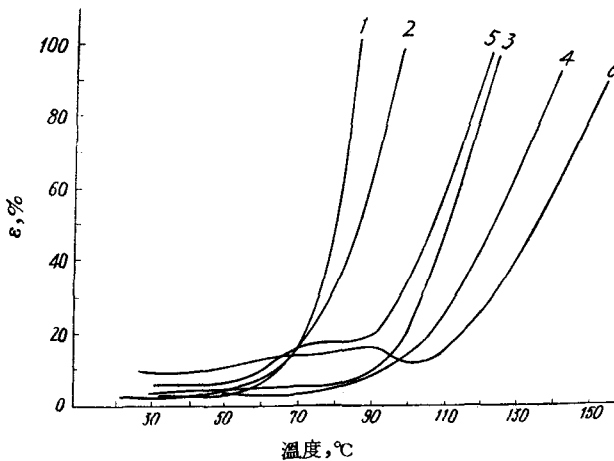


图 4 “粗制”聚合物的温度-形变曲线

“粗制”聚合物内之 NR/PS: 1—PS; 2—0.0334;
3—0.0534; 4—0.0880; 5—0.1136; 6—0.1764。

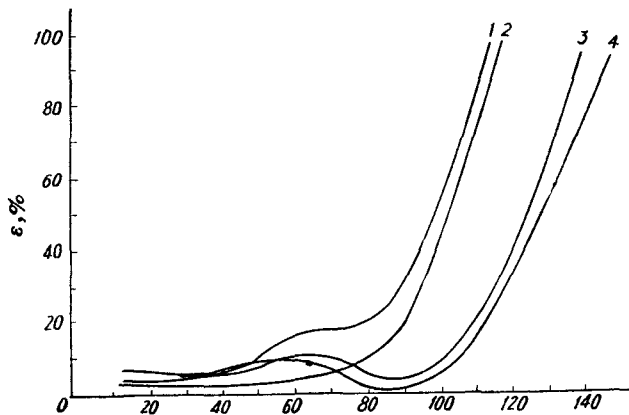


图 5 “粗制”聚合物与接枝共聚物的温度-形变曲线

“粗制”聚合物内 NR/PS: 1—0.1136; 2—0.0534
接枝共聚物内 NR/PS: 3—2.428; 4—0.6725。

少于 0.235 克分子/升时, 没有高弹态出现。橡胶含量最少的“粗制”聚合物的温度-形变曲线与苯乙烯均聚物的极相似(图 4, 曲线 2)。因为当橡胶浓度较小时, 在一个橡胶分子上接上比较多的聚苯乙烯支链, 使橡胶的主链被“束缚”, 所以它的高弹性不能表现出来; 同时, 本体聚合得到的苯乙烯均聚物及接枝支链的分子量都比较小, 同样亦使“粗制”聚合物不出现高弹态。但是, 从整个接枝共聚物的分子来看, 被许多支链包围起来的橡胶链段, 就象将许多分子量较小的聚苯乙烯链段连结了起来, 故整个高聚物的分子量大大提高, 结果使它比苯乙烯均聚物具有较高的 T_f 值(图 4, 曲线 3, 4)。

当橡胶浓度继续增加时, “粗制”聚合物的 T_g 比聚苯乙烯稍为降低, 而且出现了高弹态, T_f 比聚苯乙烯提高了 20° — 30° C(图 4, 曲线 5, 6)。这是由于橡胶浓度增加时, “粗制”聚合物内橡胶链段相对增加, 结果在较低温度下

出现了高弹态。但是，主鏈和支鏈彼此对热运动起着“束縛”作用，故其 T_f 較高。此外接枝共聚过程中有可能形成少量的交联(由于鏈游离基的双基結合終止)，結果亦使試样的 T_f 增加。

为了研究伴生的苯乙烯均聚物对接枝共聚物的温度形变行为的影响，我們测定了純接枝共聚物的温度-形变曲綫(图 5)。与“粗制”聚合物的温度-形变曲綫比較，純接枝共聚物的 T_f (图 5, 曲綫 3, 4)比“粗制”聚合物的 T_f (图 5, 曲綫 1, 2)高。結果表明，苯乙烯均聚物对接枝共聚物起着外增塑的作用，使接枝共聚物的 T_f 降低。但是，伴生的苯乙烯均聚物对接枝共聚物的增塑作用，不同于低分子增塑剂、也不同于一般高分子增塑剂对高聚物的增塑作用，因为，这些外增塑剂都使高聚物的 T_g 和 T_f 同时降低^[12,13]。必須指出，在均相接枝共聚过程中，伴生的均聚物对接枝共聚物的增塑作用可以极为均匀。当除去苯乙烯均聚物后，試样中的橡胶鏈段相对增加，因此 T_g 比“粗制”聚合物的低，而且出现了高弹态(图 5, 曲綫 3, 4)。

我們测定了接枝共聚物的不飽和度(表 2)，結果表明，測定温度-形变曲綫后，試样的不飽和度稍有降低。因此，可以設想，在測定温度-形变曲綫过程中，含有較多橡胶鏈段的試样发生了少量的交联，結果在高弹态后期和流动温度之間試样的形变減少(图 4 曲綫 6 和图 5 曲綫 3, 4)。但此現象还有待于进一步研究。

表 2 天然橡胶与接枝共聚物的不飽和度

原料比, 克分子/升		碘值, 毫克当量/克	不飽和度
橡 胶	苯 乙 烯		
1	0	344.9	92.53
0.147	1.824	128.3	34.43
0.147	1.824	111.6	29.95*
0.294	1.728	147.4	39.57
0.294	1.728	134.9	36.20*

* 測定温度-形变后之試样。

从接枝共聚物温度形变行为的研究結果，說明接枝共聚物的行为并不是两个組分的行为的簡單加和。这正如作者在以前的工作中所指出的，两种均聚物鏈經化学鏈連結成一个接枝共聚物大分子时，由于主鏈与支鏈間的相互作用往往可能出现新的性質^[5,14]。

純聚苯乙烯的薄膜很脆。接枝共聚物的热压成膜表明，随橡胶含量增加，成膜性和薄膜的断裂强度降低。当橡胶与苯乙烯均聚物之比(NR/PS)为 0.6976 和 0.6725 的接枝共聚物能形成均匀的薄膜，且韧性很好，它們的断裂强度分别为 120.1 和 100.8 公斤/厘米²；当 NR/PS 为 0.7034 时，接枝共聚物形成的薄膜不够均匀且容易断裂。这可能是由于少量交联所引起的。

冲击强度的測定表明，NR/PS = 0.1136 的“粗制”聚合物，冲击强度为 2.95 公斤·厘米/厘米²，比聚苯乙烯的冲击强度 0.25 公斤·厘米/厘米²提高了十倍以上。因此，少量天然橡胶存在下苯乙烯本体聚合得到的产物，与聚苯乙烯比較，玻璃化温度不降低而冲击强度显著提高。

結 論

苯乙烯与少量天然橡胶进行本体接枝共聚时,接枝效率随橡胶浓度的增加而增加;均聚效率随橡胶浓度增加而减小。在所研究的橡胶浓度范围内,分离出的苯乙烯均聚物的分子量,都比橡胶不存在时聚苯乙烯的分子量大;橡胶浓度为 0.147 克分子/升时,苯乙烯均聚物的分子量有一最大值。橡胶在反应体系中,不仅作为接枝共聚反应的中心,而且对苯乙烯的均聚合反应起着“凝胶效应”。

苯乙烯与少量天然橡胶接枝共聚,在适当比例下,所得产物比聚苯乙烯具有较高的 T_g 和 T_i , 冲击强度也显著提高。接枝共聚物的温度形变行为不是组成接枝共聚物的两个组分性质的简单相加。接枝共聚物形成的薄膜,在适当比例下消除了聚苯乙烯的脆性、具有一定的断裂强度。因此,这是对聚苯乙烯改性的有效途径之一。

参 考 文 献

- [1] A. A. Берлин, И. А. Ханукаева, Каучук и Резина № 6, 20—22 (1960).
- [2] A. A. Берлин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, В. А. Каргин, Высокомол. соед. **2**, 1188; 1839 (1960).
- [3] A. A. Берлин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, В. А. Каргин, Хим. пром. № 2, 96—100 (1962).
- [4] S. G. Turley, J. Polymer Sci. **C1**, No. 1, 101 (1963).
- [5] 曾汉民、张维邦、陈伟烈, 中山大学学报(自然科学) No. 2, 226 (1964).
- [6] W. Carter, R. Scott, M. Magat, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1476 (1946).
- [7] D. Pepper, Proc. Roy. Dublin Soc. **25**, 239 (1951).
- [8] A. R. Kemp, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **6**, No. 1, 52 (1934).
- [9] “高分子化学与物理实验”, 中山大学讲义 (1962 年度).
- [10] 箕浦、森、井本, Makromol. Chem. **24**, No. 3, 205 (1957).
- [11] 曾汉民、冯允公, 未发表.
- [12] A. A. Тагер, А. И. Суворова, А. Н. Голдырев, В. И. Есафов, В. Л. Берестова, Высокомол. соед. **4**, 803 (1962).
- [13] Р. М. Асимова, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **4**, 554 (1962).
- [14] 曾汉民, “Синтез и исследование привитых сополимеров упорядоченной структуры”, Конд. дис. ИХЭОС АН СССР, Москва, 1960.

КАРБОЦЕПНЫЕ ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ

IV. ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С НЕБОЛЬШИМ КАЛИЧЕСТОМ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

ЦЗЭН Хань-Мин и ЧЖАН Вэй-Бан

Резюме

В работе изучена привитая сополимеризация стирола с небольшим количеством натурального каучука ($НК \leq 0,441$ моль/л.) в блоке. Показано, что с увеличением концентрации НК в реакционной смеси эффективность прививки (R_p) возрастает, а эффективность гомополимеризации (R_h) снижается. Во всяком случае полистирол, образованный в процессе прививки обладает большим мол. весом, чем полистирол, полученный в отсутствие НК. Это может быть объяснено тем, что НК играет роль "Гель-эффект" в процессе прививки.

Установлено, что привитые сополимеры из полистирола и небольшого количества НК обладают более высокой прочностью к ударным нагрузкам чем чистый полистирол. Температура стеклования привитых сополимеров при определённом соотношении не ниже, чем полистирол. Из привитых сополимеров можно получать эластичные и однородные пленки.