

EPDM-g-SAN 接枝共聚反应的研究

曾治平¹, 王炼石¹, 蔡彤旻², 曾祥斌²

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510641; 2. 广州金发科技股份有限公司, 广东 广州 510520)

摘要:探讨以正庚烷/甲苯混合物为溶剂, 采用共聚法制备 EPDM 接枝聚苯乙烯-丙烯腈 (EPDM-g-SAN) 的反应条件。试验得出的优化反应条件为: 单体苯乙烯/丙烯腈质量比 3/1, EPDM/单体质量比 45/55, 引发剂 BPO 浓度 $3.38 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 正庚烷/甲苯体积比 60/40, 反应温度 80 °C, 反应时间 20 h。在此条件下, 反应的单体转化率、接枝率和接枝效率分别为 75%, 33% 和 36%。红外光谱分析证明, EPDM 分子链上接枝了 SAN 支链。

关键词: EPDM; 苯乙烯; 丙烯腈; 接枝共聚

中图分类号: TQ333.4; TQ316.343 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2004)04-0197-04

EPDM 接枝聚苯乙烯-丙烯腈 (EPDM-g-SAN) 是由 EPDM 与苯乙烯 (St) 和丙烯腈 (AN) 接枝共聚制成的^[1,2], 主要用作 SAN 树脂的增韧剂。本工作探讨以正庚烷/甲苯混合物为溶剂, 采用接枝共聚法制备 EPDM-g-SAN 时, EPDM/单体 (St 和 AN) 质量比、引发剂 BPO 浓度、正庚烷/甲苯体积比、反应温度及反应时间对接枝共聚反应的影响。

1 实验

1.1 原材料

EPDM, 牌号 Keltan 514, 荷兰 DSM 公司产品; St 和 AN, 上海化学试剂公司产品; 甲苯和引发剂 BPO, 广州化学试剂厂产品; 正庚烷, 上海凌峰化学试剂有限公司产品。

1.2 试样制备

(1) 原材料处理

St: 用质量分数为 0.1 的氢氧化钠溶液洗去阻聚剂 → 水洗至中性 → 无水硫酸钠干燥 → 减压蒸馏。

AN: 常压蒸馏。

引发剂 BPO: 在乙醇中重结晶。

正庚烷和甲苯: 蒸馏提纯。

(2) 接枝共聚

将正庚烷/甲苯混合溶剂倒入装有搅拌器、温度计、冷凝管和氮气导管的四口烧瓶中, 在搅拌条件下, 先将 EPDM 溶解, 再加入单体 St 和 AN, 然后加入引发剂 BPO (溶于 15 mL 甲苯中), 通氮气一定时间, 在氮气保护下进行接枝共聚反应。反应结束后, 在搅拌条件下用过量乙醇将产物沉淀析出, 沉淀物过滤, 干燥至恒质量。

接枝共聚反应的基本条件为: St/AN 质量比 3/1, EPDM/单体质量比 50/50, 引发剂 BPO 浓度 $3.38 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 正庚烷/甲苯体积比 60/40, 反应温度 80 °C, 反应时间 20 h。

(3) 提纯

将干燥物放入索氏提取器中以丙酮为溶剂抽提, 除去 SAN^[3]。提纯后的产物于 80 °C 下真空干燥至恒质量。

1.3 计算与测试

(1) 单体转化率 α 、接枝率 R 及接枝效率 G 的计算

$$\alpha = \frac{M_s}{M_D} \times 100\%$$

$$R = \frac{M_A - M_B}{M_B} \times 100\%$$

$$G = \frac{M_A - M_B}{M_C} \times 100\%$$

式中, M_s 为反应生成的 SAN 质量, M_D 为单体总质量, M_A 为 EPDM-g-SAN 质量, M_B 为 EPDM-g-SAN 中 EPDM 质量, M_C 为已聚合的单

体质量。

(2) 红外光谱测试

红外光谱在 Nicolet MAGNA-760 型红外光谱测试仪(美国 Nicolet 公司产品)上测试。EPDM-g-SAN 和 SAN 试样的制备方法为:170 ℃热压成膜;EPDM 试样的制备方法为:EPDM 溶于正己烷→将溶液在溴化钾片上涂膜→用红外灯烘干。

2 结果与讨论

2.1 接枝共聚反应条件

2.1.1 EPDM/单体质量比

根据恒比共聚点单体配比的原则^[4],St/AN 质量比确定为 3/1,在此条件下,EPDM/单体质量比对接枝共聚反应的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着 EPDM/单体质量比增大, α 减小, G 大幅度增大。 G 增大的原因是,EPDM 含量增大,接枝点增多^[5],参与接枝反应的单体相对增多,参与共聚反应的单体相对减少。从图 1 还可以看出, R 先增大,在 EPDM/单体质量比超过 45/55 后减小,这是因为 EPDM 含量增大,接枝到 EPDM 上的单体增多;但 EPDM/单体质量比达到 45/55 后,反应体系的粘度较大,St 和 AN 链增长自由基向 EPDM 分子链的扩散变得困难,导致单体的共聚倾向增大,接枝到 EPDM 上的单体减少。因此,适合的 EPDM/单体质量比为 45/55。

2.1.2 引发剂 BPO 浓度

引发剂 BPO 浓度对接枝共聚反应的影响如

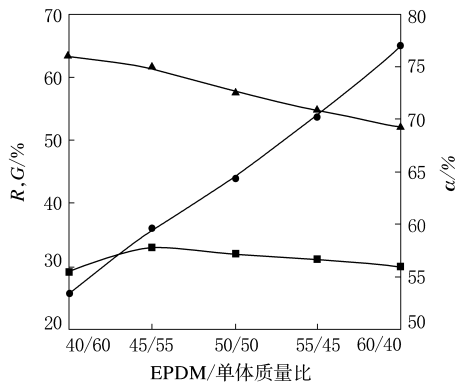


图 1 EPDM/单体质量比对接枝共聚反应的影响

▲— α , ■— R , ●— G 。除 EPDM/单体质量比外,其余反应条件同基本条件。

图 2 所示。从图 2 可以看出,随着引发剂 BPO 浓度增大, α 和 R 增大, G 减小。 α 和 R 增大的原因是引发剂 BPO 浓度增大,引发的活性中心增多。 G 减小的原因是引发剂 BPO 浓度增大,单体共聚速率加快,参与接枝反应的单体较参与共聚反应的单体少。综合得出,适合的引发剂 BPO 浓度为 $3.0 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

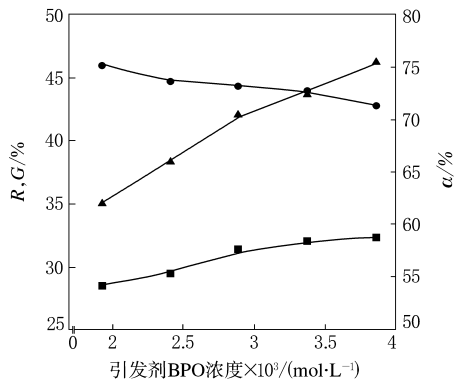


图 2 引发剂 BPO 浓度对接枝共聚反应的影响

▲, ■ 和 ● 同图 1。除引发剂 BPO 浓度外,其余反应条件同基本条件。

2.1.3 混合溶剂正庚烷/甲苯体积比

混合溶剂正庚烷/甲苯体积比对接枝共聚反应的影响如图 3 所示。从图 3 可以看出,随着甲苯含量增大, α 大幅度减小, R 缓慢增大, G 快速增大。 α 减小的原因可能是链增长自由基与溶剂甲苯之间形成了络合物,导致共聚反应速率降低^[6]。 G 增大的原因可能是络合物致使参加接枝

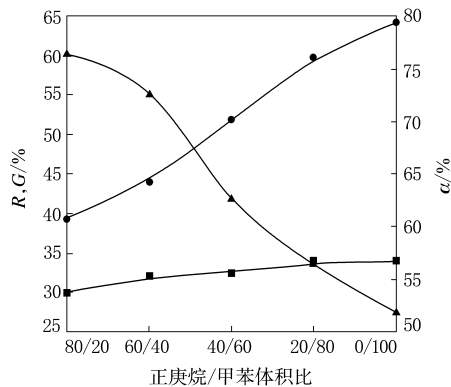


图 3 混合溶剂正庚烷/甲苯体积比对接枝共聚反应的影响

▲, ■ 和 ● 同图 1。除混合溶剂的正庚烷/甲苯体积比外,其余反应条件同基本条件。

反应的单体多于参加共聚反应的单体。 R 增大的原因则是甲苯含量增大,混合溶剂对极性逐渐增强的接枝共聚物的溶解能力增强^[5],从而使得单体与接枝活性点接触的几率增大。综合得出,适合的正庚烷/甲苯体积比为 40/60~60/40。

2.1.4 反应温度

反应温度对接枝共聚反应的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出,随着反应温度升高, α 和 R 逐渐增大,原因是反应温度升高,一方面引发剂分解速度加快,反应活性点增多,共聚反应速率加快,另一方面体系粘度降低, St 和 AN 链增长自由基向 EPDM 分子链的扩散更容易;在反应温度为 75 °C 时, α 达到最大值;反应温度继续升高,尤其是超过 80 °C 后, α 迅速减小,这是因为反应温度过高,引发剂分解过快,致使聚合后期引发剂含量过低,导致最终 α 偏小;反应温度为 80 °C 时, R 达到最大值,其后降低,这是因为反应温度升高到一定程度后, St 和 AN 的共聚反应速率过快,导致反应后期 R 减小。从图 4 还可以看出,随反应温度升高, G 增大,这是由于接枝反应活化能大于单体共聚活化能,接枝反应活性较高的缘故^[7]。综合得出,适合的反应温度为 75~80 °C。

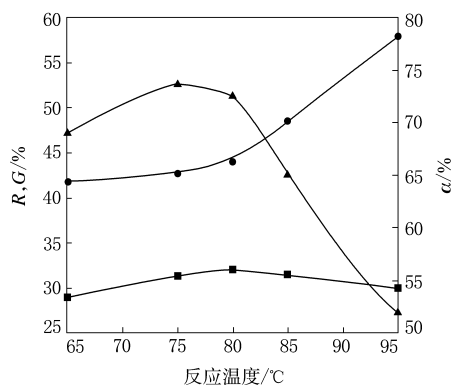


图 4 反应温度对接枝共聚反应的影响

▲, ■ 和 ● 同图 1。除反应温度外,其余反应条件同基本条件。

2.1.5 反应时间

反应时间对接枝共聚反应的影响如图 5 所示。从图 5 可以看出,随着反应时间延长, α 和 R 快速增大, G 快速减小,达到 10 h 后均基本趋于恒定,这是由于反应时间达到 10 h 后,单体和引发剂的浓度较小,反应体系的粘度较大,链增长自

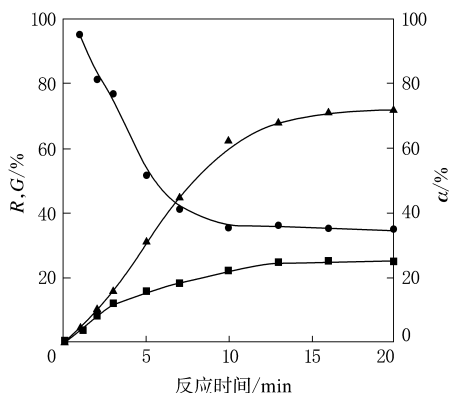


图 5 反应时间对接枝共聚反应的影响

▲, ■ 和 ● 同图 1。除反应时间外,其余反应条件同基本条件。

由基向 EPDM 分子链的扩散变得困难,同时 EPDM 分子链的接枝活性点逐渐减少的缘故。

试验得出,EPDM-g-SAN 的接枝共聚反应优化条件为: St/AN 质量比 3/1,EPDM/单体质量比 45/55,引发剂 BPO 浓度 $3.38 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,正庚烷/甲苯体积比 60/40,反应温度 80 °C,反应时间 20 h。在此条件下, α , R 和 G 分别为 75%,33% 和 36%。

2.2 红外光谱分析

EPDM,SAN 和提纯接枝共聚物的红外光谱如图 6 所示。从图 6 可以看出,与 EPDM 红外光谱相比,提纯接枝共聚物红外光谱在波数为 2 238 cm^{-1} 处出现了 $C \equiv N$ 基团的特征伸缩振动吸收峰,在 760 和 701 cm^{-1} 处出现了单取代苯环的特征吸收峰。由此可以证明 EPDM 分子链上的确

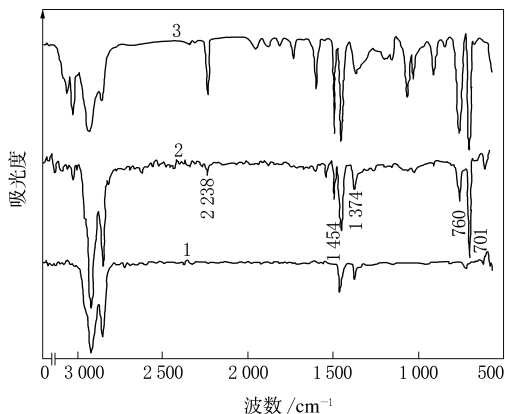


图 6 红外光谱

1—EPDM;2—提纯接枝共聚物;3—SAN。

接枝了 SAN 支链,即 EPDM 与 St 和 AN 发生了接枝共聚反应。

3 结语

在 EPDM-g-SAN 的接枝共聚反应中,EPDM/单体质量比、引发剂 BPO 浓度、反应时间,尤其是混合溶剂正庚烷/甲苯并用比和反应温度对单体转化率、接枝率和接枝效率的影响显著,在优化反应条件下,单体转化率、接枝率和接枝效率可分别达到 75%,33%和 36%。

参考文献:

[1] Morimoto M, Sanjiki T, Horiike H, *et al.* Process for producing thermoplastic resins[P]. USA: USP 3 904 709, 1975-09-09.

[2] Morimoto M, Sanjiki T, Horiike H, *et al.* Process for producing binary or ternary graft-copolymer[P]. USA: USP 3 984 496, 1976-10-05.

[3] Morimoto M. Acrylonitrile-styrene copolymer grafted onto ethylene-propylene-diene terpolymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1981, 26(1): 261-269.

[4] Qu X W, Shang S R, Liu G D, *et al.* Graft copolymerization of styrene and acrylonitrile onto EPDM[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(2): 428-432.

[5] Hoang T, Park J G, Kim G N, *et al.* Synthesis and properties of styrene-EPDM-vinyl acetate graft polymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(10): 2 296-2 304.

[6] Schildknecht C E. 聚合过程[M]. 唐士培, 杨新源, 王淮云, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1984. 201-204.

[7] Arrighetti S, Brancaccio A, Cesca S, *et al.* Method for the preparation of novel thermoplastic materials and products obtained thereby[P]. USA: USP 4 145 378, 1979-03-20.

收稿日期: 2003-10-06

Study on copolymerization of EPDM-g-SAN

ZENG Zhi-ping¹, WANG Lian-shi¹, CAI Tong-min², ZENG Xiang-bin²

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 2. Guangzhou Jinfa Science and Technology Co., Ltd., Guangzhou 510520, China)

Abstract: The copolymerization of EPDM-g-SAN using *n*-heptane/toluene as solvent was investigated. The optimized reaction conditions from the test were as follows: the mass ratio of styrene monomer/acrylonitrile monomer 3/1, the mass ratio of EPDM/monomers 45/55, the concentration of initiator BPO $3.38 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the volume ratio of *n*-heptane/toluene 60/40, the reaction temperature 80 °C and the reaction time 20 h. Under these conditions, the conversion, graft yield and graft efficiency of reaction monomers were 75%, 33% and 36% respectively. It was confirmed by IRS that the branched chain of SAN was grafted on the back-bone of EPDM.

Keywords: EPDM; styrene; acrylonitrile; graft copolymerization

山东安泰研制成功 PU/CR 同步带

中图分类号: TQ336.2 文献标识码: D

一种齿部为聚氨酯材料、背部为 CR 的同步带在山东安泰橡胶有限公司研制成功。该带的研制成功为实现同步形带长时间使用齿部不变形、速比稳定及不丢转提供了技术保证。

本次研制的是与日本挤出机配套的牵引同步带,主要由带齿、骨架层和背胶三部分组成,用于牵引外径为 6~60 mm 的挤出胶管,因此背部设计有半径为 60 mm 的牵引槽,在牵引直径较大的

胶管时不会有压痕。骨架层为 2 层贴胶 300 型聚酯帆布。齿胶部分采用浇注型聚氨酯材料。该同步带采用二次成型硫化工艺,先浇注成型齿部,处理后再进行骨架层及背胶预成型,最后硫化,具有优良的耐磨、耐屈挠、耐老化性能且不易变形。

由于采用分体设计及二次成型工艺,产品的尺寸精度高。经实用考核,达到日本同类产品的水平,使用寿命是普通带的 2 倍。

(山东安泰橡胶有限公司 周毅供稿)