

SBS 辐射接枝共聚研究(I):SBS/MMA 液相辐射接枝

李林繁 谢雷东 虞鸣 付海英 盛康龙

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 利用 ^{60}Co γ 射线对苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (Styrene-Butadiene-Styrene, SBS) 嵌段共聚物进行辐射接枝改性。研究了 SBS/甲基丙烯酸甲酯 (Methyl methacrylate, MMA) 溶液体系的辐射接枝共聚反应, 探讨了辐照剂量、单体浓度、SBS 型号对接枝率的影响。并用红外光谱 (FT-IR) 对接枝共聚物进行了表征, 用差示扫描量热仪 (DSC) 测量了接枝共聚物 SBS-g-MMA 的热性能。

关键词 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物, 辐照, 接枝共聚, 甲基丙烯酸甲酯

中图分类号 O632.13, O631.3⁺4

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (Styrene-Butadiene-Styrene, SBS) 嵌段共聚物是一种性能优良的热塑性弹性体, 又称为热塑性丁苯橡胶, 它既有聚苯乙烯 (PS) 的溶解性和热塑性, 又有顺丁橡胶 (PB) 的柔韧性和回弹性, 兼具热塑性塑料和硫化橡胶的双重特性^[1]。但是, 由于 SBS 非极性、易老化及溶解性等, 极大地限制了其应用领域。近年来, 人们开始用化学方法对 SBS 进行改性, 以提高其使用性能。SBS 结构中聚丁二烯段存在双键, 可利用乙烯基单体进行接枝改性, 这一领域的研究近来非常活跃^[2-6], 但现有研究局限于化学引发剂接枝。化学法接枝反应不易控制, 特别是残留的化学引发剂会对产品老化带来不利影响。

高聚物的辐射接枝是指在电离辐射的作用下, 使高分子主干聚合物与单体在侧链上发生聚合反应生成接枝共聚物的过程。辐射接枝具有不需加入引发剂、工艺简单、产物纯净、常温下即可反应等诸多优点, 是对高分子材料改性的一种重要方法^[7-9]。本工作采用 ^{60}Co γ 射线共辐照接枝法, 在溶液体系中将 MMA 接枝到 SBS 基体上, 拓宽对 SBS 接枝改性的方法。研究了辐照剂量、单体浓度、SBS 型号对接枝率的影响。用红外光谱对接枝产物进行了表征, 并用 DSC 研究了该接枝产物的热性能。

1 实验材料和方法

1.1 主要原料与仪器

线型 SBS, YH791, 嵌段比 S/B. 30/70, 工业级,

湖南岳阳橡胶总厂; 星型 SBS, YH801, 嵌段比 S/B. 30/70, 工业级, 湖南岳阳橡胶总厂; 甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 分析纯, 上海化学试剂总厂; 环己烷, 分析纯, 上海化学试剂总厂; 丙酮, 分析纯, 上海化学试剂总厂; 异丙醇, 分析纯, 上海化学试剂总厂; 甲苯, 分析纯, 上海化学试剂总厂; 傅立叶红外光谱仪 (FT-IR), NICOLET AVATAR 370 型; 差示扫描量热仪 (DSC), METLER TOLEDO DSC822。

1.2 实验方法

1.2.1 接枝聚合物的制备 线型、星型 SBS 用丙酮在索氏提取器中提取 24h 提纯后, 在真空烘箱里 75℃ 烘干至恒重。称取一定量的烘干 SBS 放入辐照管中, 加入适量的溶剂, 超声波震荡至溶解均匀。按比例加入定量的 MMA, 超声振荡均匀。通入氮气 5 min 排除空气, 然后放入 ^{60}Co 源室中进行共辐照接枝, 剂量率均为 2.3 kGy/h。

辐照后, 将反应产物放入 75℃ 真空烘箱中, 烘除溶剂及未反应单体至恒重, 称量得到反应产物量。将已烘恒重的反应产物剪碎, 放入索氏提取器中用异丙醇抽提 48h, 以去除样品中的均聚物, 真空烘干至恒重, 得到接枝共聚物 SBS-g-MMA。

1.2.2 增重率和接枝率的测定 准确称量反应产物和提纯后产物 (精确到 0.0001g), 按下式计算 SBS 接枝 MMA 的增重率和接枝率:

$$\text{增重率} = [(W_1 - W_0) / W_0] \times 100\%$$

江苏省交通科学研究计划项目 (03Y035) 资助

第一作者: 李林繁, 男, 1977 年 4 月出生, 1999 年在郑州大学获学士学位, 材料科学与工程专业, 现为上海应用物理研究所硕博连读研究生

通讯联系人: 谢雷东

收稿日期: 初稿 2004-09-23, 修回 2004-11-10

接枝率 = $[(W_2 - W_0) / W_0] \times 100\%$,

式中, W_0 为反应前加入 SBS 量, W_1 为反应产物量, W_2 为提纯后接枝共聚物量。

1.2.3 接枝聚合物的表征 分别将 SBS 和提纯后的 SBS-g-MMA 溶解在甲苯中, 超声波振荡配成均匀溶液。滴于玻璃板上, 待溶剂挥发后制成薄膜, 取下薄膜, 用两层滤纸上下覆盖, 置于烘箱中 75°C 烘除溶剂。在 NICOLET AVATAR 370 型 FT-IR 光谱仪上对产物进行表征, 扫描次数为 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.2.4 DSC 测量 分别称量 SBS 和提纯后的 SBS-g-MMA 10 mg 左右 (精确到 0.0001g), 放进 $40\text{ }\mu\text{L}$ 密封铝坩埚中, 用液氮冷却降温, 在 DSC 上测量其热性能。升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 用氮气作为保护气体, 流量为 $50\text{ mL}/\text{min}$ 。

2 实验结果和讨论

2.1 溶剂的确定

溶解性能的强弱是选择溶剂的首要条件, 同时还需考虑成本和毒性。根据高分子溶液热力学原理, 溶解度参数 (δ) 相近的溶剂对高分子聚合物的溶解性能较好, SBS 的溶解度参数包括两部分, 即聚苯乙烯 ($\delta=9.1$) 和聚丁二烯 ($\delta=8.4$), 因此 δ 值在 $8.5-9.5$ 之间的溶剂体系对 SBS 都有很好的溶解性^[5]。苯、二甲苯、甲苯、四氯化碳、乙酸乙酯、环己烷等都是 SBS 的良好溶剂。经综合考虑, 我们选用环己烷作为溶剂。

2.2 线型 SBS 辐射接枝的研究

2.2.1 辐照剂量对 YH791 增重率、接枝率的影响

YH791 辐射接枝的增重率、接枝率与辐照剂量的关系如图 1 所示。溶液中 YH791 的质量浓度为

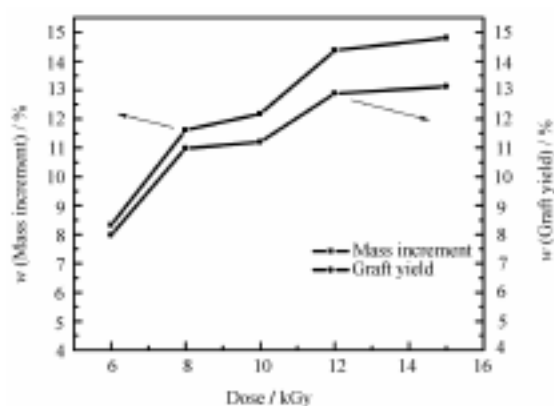


Fig.1 Effect of irradiation dose on mass increment and graft yield of SBS YH791, SBS concentration: 10% MMA:SBS = 0.2

10%, 加入的单体量和溶液中 YH791 比例为 0.2。从图 1 可见, 在相同的单体浓度条件下, SBS 增重率、接枝率均随辐照剂量的增加而增加。但随着辐照剂量增大, 样品增重率、接枝率的增长渐缓, 终趋于一定值。这一点同辐射接枝的一般规律相同。增重率与接枝率的差值对应的是单体的均聚量, 随着辐照剂量的增加, 反应中单体的均聚量同时增加, 而接枝反应和均聚反应为竞争反应, 随着均聚物的增加, 反应体系粘度上升, 阻碍了单体向 SBS 扩散, 接枝反应被抑制。因此, SBS 上发生的接枝反应相比之下增量较少, 接枝率趋平缓。

2.2.2 单体浓度对 YH791 增重率、接枝率的影响

YH791 辐射接枝的增重率、接枝率随单体浓度的变化如图 2 所示。溶液中 YH791 的质量浓度为 10%, 辐照剂量为 10 kGy , 从图 2 可以看出, 在相同的辐照条件下, SBS 的增重率、接枝率均随着单体浓度的增加而增加, 当单体浓度大于 20% 时, 曲线表明增重率迅速增加, 而接枝率的增加趋于平缓。说明单体浓度过高时, 在 γ 射线的作用下, 反应体系中的活性中心迅速增加, 单体自由基的浓度增加过快, 使得单体自由基的均聚速率明显大于接枝速率, 单体之间生成大量均聚物, 阻碍了单体向 SBS 自由基的扩散。所以处于竞争反应的接枝反应增量趋缓。

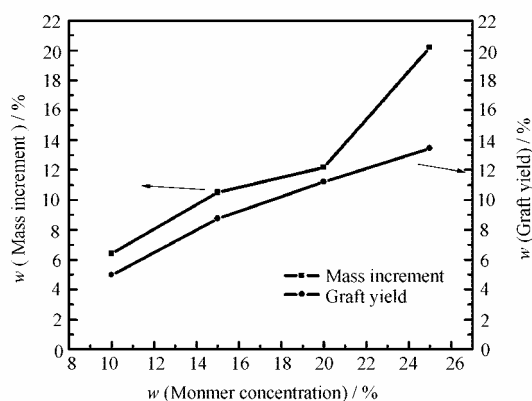


Fig.2 Effect of monomer concentration on mass increment and graft yield of SBS YH791, SBS concentration: 10%, Dose: 10 kGy

2.3 星型 SBS 辐射接枝研究

2.3.1 辐照剂量对 YH801 增重率、接枝率的影响

YH801 辐射接枝的增重率、接枝率与辐照剂量的关系如图 3 所示。溶液中 YH801 的质量浓度为 10%, 加入的单体量和溶液中 YH801 比例为 0.2。由图 3 可见, YH801 辐射接枝的规律和 YH791 的规律十分相似。在相同的单体浓度条件下, SBS 增重率、接枝率也随辐照剂量的增加而增加, 但增重率、

接枝率增长趋缓, 趋于一定值。反应中单体的均聚量随着辐照剂量的增加同时增加, 而 SBS 上发生的接枝反应相比之下增量较少, 因此接枝率趋平缓。

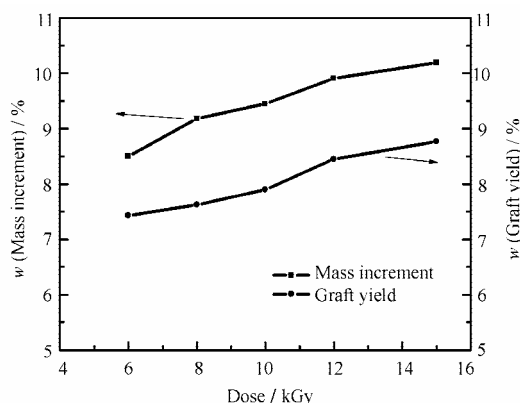


Fig.3 Effects of irradiation dose on mass increment and graft yield of SBS YH801 SBS concentration:20 %, MMA:SBS=0.2

2.3.2 单体浓度对 YH801 增重率、接枝率的影响

YH801 增重率、接枝率随单体浓度的变化如图 4 所示。溶液中 YH801 的质量浓度为 10 %, 辐照剂量为 10kGy, 图 4 所示曲线与图 2 (YH791) 基本相似, 在相同的辐照条件下, 反应后的增重率、接枝率均随着单体浓度的增加而增加, 当单体浓度大于 20 % 时, 增重率迅速增加, 而接枝率的增加趋于平缓。这是由于单体自由基的均聚速率大于处于竞争反应的接枝反应速率所致。

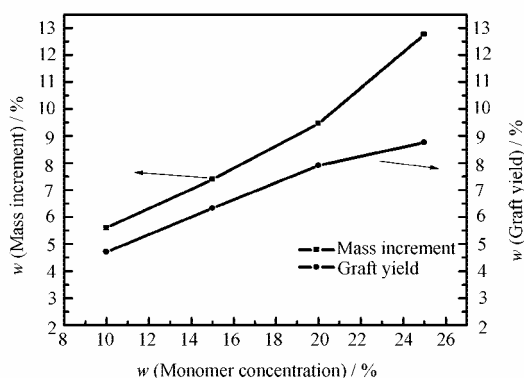


Fig.4 Effects of monomer concentration on mass increment and graft yield of SBS concentration:10 %, Dose:10 kGy

2.4 接枝物的表征

图 5 为 SBS 和 SBS-g-MMA 的典型红外光谱图。比较两组谱线后可见, SBS-g-MMA 在 1727 cm^{-1} 处的吸收峰十分明显, 是纯净 SBS 所没有的酯基的伸缩震动吸收。在 $1240-1270\text{ cm}^{-1}$ 之间的三个峰强度明显增大, 是 PMMA 的特征谱带, 而 SBS 的其它峰位、峰强基本上没有变化。这些都说明 MMA 已经接枝到 SBS 长链上, 形成了接枝共聚物

SBS-g-MMA, 而 SBS 本身的图谱没有大的变化, 说明 SBS 本身的长链结构没有被破坏。

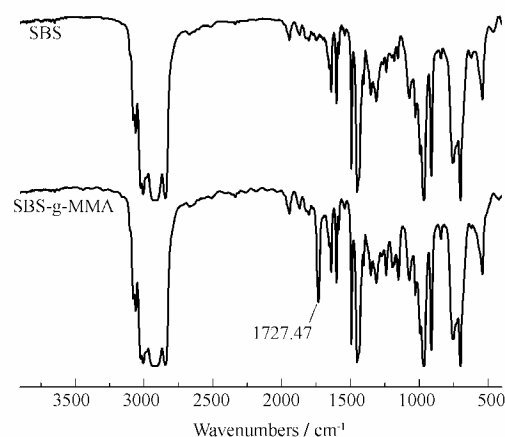


Fig.5 FT-IR spectra of SBS and SBS-g-MMA

2.5 接枝物的热性能

图 6 是线型 SBS 和线型 SBS-g-MMA 热性能 DSC 图, 从图 6 可以看出, 接枝后的 SBS 仍然保留着 SBS 的柔性链段和刚性链段的双重性能。SBS-g-MMA 刚性微区的玻璃化转变温度 T_g 约为 87°C , 而纯净的 SBS 的刚性微区 T_g 约为 80°C 。同时, SBS-g-MMA 柔性微区的玻璃化转变温度 T_g 约为 -84°C , 而纯净的 SBS 的柔性微区 T_g 约为 -87°C , 也有一定的变化。所以 SBS 引入极性链段 PMMA 支链后其刚性微区及柔性微区玻璃化转变温度 T_g 都有所升高。

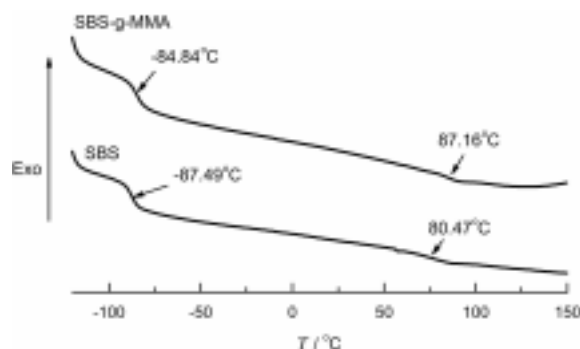


Fig.6 DSC curves of SBS and SBS-g-MMA

2.6 接枝机理

表 1 为星型 SBS (YH801) 和线型 SBS (YH791) 辐射接枝率的对比。从表 1 看出, 在同等反应条件下, 星型 SBS 的接枝率明显低于线型 SBS 的接枝率。这是由于 SBS 结构中, 两端是苯乙烯嵌段中间是丁二烯嵌段。与聚丁二烯相比, 聚苯乙烯在同样辐照剂量下, 其自由基产额较小, $G(\text{聚丁二烯})=2-4$,

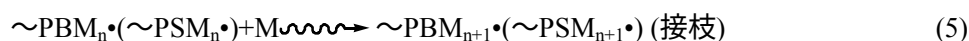
Table 1 Comparison between SBS and SBS-g-MMA graft yield under different irradiation doses (SBS concentration:10 %,MMA:SBS=0.2)

Dose / kGy	YH791 / %	YH801 / %
6	7.98	7.43
8	10.98	7.62
10	11.20	7.90
12	12.88	8.45
15	13.12	8.77

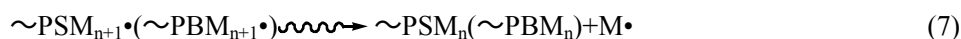
$G(\text{聚苯乙烯})=1.5-3$ 。因此 SBS 辐照引发的接枝反应以丁二烯链段反应为主。这与文献[6]、[10]、[11]的研究结果在化学引发剂引发 SBS 接枝中, 接链引发



链增长



链终止



式中, $\sim\text{PB}$ 代表 SBS 中聚丁二烯嵌段, $\sim\text{PS}$ 代表 SBS 中聚苯乙烯嵌段, M 为单体。

3 结论

(1) 从红外光谱分析可以确证采用 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线共辐照接枝法可以在溶液体系中将 MMA 接枝到 SBS 长链上, 拓宽了 SBS 接枝改性的方法。

(2) 辐照剂量、单体浓度对接枝率都有所影响。溶剂选择环己烷时, 当 SBS 的浓度为 10%, 单体: SBS=0.2, 辐照剂量为 10kGy 时实验结果较为理想, 接枝率较高且单体均聚物较少。

枝反应都易发生在 SBS 丁二烯段的碳碳双键和烯丙位处相符。而对于 YH801, 由于星型结构中外围苯乙烯链段的空间位阻效应, 形成了遮挡内部部分丁二烯柔性链段的结构, 单体不易与这部分丁二烯链段自由基进行接枝反应。所以, 在同等反应条件下, 星型 SBS 接枝率要低于线型 SBS 的接枝率。

同时从 DSC 图谱我们可以看出, 反应产物刚性链段 T_g 也有所升高, 说明在 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线共辐照接枝下, SBS 中苯乙烯嵌段同时也可能发生接枝反应。

因此, $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线引发 SBS 接枝 MMA 的引发机理推测如下:

(3) 通过辐射接枝在 SBS 上引入极性链段 MMA 支链, 其刚性和柔性微区玻璃化转变温度 T_g 均有所提高。

(4) 从线型 SBS 和星型 SBS 辐照接枝对比中发现, 在同等条件下, 线型 SBS 的接枝率明显大于星型 SBS 的接枝率。

参考文献

- 1 李子东, 李广宇, 张静, 等. 粘接, 1999, 20(5): 30-35
LI Zidong, LI Guangyu, ZHANG Jing, *et al.* Zhanjie, 1999, 20(5): 30-35
- 2 贺小华, 刘桂生, 王霞瑜. 弹性体, 1998, 8(4): 12-14

- HE Xiaohua, LIU Guisheng, WANG Xiayu. China Elastomerics, 1998, **8**(4): 12-14
- 3 张东亮, 罗士平, 吴素芹, 等. 江苏石油化工学院学报, 1999, **11**(1): 26-29
- ZHANG Dongliang, LUO Shiping, WU Suqin, *et al.* J Jingsu Inst Petrochem Technol, 1999, **11**(1): 26-29
- 4 董镜华. 湖北师范学院学报(自然科学版), 2001, **21**(2): 61-62, 67
- DONG Jinghua, J Hubei Norm Univ(Natural Science), 2001, **21**(2): 61-62, 67
- 5 王士才, 李宝霞, 张晓东. 粘接, 1998, **19**(2): 1-3, 18
- WANG Shicai, LI Baoxia, ZHANG Xiaodong. Zhanjie, 1998, **19**(2): 1-3, 18
- 6 ZHANG Aimin, LI Chao. European Polymer Journal, 2003 (39): 1291-1295
- 7 葛学武, 张志成. 高分子材料科学与工程, 1996, **12**(5): 1-5
- GE Xuewu, ZHANG Zhicheng. Polym Mater Sci Eng, 1996, **12**(5): 1-5
- 8 罗延龄. 合成橡胶工业, 1998, **21**(3): 142-145
- LUO Yanling. China Synth Rubberindustry, 1998, **21**(3): 142-145
- 9 姚占海, 饶蕾, 杨慧丽, 等. 高分子材料科学与工程, 1998, **14**(4): 43-45
- YAO Zhanhai, RAO Lei, YANG Huili, *et al.* Polym Mater Sci Eng, 1998, **14**(4): 43-45
- 10 Jiang David, Wilkie Charles A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1997, **35**: 965-973
- 11 JING Sheng, YAO Kangde. J Macromol Sci, Chem, 1990, **27**(2): 167-176

Study on radiation graft copolymerization of MMA onto SBS

(I) Liquid phase radiation graft copolymerization

LI Linfan XIE Leidong YU Ming FU Haiying SHENG Kanglong

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

ABSTRACT This paper introduces mainly experimental results of graft copolymerization of styrene-butadiene-styrene (SBS) with methyl methacrylate (MMA) in solution by γ -ray irradiation. Effects of irradiation dose and monomer concentration on mass increment and graft yield onto two types of SBS have been discussed. FTIR characterization of the irradiated samples showed that the monomer had been grafted to the SBS molecular chains, while thermal performance of the graft products, SBS-g-MMA, was measured by DSC.

KEYWORDS Styrene-butadiene block copolymer, Irradiation, Graft copolymerization, Methyl methacrylate

CLC O632.13, O631.3⁺4