# 高氯聚合物对 MMA 与 CR 接枝共聚及其共聚物性能的影响

王利亚　何金良

（湖北省化学研究所, 武汉　430074）

摘要　研究了 PVC、氯化聚乙烯(CPE)、氯化橡胶(CLR)及氯化聚氯乙烯(CPVC)等高氯聚合物(HCCP)对甲基丙烯酸甲酯与 CR 接枝共聚反应的影响。结果表明: HCCP 可加快反应速率, 提高接枝效率。加快反应速率的能力随HCCP 中的 β-H 原子数量的增大而增大, 其顺序为 PVC> CPE> CLR> CPVC; 添加 HCCP 后接枝共聚物的拉伸强度、撕裂强度和粘合强度均有大幅度提高。

关键词　高氯聚合物, 甲基丙烯酸甲酯, CR, 接枝共聚, 粘合剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝 CR 型胶粘剂国内于 80 年代初已商品化生产。由于 CR 大分子上接枝了极性较强、能耐酯类增塑剂的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 从而改善了对增塑 PVC 制品的粘接性能, 使其得以广泛应用。但生产 MMA 接枝 CR 型胶粘剂的反应周期长, MMA 价格较高。从降低成本、节省能耗考虑, 鉴于高氯聚合物(HCCP)类的化学组成与 PVC 相近, 但结构不同, 易溶解于普通溶剂, 若添加部分 HCCP 参与接枝聚合, 不仅能增大接枝物的内聚强度, 还可赋予胶粘剂对 PVC 良好的粘附力[1]。本研究用 4 种 HCCP——氯化聚乙烯(CPE)、氯化橡胶(CLR)、PVC、氯化聚氯乙烯(CPVC)分别参与 MMA 对 CR 的接枝聚合, 考察 HCCP 对聚合反应速率、接枝效率及共聚物物理性能的影响。

## 1　实验

### 1.1　主要原材料

CR, 日本 A-90 型, 日本电化公司产品; CPVC, 氯质量分数为 0.65, 四川宜宾化工厂产品; CLR, 氯质量分数为 0.60, 广州化工厂产品; PVC, XS-4 型, 氯质量分数为 0.57, 武汉建汉化工厂产品; CPE, 氯质量分数为 0.57, 由固相氯化法合成, 本所自制; MMA, 工业纯, 沙市有机化工厂产品; 甲苯, 工业纯; 其它原材料为化学纯。

### 1.2　接枝共聚物的制备

反应在配有搅拌器和回流冷凝管的 500 mL 三颈瓶中进行。实验中, 甲苯、CR、HCCP、除去阻聚剂的 MMA 以及引发剂过氧化二苯甲酰的用量和反应温度都保持不变。间隔 1 h 取样测定总的固形物质量分数。反应至粘度为 3.5 ~ 6 Pa·s 时, 用对苯二酚终止反应。当HCCP 为PVC 时, 应将其预先溶于乙酸乙酯-丙酮-环己酮混合溶剂, 并相应减少甲苯用量。

### 1.3　性能测试

MMA 转化率根据总的固形物质量分数计算。丙酮抽提样品在室温下于丙酮中浸泡 48 h, 其间更换三次丙酮以除去 PMMA。物理性能按有关国家标准进行测试, 测试剥离强度的试样宽为 10 mm, 被粘物为白色布基 PVC人造革, 拉力机夹持器运动速度为 200 $mm \cdot min^{-1}$。

作者简介　王利亚, 女, 1954 年 9 月出生。副研究员。武汉大学化学系高分子专业毕业。申请专利 1 项, 两次获得湖北省科技进步三等奖。在《橡胶工业》等杂志发表论文 40 余篇。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应速率

HCCP对MMA/CR体系反应速率的影响见图1。

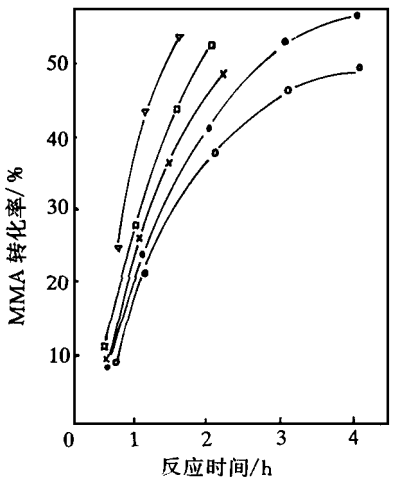


图1 HCCP对反应速率的影响

▽—PVC; ◇—CPE; ×—CLR;
● —CPVC; ○—未加HCCP

由图1可见,4种HCCP均能提高MMA的聚合速率,其顺序为:PVC>CPE>CLR>CPVC,此顺序也是4种HCCP中氯质量分数增大的顺序,说明HCCP中的氯质量分数越小,加速聚合速率的能力越强。

根据固相合成CPE的红外光谱研究结果[2]以及PVC的氯化反应机理[3],氯质量分数≤0.65的HCCP主要是由—$CH_2$—和—CHCl—基团所组成。由于—CH—和CHCl—游离基的稳定性和—CHCl—的空间位阻,与—CHCl—相连的—$CH_2$—上的β-H原子要比—CHCl—上的α-H原子活泼。HCCP的氯质量分数越小,β-H原子越多,越易形成大分子活性中心,引发速率越快,加速聚合的能力也越强。对于同一氯质量分数的PVC和CPE来说,前者的结构规整,β-H原子多,而且β-H原子又与2个Cl原子相邻,故前者加快聚合速率的能力要大于后者。

HCCP对反应的加速作用还与反应过程中体系粘度的变化有关(见表1)。由于CR大分子链的断裂反应,在反应过程中,未加HCCP的体系的粘度越来越小,易发生双基终止反应,当转化率达到45%以后,反应速率很慢;加有HCCP的体系的粘度较大,而且HCCP加快反应速率的能力越强,粘度也越大。粘度的增大不利于双基终止反应。因此,当转化率达到45%以后,加有HCCP的体系的反应速率仍较快(见图1)。

表1 反应体系的粘度

| 项 目 | HCCP类型 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 未加HCCP | PVC | CPE | CLR | CPVC |
| 反应时间/min | 240 | 97 | 120 | 125 | 240 |
| MMA转化率/% | 49.3 | 53.5 | 53.0 | 48.6 | 56.3 |
| 粘度/(Pa·s) | 0.11 | 9.00 | 4.00 | 3.50 | 0.82 |

PVC用量对MMA/CR体系反应速率的影响见图2。

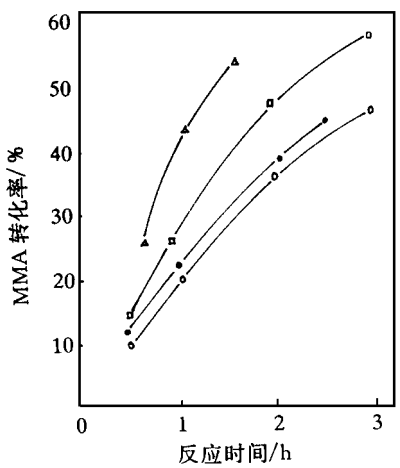


图2 PVC/CR用量比对反应速率的影响

△—5/105; ◇—2.4/107.6; ● —1/109; ○—0/110

由图2可见,反应速率随着PVC用量的增大而提高,当PVC/CR的用量比达到2.4/107.6时,反应速率已明显地加快。

### 2.2 产物的丙酮抽提行为

干胶试样的丙酮抽提试验计算结果见表2。由于PMMA溶于丙酮,而MMA与CR的接枝共聚物不溶于丙酮,因此对未加

表 2　丙酮抽提试验计算结果

| 项　目 | HCCP 类型 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 未加 HCCP | PVC | CPE | CLR | CPVC |
| $[\Delta W-\Delta W_0(1-C)]$/% | 14.8 | 13.2 | 13.2 | 11.1 | 14.2 |
| $[\Delta W-\Delta W_0(1-C)]\ C^{-1}$/% | 55.7 | 48.5 | 41.8 | 45.4 | 52.0 |

注：$\Delta W_0$ 为反应前的干胶抽提失重百分率；$\Delta W$ 为反应后的干胶抽提失重百分率；$C$ 为反应后的干胶中 PMMA 的总质量分数。

HCCP 的体系来说，$\Delta W-\Delta W_0(1-C)$是反应产物中 PMMA 的质量分数；对于加有 HCCP 的体系来说，$\Delta W-\Delta W_0(1-C)$则略高于产物中 PMMA 的质量分数（由于接枝到HCCP 上的 MMA 支链数量不多，它将不同程度地随主链一起溶于丙酮 ）。试验结果表明添加 HCCP 能减小 PMMA 均聚物的生成量。$[\Delta W-\Delta W_0(1-C)]\ C^{-1}$可表征接枝效率，其值越小，接枝效率越高，4 种 HCCP 都能不同程度地提高接枝效率。

### 2.3　接枝共聚物的性能

干燥流涎胶膜的物理性能和反应后胶液与 PVC 人造革的粘合强度列于表 3。由表 3 可见，用少量HCCP等量代替CR，能明显提高拉伸强度和撕裂强度，同时并未严重降低扯断伸长率。由于含 HCCP 的接枝共聚物内聚力大，因此它们的粘合强度均高于同条件（除反应时间不同外）下制得的不含 HCCP 的接枝共聚物。

表 3　HCCP 对接枝共聚物性能的影响

| 项　　目 | HCCP 类型 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 未加 HCCP | 未加 HCCP | CPVC | CLR | CPE | PVC |
| 胶膜中 PMMA 总质量分数 | 0.266 | 0.341 | 0.238 | 0.312 | 0.378 | 0.306 |
| 拉伸强度/MPa | 14.9 | 10.0 | 18.9 | 22.9 | 26.4 | 20.3 |
| 扯断伸长率/% | 670 | 190 | 512 | 744 | 500 | 720 |
| 撕裂强度/($kN\cdot m^{-1}$) | 56.9 | 52.0 | 80.5 | 76.2 | 96.3 | 81.1 |
| 粘合强度/($kN\cdot m^{-1}$) | 1.7 | 2.4 | 3.7 | 2.7 | 3.6 | 3.2 |

注：未加 HCCP 体系 MMA/CR 的用量比为 100/100；其它体系 MMA/(CR+HCCP)的用量比为 75/110。

## 3　结语

HCCP 能加快 MMA 与 CR 接枝共聚的反应速率，提高接枝效率。加快反应速率的能力顺序为 PVC＞CPE＞CLR＞CPVC。含 HCCP 的接枝共聚物具有较好的物理性能和较高的粘合强度。

## 参考文献

1　王利亚，何金良. MCC 胶粘剂的合成及性能研究. 特种橡胶制品，1989，(4)：21～25

2　余仲元，谢笔钧. 固相氯化法合成氯化聚乙烯的红外光谱研究. 高分子学报，1987，(2)：93～97

3　Lukáš R, Světlý J, Kolský M. Structure of chlorinated poly(vinyl chloride). X. Conclusions on the chlorination mechanism J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1981, 19(2): 295～304

收稿日期　1997-07-11

# Influence of HCCP on MMA/CR Graft Copolymerization and Copolymer Properties

*Wang Liya and He Jinliang*

(Hubei Chemical Research Institute　430074)

**Abstract**　The influence of HCCP(high chlorine content polymer) such as PVC, CPE, CLR

and CPVC on MMA(methyl methacrylate)/CR graft copolymerization was investigated. The results showed that HCCP accelerated the reaction rate and increased the graft efficiency; as the β-H amount in HCCP increased, the reaction rate speeded up in the order of PVC> CPE> CLR> CPVC; the tensile strength, tear strength and adhesion of the graft copolymer improved significantly by adding HCCP in copolymerization.

**Keywords** HCCP, MMA, CR, graft copolymerization, adhesive

## 1997年国际橡胶会议在马来西亚吉隆坡召开

1997年国际橡胶会议及委员会会议于1997年10月6~9日在马来西亚首都吉隆坡召开。来自世界42个国家和地区的700名代表参加了会议。

围绕"橡胶科学技术改善人们生活质量"的主题，大会特邀英国著名轮胎专家Williams A R博士作了题为"轮胎，继续发明创造"的主题报告和法国著名炭黑专家Donnet J B教授宣读了题为"轮胎胶料中炭黑表面积和弹性体基质间的相互作用"的中心论文，全会共发表专题论文126篇、展屏报告13篇。

会议期间同时举办了国际橡胶工业展览会，展出面积1 000 $m^2$，展品有橡胶机械、测试仪器、原材料和橡胶新产品等。

我国在这次会议上共发表论文9篇，其中化工部北京橡胶工业研究设计院2篇，青岛化工学院5篇，华南热带作物研究院2篇。这是我国发表论文最多的一次国际橡胶会议。这些论文内容新、信息量大，受到与会代表的欢迎。

中国化工学会橡胶专业委员会委派原主任委员吕百龄同志和委员何晓玫同志参加了这次会议及委员会会议。

（化工部北京橡胶工业研究设计院 吕百龄供稿）

## 银川橡胶厂航空轮胎发展成绩显著

1997年10月7日，由西安航材审定中心组织召开的银川橡胶厂第三届轮胎用户座谈会暨运8主前轮胎、波音737主轮胎技术标准规定项目批准书颁证仪式在银川举行。参加这次会议的有中国民航总局，西安航材审定中心，新疆、内蒙、西北、中原、西南、通用等10余家航空公司以及海军、空军机务等方面的代表共60多人。这次会议除颁发最新3种规格航空轮胎的技术规定项目批准书外，重点由厂家与用户就航空轮胎的设计、生产、使用等情况进行了交流。

与会代表认为，银川橡胶厂在航空轮胎的设计、研制、生产、试验等方面成绩显著，为我国航空工业的发展作出了贡献。

银川橡胶厂航空轮胎生产线始建于1965年，当时由青岛第二橡胶厂和沈阳第三橡胶厂部分内迁组建，年生产能力为5万套，是全国航空轮胎特别是大型航空轮胎的主要生产厂家。32年来，先后生产过32个规格、36个品种的航空轮胎。产品多次获奖。

为了实现航空轮胎国产化，银川橡胶厂自1994年以来，又在航空轮胎生产线设备上投资2 600多万元，改造了炼胶、压延、挤出及试验设备，使这些设备都达到了90年代先进水平。该厂还进一步完善了航空轮胎质量保证体系，并通过了ISO 9001质量体系认证。目前银川橡胶厂以大型航空轮胎为主的航空轮胎生产能力已达8万套。同时，航空轮胎翻新设备和生产能力也具有一定规模，年翻新能力达到1万条以上，机型主要以图-154、波音和麦道系列为主。

（银川橡胶厂 许美成供稿）