

# 应用红外光谱法对 SBS-丙烯酸接枝共聚物的结构分析

叶小微 周晓辉

(广东工业大学,广州 510090)

王炼石 朱 敏

(华南理工大学,广州 510641)

热塑性弹性体 SBS 被广泛用作胶鞋等的鞋用涂膜,但其缺点是光泽、硬度不够理想,易粘附聚乙烯薄膜,遇日光曝晒发黄。

SBS 用丙烯酸(AA)改性后制备的接枝共聚物鞋用涂膜克服了上述缺点。本工作主要用红外光谱法对 SBS-AA 接枝共聚物的结构进行分析,并从结构上对其性能做出解释。

## 1 实验

### 1.1 样品处理

(1)将制备的 SBS-AA 接枝共聚物(SBS-g-AA)在真空干燥器中于  $50^{\circ}\text{C}$  下脱溶剂至恒重<sup>[1]</sup>;

(2)将已恒重的部分 SBS-g-AA 用无水乙醇作抽提溶剂,在索氏抽提器中抽提 35h,脱溶剂至恒重,制成纯 SBS-g-AA。

### 1.2 测试方法

将待测样品溶于甲苯中,涂在镜片上待溶剂完全挥发,用傅立叶变换红外光光度计进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱法

图 1 是 SBS 的红外光谱图,  $542\text{cm}^{-1}$  区域的谱带是区别于无规 SBR 的嵌段 SBS 的特征峰。

图 2 是纯 SBS-g-AA 的红外光谱图。图中除在  $1720\text{cm}^{-1}$  处出现羰基伸缩振动吸收峰外,其它谱带与嵌段 SBS 谱带相近。由于

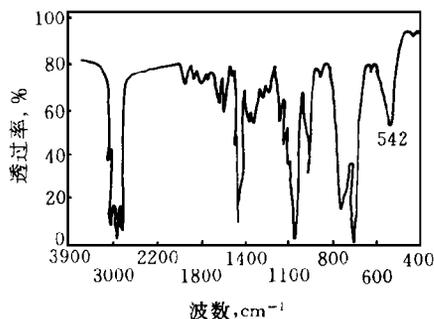


图 1 SBS 的红外光谱图

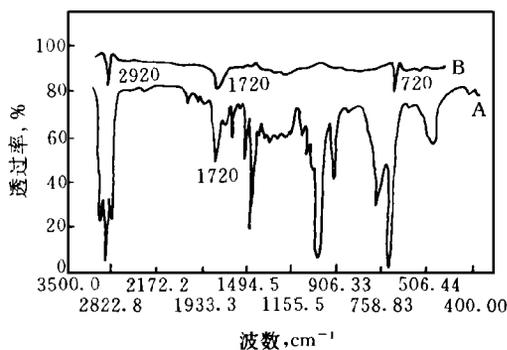
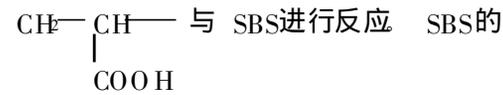


图 2 纯 SBS-g-AA 红外光谱图 (A) 和差示光谱图 (B)

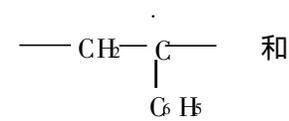
嵌段和接枝共聚物的红外光谱只是等于两种单元光谱的叠加<sup>[2]</sup>,因此可以判断在接枝过程中,SBS 的嵌段结构未被破坏,SBS-g-AA 仍具有热塑性。

图 2 中光谱 B 是纯 SBS-g-AA 减 SBS 的差示光谱。通过差示技术可以从纯 SBS-g-AA 光谱中扣除掉 SBS 光谱,得到聚丙烯酸

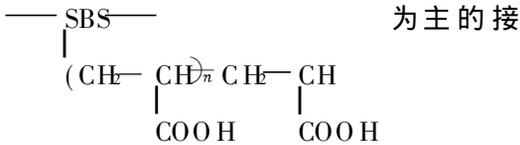
(PAA)的光谱。很明显,在  $2920\text{cm}^{-1}$  处出现的是亚甲基的伸缩振动谱带,而不是代表烯类的碳氢谱带 ( $3100\sim 3000\text{cm}^{-1}$ )。由于改性是采用自由基聚合反应体系,以及表征长碳链存在的  $720\text{cm}^{-1}$  谱带,表征 PAA 存在的  $1720\text{cm}^{-1}$  最强谱带及  $1170$  和  $1250\text{cm}^{-1}$  特征谱带的出现,因此可以判断 AA 是经自由基加成反应形成大分子自由基,即



PB 和 PS 链段上 T 氢的离解能低,易于离解成自由基,



$-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-$  碳原子上的独电子与苯环或双键形成共轭体系而成为稳定的大分子自由基。一旦与 PAA 自由基相遇,便出现链终止,形成分子结构以



为主的接枝共聚物

图 3 是 SBS-g-AA 红外光谱图。图中在  $3500\sim 2500\text{cm}^{-1}$  区域出现一条很宽的表征分子间氢键存在的特征谱带,而图 2 中无此谱带。显然 SBS-g-AA 中的接枝链与共聚物内的 AA 均聚物形成分子间氢键。而纯 SBS-g-AA 则可能由于不含 AA 均聚物,接枝链含量少,且受位阻等影响未能形成分子间氢

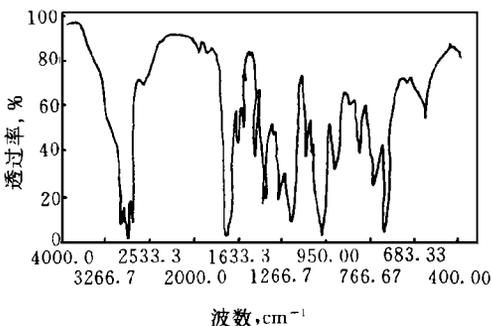


图 3 SBS-g-AA 的红外光谱图

键。

## 2.2 其它分析方法

为证实红外光谱分析的可靠性,采用其它分析方法对 SBS-g-AA 进行了分析。

### (1) 凝胶渗透色谱法 (GPC)

附表是 GPC 分析结果。数据显示,纯 SBS-g-AA 分子量比 SBS 大,且分子量分布也比 SBS 稍宽,证实 SBS 经接枝共聚合后接上了 PAA 链。

附表 SBS-g-AA 分子量及其分布指数

项目	SBS	SBS-g-AA	纯 SBS-g-AA
$M_w \times 10^{-4}$	7.578	9.648	8.171
$M_n \times 10^{-5}$	1.035	1.165	1.131
$M_w/M_n$	1.36	1.21	1.38

### (2) 差示扫描量热法 (DSC)

图 4 中 DSC 曲线表明, SBS-g-AA 刚性微区的玻璃化温度  $T_g$  约为  $93^\circ\text{C}$ , 比 SBS 的约高  $8^\circ\text{C}$ , 可见在 SBS 中引入极性 PAA 支链能提高  $T_g$ 。

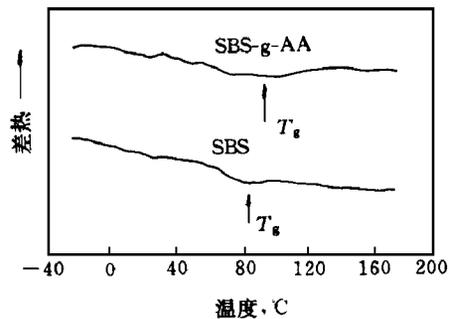


图 4 SBS-g-AA 的 DSC 曲线

## 2.3 结构与性能的关系

由于在 SBS 上接枝了 PAA 链,共聚物分子间形成氢键,分子间作用力增大,因此链段运动受阻,硬度及光泽提高。接枝共聚物极性增大,使 SBS 粘附 PE 膜的缺点得到克服。从橡胶老化机理可知,在光照射下,空气中的氧易夺取双键的 T 氢而生成过氧化物,发生自氧化。而 SBS 接枝 AA 减少了氧夺取 T 氢的机会,可克服日光曝晒变黄的缺点。

### 3 结论

(1)在 SBS上接枝 AA 链,没有破坏 SBS的嵌段结构;

(2)SBS-g-AA的分子结构主要以 PAA 链取代 SBS的 T-氢的形式存在。

### 参考文献

- 1 叶小微等. SBS-丙烯酸接枝共聚物及其鞋用涂料. 合成橡胶工业, 1995; 18(1): 8
- 2 沈德音. 红外光谱法在分子研究中的应用. 北京: 科学出版社, 1982 177

收稿日期 1996-08-19

### 橡胶挤出机一机两用技术改造

江苏省扬州橡胶总厂为提高橡胶活塞及皮膜产品的合格率,决定增加滤胶生产工艺,以除去混炼胶中的杂质。为节省投资,将闲置的一台 H115型挤出机改造成滤胶机,取得了较好的效果。

技术改造的关键是机头中滤胶孔板的设计。孔板的有效直径宜取螺杆直径的 1.65~1.8倍,该机螺杆直径为 115mm,则孔板有效面积应在 28000~34000mm<sup>2</sup>之间。针对该机的情况,出胶孔直径选取 6mm,单个出胶孔的面积为 28.26mm<sup>2</sup>,则出胶孔应为 400~495个。最后确定孔板有效直径为 186mm,孔板外径为 206mm。

一般情况下,出胶孔是向出胶方向扩大呈锥形孔,但这样设计会减小孔板进胶面出胶孔的总面积,加之 H115挤出机孔板较小,很容易增大机头阻力,引起过高升温,因此该设计直接采用 H6通孔。

为确保孔板有足够的刚性,适当增加孔板厚度,取 30mm。

该机改造后的滤胶效果良好,改善了混炼胶的质量,橡胶活塞及皮膜合格率从 70%左右提高到 95%以上。而且只要换装机头,又可满足挤出工艺要求,做到一机两用。

(扬州橡胶总厂 陈 辉供稿)

### 横滨橡胶公司在泰国设立合资公司

日本《橡胶工业》1996年 32卷 8期 33页报道:

日本横滨橡胶公司于 1996年 6月 27日宣布在泰国设立生产汽车用密封件和装配高压胶管的合资公司,预计从 1997年 8月开始正式投产。该公司的设立是为了加强当地的生产和组装能力,向东盟各国的汽车及建筑机械制造厂供货。

该公司的名称为“横滨橡胶泰国有限公司”,其资金总额为 9000万泰铢(约 3.6亿日元),出资比例为横滨橡胶集团 70%,泰国康荣集团 30%。现有职员约 25人,预计 2001年达到 38人。

在计划的 2.48万 m<sup>2</sup>的占地面积上,第一期工程将建设汽车用密封件生产厂和高压胶管装配厂,总建筑面积为 2200m<sup>2</sup>。预计到 1999年,总投资额达到约 7亿日元。

该公司计划 1997年汽车用密封件的生产能力为 500t,高压胶管组装能力为 6万条;到 2001年汽车用密封件的生产能力突破 1000t,高压胶管组装能力达到 45万条。

该公司计划 1998年的销售额为 2.25亿泰铢(约 9亿日元),到 2001年达到 3.25亿泰铢(约 13亿日元)。

(钟 莹编译 储 民校)