

研究简报

阻聚剂在接枝共聚中抑制均聚的作用

陈 锦 甫

(无锡化工研究所)

高分子的接枝共聚是改变现有高分子材料性能和合成新型高分子材料,以获得人们预期的优良性能和特殊功能的重要方法之一。天然橡胶、合成高分子、天然纤维(纸、棉、羊毛等)、化学纤维皆可通过不同单体进行接枝共聚。但是接枝共聚的化学方法中存在最大的问题是伴随产生大量均聚物,这是反应中所不希望的。

苯乙烯单体是各种高分子接枝共聚中常用的一种单体,但是它本身又极易自聚生成均聚物。以苯乙烯与天然高分子纤维素进行接枝共聚为例,为降低或消除苯乙烯均聚物,国内外曾做了大量研究工作^[1-8],摸索了一些方法,但是用于工业,都不能真正解决抑制均聚问题,更不能对纤维素系统以外的接枝共聚中如何消除均聚反应提出较好的启发。

作者选择苯乙烯与粘胶纤维接枝共聚为研究对象,期望能在抑制均聚反应问题上取得一定效果,为在分子化学接枝共聚中真正消除均聚物提供可能的途径。一般来说,在聚合反应之前,千方百计要去除单体中的阻聚剂,而笔者却在苯乙烯单体中有意识地加入阻聚剂,试图利用阻聚剂在乳液反应系统中,既不影响接枝共聚反应,又能抑制单体产生均聚反应。

经实验发现,在苯乙烯单体中加入微量阻聚剂硫,采用水溶性引发剂过硫酸钾,通过乳液聚合,能够消除均聚反应,而只有接枝共聚反应。

实验原料

1. 粘胶纤维: 经漂白处理
2. 乳 化 剂: 聚氧化乙烯辛烷基酚醚-4
3. 引 发 剂: 过硫酸钾 (A. R.)
4. 阻 聚 剂: 硫 (工业)
5. 单 体: 苯乙烯 (聚合级)
6. 分散介质: 蒸馏水

实验方法

称取与粘胶纤维等量的苯乙烯,按计算称取苯乙烯量的 0.04% 硫,将硫溶解于苯乙烯中,加入到一定量的乳化剂和蒸馏水中,整个液体量是固体粘胶纤维量的 10 倍,用乳液研磨泵把它们制成颗粒直径细小而稳定的乳液,加入引发剂,搅拌均匀,然后将需接聚的高分子物浸没在乳液中,反应在密闭下进行,夹套加热,乳液用泵循环,反应温度维持在 85—90℃,反应 1 小时,即加入对苯二酚以终止接聚反应,同时可防止高温回收苯乙烯时发生均聚反应,接着用蒸气回收未反应的苯乙烯单体,最后取出接枝共聚后的高分子纤

维，充分水洗、烘干。称重得出的高分子纤维接聚前后的重量，可计算出高分子接枝纤维的增重度 (W_1)。再取接枝共聚后的高分子纤维，放在索氏抽提器内用苯长时间萃取，从萃取前后接枝产物的重量变化可计算出接聚度 (G_1)。接枝共聚物的增重度与接聚度之比可得高分子接聚效率。

$$W_1 = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad W_1: \text{未接枝前高分子干重}$$

$$G_1 = \frac{W_3 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad W_2: \text{接聚后高分子干重}$$

$$G_1/W_1 \times 100\% \quad W_3: \text{经萃取后高分子接聚物干重}$$

如果接聚后的高分子物，没有均聚物，未反应的苯乙烯单体又得到回收，则接聚效率为 100%。

实验初步结果

在乳液聚合系统中进行高分子接聚，选择不溶于水而溶于苯乙烯的阻聚剂，采用水溶性引发剂，阻聚剂使单体在均聚反应中产生一定的诱导期，在此诱导期内完成高分子的接聚反应，是完全可以避免均聚物的。粘胶纤维-苯乙烯接枝共聚，单体中加入 0.04% 的硫，用过硫酸钾作为乳液聚合的引发剂，在 85℃—90℃ 反应 1 小时，接枝产物没有可萃取的均聚物，见表 1。

表 1 接枝纤维萃取前后重量变化

编 号	接枝后重(克)	萃取后重(克)	备 注
I	154.5	154.5	反应时有阻聚剂
II	155	155	反应时有阻聚剂
III	157.7	145	反应时无阻聚剂

上表数据皆经过干燥恒重。接枝前纤维皆重 99 克。

表 1 可见，当反应中未加阻聚剂，接枝产物中含有被溶剂溶解的均聚物，所以萃洗后接枝产物失重了，如编号 III。而反应中加入阻聚剂，则所得的接聚纤维，虽经溶剂长时间萃取，接枝产物未失重，如编号 I、II，所以它的接聚效率达 100%。

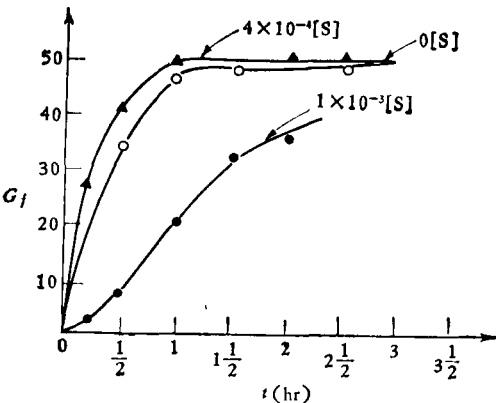


图 1 不同含硫量对接聚速度的影响

未参加反应的多余苯乙烯经蒸馏可回收使用。不加阻聚剂的接聚反应,由于均聚反应,回收不到苯乙烯单体。同时发现阻聚剂的加入,没有影响接聚速度。

图 1 可知,适量的阻聚剂并不影响接聚速率。达到了乳液系统中油相阻聚而水相接聚,完全消除均聚物的目的。

参 考 文 献

- [1] 櫻田一郎、坂口康义,纤维学会志, **19**, 217, 227 (1963).
- [2] 櫻田一郎、坂口康义,纤维学会志, **20**, 392, 398, 402, 463 (1964).
- [3] 櫻田一郎、酒井保伊,纤维学会志, **21**, 141, (1965); **20**, 454, 458 (1964).
- [4] 华东纺织工学院研究生张安秋毕业论文, 1966.
- [5] 孙桐、周涵新等,高分子通讯, **6**, (2), 131 (1962).
- [6] 住友,八浜,工业化学杂志, **66**, 1508 (1963).
- [7] N. R. Segro & G. Conn, *U. S. P.*, 3032518.
- [8] S. Kaizerman, G. Mino & L. E. Meinhold, *J. Text. Res.*, **32**, 136 (1962).

THE ACTION OF INHIBITOR IN SUPPRESSING THE HOMOPOLYMERIZATION IN THE COURSE OF GRAFT POLYMERIZATION

Chen Chin-fu

(*Institute of Wushi Chemical Engineering*)

ABSTRACT

This paper deals with the graft copolymerization of viscose fiber-styrene in suspension. It was found that by the addition of a suitable amount of sulfur as inhibitor a definite induction period for homopolymerization can be induced. Within this induction period the graft copolymerization can proceed to completion and thus fully eliminate the formation of homopolymers. The addition of proper amount of inhibitor does not affect the rate of graft copolymerization and the unreacted monomer can be recovered.