

•研究简报•

氯丁橡胶辐射接枝甲基丙烯酸甲酯的研究

许奋祥 胡秀金 杨承志

(华侨大学化工系 泉州 362011)

李朝东 曾惠玲 邹林兴

(福建省漳州辐照中心 漳州 363000)

摘要 采用 γ 辐射进行氯丁橡胶(CR)接枝甲基丙烯酸甲酯(MMA)的共辐射接枝反应。研究了氯丁橡胶辐射接枝甲基丙烯酸甲酯反应中,辐射剂量、辐射剂量率及甲基丙烯酸甲酯/氯丁橡胶重量配比等因素对甲基丙烯酸甲酯的转化率、氯丁橡胶接枝率、甲基丙烯酸甲酯接枝率和接枝效率的影响。实验结果表明,接枝氯丁橡胶具有较高的接枝率。

关键词 氯丁橡胶, 接枝改性, 辐射接枝聚合反应, 甲基丙烯酸甲酯

目前,氯丁橡胶接枝改性一般采用化学引发剂引发的溶液聚合法,氯丁橡胶乳液的辐射接枝改性已有报道^[1~7],而油相辐射接枝改性还未见报道。化学引发剂引发法一般是把氯丁橡胶溶解于甲苯或它的混合溶剂中,以过氧化苯甲酰等为引发剂进行接枝反应的。经多次实验证明,可能由于甲苯的辐射屏蔽效应等因素的影响,氯丁橡胶在甲苯溶液中的辐射接枝反应效果较差。且考虑到采用辐射场外接枝法,可能会造成氯丁橡胶过度的交联、降解或脱氯化氢等副反应,不利于接枝反应的进行,亦不利于接枝改性氯丁橡胶的实际应用。所以,本研究采用了共辐射接枝法来实现辐射接枝反应。实验是以接枝单体——甲基丙烯酸甲酯预溶胀氯丁橡胶之后,再直接进行辐射接枝反应,研究其有关的影响因素。

1 实验材料和方法

1.1 试剂与仪器设备

氯丁橡胶(CR),日本电化牌 A-90,工业品,直接使用;甲基丙烯酸甲酯(MMA),聚合级,北京东方化工厂产品,使用前经减压蒸馏,除去其中阻聚剂;辐射源为漳州辐照中心⁶⁰Co 辐照装置,源活度 1.85×10^{16} Bq,加拿大进口。

1.2 实验方法

在称量瓶中称取一定重量(w_1)的片状氯丁橡胶,然后按设计的 MMA/CR 比例,称取一定重量的 MMA 加入称量瓶,溶胀氯丁橡胶作为接枝单体。预溶胀 24h,使之充分溶胀。然后,往称量瓶中通氮气驱氧片刻,盖严瓶盖,进行辐照。按实验设计规定的辐照距离和辐照时间,在室温下进行辐射接枝反应,并用硫酸亚铁剂量计跟踪测量。辐照完毕称重,得到实际加入的 MMA 重量(w_2),随后进行转化率、接枝率等测定。

1.3 测试方法

1.3.1 单体转化率的测定 采用重量法测定,即打开辐照完毕的接枝物样品瓶盖,滴加 2、3 滴阻聚剂溶液,置于 70℃ 真空干燥箱中干燥至恒重(w_3),以除去未反应的单体。按如下公式计算 MMA 转化率(P)

$$P = [(w_3 - w_1 \times w_{30}/w_{10})/w_2] \times 100\%$$

式中, w_{10} 、 w_{30} 分别为未进行辐照的 w_1 、 w_3 的对照值。

1.3.2 接枝率和接枝效率的测定 将测定完转化率的接枝物样品剪碎,称接枝物样品重(w'_3)。随后,置于索氏抽提器中以丙酮抽提 48h,以除去均聚物 PMMA。然后,在 70℃ 真空干燥箱中干燥至恒重(w_4)。最后,按如下公式计算 CR 接枝率(G_{cr}),MMA 接枝率(G_m)和 MMA 接枝效率(E):

$$G_{cr} = \frac{w_4 - w'_3 \times (w_1/w_3) \times (w_{40}/w_{10})}{w'_3 \times (w_1/w_3) \times (w_{40}/w_{10})} \times 100\%$$

$$G_m = \frac{w_4 - w'_3 \times (w_1/w_3) \times (w_{40}/w_{10})}{w_2 \times (w'_3/w_3)} \times 100\%$$

$$E = \frac{G_m}{P} \times 100\%$$

式中, w_{10} 、 w_{30} 、 w_{40} 分别为未进行辐照的 w_1 、 w_3 、 w_4 的对照值。

2 结果与讨论

2.1 辐射接枝聚合反应机理

辐射能引发多种机理的聚合反应,机理很复杂。但在一般条件下(不经严格干燥的单体,室温),主要是自由基机理引发聚合^[4]。本文采用的条件与此类似,可以认为主要是自由基型,其反应过程可简述为:在单体存在下辐射既引发高聚物骨架链上产生一个或几个活性点,又同时引发单体产生单体初级自由基。通过自由基转移和链增长,产生接枝物、PMMA 均聚物。与此同时,还会产生交联、降解、脱 HCL 等副反应。将测定接枝率后的样品(MMA/CR: 0.8:1, 0.8kGy/h, 2kGy 辐射接枝产物样品)溶解于分析纯氯仿中,采用溶液试样进行红外光谱测定。

其与未接枝 CR 样品的红外光谱图见图 1。由图 1 可见,在 1730cm^{-1} 波数处出现了酯羰基的伸缩吸收峰,证明 MMA 已接枝到氯丁橡胶分子链上。

2.2 辐射剂量的影响

图 2 是在辐射剂量率为 0.8kGy/h 和 MMA/CR 配比为 0.8:1 的条件下, P 、 G_{cr} 、 G_m 、 E 和辐射剂量的关系。由图 2 可见,辐射聚合反应过程存在诱导期,这是 CR、MMA 中存在阻聚杂质所致。 P 、 G_{cr} 、 G_m 随辐射剂量的增加而增长,在辐射剂量为 2kGy 左右,转化率为 40%

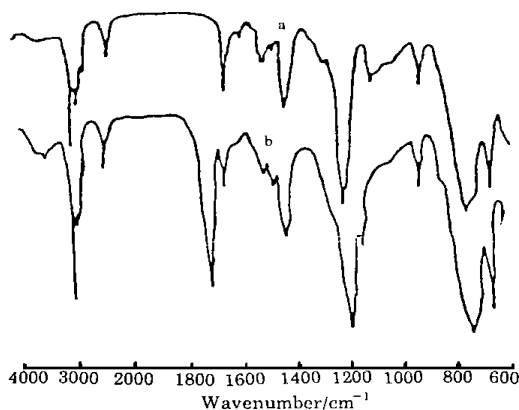


Fig.1 Infraed apectra of CR(a) and CR grafted with MMA (b)

左右时,这些曲线都出现转折点。在该转折点之后,聚合速率加速,出现自动加速现象,产生凝胶效应。从表观现象上看,这时反应体系反应热开始急增,温度剧升。实验证明,自动加速现象出现的迟早与 MMA/CR 配比量等因素有关。MMA/CR 配比量大,CR 溶胀程度高,就可更大程度破坏 CR 的结晶区,离间 CR 分子,降低体系粘度,延缓自动加速现象的出现,削弱凝胶效应和交联反应。图 2 中 E 曲线几乎呈直线上升形状,这表明该辐射接枝反应的单体接枝效率随辐射剂量的增加而匀速提高。随辐射剂量的增加, E 趋向 100%,这说明随着反应的继续,将导致 MMA 均聚物与 CR 聚合物和接枝物进一步交联及接枝。

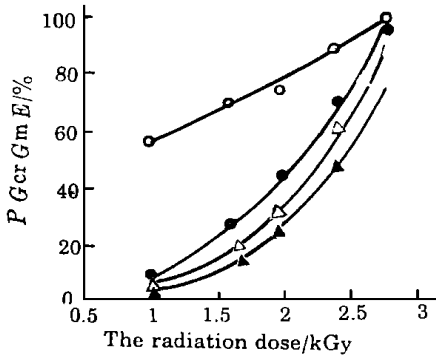


Fig.2 The influence of radiation dose to grafted CR. The ratio of MMA to CR: 0.8:1 The radiation dose rate: 0.8kGy h⁻¹
(•) P (△) G_{cr} (△) G_m (°) E

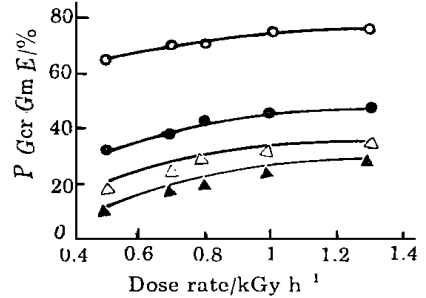


Fig.3 The influence of dose rate to grafted CR. The radiation dose: 2kGy · The weight ratio of MMA to CR: 0.8:1
(•) P (△) G_{cr} (△) G_m (°) E

2.3 辐射剂量率的影响

图 3 是在辐射剂量为 2kGy 及 MMA/CR 配比量为 0.8:1 的情况下, P 、 G_{cr} 、 G_m 、 E 和辐射剂量率的关系。如图 3 所示,在低剂量率下, P 、 G_{cr} 、 G_m 随剂量率变化的程度大些,而在较高剂量率(约 $>1\text{kGy/h}$)下, P 、 G_{cr} 、 G_m 随剂量率的变化趋缓。这可理解为,开始,随辐射剂量率的增大,辐射引发强度增强,引发速率随之增速,单位时间产生的自由基数目增多,聚合反应速度大大加快。因此,虽然在总剂量不变的条件下,辐照时间随剂量率的增大而缩短, P 、 G_{cr} 、 G_m 还是随着剂量率的增大而提高。随着辐射剂量率的进一步增大,使引发速率进一步增速的同时,反应体系中的自由基浓度增高,自由基终止机会增加,自由基的终止速率随之增高,趋近引发速率,从而使辐射聚合速率随剂量率增大而加快的增幅减小,趋向平衡。另外,随剂量率的增大,有可能使辐解型 MMA 均聚物和接枝物降解加剧,所以,最后 P 、 G_{cr} 、 G_m 随辐射剂量率的变化趋缓。由图 3 还可见到,辐射剂量率对 E 有类似的影响。说明反应中产生的 PMMA 接枝物和均聚物之间的比例与辐射剂量率有关。

2.4 MMA/CR 配比量的影响

在辐射剂量率为 1kGy/h 和辐射剂量为 2kGy 下, P 、 G_{cr} 、 G_m 、 E 和 MMA/CR 配比量的关系如图 4 所示。由图 4 可见, P 和 G_m 随 MMA/CR 配比量的变化趋势相似,都是随 MMA/CR 配比量的增大而先增后降,有不明显的峰值。这可认为,随 MMA/CR 配比量的增加,单体渗透量增加,更大程度或更多地离间 CR 分子,CR 结晶区的范围缩小,CR 溶胀区域扩大,晶区的

自由基通过溶胀而变得活跃起来^[2],活性点和接枝点得以增多,从而使聚合速率和接枝速率加快, P 和 G_m 提高。随着MMA/CR配比量的进一步增大,CR虽可得以更充分溶胀甚至溶于接枝单体中,但活性点和接枝点的增加已趋饱和,且反应体系粘度进一步下降,延缓了自动加速现象的出现,或引起了自动加速阶段聚合速率和接枝速率下降。还可能由于MMA的比例加大,辐解型的MMA均聚物和接枝物暴露于辐射场的程度加大,引起辐解加剧,从而造成 P 和 G_m 的降低。

G_{cr} 随MMA/CR配比量的增加而增加,

但最后增加的速率有所减缓。这可视为,随MMA/CR配比量的增加,虽然 G_m 先升后降,但由于反应体系的MMA单体总量增加,接枝MMA单体的绝对量还是随MMA/CR配比量增加而增加,故 G_{cr} 也随之增加。最后可能由于反应体系粘度的下降,引起自动加速现象出现延缓,或是自动加速阶段聚合速率和接枝速率下降,致使 G_{cr} 的上升有所减缓。

E 几乎不受MMA/CR配比量变动的影响。这是由于 P 和 G_m 随MMA/CR配比量的变化趋势相似所致。

3 小 结

(1) 以溶胀方式进行氯丁橡胶辐射接枝甲基丙烯酸甲酯反应是可行的。其单体转化率,氯丁橡胶接枝率、单体接枝率和接枝效率较高,不亚于化学引发剂引发法。与化学法相比,工艺和设备简单,反应时间短,可常温实施,成本相当。

(2) 在辐射接枝工艺中,辐射剂量显著地影响 P 、 G_{cr} 、 G_m 和 E ;在一定范围内,辐射剂量率对 P 、 G_{cr} 、 G_m 和 E 是有影响的;MMA/CR配比量对 P 、 G_m 的影响有个最佳值。

(3) 氯丁橡胶辐射接枝反应的终点控制是重要的,以限制交联、降解,脱HCL等副反应。添加适当的添加剂,有可能进一步提高 P 、 G_{cr} 、 G_m 和 E ,而限制副反应。

(4) 用接枝改性氯丁橡胶配制的胶粘剂性能优良,剥离强度高,也容易用于配制无苯类溶剂的胶粘剂。

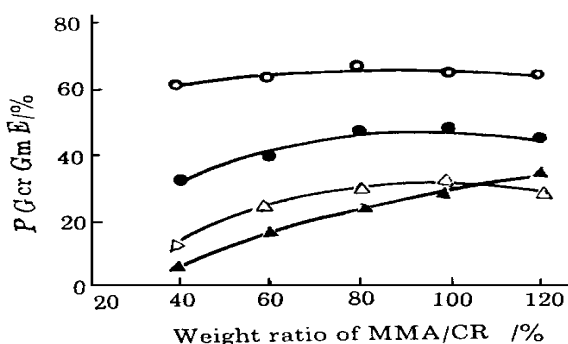


Fig.4 The influence of weight ratio of MMA/CR on grafted CR. The radiation dose: 2kGy The radiation dose rate: 1kGy h⁻¹
(•) P (△) Gcr (△) Gm (°) E

参 考 文 献

- 1 龙复,唐黎明,赵津. 化工进展, 1992, 5:17~20
- 2 葛学武,张志成. 高分子材料科学与工程, 1996, 5:1~5
- 3 白如科,卿成,邹应芳等. 中国科技大学学报, 1995, 25(2):229~235
- 4 张曼维等. 高分子辐射化学(讲义). 中国科技大学, 1982, 53~88
- 5 Stannett V T. Radiat Phys Chem, 1981, 18:215~221

- 6 Stannett V T · Radiat Phys Chem, 1990, **35**(1~3):82~286
7 Garmtt J L · Radiat Phys Chem, 1979, **14**:79~84

A STUDY ON IRRADIATION GRAFT POLYMERIZATION OF CHLOROPRENE RUBBER WITH METHYL METHACRYLATE

XU Fenxiang HU Xiujin YANG Chengzhi

(*Department of Chemical Engineering, Hua Qiao University, Quanzhou 362011*)

LI Chaodong ZENG Huiling ZOU Linxing

(*Zhangzhou Irradiation Center, Zhangzhou 363000*)

ABSTRACT This paper described the graft polymerization of methyl methacrylate (MMA) on chloroprene rubber (CR) under irradiation of ^{60}Co γ -rays. The influence of radiation dose, dose rate, and weight ratio of MMA to CR on grafted CR were studied in this paper. Experimental result showed that the grafted CR have superior graft ratio.

KEYWORDS Chloroprene rubber, Graft modification, Irradiation graft polymerization, Methyl methacrylate