

自交联型SBS接枝共聚物的合成与粘接性能研究*

李和平 李梦琴

(郑州粮食学院 450052)

阎春绵 葛虹

(郑州轻工业学院 450002)

摘要 研究了在混合溶剂中丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)与丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)及交联单体 N-羟甲基丙烯酰胺(N-MAA)进行四元接枝共聚的反应条件及其产物的粘接性能。讨论了引发剂浓度、交联单体用量、单体配比、反应时间及反应温度对接枝共聚物的影响。实验确定的最佳反应条件为:引发剂BPO用量为SBS用量的1.8%~2.2%;交联单体N-MAA用量为SBS用量的1.6%~1.8%;BA/(BA+MMA)用量比为35%;反应时间为3.5~4.5h;反应温度为80~85℃。用红外光谱对接枝共聚物进行了分析鉴定。性能测试显示出该四元接枝共聚物对聚氯乙烯、SBS等难粘材料有较高的剥离强度。

关键词 自交联,接枝共聚,剥离强度,丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物

丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)分子结构中聚丁二烯段存在的双键,可与乙烯基类单体进行接枝共聚改性。甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝SBS或氯丁橡胶(CR)、天然橡胶(NR)已有诸多报道^[1-3]。但是这类接枝共聚物用作胶粘剂或涂料基料时存在着初始粘性较差、胶膜柔韧性不够及剥离强度低等不足。由于聚丙烯酸丁酯(PBA)为低强度的粘附性弹性体,因此本文采用第三单体丙烯酸丁酯(BA)进行多元接枝共聚,同时加入交联剂N-羟甲基丙烯酰胺(N-MAA),可望实现接枝共聚物的内增塑和交联^[4-6],从而提高SBS接枝共聚物对难粘塑料或橡胶的剥离强度及应用性能。

本文研究了在混合溶剂中SBS与BA、MMA及交联单体N-MAA进行四元接枝共聚的反应条件及其产物的粘接性能。关于MMA、BA和N-MAA与SBS在混合溶剂中进行接枝共聚的工作,目前尚未见文献报道。

1 实验部分

1.1 原料及规格

SBS, YH-792型, 湖南岳阳橡胶总厂产品; MMA和BA均为工业品, 北京东方化工厂产品; N-MAA、甲苯和四氯化碳均为化学纯; 过氧化苯甲酰(BPO)和对苯二酚为分析试剂。

1.2 自交联型接枝共聚物的合成

在装有回流冷凝器的四口烧瓶中, 加入定量甲苯-四氯化碳混合溶剂, 加热至50~55℃, 搅拌下加入定量SBS, 待其完全溶解后, 加入N-MAA和1/3的含有引发剂BPO的BA和MMA, 升温至75~90℃, 反应约0.5h后, 开始滴加其余含有BPO的BA和MMA, 控制在2.5~3h内滴完, 继续反应一定时间至粘度符合要求时, 加入阻聚剂对苯二酚终止反应, 降温出料。

1.3 转化率、接枝量、接枝效率的测定^[2,6]

称取合成的料液总重量 W_0 , 再从中称取

* 河南省科技攻关项目。

10g 左右的料液 W_1 , 置于红外快速干燥箱中干燥至恒重 W_2 , 由下式计算单体的转化率:

$$\text{转化率} = \frac{\text{生成聚合物的单体重量}}{\text{加入单体的总重量}} \times 100\%$$

$$= \frac{W_2 - \frac{W_1}{W_1} G}{\frac{W_1}{W_1} A} \times 100\%$$

式中 G 和 A 分别为骨架聚合物 SBS 的重量和加入单体的总重量。

将上述烘干至恒重的固体聚合物剪碎, 置于索氏提取器中, 用甲醇-正丁醇混合溶剂连续抽提 48h, 将 PBA 完全萃取, 恒重, 计算 BA 的接枝效率。将萃取 PBA 后的共聚物置于索氏提取器中, 用丙酮溶液连续抽提 48h, 将 PMMA 充分萃取, 恒重, 计算 MMA 的接枝量和接枝效率。计算方法如下:

$$\text{接枝量} = \frac{\text{接枝的单体重量}}{\text{加入单体的总重量}} \times 100\%$$

$$\text{接枝效率} = \frac{\text{接枝的单体重量}}{\text{生成聚合物的单体重量}} \times 100\%$$

1.4 分析测试方法

粘度用 NDJ-1 型旋转粘度计按 GB2794—81 方法测试; 剥离强度按 GB7126—86 方法测试, 试样规格为 25mm×100mm, 被粘材料为聚氯乙烯 (PVC) /SBS; 拉伸强度按 GB1040—79 方法测试; 共聚物的红外光谱用日本岛津 IR-408 型红外光谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 引发剂 BPO 用量对接枝共聚物的影响

引发剂 BPO 用量对接枝共聚物的影响如图 1 所示。由图 1 可见, 随着 BPO 用量的增加, 单体转化率增加; 在一定范围内, 单体接枝量和产物的剥离强度增加, 但 BPO 用量过大时, 接枝量和剥离强度开始降低, 说明此时诱导分解加剧, 单体聚合度降低, 低分子量的均聚物增多, 内聚强度降低, 从而影响接枝量和粘接性能。引发剂 BPO 用量一般控制在 SBS 用量的 1.8%—2.2% 之间。

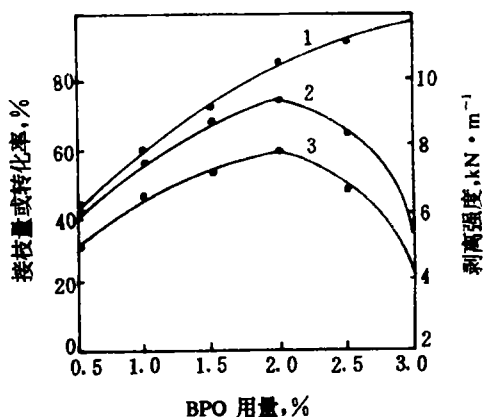


图 1 引发剂 BPO 用量对接枝共聚物的影响

1—转化率; 2—接枝量; 3—剥离强度

2.2 交联单体用量对接枝共聚物的影响

N-MAA 的加入可使线型大分子间进行交联, 使共聚物表现出独特的性能^[7]。在其它实验条件一定时, N-MAA 加入量对共聚物的影响参见表 1。从表 1 可以看出, 交联单体的用量对转化率影响不大, 而对剥离强度和接枝量的影响较大。这是因为随着 N-MAA 含量的增加, 内交联作用增强, 使接枝量增加, 相应内聚强度增大, 剥离强度提高。但 N-MAA 含量过大时会影响产物的浸润性。一般 N-MAA 加入量为 SBS 重量的 1.6%—1.8%。

表 1 N-MAA 用量对共聚物性能的影响

N-MAA 用量 %	接枝量 %	转化率 %	剥离强度 kN·m ⁻¹
1.0	53.4	82.2	5.6
1.2	55.9	82.7	6.5
1.4	58.1	82.5	6.8
1.6	60.7	82.6	7.2
1.8	61.5	82.8	7.6

2.3 单体对接枝共聚物的影响

单体配比〔以 BA/(BA+MMA) 用量比表示〕对接枝共聚物的影响参见图 2。

由图 2 可见, 随着 BA/(BA+MMA) 用量比的增加, 接枝共聚物的剥离强度增加。当

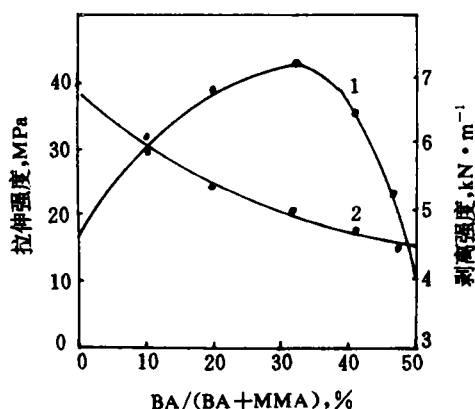


图2 单体对接枝共聚物的影响

1—剥离强度;2—拉伸强度

BA/(BA+MMA) > 35% 时, 剥离强度开始下降。这是因为 N-MAA 的加入及 PBA 在接枝聚合物中的交联和增塑作用^[8], 克服了刚性的 PMMA 支链带给接枝共聚物的硬脆性, 增强了接枝共聚物的粘附性能, 有利于被粘物表面的吸附浸润。但过多地引入 PBA 及支链会使接枝产物的内聚强度下降^[9]。

2.4 反应时间对接枝共聚物的影响

反应时间对接枝共聚物的影响参见图3。由图3可见, 反应初期转化率、接枝效率和剥离强度均呈上升趋势, 并且剥离强度和接枝效率均出现一极大值。随着反应时间延长,

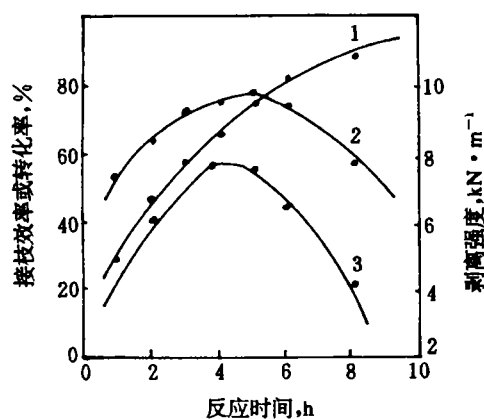


图3 反应时间对接枝共聚物的影响

1—转化率;2—接枝效率;3—剥离强度

剥离强度和接枝效率开始下降。其原因首先是反应后期体系粘度增大, SBS 分子链无法充分展开, 使末端双键参与反应的几率降低; 其次是活性大分子链间 SBS 相对运动受阻, 影响了大分子链游离基向 SBS 及 SBS 接枝物的链转移, 导致均聚物增多, 接枝效率下降, 影响了粘接性能。反应时间控制在 3.5—4.5h 较为理想。

2.5 反应温度对接枝共聚物的影响

反应温度对接枝共聚物剥离强度和粘度的影响参见图4。实验表明, 聚合反应温度升高, 单体活性增大, BPO 的半衰期缩短, 对接枝反应有利。但升高温度使大分子链转移的机会相应增大, 导致聚合物溶液粘度急剧上升, 极易产生凝胶效应, 使剥离强度降低。由图4可以看出, 较适宜的反应温度为 80—85℃。

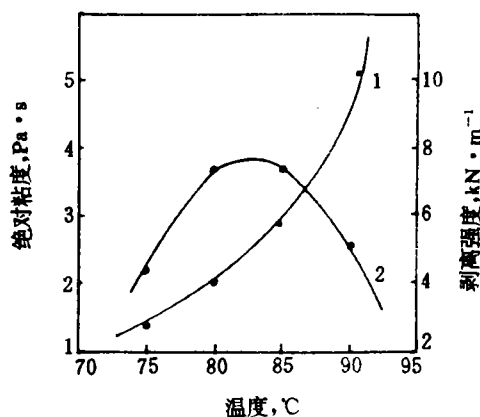


图4 反应温度对接枝共聚物的影响

1—绝对粘度;2—剥离强度

2.6 接枝共聚物的红外光谱测定

在 SBS 为 100 质量份和 N-MAA 含量一定时, 对按表2组成合成的四元接枝共聚物作红外光谱(IR)分析, 结果参见图5。

比较图5(1)和(2)可知, 接枝共聚物的 IR 图在 1730—1750cm⁻¹ 处有两个明显的酯羰基吸收峰; 在 1165cm⁻¹ 处有 C—O—C 键反对称伸展振动吸收峰; 1470cm⁻¹ 和

表2 四元接枝共聚物的组成

项 目	单 体		
	BA	MMA	BA+MMA
加入量,份	35	65	100
转化率, %	85.3	64.8	72.0
接枝量, %	57.8	46.5	50.5
均聚物,份	9.7	11.9	21.6
接枝物,份	20.2	30.2	50.4

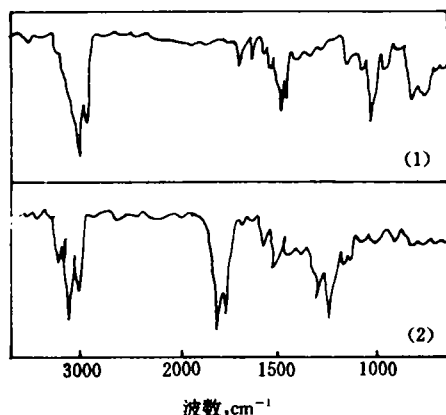


图5 SBS和四元接枝共聚物的IR图谱

(1)---SBS; (2)---接枝共聚物

2960 cm^{-1} 处代表甲基和亚甲基吸收峰;在1500和880—910 cm^{-1} 处的SBS双键特征吸收峰明显减弱,表明单体同SBS双键发生了显著的反应。

3 结论

(1)本文讨论了引发剂用量、交联单体用量、单体配比、反应时间及反应温度对四元接枝共聚物性能的影响。实验确定的最佳反应条件为:引发剂BPO用量为SBS用量的

1.8%—2.2%;交联单体N-MAA用量为SBS用量的1.6%—1.8%;BA/(BA+MMA)用量比为35%;反应时间为3.5—4.5h;反应温度为80—85℃。

(2)该四元接枝共聚物对PVC、SBS等难粘塑料或橡胶具有优良的粘接性能,其相应参数高于现有文献报道数据^[6,10]。共聚物可直接用作胶粘剂,具有初始粘性好、剥离强度高、使用方便等特点,既可冷粘,也可用于注塑热粘,符合应用要求。同时该产品在涂料工业中也具有广泛的应用前景。

参考文献

- 1 翁武军等. CR/MMA 接枝胶粘剂的研究. 粘接, 1994; 15(4):1-4
- 2 戴季宗等. CR-SBS/MMA-AA 接枝胶粘剂的研制. 粘接, 1991; 12(1):1-4
- 3 Kinloch AJ. Structural adhesives; Development in resins and Primers. 1986; 77-123
- 4 BP1271045; 3459700; 1260898
- 5 李和平主编. 精细化工生产原理与技术. 郑州: 河南科技出版社, 1994; 162-186
- 6 马兴法等. 氯丁橡胶/氯化EVA-VAc 四元接枝共聚混合物及其粘接性能. 橡胶工业, 1994; 41(11): 666-668
- 7 大森英三著, 张育川等译. 功能性丙烯酸树脂. 北京: 化学工业出版社, 1993; 391-406
- 8 申巨才等. 自交联型共聚乳液的制备和研究. 化学与粘合, 1992; (1): 26-28
- 9 孙建平. 鞋用接枝型粘接剂的制备及应用. 橡胶工业, 1988; 35(9): 561-564
- 10 日特开平. 1-123882, 1989

收稿日期 1995-01-18

征 订 启 事

本刊编辑部尚有1987—1989, 1991—1994年《橡胶工业》余刊(其中1988年缺第8期, 1989年缺第9期, 1991年缺第2和12期, 1992年缺第2期)供应, 每本订价4.00元, 全年订价48.00元。如有补订过期刊物者, 请与本刊编辑部张川女士联系。款到发刊, 余刊不多, 欲订从速。