

聚丙烯酸丁酯 丙烯酸 苯乙烯辐射接枝共聚物粘接性能的研究

谭绍早 沈家瑞

(华南理工大学高分子系,广州 510641)

许志立

(华东理工大学化学系,上海 200237)

摘要 采用过氧化预辐射法将生产高分子特效膜残留下的废苯乙烯 (St)与聚丙烯酸丁酯 丙烯酸 (PBA-AA)接枝,制得 PBA-AA/St接枝共聚物。比较了辐射法和化学法所制接枝共聚物的粘接性能,考察了 St含量、丙烯酸丁酯 (BA) /AA共聚物特性粘度、AA用量、BA和 St预辐射剂量对接枝共聚物粘接性能的影响。结果表明,采用辐射法所制接枝共聚物的粘接性能优于化学法所制接枝共聚物的粘接性能;废 St比纯 St效果好;当 St含量为 33%、BA/AA共聚物特性粘度适中、AA用量为 5.5份 (BA用量固定为 100份)、BA预辐射剂量为 16.0kGy、St预辐射剂量为 32.0kGy时,制得的接枝共聚物的粘接性能最为理想。

关键词 苯乙烯,聚丙烯酸丁酯,丙烯酸,过氧化预辐射,接枝共聚,粘接性能

辐射接枝法的研究始于 50年代。1955年 Magat M 首先研究了过氧化预辐射接枝法,随后 Ballartie D S等研究了共辐射接枝法^[1]。60年代以来,辐射接枝法在工业生产领域得到了广泛应用。

与化学接枝法相比,辐射接枝法具有如下优点^[2~4]。

(1)辐射接枝法比大多数常用化学接枝法更易于掌握,有些接枝反应采用通常的化学接枝法是难以进行的;

(2)应用辐射接枝法,原则上可以制得具有预期结构的通用性聚合物;

(3)辐射接枝既可在较厚的聚合物中均匀进行,也可限制在聚合物的表层进行;

(4)辐射接枝法通常并不需要在体系中加入引发剂等添加剂,因此适用于制备某些特殊用途的高纯材料;

(5)由于预辐射接枝聚合的整个过程都

在辐射场外进行,因此不需要建立专门的辐射源

本文采用过氧化预辐射法将生产高分子特效膜残留下的废苯乙烯 (St)与聚丙烯酸丁酯 丙烯酸 (PBA-AA)接枝得到接枝共聚物。

1 实验

1.1 主要原材料及试剂

废 St(有一定聚合度),含 5% (体积分数)的二乙烯基苯;St 丙烯酸丁酯 (BA)、马来酸酐、甲苯和乙酸乙酯均为化学纯,丙酮和甲酯为分析纯。

1.2 接枝共聚物的合成

在装有搅拌器、导气管、回流冷凝管的三口烧瓶中,按配比加入经过氧化预辐射的 BA以及少量 AA和溶剂;抽真空,通氮气,反复 2~3次,在 70~80℃下回流反应 3~4h;然后加入经过氧化预辐射的 St以及少量马来酸酐和溶剂;抽真空,通氮气,反复 2~3次,在 80~90℃下反应 6~7h。

1.3 接枝共聚物的纯化

往聚合物中注入少许对苯二酚的乙醇溶

作者简介 谭绍早,男,31岁,硕士。1995年毕业于华东理工大学化学系。从事聚合物表面改性研究。

液 (10%) ,使反应终止。倒入甲醇使溶液沉淀,取出沉淀物用乙醇浸泡 1d,在通风柜中放置 1d,再放进真空干燥箱 (55℃) 中干燥。在沉淀过程中,接枝共聚物和 St 同时沉淀,而 BA-AA 共聚物不沉淀,按参考文献 5 方法,将接枝共聚物和聚苯乙烯用丙酮萃取分离。

1.4 粘接拉伸剪切强度的测定

参照 ISO 4587, ASTM 1002 以及有关国家标准草案,将两块经表面处理的小钢片涂上接枝共聚物 (配成溶液,加入其它添加剂) 并固化,用自制的装置测定粘接拉伸剪切强度,拉伸速度为 10mm/min。同一粘接试样数目为 9 个。

粘接拉伸剪切强度按下式计算:

$$f = \frac{p}{L \cdot w}$$

式中 f ——粘接拉伸剪切强度, MPa;

p ——试样剪切破坏的平均载荷, N;

L ——试样粘接面长度, cm;

w ——试样粘接面宽度, cm

1.5 傅里叶转换红外光谱 (FT-IR) 分析

仪器型号为 20SX FT, 样品用四氢呋喃稀释, KBr 涂片, 分辨率为 2cm^{-1} 。

1.6 扫描式电子显微镜 (SEM) 分析

仪器型号为 S-250 MKII 把接枝共聚物涂覆于碳膜上,使溶剂挥发,然后观察其表面形貌,拍摄照片。

1.7 差示扫描量热法 (DSC) 分析

热分析仪型号为 Du Pont 1090, 升温速度为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 扫描温度范围为 $-160\sim 160^\circ\text{C}$, 气氛为空气。

2 结果与讨论

2.1 接枝共聚物粘接性能的主要影响因素

2.1.1 St 含量的影响

如图 1 所示,在一定 St 含量范围之内,随着 St 含量的增大,接枝共聚物的粘接拉伸剪切强度提高,这是由于随着 St 含量增大,

接在大分子链上的刚性链增多,聚合物的模量增大,以及由于二乙烯基苯含量增多,物理和化学交联作用增强所致。但 St 含量达到一定数值后,粘接拉伸剪切强度又逐渐下降。这是由于随着 St 含量进一步增大,接枝共聚物的流动性下降,导致粘接性能降低。St 的最佳含量为 33%。

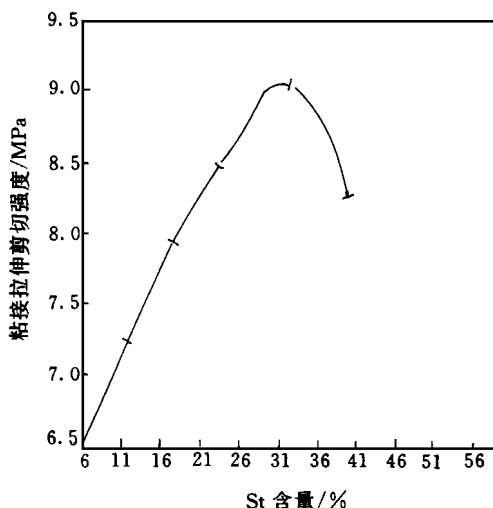


图 1 St 含量对粘接性能的影响

2.1.2 BA-AA 共聚物特性粘度的影响

不同特性粘度的 BA-AA 共聚物与 St 接枝共聚所得接枝共聚物的粘接性能如图 2

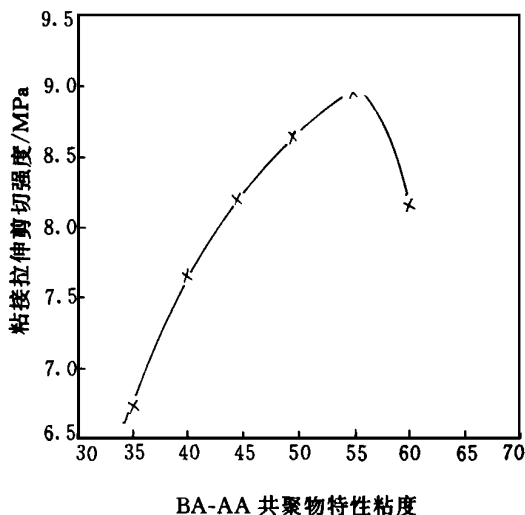


图 2 BA-AA 共聚物特性粘度对粘接性能的影响

所示. 随着 BA-AA 共聚物特性粘度的增大, 粘接拉伸剪切强度提高. 这是由于 BA-AA 共聚物分子量增大后, 使共聚物的内聚强度相应提高所致. 但当 BA-AA 共聚物特性粘度达到一定数值时, 由于分子量增大, 使共聚物对被粘物表面的浸润扩散能力下降, 导致粘接拉伸剪切强度下降.

2.1.3 BA-AA 共聚物中单体用量的影响

如图 3 所示, 当 BA 用量固定为 100 份时, 随着 BA-AA 共聚物中 AA 用量的增大, 粘接拉伸剪切强度提高. 这是由于 AA 聚合物的玻璃化温度提高, 以及由于羧基存在而能产生氢键, 使聚合物具有交联作用, 从而提高了接枝共聚物的内聚力, 导致粘接拉伸剪切强度在一定范围内随 AA 用量的增大而提高. 当 AA 用量增大到一定数值时, 其交联作用增大, 粘接成分减少, 扩散能力下降, 导致粘接拉伸剪切强度下降. AA 的最佳用量为 5.5 份.

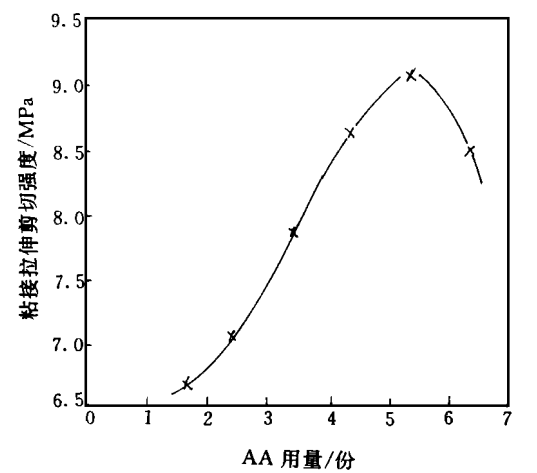


图 3 AA 用量对粘接性能的影响

2.1.4 BA 预辐射剂量的影响

用不同剂量预辐射 BA 与 St 接枝, St 预辐射剂量固定为 12.8kGy, 可以得到如图 4 所示的结果. 从图 4 可以看出, BA 预辐射剂量增大时, 接枝共聚物的粘接拉伸剪切强度逐渐提高, 但当 BA 预辐射剂量超过一定数

值时, 粘接拉伸剪切强度反而有所下降. 这是由于随着 BA 预辐射剂量的增大, BA-AA 共聚物的特性粘度增大, 亦即 BA-AA 共聚物分子量增大, 内聚力增强所致; 但当 BA-AA 共聚物分子量进一步增大时, 接枝共聚物的粘接性能降低, 故粘接拉伸剪切强度下降. BA 的最佳预辐射剂量为 16.0kGy.

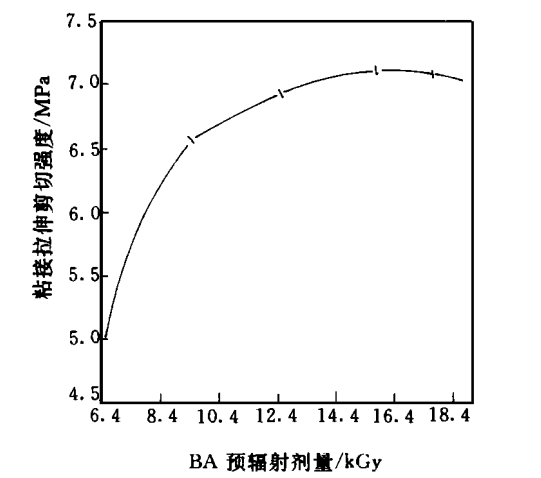


图 4 BA 预辐射剂量对粘接性能的影响

2.1.5 St 预辐射剂量的影响

BA 的预辐射剂量为 16.0kGy, 用不同预辐射剂量辐射 St, 其它条件同前, 结果如图 5 所示. 随着 St 预辐射剂量的增大, 所得

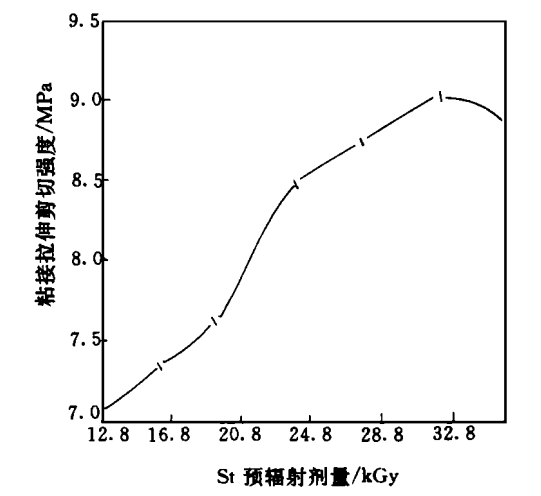


图 5 St 预辐射剂量对粘接性能的影响

接枝共聚物的粘接拉伸剪切强度增大,接枝率提高,同时由于废 St中含有的少量二乙烯基苯固化后能够交联,导致粘接拉伸剪切强度增大。但当 St预辐射剂量增大到一定数值时,粘接拉伸剪切强度增幅不大,继续增加时,粘接拉伸剪切强度反而下降,这是由于接枝共聚物分子量达到一定数值时,内聚力增大,接枝共聚物粘接成分减少,扩散能力降低所致。St的最佳预辐射剂量为 32.0kGy。

2.2 接枝共聚物粘接性能比较

接枝共聚物粘接性能比较见表 1。

从表 1可以看出,用辐射法所制接枝共聚物的粘接性能优于化学法。这是由于辐射法所得接枝共聚物分子量分布窄,组成均匀,粘接时在金属表面均匀分布,减少了应力集中。从表 1中还可看出,用废 St比用纯 St的粘接性能好。这是因为废 St有一定聚合度,随着接枝链中 St聚合物分子量增大,接枝共聚物的内聚强度提高。

表 1 接枝共聚物粘接性能比较

接枝共聚物类型	粘接拉伸剪切强度 /MPa
化学法废 St 1# 接枝共聚物	6.75
辐射法废 St 2# 接枝共聚物	9.01
化学法纯 St 3# 接枝共聚物	6.33
辐射法纯 St 4# 接枝共聚物	8.47

2.3 接枝共聚物的 SEM分析

图 6和 7分别为化学法和辐射法所得 1# 接枝共聚物和 2# 接枝共聚物的 SEM 照片。从图 6和 7可以看出,1# 和 2# 接枝共聚物都为纤维状形态,但 1# 接枝共聚物上有较大的颗粒,2# 接枝共聚物上有微孔构型,相对来说,2# 接枝共聚物分布均匀一些。

2.4 接枝共聚物的 FT-IR分析

接枝共聚物的 FT-IR谱图如图 8所示。由 FT-IR谱图可以看出各主要峰归属(见表 2)。

通过 FT-IR分析证明了接枝共聚物的存在。

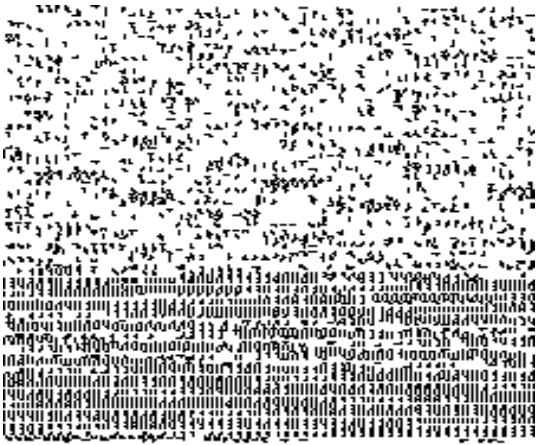


图 6 1# 接枝共聚物的 SEM照片



图 7 2# 接枝共聚物的 SEM照片

2.5 接枝共聚物的 DSC分析

图 9为接枝共聚物 DSC曲线。从图 9可以看出,接枝共聚物有两个 T_g(-36和 95℃),分别为 BA-AA共聚物和聚苯乙烯的,表明它们具有微相分离结构。

3 结论

(1)采用过氧化预辐射法使 St与 PBA-AA接枝制得的接枝共聚物的粘接性能优于化学法所制接枝共聚物。

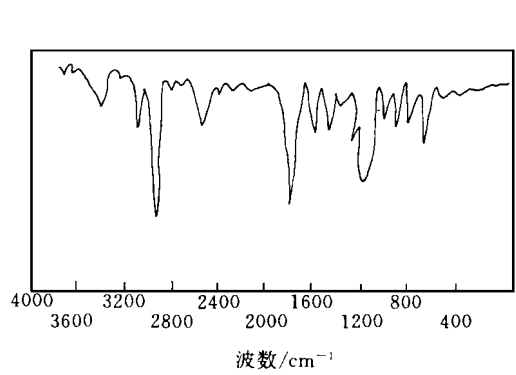


图 8 接枝共聚物的 FT-IR谱图

表 2 接枝共聚物的主要峰归属

波数 /cm ⁻¹	归 属
760, 699	St吸收峰
965, 948	— CH ₂ — 面内摇摆振动吸收, BA 的特征吸收峰
1170	C— O 的伸缩振动峰
1738	C=O 的伸缩振动峰
1450~ 1600	苯环骨架振动峰
2950	C— H 的伸缩振动峰
3280	羧基中— O H 的伸缩振动峰

(2) St 含量、BA-AA 共聚物特性粘度、AA 用量及 BA 和 St 预辐射剂量对接枝共聚物粘接性能有很大影响。

(3)用 SEM 观察接枝共聚物表面,发现辐射法比化学法所制接枝共聚物结构均匀。

(4) FT-IR 谱图证实了接枝共聚物的存

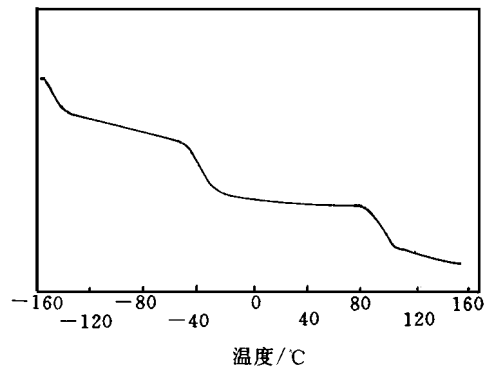


图 9 接枝共聚物的 DSC图

在。

(5) DSC 曲线显示接枝共聚物有两个 T_g ,表明存在微相分离结构

参考文献

1 黄光琳等 . 高分子辐射化学基础 . 成都: 四川大学出版社, 1993 270~ 272
2 Charlesby A. Atomic radiation and polymers. London Pergamon press, 1960 Chapter 8
3 Chapiro A. Radiation chemistry of polymeric systems. Interscience publisher, 1962 Chapter 12
4 陈鹤鸣 . 聚合物辐射 接枝技术 . 核技术, 1982 5(6): 1 ~ 6
5 朱如瑾等 . BA-AA /S 接枝反应及产物的粘接性能研究 . 塑料工业, 1988 16(2): 31~ 35

收稿日期 1997-02-23

Study on Bonding Properties of PBA-AA/St Radiation Grafting Copolymer

Tan Shaozao and Shen Jiarui

(South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Xu Zhili

(East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A PBA-AA/St grafting copolymer was made by grafting the waste styrene (St) from the production of functionalized polymeric membrane to poly [butyl acrylate

(BA)-acrylic acid (AA)] through peroxidation preirradiation. The bonding property of the radiation grafting copolymer was compared to that of the chemically grafting copolymer. The influence of St level, characteristic viscosity of BA-AA copolymer, AA level, preirradiation dose on the bonding property of the graft copolymer was investigated. The results showed that the radiation grafting copolymer was better than the chemically grafting copolymer in terms of the bonding property; the waste St was better than the raw St; the optimum bonding property of the graft copolymer was obtained when 33 wt% of St, BA-AA copolymer with appropriate characteristic viscosity, 5.5 parts of AA (based on 100 parts of BA), 16.0 kGy of preirradiation dose to BA, 32.0 kGy of preirradiation dose to St were used.

Keywords styrene, PBA-AA, peroxidation, preirradiation, graft copolymer, bonding property

资源充裕 橡胶价格以稳为主

今年国内橡胶产需缺口为 60 万 t 左右, 但有关人士认为, 橡胶资源仍将较为充裕。一是国内橡胶产量有所增加, 特别是合成橡胶产量增幅较大, 茂名石化、吉林化学工业股份有限公司、山西大同橡胶厂、北京燕山石化公司等改扩建工程去年投入试生产, 市场资源进一步扩充。二是去年橡胶进口超量, 共进口 NR 约 45 万 t, SR 30 万 t, 至今仍有剩余。三是在国际橡胶价格波动不大的情况下, 今年橡胶进口量不会低于去年总体水平。

由于相关行业的疲软, 造成用胶企业需求不旺。轮胎是耗胶大户, 轮胎的产销形势将直接影响橡胶市场行情。今年国家安排轮胎产量比去年增长 6% 左右。初步测算社会需求量 6 800 万条, 其中用于汽车、拖拉机等车辆生产配套的有 3 000 万条, 车辆维修用约 2 332.6 万条, 出口 700 万条。根据供需分析, 今年轮胎市场仍将呈现供大于求的格局。但是轮胎市场的消费很不平衡, 其中载重轮胎、农业轮胎消费量将上升, 销势看好, 工程机械轮胎、吉普车轮胎消费不振, 市场萎缩。除输送带增长外, 其它橡胶制品仍处于负增长状态。

从国际市场看, 资源充足, 行情平稳。据国际橡胶协会预测, 今年全球橡胶产量约 1 592 万 t, 比 1996 年增长 3.5%。其中 NR

产量 626.5 万 t, SR 产量约 965.5 万 t。今年全球橡胶消费量将达到 1 603 万 t, 比 1996 年增长 3.6%。其中 NR 消费量 611.6 万 t, SR 消费量 991.4 万 t, 产需缺口 11 万 t。去年全球 NR 增产约 40 万 t, 由此弥补了市场的不足。预计今年国际市场橡胶行情将以稳为主, 不会出现大起大落。

目前, 橡胶价格仍保持上年末价位水平, 1 号海南橡胶和进口 3 号烟胶平均成交价在 1.2 万~1.3 万元, SR 成交价在 8 500~9 200 元左右, 预计此价将维持到年底。当前市场的关键问题已不是价格, 而是需求不旺, 流通库存增加。因此, 即使降价亦不大可能刺激市场。

(摘自《中国化工报》, 1997-05-06)

吉化橡胶防水片材挤出连续硫化 生产线通过鉴定

吉化集团公司化工设备厂橡胶防水片材挤出连续硫化生产线, 最近通过了由化工部组织的技术鉴定。

该厂研制成功的橡胶防水片材挤出连续硫化生产线, 适用于生产 EPDM 防水片材及其他橡胶或橡塑防水片材。过去国内生产厂家使用的生产线是从国外引进的。该生产线的研制成功填补了国内空白, 可使该生产线立足于国内, 替代进口。

(本刊讯)