

MMA 对 SBS 胶接枝与结构表征*

刘 方

(盐城工学院 材料工程系,江苏 盐城 224003)

摘 要:研究了用 MMA 对 SBS 胶接枝改性方法,并用 FTIR 红外光谱和 TG-DTA 差热分析仪对产物 SBS-g-MMA 进行结构表征和性能测定。结果表明:MMA:SBS 为 0.75~1.0(质量比),BPO 的用量为 2%~3%(反应物),反应温度为 80~85℃、反应时间为 4~5 h,可获得接枝效率达 12%~14%、粘度为 1000~1500 mPa·s 的理想接枝胶,SBS-g-MMA 胶的 FTIR 红外光谱上含有 -C=C- 双键吸收峰,表明 SBS-g-MMA 接枝胶能进一步固化和交联,同时也说明该胶易发生凝胶现象,TG-DTA 差热分析谱图显示 SBS-g-MMA 胶比 SBS 胶的热失重温度要高,表明 MMA 对 SBS 接枝改性可提高 SBS 胶的热稳定性。

关键词: MMA;SBS;接枝;表征

中图分类号:TQ333.1

文献标识码:A

文章编号:1671-5322(2003)01-0022-04

SBS 热塑性弹性体是苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物,又称热塑性丁苯橡胶,它既有聚苯乙烯(PS)的溶解性和热敏性,又有顺丁橡胶(PB)的柔韧性和回弹性,兼具热塑性弹性体和硫化橡胶的双重特性。SBS 溶解性好,且与很多聚合物相容,无需塑炼和混炼,不用高温高压硫化,非常适宜制备多种胶粘剂,具有强度高、韧性好、固化快和耐低温等优点^[1]。

SBS 胶粘剂的品种很多,由于丁苯热塑性弹性体(SBS)具有质轻、弹性好、抗湿滑性好、透气性好、穿着无臭味、耐低温性好等优点,而大量用作鞋底材料,而 SBS 的极性较小,采用氯丁橡胶及聚氨酯极性胶粘剂粘接效果差;而相容型 SBS 胶粘剂对聚氯乙烯(PVC)及聚氨酯(PU)极性合成革粘接效果也较差。因此研究开发适用于 SBS 鞋底与皮革、PVC 及 PU 合成革粘接的胶粘剂已经非常必要。常用单体有甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、醋酸乙烯(VAc)、丙烯酸、马来酸酐(MAH)等。实验表明:选择 SBS 接枝单体不宜用侧基大的单体^[2]。本文采用 MMA 对 SBS 接枝改性,可使 SBS 分子链上形成 PMMA 支链,而 PMMA 与 PVC 的表面自由能相同,因而能改善 SBS 胶粘

剂的浸润性能,而均聚 PMMA 与迁移至 PVC 表面的酯类增塑剂有良好的亲合性,从而提高了对 PVC 材料的粘合力^[3]。用 MMA 对 SBS 胶进行接枝改性研究,可获得性能较好的 SBS-g-MMA 接枝胶。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS),巴陵石化总厂,工业级;甲基丙烯酸甲酯(MMA),北京东方化工厂,聚合级;过氧化苯甲酰(BPO),上海中利化工厂,化学纯;甲苯,宜兴市第二化学试剂厂,分析纯;异丙醇,东台市试剂厂,分析纯;对苯二酚,上海化学试剂厂,分析纯;甲醇,宜兴市第二化学试剂厂,分析纯;丙酮,中联试剂精细化学品有限公司,分析纯。

1.2 主要实验仪器

旋转粘度仪(NDJ-7 型),上海天平仪器厂;傅立叶变换红外仪(NEXUS-670),NICOLET 公司(美国);差热分析仪(WCT 型),北京光学仪器厂。

1.3 基本配方(重量)

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS),100;甲基丙

* 收稿日期:2003-01-27

作者简介:刘方(1961-),男,江苏武进人,盐城工学院副教授,主要从事高分子材料改性研究。

烯酸甲酯(MMA),60~100;甲苯,480~600;过氧化苯甲酰(BPO),2%~3%(反应物);对苯二酚(阻止剂)0.3。

1.4 接枝合成

将 SBS 胶与甲苯溶剂置于反应瓶中,在室温下搅拌 24 h 使之完全溶解,溶液中加入 1/5BPO 的甲苯溶液,通氮搅拌升温至 80~85 °C,滴加溶有 4/5BPO(均经重结晶)的 MMA(经减压蒸馏),5 h,保温反应 4~5 h,加入阻聚剂对苯二酚并搅拌 20 min,搅拌冷却至室温后出料,即得黄色半透明的粘稠胶液,其质量为 W_0 。

1.5 单体转化率的测定

准确称取 10 g 左右的接枝胶(W_1),置于电热干燥箱中烘至恒重,称得干胶质量为 W_2 ,则单体转化率 $P\%$,可由下式计算:

$$\text{单体转化率 } P\% = \frac{\text{生成聚合物的单体质量}}{\text{加入的单体的总质量}} \times 100\% =$$

$$\frac{W_2 - \frac{W_1}{W_0} \times G}{\frac{W_1}{W_0} \times A} \times 100\%$$

其中 G 、 A 分别为 SBS 和单体的加入质量。

1.6 接枝率的测定

将干胶 W_2 剪碎,放入索氏抽提器中,用丙酮抽提 48 h,将 PMMA 去除并干燥至恒重(W_3),则总单体的接枝率和接枝效率为:

$$\text{接枝率 } G_g\% = \frac{\text{接枝的单体量}}{\text{主链 SBS 量}} \times 100\% =$$

$$\frac{W_3 - \frac{W_1}{W_0} \times G}{\frac{W_1}{W_0} \times G} \times 100\%$$

$$\text{接枝效率 } G_f\% = \frac{\text{接枝的单体量}}{\text{聚合的单体量}} \times 100\% =$$

$$\frac{W_3 - \frac{W_1}{W_0} \times G}{W_2 - \frac{W_1}{W_0} \times G} \times 100\%$$

2 性能测试

2.1 粘度测试

采用旋转粘度仪测试接枝胶(合成后放置不超过 24 h)粘度,测试温度为 25 °C。

2.2 差热分析

实验采用 WCT 型微机差热天平,分析接枝胶的热稳定性数据

2.3 红外光谱法表征

采用傅利叶变换红外光谱仪,分析接枝胶的结构特征。

3 结果与讨论

3.1 原料配比

原料配对接枝反应的影响见表 1。由表 1 可以看出在其它条件相同时,改变 MMA 的量对反应的转化率 $P\%$ 和接枝率 $G_g\%$ 都能得到提高,但接枝效率 $G_f\%$ 却不一定,这是由于 MMA 的量较大时, MMA 自身聚合的机率下降,使得 MMA 的均聚物增加,接枝效率反而增大,从实验数据可以看出,把 MMA 和 SBS 的量控制在 0.75~1.0(质量比)间比较适宜^[3]。

表 1 原料配对接枝反应的影响

实验编号	1	2	3	4
SBS/g	20	20	20	20
MMA/g	13	15	16	20
单体转化率 $P/\%$	42.6	75.15	80.31	97.57
接枝率 $G_g/\%$	13.95	44.95	56.38	73.26
接枝效率 $G_f/\%$	14.32	14.35	19.33	16.8

3.2 BPO 的用量

用过氧化苯甲酰(BPO)作为 MMA 接枝 SBS 的引发剂,表 2 是引发剂用量对 MMA-g-SBS 反应性能的影响。由表 2 可知在其它条件不变的情况下,随着 BPO 用量的增加,聚合转化率 P 升高,接枝率 G_g 增大,而接枝效率 G_f 下降。这是由于 BPO 用量增加,形成的自由基浓度增多,故而使得 P 值、 G_g 值增大,而大分子链自由基相互碰撞引起的终止和形成均聚物的几率也相应增加,因此 G_f 值反而下降,当 BPO 用量超过 3.0% 时,接枝聚合物产生凝胶,因此引发剂 BPO 用量不宜太高,试验表明,BPO 用量在 2.0%~3.0% 为最宜。

表 2 BPO 对反应性能的影响

BPO 的用量/ $\%$	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
转化率 $P/\%$	26.45	32.27	39.1	42.60	47.02	58.7
接枝率 $G_g/\%$	11.79	12.08	13.95	18.04	25.78	29.72
接枝效率 $G_f/\%$	10.22	12.76	12.07	13.47	14.35	14.32
胶粘度 $\eta/\text{MPa}\cdot\text{s}$	520	730	960	1020	1537	2460

3.3 反应温度

接枝反应温度对反应性能的影响见表 3。由

表 3 可知,随着温度的升高,聚合转化率增大,但当温度上升到 87 °C 以上时,反应容易出现凝胶现象,接枝率和接枝效率也随着反应温度的升高而增大。这是由于反应温度升高,自由基活性提高,自由基的进攻能力加强,从实验数据中可以得出聚合反应粘度在 80 ~ 85 °C 为宜。

表 3 反应温度对反应性能的影响

Table 3 Effect of temperature on graft reaction capability

反应温度/°C	70	75	80	83	85	90
转化率 $P/\%$	32.27	41.27	41.02	58.7	60.2	凝胶
胶粘度 $\eta/\text{MPa}\cdot\text{s}$	200	450	250	1350	1400	凝胶
接枝率 $G_g/\%$	11.79	12.78	13.95	29.72	25.78	凝胶
接枝效率 $G_f/\%$	10.22	10.12	11.77	12.07	14.35	凝胶

3.4 反应时间

聚合反应时间对反应性能的影响见表 4。由表 4 可知,随聚合反应时间的延长,聚合转化率 P 、接枝率 G_g 和体系的粘度 η 均升高,而接枝效率 G_f 先增加到一最大值后下降,这可能是由于 SBS 接枝反应比 MMA 均聚反应的空间位阻效应大。在反应初期,大量的 MMA 存在,空间位阻效应对反应影响不大,聚合反应的转化率、接枝率和接枝效率均增加,但随反应时间的增加,反应体系的粘度不断增大,分子链运动速度减慢,空间位阻效应增强,SBS 接枝反应的下降速度比 MMA 均聚反应的下降速度大,即 MMA 均聚反应几率增加,因此在反应后期,聚合转化率(P)继续增加,接枝率增长缓慢,由于 MMA 均聚物的增加量大于 SBS-g-MMA 的增加量,而使接枝效率下降,故反应时间应控制在 4 ~ 5 h 为宜。

表 4 反应时间对反应性能的影响

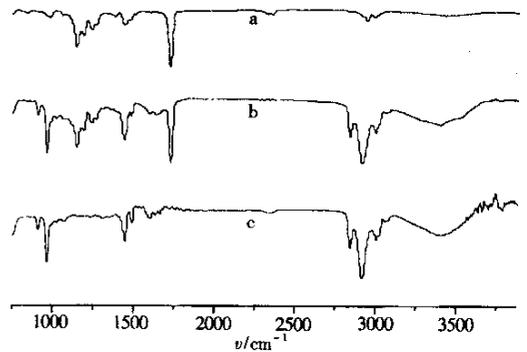
Table 4 Effect of time on graft reaction capability

反应时间/h	1	2	3	4	5
转化率 $P/\%$	18.25	26.45	30.71	55.32	60.2
接枝率 $G_g/\%$	11.35	11.79	12.78	18.04	25.78
接枝效率 $G_f/\%$	10.12	12.07	16.31	12.76	13.47
胶粘度 $\eta/\text{MPa}\cdot\text{s}$	400	420	450	1350	1400

3.5 红外光谱表征

分别对 PMMA、SBS、SBS-g-MMA 3 种物质,进行傅利叶变换红外光谱(FTIR)比较分析见图 1。由图 1 可见,SBS-g-MMA 谱线图中,在 1730 cm^{-1} 处有强吸收峰,而该峰为酯基基团的特征吸收峰,表明 MMA 已被接枝在 SBS 上。不同配方接枝胶的傅利叶变换红外光谱(FTIR)比较分析见图

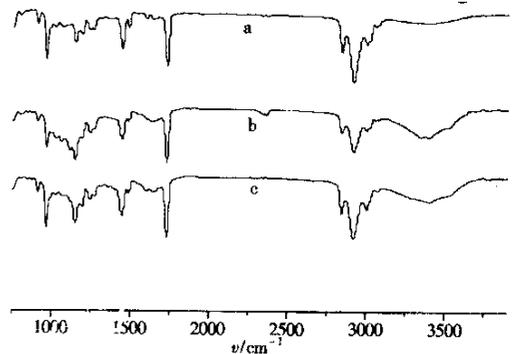
2。由图 2 可见,不同配方接枝胶在 1640 cm^{-1} 处均有吸收峰,而该吸收峰为 $-C=C-$ 双键的特征峰,表明经接枝聚合反应后,SBS 上仍含有 $-C=C-$ 双键,可进行固化交联,有利于提高胶的使用强度,同时也表明,如在接枝聚合反应过程中条件控制不好或未及时加终止剂或接枝胶放置时间过长,有可能出现凝胶现象,如用酯基基团特征吸收峰(1730 cm^{-1})与苯环单取代基基团特征吸收峰(700 cm^{-1})的峰高比来表达 SBS-g-MMA 中的 PMMA/SBS 的相对量,可以得出试样 4 的峰高比最大,而该产物的原料配比中的 MMA 最大,进一步表明反应的接枝率是随原料 MMA 用量增加而增加。



a. PMMA b. SBS-g-MMA c. SBS

图 1 3 种物质的红外光谱

Fig.1 FT-IR spectra of PMMA, SBS AND SBS-g-MMA



a. 试样 2 b. 试样 3 c. 试样 4

图 2 不同配方产物的红外光谱

Fig.2 FT-IR spectra of three kinds of production

3.6 差热分析表征

差热分析(TG-DTA),是测定物质在加热时伴随物理-化学变化的同时产生热效应的一种方法,从热效应的测定中可以了解材料物理-化学变化与热变化的关系,以达到对物质进行定性、定量分析的目的。SBS、SBS-g-MMA 2 种物质的差热分析,见图 3、图 4。由图 3 可见,在 537 °C 处

DTA 线有一个放热峰,这是 SBS 完全热分解所形成的,而从图 4 可见,SBS-g-MMA 完全热分解所形成放热峰在 560 °C 处,即显示出 SBS-g-MMA 比 SBS 的热失重温度高,表明 SBS-g-

MMA 热稳定性比 SBS 的要好,这是由于 MMA 接枝到 SBS 上后,使得 SBS 胶的分子量增大,热分解温度提高,从而使 SBS-g-MMA 热稳定性增强。

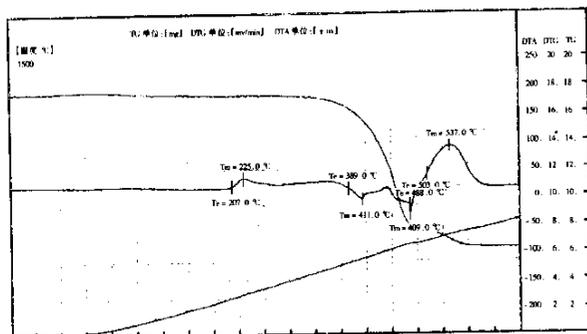


图 3 SBS 差热分析图

Fig.3 TG-DTA of SBS

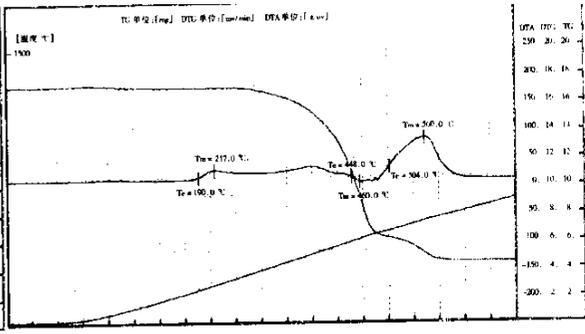


图 4 SBS-g-MMA 差热分析图

Fig.4 TG-DTA of SBS-g-MMA

4 结论

(1) 采用配方: SBS 100; MMA 60 ~ 100; 甲苯 480 ~ 600; BPO 2% ~ 3% (反应物); 阻止剂 0.3 进行接枝聚合,可以得到粘度和接枝效率较好的 SBS 胶粘剂。

(2) 接枝反应条件为: 温度 80 ~ 85 °C、时间 4 ~ 5 h,在通氮条件下连续搅拌反应,可获得粘度适中的接枝胶,否则易产生凝胶现象。

(3) MMA 对 SBS 接枝聚合,其接枝率随 MMA 用量增加而提高,但接枝效率有一个峰值,故 MMA 用量有一个适宜值,且 MMA 用量过大后极易产生凝胶现象。

(4) SBS 胶经 MMA 接枝改性后,其热分解温度得以提高,表明 SBS 接枝胶的热稳定性增强了。

(5) 由于 SBS-g-MMA 接枝胶中含有碳-碳双键,表明该胶能进一步固化和交联,同时也说明该胶易发生凝胶现象。

参考文献:

- [1] 李子东,李广宇. SBS 在胶粘剂的应用[J]. 化学与粘合, 1997(3): 159.
- [2] 王致禄,陈道义. 聚合物胶粘剂[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
- [3] Rao K P and Joseph K T J. Polym Sci[J]. Polym. Letter Ed, 1980, 18(1): 59.

Graft and Structure Analysis of SBS with MMA

LIU Fang

(Department of Material Engineering of Yancheng Institute of Technology Jiangsu Yancheng 224003, China)

Abstract: This paper mainly investigated the graft copolymerization of SBS with MMA in solution. The structure of the product was analysed FTIR spectra and TG-DTA spectra. The result showed that the feasible SBS-g-MMA adhesive with graft efficiency 12-14 percent and viscosity 1000-1500 MPa·s was observed when it was used the mass ratio of MMA to SBS as 0.75-1.0 (mass ratio), the BPO dosage as 2-3 percent (reaction matter), the reaction temperature as 80-85 °C and the reaction time as 4-5 hours. The FTIR of SBS-g-MMA spectra had -C=C- double bond absorption apex. It was showed that SBS-g-MMA could be further crosslinked and the graft copolymerization was easy to gel. The DTA temperature of SBS-g-MMA of TG-DTA spectra was higher than that of SBS. It was showed the graft modification of SBS using MMA could improve thermal stability of adhesive.

Keywords: MMA; SBS; graft; structure analysis