

甲基丙烯酸甲酯与 NR 的接枝共聚综述

余和平, 王海英, 李思东

(华南热带农产品加工设计研究所, 广东 湛江 524001)

摘要: 介绍了甲基丙烯酸甲酯接枝 NR 的制备原理(包括引发体系和反应介质)以及接枝共聚物的结构、性能、测试方法和主要用途。甲基丙烯酸甲酯与 NR 接枝共聚的引发体系可分为化学引发、辐射引发和光引发;反应介质可分为有机溶剂、水介质和无介质三种体系。甲基丙烯酸甲酯接枝 NR 可用作粘合剂、补强剂、相容剂、增韧剂以及用于共混和胶乳制品等。

关键词: 甲基丙烯酸甲酯; NR; 接枝共聚

中图分类号: T Q325. 7; T Q333. 97 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)02-0074-06

乙烯类单体与 NR 接枝共聚是改善 NR 的使用性能、扩大 NR 用途的有效手段之一。采用不同的单体对 NR 进行接枝改性, 可获得不同用途的产品, 其中研究得较多的是甲基丙烯酸甲酯(MMA)与 NR 接枝共聚, 制备甲基丙烯酸甲酯接枝 NR(Hevea plus MG, 简称 MG)。

早在 1942 ~ 1945 年, 爪哇岛的 Koolhaas 等^[1]就进行了 MMA 与 NR 接枝共聚制备 MG 的研究。随后英、法等国的研究人员采用不同引发体系对 MMA 与 NR 的接枝共聚作了详细的研究, 英国橡胶生产者研究协会(BRPA)还推出了商品化的 MG。其中 Bloomfield 和 Kobryner 等采用过氧化物引发体系, Cokbain 和 Cooper 等^[2, 3]则采用辐射引发体系。Angier 等^[4]采用冷炼法, 在无引发剂的条件下将 MMA 与 NR 接枝共聚制备了 MG。Sekah 等^[5]报道了充气 NR 胶乳与 MMA 的接枝共聚。Cooper 等^[2, 3]还报道了采用光引发使 MMA 在 NR 上进行接枝共聚。60 ~ 70 年代只有几篇介绍 MG 性能和用途的一般性报道^[6]。80 年代, 由于环保、节能、溶剂涨价以及新技术的发展等因素, 水基型胶粘剂得到迅速发展, 使 MG 的研究再次得到重视。印度尼西亚的 Sundardi 等^[7~10]对辐射引发 MMA 与 NR 的接枝

共聚作了研究, 并成功地采用田间胶乳与 MMA 进行了接枝共聚。Ghosh 等^[11]采用光引发研究 MMA 与 NR 的接枝共聚。印度 Rawenshaw 大学的 Lenka 等^[12~19]采用化学引发体系对 MMA 在 NR 上的接枝共聚作了详细研究。90 年代, 日本与印度尼西亚合作, 进一步采用辐射引发法研究了 MMA 在 NR 上的接枝共聚^[20, 21]。尼日利亚、韩国等也开展了这方面的研究工作^[22~26]。MMA 在 NR 上的接枝可以采用 NR 干胶, 用有机溶剂将 NR 溶胀(或溶解), 再加入 MMA, 或用 MMA 将 NR 溶胀, 然后进行引发接枝; 也可采用 NR 胶乳直接与 MMA 进行接枝共聚。

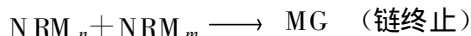
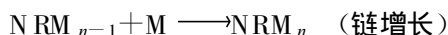
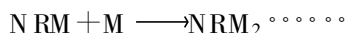
早期的研究工作多侧重于 MG 的制备。近十几年来, MG 的应用日益得到重视, 它除了直接用于生产粘合剂外, 还利用 MG 既有极性的 PMMA 分子链, 又有非极性的 NR 分子链这一结构特点, 将 MG 应用于增韧环氧树脂^[27~29]和 PVC 等, 也用作 PMMA 等高分子材料与 NR 共混的相容剂以及制成“核壳”粒子增韧 PS 等^[30~32]。80 年代, 华南工学院以及华南热带农产品加工设计研究所先后开展了这方面的工作。

1 制备

MG 的制备过程可用下式表示:



作者简介: 余和平(1964-)男, 陕西南郑人, 华南热带农产品加工设计研究所工程师, 学士, 从事高分子有机化学研究。



(M 为甲基丙烯酸甲酯单体)

采用不同的引发体系或不同的反应介质, 则产生自由基的方式不同, 反应速率也不同。

1.1 引发体系

MG 的制备反应可按照引发体系分为以下几种。

1.1.1 化学引发

化学引发是通过化学反应产生自由基。常见的有: 通过氧化还原反应产生自由基的氧化还原引发体系, 如过氧化氢/硫代硫酸钠、溴酸钾/硫脲、高锰酸钾/抗坏血酸等^[17~19]; 在热或光的作用下裂解直接产生自由基的过氧化物引发体系, 如叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过氧化二叔丁基、过氧化苯甲酰、偶氮异丁腈等^[2, 3, 6, 10, 11, 28, 29]; 通过不同价态离子之间电子的跃迁产生自由基的离子引发体系, 如二甲基苯胺/二价铜、三价锰的乙酰丙酮络合物, 过硫酸钾/一价银、五价钒、四价铈等^[12~16]。

一般氧化还原和离子引发体系有以下规律^[12~19]:

(1) 单体浓度、引发剂浓度和反应温度的提高以及反应时间的延长, 使接枝率提高。但这些因素产生的改变都有一极限值, 在此极限值之后再提高反应温度、引发剂浓度和单体浓度, 接枝率反而下降。

(2) 反应动力学相似。

(3) 硫酸铜和硫酸对接枝反应有影响。

离子引发体系: 一般受所用盐的阴离子影响。阴离子主要影响接枝反应链引发和链终止。阴离子的影响程度取决于阴离子的价态, 如二甲基苯胺/二价铜体系, 采用不同阴离子得到 MG 的转化率有以下规律:

硫酸铜 > 二氯化铜 > 硝酸铜^[16]。

有机硫化物对离子引发体系也有一定的影响。采用不同有机硫化物接枝转化率的规律如下:

过氧化氢/硫代硫酸钠体系: 盐酸胱氨酸 > 硫代硫酸钠 > 硫代乙酰胺 > 硫脲 > 巯基乙

酸^[19]。

过硫酸钾/硝酸银体系: 盐酸胱氨酸 > 巯基乙酸 > 硫脲 > 硫代乙酰胺^[15]。

四价铈体系: 盐酸胱氨酸 > 巯基乙酸 > 硫代乙酰胺 > 硫脲^[12]。

溴酸钾/硫脲体系: 盐酸胱氨酸 > 硫脲 > 硫代乙酰胺 > 巯基乙酸^[18]。

1.1.2 辐射引发

将 MMA 乳化, 加到 NR 胶乳中, 稳定后用钴(Co^{60}) γ 射线照射, 引发 MMA 与 NR 的接枝称为辐射引发。辐射粒子注量及 MMA 的浓度增大, 可提高接枝转化率。Cooper 等^[3] 认为辐射粒子注量与转化率之间呈线性关系。MMA 与 NR 接枝所需粒子注量比 MMA 本体聚合所需粒子注量大。辐射引发接枝反应速率为:

$$-dM/dt = 2.2 \times 10^{-13} \Phi^{0.5} (M_0 - 0.7)$$

式中 Φ 为辐射粒子注量 [$\text{eV} \cdot (\text{kg} \cdot \text{s})^{-1}$], M_0 为单体的起始浓度^[3]。

加入活化剂如四氯化碳可提高辐射接枝效果^[29]。

另外, Makuchi 等^[20, 21] 将 NR 胶乳与丙烯酸丁酯混合物用 γ 射线辐射, 交联, 然后与 MMA 混合, 再用 γ 射线辐射; 或者先将 MMA 与 NR 胶乳接枝, 再与丙烯酸丁酯(硫化促进剂)混合, 最后用离子自由基引发, 得到一种不需再硫化的交联胶乳, 与未硫化的 MMA 接枝 NR 按一定比例混合, 加入防老剂 BHT 等, 可直接用于制品生产。

辐射引发接枝共聚体系的特点如下:

(1) 温度对接枝反应无明显影响;

(2) 物理性能变化不大;

(3) 反应过程 pH 值变化不明显;

(4) 由于接枝反应主要在橡胶粒子内部进行, 接枝产物成膜性好(化学引发, 尤其是当引发剂为水溶性时, 接枝反应主要在橡胶粒子表面进行, 接枝产物的分布不均匀, 成膜性差);

(5) 所得 MG 及其制品易降解, 有利于环保^[2, 3, 6]。

1.1.3 光引发

将 NR 胶乳稳定后, 加入 MMA 与光敏剂的乳化液, 进行光照引发接枝称为光引发。通

过光敏作用产生自由基的光敏剂有二苯己二酮、苯偶姻、茴香欧姻、1-氯蒽醌、二硝基联苯酰、占吨酮(Xanthone)以及溴-喹啉光电转移(C. T.)络合物等^[2,3,11]。光源有汞弧灯和钨丝灯。光敏剂中引发接枝效果最好的是1-氯蒽醌^[2,3]。由于胶乳不透明,且未纯化的胶乳(可能为胡萝卜素)强烈吸收短波光,使光引发反应较复杂。并非所吸收的光都用于自由基的产生,也并非光敏剂浓度越高产生的自由基越多。光敏剂引发接枝反应搅拌最关键,充分搅拌能确保吸光量。光引发接枝反应随反应温度的提高,接枝转化率升高。光引发接枝反应速率可表示为:

$$-dM/dt = 2.7 \times 10^{-8} Q^{0.25} (M_0 - 0.9)$$

式中 Q 为光密度 $[g \cdot (kg \cdot s)^{-1}]$, M_0 为单体的起始浓度^[3]。

在苯溶液中使用溴-喹啉电荷转移(C. T.)复合物作为光引发剂, MMA 为单体, 在 35 °C 下用可见光照射, 能使 PMMA 链接枝在 NR 主链上^[11]。橡胶早期光降解会导致接枝效率降低。

另外, Angier 等^[4]将 MMA 单体加入到 NR 薄片, 在氮气保护下塑炼, 利用剪切产生的自由基使 NR 与 MMA 接枝。50 °C 时, 在 30 min 内接枝率可达到 95% 以上。接枝反应有一诱导期, 随后接枝反应快速进行, 动力学曲线呈 S 型。单体用量越大, 诱导时间越长。添加 1% 的过氧化苯甲酰或偶氮二异丁腈能缩短诱导时间, 但不能提高接枝效率。

1.2 反应介质

MG 的制备反应还可按照反应介质分为有机溶剂、水介质(包括新鲜胶乳)以及无介质三种。

1.2.1 有机溶剂

有机溶剂法是指采用苯、甲苯、甲乙酮等有机溶剂将 NR 干胶溶解或溶胀, 加入单体, 再进行引发接枝。各种类型的引发体系均可采用。优点是接枝反应易控制, 产物性能好。缺点是溶剂多有毒, 后处理困难, 成本高, 并且反应受所用溶剂的极性影响较明显^[10~19, 22, 23]。一些引发体系采用不同反应介质时接枝转化率的大

小如下:

二甲基苯胺/二价铜体系: 四氯化碳 > 二甲基亚酚 > 甲醇 > 甲酸 > 二甲基甲酰胺。

过氧化氢/硫代硫酸钠体系: 甲酸 > 二甲基亚酚 > 四氯化碳 > 甲醇 > 乙酸。

过硫酸钾/硝酸银体系: 二甲基甲酰胺 > 二甲基亚酚 > 四氯化碳 > 氯仿。

四价铈体系: 二氧杂环己烷 > 二甲基亚酚 > 二甲基甲酰胺 > 二甲苯 > 氯仿。

溴酸钾/硫脲体系: 二甲基亚酚 > 二甲基甲酰胺 > 二氧杂环己烷 > 苯 > 氯仿。

1.2.2 水介质

水介质是指直接用 NR 胶乳进行接枝反应。MMA 单体需乳化后才能加入胶乳。如果引发剂不是水溶性的, 也需乳化后才能加入。优点是简便、经济、无污染。缺点是反应不均匀, 所得 MG 的成膜性差^[2, 3, 6~9, 29]。

1.2.3 无介质

无介质是指将 NR 与 MMA 一起塑炼, 由引发剂裂解产生自由基或在剪切应力作用下直接产生自由基, 引发 NR 与 MMA 接枝共聚^[4]。在 80~95 °C 下, 将 MMA 与 NR 塑炼, 加入引发剂(过氧化氢), 使 MMA 与 NR 在干胶状态接枝共聚。MMA 在塑炼胶里的聚合率随橡胶中过氧化氢浓度的增大而增大。而 Angier 等^[4]甚至不用引发剂也能使 MMA 与 NR 接枝共聚。

早期的 MMA 与 NR 接枝共聚, 多在氮气保护下进行。Ghosh 等^[9]研究证明氮气或空气气氛对 MMA 与 NR 接枝反应没有太大的影响, 故现在的接枝共聚不需氮气保护。

2 结构与性能

2.1 结构表征

通常采用红外光谱法、核磁共振(¹H-NMR)、动态力学法(DMS)等表征 MG 的结构以及 MMA 的接枝效率。

接枝共聚产物是 PMMA, NR 与 MG 的混合物。一般采用苯/石油醚及丙酮将样品分步溶解, 再用甲醇等分步沉淀, 得到纯的 MG。

用红外光谱分析 MG, 得到的图谱中有羧

基($1\ 725 \sim 1\ 730\ \text{cm}^{-1}$)、碳-氧键($1\ 140\ \text{cm}^{-1}$)、甲基($1\ 390\ \text{cm}^{-1}$)等代表 PMMA 的吸收峰以及代表 NR 的碳-碳双键吸收峰($1\ 660\ \text{cm}^{-1}$, $835\ \text{cm}^{-1}$)^[24]。

用 H-NMR 分析 MG 得到的图谱有甲氧基(3.80×10^{-6})、亚甲基(2.00×10^{-6})、甲基(1.00×10^{-6})等质子的位移。将 MG 与 NR 及 PMMA 的 H-NMR 图谱对照发现, MG 的甲基与亚甲基的质子的位移峰变得较宽, 相当于 NR 与 PMMA 的甲基与亚甲基质子的位移峰的叠加。另外, 接枝后 NR 在 5.25×10^{-6} 附近的亚甲基质子的位移峰消失^[9]。

用 DMS 测定 MG, 既显示 NR 的转变温度($-50\ ^\circ\text{C}$), 又有 PMMA 的转变温度($135\ ^\circ\text{C}$)^[24]。

Cooper 等^[3]通过丙酮抽提除去共聚产物中接枝的 PMMA, 用溴氧化 NR 主链, 用粘度法测定接枝及未接枝 PMMA 的相对分子质量, 得出未接枝 PMMA 的分子链比接枝 PMMA 的分子链长。

2.2 性能

MG 具有较高的定伸应力和硬度, 优良的耐磨性、耐老化性、粘合性及较好的可填充性。随着 MG 中 MMA 含量增大, 这些性能逐步提高。

辐射接枝所得 MG 的物理性能较好。化学引发可能发生 NR 分子链降解, 所得的 MG 物理性能较差^[6]。

MG 的成膜性和加工性能较差, 高速长时间混炼可以改善加工性能。但由于混炼过程中分子链断裂, 会降低机械性能^[21]。MG 与 NR 混合可在较低转速下较短时间改善 MG 的加工性能。

Sundardi 等^[9]采用热重法研究了接枝率为 5%, 10%, 15% 和 21% 的 4 种 MG 在空气中的热稳定性, 并用 Osawa 法计算了热降解活化能, 但结果无规律性。

3 应用

3.1 粘合剂

MG 既有极性的 PMMA 分子链, 又有非极

性的 NR 分子链, 可用作粘合剂粘合纸张和木材等。一种含有 7 份 MG 和 15 份羧基丁腈橡胶的粘合剂, 粘合强度与环氧树脂相当。

将 NR 胶乳用酶 (Alcalase) 处理 24 h ($37\ ^\circ\text{C}$), 再与 MMA 接枝, 加入一定量的滑石粉和淀粉, 得到一种可剥离的压敏胶粘剂, 具有良好的粘合性, 不易粘结且无怪味^[33]。采用酶法将 NR 在 $40\ ^\circ\text{C}$ 下处理 24 h, 脱蛋白后再与 MMA 接枝, 得到一种改性胶乳, 再与增粘剂、增塑剂、甲苯以及非离子表面活性剂混合, 制成一种自粘性、防水性及绝缘性均有所提高的压敏粘合剂。

华南热带农产品加工设计研究所用 MG 生产用于地毯的粘合剂, 粘合效果良好, 已在生产上应用。

3.2 补强剂

在 NR 胶乳中加入 MG 可提高 NR 的拉伸强度、300% 定伸应力、耐老化性、耐溶剂性以及抗撕裂性。在 NR 胶乳胶丝生产中添加一定量的 MG 可提高胶丝的模量^[34]。在手套等浸渍制品生产中, 常加入一定量的 MG, 以改善胶膜的抗撕裂性和抗穿刺性, 并且不会导致配合胶乳的粘度增大, 也不会改变胶膜硫化时间。同样用量时, MG 的补强效果比羧基丁腈橡胶、羧基丁苯橡胶和聚苯乙烯的效果好^[35]。

3.3 共混

MG 与聚丙烯酸丁酯共混, 用离子自由基或 γ 射线硫化, 所得硫化胶的硬度为 45 度, 拉伸强度为 9.61 MPa, 扯断伸长率为 642%。

MG 与 SBR 共混, 可用作胎圈三角胶胶料, 能增加钢丝圈的挺性, 保持钢丝圈的形状稳定。与 SBR/NR 共混物相比, MG/SBR 共混物的生胶强度及与钢丝圈的粘合力明显提高^[34]。

3.4 相容剂

MG 可用作 NR/PMMA 共混物的相容剂。随着 MG 用量的增大, NR/PMMA 共混物的形态和性能有所改变, 分散相的微区尺寸急剧减小。NR/PMMA 共混物是多相的, 其特征表现在相与相之间的界面张力高和粘附力差两个方面。添加 MG 能改善 NR 与 PMMA 之间的界面活性。MG 对 NR/PMMA 共混物的流变性

能和物理性能都有影响。用 DSC 研究 PVC/NR 和 PVC/MG 共混物,表明 NR 经 MMA 接枝改性后,与 PVC 的相容性提高了^[23]。

3.5 增韧剂

MG 可直接用于增韧环氧树脂,增韧后,冲击强度明显提高^[27~29]。

将 MMA 与 NR 通过乳液聚合形成“核-壳”粒子,可作为增韧剂使 PS 得到补强。PMMA 壳层比疏水性 PS 壳层更易通过乳液聚合制得,故 PMMA 壳层更为优越。PMMA 质量分数为 0.25 的 PMMA-NR“核-壳”粒子增韧 PS 最有效^[30~32]。

3.6 胶乳制品

Suzuki 等^[37]用有机过氧化物或聚胺硫化 MG 与反应性丙烯酸胶乳如丙烯酸丁酯混合,再用热固性树脂或金属氧化物如氧化锌进行交联、成型,可使 MG 直接浸渍成膜,生产指套。

4 存在的问题

(1)不论采用哪一种方法制备 MG,得到的都是 MG 与 PMMA 的混合物。前人采用红外光谱、DSC 以及有机溶剂溶解等方法对 MG 中所含未接枝 PMMA 进行测定,但对于测定方法以及测定结果一直有争议。应开展未接枝 PMMA 含量的测定方法的研究。

(2)虽然采用热重法研究了接枝率为 5%, 10%, 15% 以及 21% 的 4 种 MG 的热稳定性,但是按 Osawa 法计算的热降解活化能没有规律。除此之外,几乎没有关于 MG 热稳定性的研究报道。应开展这方面的研究工作,为 MG 的应用打下基础。

(3)制备方法和条件不同,制备的 MG 性能差异较大。除接枝 PMMA 含量不同外,接枝的 PMMA 分子链的长短以及 PMMA 在 NR 分子链上的分布也是导致 MG 性能差异的主要原因。应开展这方面的研究工作,确保 MG 性能的一致性。

(4)MG 粉末化后,可增韧 PVC、聚甲醛、聚醋酸酯、尼龙等工程塑料,应进一步加强这方面的应用研究。

参考文献:

- [1] Koolhaas D R, Der Bie G J, Van Essen W J. On the modification of natural rubber in latex with ethylenic derivative[J]. Arch. Rubber. Cultivation., 1950, 27: 197.
- [2] Cooper W, Fielden M. Graft polymerization in emulsion using visible and ultraviolet light[J]. J. Polym. Sci., 1958, 28 (117): 442.
- [3] Cooper W, Vangham G, Miller S, *et al.* Graft copolymers from natural rubber latex using visible, ultraviolet and γ -ray imitiation[J]. J. Polym. Sci., 1959, 34(127): 651.
- [4] Angier D J, Watson W F. Mastication of rubber. IV. Polymerization of vinyl monomers by the cold mastication of rubber[J]. Rubber. Chem. and Technol., 1956, 29(4): 1 140.
- [5] Sekhar B C. Aeration of natural rubber latex, II. Graft polymerization of vinyl monomers with aeration latex rubber[J]. Rubber. Chem. and Technol., 1958, 31(3): 430.
- [6] Ghosh P, Sengupta P. Graft copolymerization of methyl methacrylate and natural rubber[J]. J. Appl Polym. Sci., 1967, 11(8): 1 603.
- [7] Sundardi F. Review of radiation processing for natural rubber latex in indonesia[J]. Plast. Rubbr Process Appl., 1985, 5 (2): 119-123.
- [8] George K M, Claramma N M, Thomas E V. Studies on graft copolymerization of methyl methacrylate in natural rubber latex induced by γ -radiation[J]. Radiat. Phys. Chem., 1987, 30 (3): 189-192.
- [9] Sundardi S, Kadarniah S. Radiation graft of methyl methacrylate monomer on natural rubber latex[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1984, 29(5): 1 515.
- [10] Rai J S P, Jain S K, Mathur G N. Synthesis of methyl methacrylate-grafted natural rubber in bulk phase[J]. Curr. Sci., 1982, 51(5): 222.
- [11] Ghosh P, Banerjee M. Photograft copolymerization of methyl methacrylate and natural rubber using quinolin-bromine(C. T.) complex as photoinitiator in benzene solution[J]. J. Macromol. Sci. Chem., 1982, A17(8): 1 273.
- [12] Lenka S, Nayak P L, Das A P, *et al.* Grafting of vinyl monomers onto natural rubber, II. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber using tetravalent ceric ions[J]. Angew Makromol. Chem., 1984, 126: 107.
- [13] Lenka S, Nayak P L, Das A P, *et al.* Grafting of vinyl monomers onto natural rubber, I. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber using quinquevalent vanadium ion as initiator[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1985, 30(1): 429.
- [14] Lenka S, Nayak P L, Mohanty I B, *et al.* Grafting copolymerization onto natural rubber, VI. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber using acetylaceto-

- nate complex of manganese(III)[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1985, 30(6): 2 711.
- [15] Lenka S, Nayak P L, Das A P. Grafting copolymerization onto natural rubber. VII. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber using potassium peroxy-sulfate catalyzed by silver ion[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1985, 30(7): 2 753.
- [16] Lenka S, Nayak P L, Basak A. Graft copolymerization onto natural rubber, XII. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber using dimethylaniline-cupric ion redox system[J]. J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., 1986, 24(11): 3 139.
- [17] Nayak P L, Basak A. Graft copolymerization onto natural rubber. X V. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber using a potassium permanganate-ascorbic acid redox system[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1986, 32(3): 4 271.
- [18] Lenka S, Nayak P L, Mohanty I B. Graft copolymerization onto natural rubber, VIII. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto rubber using a potassium bromate/thiourea redox system[J]. Angew Makromol. Chem., 1985, 134: 1.
- [19] Mihra S, Lenka S, Nayak P L. Graft copolymerization onto natural rubber, XI. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber using the hydrogen peroxide-sodium thiosulfate redox system[J]. Eur. Polym. J., 1991, 27(12): 1 319.
- [20] Makuchi K, Yosshii F, Ishigaki I, *et al.* Radiochemical grafting of natural rubber latex with methacrylate[P]. Japan, JP 01 236 213, 1988-03-16.
- [21] Razzak M, Yoshii F, Makuchi K, *et al.* Thermoplastic elastomer by radiation grafting. I. Evaluation of processability of natural rubber-grafted methyl methacrylate[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1991, 43(5): 883.
- [22] Oommen Z, Nair M R, Thomas S. Compatibilizing effect of natural rubber-g-poly (methyl methacrylate) in heterogeneous natural rubber/poly(methyl methacrylate) blends[J]. Polym. Eng. Sci., 1996, 36(1): 151.
- [23] Okieimen F E, Urhoghide I N. Studies on miscibility of poly (vinylchloride) with natural rubber-g-polyacrylonitrile and natural rubber-g-poly (methyl methacrylate) [J]. J. Appl. Polym. Sci., 1996, 59(11): 1 803.
- [24] Oommen Z, Thomas S. Mechanical properties and failure mode of thermoplastic elastomers from natural rubber/poly (methyl methacrylate)/natural rubber-g-poly (methyl methacrylate) blends[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1997, 65 (7): 1 245.
- [25] Oommen Z, Thomas S, Premalatha C K, *et al.* Melt rheological behaviour of natural rubber/poly (methyl methacrylate)/natural rubber-g-poly (methyl methacrylate) blends [J]. Polymer, 1997, 38(22): 5 611.
- [26] Kim K S, Shin M H, Choi S K, *et al.* Graft copolymerization of poly(methyl methacrylate) onto natural rubber latex[J]. Komu Hakhoeki, 1993, 28(3): 191.
- [27] Rezaifard A H, Hod K B, Barton J M. Toughened epoxy resin with poly (methyl methacrylate)-grafted natural rubber[J]. Adv. Chem. Ser., 1993, 233: 381.
- [28] Rezaifard A. Toughening epoxy resins with poly (methyl methacrylate)-grafted natural rubber[J]. Polym. Mater. Sci., 1990, 63: 205.
- [29] Rezaifard A H, Hodd K A, Tod D A, *et al.* Toughening epoxy with poly(methyl methacrylate)-grafted natural rubber and its use in adhesive formulation[J]. Int. J. Adhes., 1994, 14(2): 153.
- [30] Schneider M, Pith T, Lambla M. Impact modification of thermoplastics by methyl methacrylate- and styrene- grafted natural rubber latexes[J]. Polym. Adv. Technol., 1995, 6 (5): 326.
- [31] Schneider M, Pith T, Lambla M. Toughening polystyrene by natural rubber-based composite particles, part I. Impact reinforcement by methyl methacrylate- and styrene- grafted core-shell particles[J]. J. Mater. Sci., 1997, 32(23): 6 331.
- [32] Schneider M, Pith T, Lambla M. Toughening polystyrene by natural rubber-based composite particles, part II. Influence of the internal structure of methyl methacrylate- and styrene-grafted core-shell particles[J]. J. Mater. Sci., 1997, 32(23): 6 343.
- [33] Takahashi H, Ikeda K. Peelable natural rubber pressure-sensitive adhesive compositions and information carrying sheets coated with them[P]. Japan, JP 09 217 048 1996-02-08.
- [34] Collins J L, Gorton A D. The control of modulus in the production of natural rubber latex thread[J]. NR Technology, 1984, 15(4): 69.
- [35] Gorton A D. Natural rubber latex gloves for industrial use [J]. NR Technology, 1984, 15(1): 7.
- [36] Seriver R M. Alkyl methacrylate-grafted natural rubber blends for improved apex and bead compositions[P]. Eur. EP 514 910, 1991-05-24.
- [37] Suzuki M. Manufacture of natural rubber-based finger sacks [P]. Japan, JP 0 539 362, 1991-08-06.

收稿日期: 1999-09-27