

乳聚天然胶乳 IPN 型热塑性弹性体的合成

石淑先 寇 奕 夏宇正 董汉鹏 李效玉 *

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 以天然胶乳为种子乳液, 苯乙烯 (St)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯腈 (AN)、丙烯酸异冰片酯 (IBA) 等单体或它们的共混物为互穿单体, 油酸为稳定剂, 二乙烯苯为交联剂, 叔丁基过氧化氢/四乙烯五胺为氧化还原引发体系, 采用种子乳液聚合法制备出乳胶粒外壳呈硬聚合物梯度分布的复合乳液, 经絮凝干燥得固体聚合物。考察了互穿单体的种类和用量、交联剂用量及溶胀时间等对材料力学性能的影响。结果表明, 溶胀时间对聚合物力学性能没有影响; 交联剂对应硬单体的摩尔分数为 1.0 % 时, 聚合物力学性能最佳; 硬单体配伍及其用量明显影响互穿聚合物的力学性能, 其中 IBA + St + AN 为硬单体组分且质量分数为 20 % 时, 材料的力学性能较好, 其拉伸强度 8.7 MPa, 撕裂强度 32.6 kN/m, 伸长率 300 % ~ 600 %。聚合物可热塑性加工。

关键词: 种子乳液聚合; 互穿网络; 天然胶乳; 热塑性弹性体

中图分类号: O 631.21

引 言

SBS、SIS 等苯乙烯类热塑性弹性体, 广泛应用于制鞋业、汽车工业、电缆工业以及沥青和脆性高分子改性剂等领域。目前它们均以阴离子聚合法合成, 该方法需高纯单体、溶剂和昂贵的催化剂, 设备要求严格, 产品成本较高。80 年代后期, 一些专利^[1,2]报道了用乳液接枝法合成苯乙烯类热塑性弹性体, 但所得聚合物接枝率较低、且存在大量的苯乙烯均聚物, 热塑性弹性体的流动性也较差。Narkis 等人^[3~6]采用种子乳聚法合成具有互穿网络结构的苯乙烯-丙烯酸酯共聚物, 制得热塑性弹性体。聚合物乳粒形态为两相均交联的互穿结构, 因此接枝率较高, 材料通过聚合物乳粒之间高 T_g 聚合物相所形成的玻璃态实现交联, 通过乳粒形变实现弹性。当温度达到玻璃态聚合物的 T_g 以上时, 材料可发生塑性流动, 故具有热塑加工性。以种子乳聚法直接合成软、硬相多相共聚物, 设备简单容易实施、原材料纯度要求不高、产品成本低。本文用种子乳聚法制备乳胶粒子上镶嵌硬共聚物 (高 T_g 聚合物), 这样更有利于聚合物乳粒之间的硬聚合物相形成玻

璃区相畴, 从而得到乳聚热塑性弹性体。

1 实验部分

1.1 原料及规格

天然胶乳 (NR), 固含量 $w = 60\%$, 华南热带植物研究所; MMA, AN, St, 聚合级, 北京东方化工厂; St 用前经碱洗、水洗、氯化钙 (CaCl_2) 干燥后使用; IBA, 美国 Sartomer 公司; 二乙烯苯 (DVB), 上海群力化工厂; 油酸, 北京益利精细化学品有限公司; 四乙烯五胺, 上海染料化工十四厂; 叔丁基过氧化氢 (t-BH), 北京化工厂; 以上试剂均为化学纯。

1.2 LIPN 型聚合物的合成

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝器、氮气导管、滴液漏斗的四口反应瓶内, 加入计量 NR, 在搅拌下用去离子水稀释, 通氮 0.5 h, 升温至 50, 按 NR/油酸/t-BH/四乙烯五胺质量比为 100 0.5 0.3 0.2 的配比, 用 15 min 滴加单体、油酸、t-BH 和交联剂 DVB 的混合液, 再用 15 min 滴加 $w = 2\%$ 的四乙烯五胺水溶液, 保温 6 h, 乳液冷却至室温, 用 $w = 2\%$ 的 CaCl_2 水溶液于 60 破乳, 40 ~ 50 真空烘干得到原胶保存备用。

1.3 聚合物加工

将所得材料在开放式 JTC-75 型低温塑炼机上塑化 3 ~ 5 次, 按 100 1 1 的质量比例将聚合物/防老剂 RD/防老剂 4010NA 混合均匀。将材料在 SK-1608 双辊筒塑炼机上塑化, 辊温 120 左右, 薄通 5 ~ 10 次, 最后出片 (厚 2.5 ~ 3.0 mm, 宽 100 mm)。

收稿日期: 1999-12-15

基金项目: 教育部博士点基金资助项目 (1999001004)

第一作者: 女, 1971 年生, 在职硕士生

*通讯联系人

将上述胶片裁出 40 g,用 XQLB25 吨平板硫化机,在 140 、13 MPa 条件下,加热约 10 min 得成型胶片。

1.4 聚合物性能测试

用 XLL-250 型拉力机测量样品的 300 %定伸强度、拉伸强度、撕裂强度、断裂伸长率、拉伸永久变形。用 XHS 型邵氏 A 橡胶硬度计测量试样硬度。

2 结果与讨论

2.1 交联剂 DVB 用量对材料力学性能的影响

表 1 是交联剂用量对材料力学性能的影响。

表 1 硬单体交联剂用量对聚合物材料力学性能的影响

Table 1 Effects of crosslinker on the mechanical properties of polymer materials

$x(\text{DVB})^*/\%$	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
0	1.0	364
0.25	1.2	277
0.50	1.4	370
1.00	2.8	470
1.50	1.7	443

聚合条件: $m(\text{NR})\ m(\text{St})\ m(\text{MMA}) = 80\ 10\ 10$; $t = 6\ \text{h}$

* 相对于硬单体

从表 1 可以看出,随着交联剂用量增加,材料的拉伸强度随之提高,但到一定程度反而降低。这是由于交联剂用量小,软聚合物和硬聚合物的交联程

度低,拉伸强度必然小,这时弹性形变主要发生在乳胶粒内部,外层聚合物只保证聚合物颗粒间不断裂。但当交联剂用量增加到一定程度时,颗粒外层硬聚合物交联程度增加、物理结晶能力下降,因此很小的拉力就能将聚合物颗粒间的物理交联破坏,宏观表现为拉伸强度降低,伸长率也随之下降。因此适度的交联是制备此类乳聚热塑性弹性体的关键。

2.2 硬单体配伍对材料力学性能的影响

表 2 是硬单体用量对材料力学性能的影响。

表 2 硬单体用量对材料力学性能的影响

Table 2 Effects of amount of hard blocked monomer on mechanical properties

$m(\text{St})$	$m(\text{MMA})$	拉伸强度/MPa	邵氏硬度 A	断裂伸长率/%
5	5	0.8	30	593
10	10	2.8	35	470
10	15	1.7	40	442
20	10	2.5	70	33

聚合条件: $t = 6\ \text{h}$; $x(\text{DVB}) = 1.0\ \%$

从表 2 可知,随着硬单体用量的增加,邵氏硬度增加,伸长率降低。当硬单体用量 $w = 20\ \%$ 时,材料具有橡胶和塑料的双重特性,拉伸强度较高,硬度和伸长率适中。当硬单体用量较少时,主要表现为弹性体的性质。当硬单体量较多时,则材料表现的是塑料性质。

表 3 是硬单体种类对材料力学性能的影响。

表 3 硬单体对聚合物材料力学性能的影响

Table 3 Effects of hard blocked monomer on the mechanical properties of polymer materials

硬单体	配比	300 %定伸强度/MPa	拉伸强度/MPa	撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	断裂伸长率/%	邵氏硬度 A	永久变形/%
AN	20	0.8	0.8	8.6	312	25	20
St/AN	14 6	0.9	1.0	10.0	361	40	36
St/AN/MMA	10 5 5	1.2	1.4	13.9	445	30	36
IBA	20	2.5	4.0	17.9	390	50	16
IBA/St	10 10	1.6	3.1	20.1	432	44	20
IBA/St/AN	8 8 8	7.5	8.7	32.6	340	60	32

聚合条件: $m(\text{NR})\ m(\text{硬单体}) = 80\ 20$, $x(\text{DVB}) = 1.0\ \%$; $t = 6\ \text{h}$

从表 3 可以看出,复合硬单体所得的材料性能较好。这是由于用单独的一种硬单体,受它本身的极性影响,互穿和镶嵌结构不可能特别均匀,一般情况下,极性大的硬单体倾向于聚集在种子乳胶粒的外侧,极性小的单体倾向于穿入种子乳胶粒内部。

当将极性不同的单体复合使用,则在乳粒的外层按共聚物极性大小形成梯度分布,形成明显的镶嵌结构。St + AN + IBA 为硬单体的材料所表现出来的力学性能较好。

2.3 溶胀时间对聚合物力学性能的影响

溶胀时间对聚合物材料的力学性能影响不大(见表4),这是因为在加料、预乳化、通氮除氧整个过程中需30 min,在这个时间内硬单体完成了向天然胶乳种子中的渗入,即建立了分散的单体珠滴与

水相、水相与乳胶粒子之间的平衡。

2.4 重复加工对聚合物力学性能的影响

NR/IBA + St + AN体系经两次加工,其拉伸强度仍然可达6.4 MPa(如表5所示)。

表4 溶胀时间对聚合物材料力学性能的影响

Table 4 Effects of swelling time on the mechanical properties of polymer materials

溶胀时间 t/h	邵氏硬度 A	300 %定伸强度/ MPa	拉伸强度/ MPa	撕裂强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	断裂伸长率/ %	永久变形/ %
0.5	35	-	2.8	10.2	470	60
1.0	28	0.6	1.4	11.5	460	22
5.0	50	2.0	3.3	24.6	332	40
12.0	36	0.8	1.7	11.7	420	30

聚合条件: $m(\text{NR}) : m(\text{St}) : m(\text{MMA}) = 80 : 10 : 10$; $x(\text{DVB}) = 1.0\%$

表5 重复加工对聚合物材料力学性能的影响

Table 5 Effects of reprocessing on the mechanical properties o polymer materials

硬单体	加工次数	300 %定伸强度/ MPa	拉伸强度/ MPa	撕裂强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	邵氏硬度 A	永久变形/ %	断裂伸长率/ %
IBA	1	2.5	4.0	17.9	50	16	360
	2	2.1	3.7	-	44	16	390
IBA/ St	1	1.5	3.0	20.1	44	20	332
	2	1.1	1.4	15.9	48	108	720
IBA/ St/ AN	1	7.5	8.7	32.6	60	32	330
	2	4.7	6.4	30.2	54	20	340

聚合条件:同表3

3 结 论

用(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯腈或共混单体对天然胶乳进行乳液种子互穿聚合,制得互穿聚合物乳液,共聚物可热塑性加工;所得互穿聚合物的力学性能随交联剂用量的增加有一个最佳值,当交联剂用量 x 为1.0 %时,聚合物力学性能最佳;硬单体溶胀时间对聚合物力学性能没有影响,同时硬单体配伍及其用量明显影响互穿聚合物的力学性能。

参 考 文 献

[1] Arnold M, Neupert H J, Rothenhaeusser B. Graft butadiene-Styrene rubber with thermoplastic properties for shoe soles. DD 247906. 1987-07-22

[2] Arnold M, Hamamn E, Huehn G. Improving the flow of thermoplastic rubbers prepared by radical grafting. DD 261794. 1988-11-09

[3] Narkis M, Talmon Y, Silverstein M S. Properties and structure of elastomeric two-stage emulsion interpenetrating networks. Polymer, 1985, 26(8): 1359 ~ 1364

[4] Silverstein M S, Narkis M. Capillary extrusion of elastomeric emulsion crosslinked interpenetrating networks. Polymer Engineering and Science, 1985, 25(5): 257 ~ 263

[5] Silverstein M S, Narkis M. Elastomeric multiphase systems consisting of IPN-domain latex particles. Polym Plast Technol Eng, 1987, 26(3 & 4): 271 ~ 311

[6] Silverstein M S, Talmon Y, Narkis M. Microstructure of polyacrylate/polystyrene two-stage latices. Polymer, 1989, 30(3): 416 ~ 424

(下转第38页)

参 考 文 献

- [1] 石谷彰康. 绝缘ゲート形电界効果 トランジスタの制法. JP 特公昭 56-40814. 1973-12-03
- [2] 松树隆久、手塚 淳夫. 感光性树脂. JP 特开平 8-202030. 1996-08-09
- [3] 仲前昌夫、佐藤寿昭. 感光性树脂. JP 特开平 9-26667. 1997-01-28
- [4] 邓莉莉. 非银盐感光材料. 北京: 印刷工业出版社, 1994
- [5] 角田隆弘. 感光性树脂. 北京: 科学出版社, 1978

Photosensitivity and image forming property of the photopolymer emulsion for screen printing

HUANG Yu-li HOU Hai-yi

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: This article reports the preparation process of the photopolymer emulsion, and the effects of the monomer, film former and inhibitor on the photosensitivity and image forming property of the emulsion. The results indicate that the suitable monomers and film former can improve these properties remarkably, and the photopolymer emulsion possesses satisfactory thermal stability.

Key words: screen printing; photopolymerization; photosensitive emulsion

(上接第 34 页)

Preparation of thermoplastic elastomer using latex interpenetrating network polymerization

SHI Shu-xian Kou Yi XIA Yu-zheng DONG Han-peng LI Xiao-yu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new kind of core-shell latex based on natural latex as "seed" with hard block gradient distribution was synthesized through two stage emulsion polymerization in order to prepare interpenetrating network (IPN). Styrene (St), methyl methacrylate (MMA), acrylonitrile (AN), isobornyl acrylate (IBA), one or two or three was selected as monomer for hard block and oleic acid as emulsifier, divinyl benzene as crosslinker, *t*-butyl hydroperoxide/tetraethylene pentamine as Redox initiation system. The effects of monomers, crosslinker on mechanical properties were studied. The mechanical properties of the final product showed the tensile strength is 8.7 MPa and elongation 300 % ~ 600 %. The resulting materials are able to be reprocessed like thermoplastic.

Key words: seed latex polymerization; interpenetrating polymer networks; natural latex; thermoplastic elastomer