

化 学 译 丛

乙 烯 类 单 体 与
天 然 橡 胶 的 接 枝 共 聚

科 学 出 版 社

化 学 译 丛

乙烯类单体与天然橡胶的接枝共聚

中国科学技术情报研究所
复旦大学化学系高分子教研组 編譯

科 学 出 版 社

內 容 簡 介

本书共有譯文十二篇,簡单介紹如下: (1)在橡胶胶乳中的接枝聚合的条件,重点是对乳化剂量和引发剂系統的研究。(2)早期对天然橡胶在溶液中接枝共聚的机理、接枝共聚物的分离和特性的研究駁为全面性的工作。(3)开始研究橡胶与乙烯类化合物的相互作用的代表作品,为橡胶化学开展了新的一頁。(4)和(5)研究苯乙烯在天然橡胶中的聚合反应和接枝效率的动力学分析,并有支鏈的长度和数目的計算。(6)天然橡胶溶胀接枝聚合的研究。(7)法国在天然橡胶的化学接枝方面的最近成就。(8)簡括介紹英国橡胶工业协会关于天然橡胶接枝的研究动向。(9)虽不是完全属于接枝橡胶范围,但对接枝共聚物的分离和特性测定的实验技术有詳尽的敘述,特别是其中有关接枝共聚結構的研究几个实例,极富有启发性和总结性。另外(10), (11), (12)三篇是介紹接枝共聚合成的一些新方法。

化 学 譯 丛

乙 烯 类 单 体 与 天 然 橡 胶 的 接 枝 共 聚

中国科学技术情报研究所 編譯
复旦大学化学系高分子教研組

科 学 出 版 社 出 版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

1961年12月第一版 书号:2452 字数:118,000
1961年12月第一次印刷 开本:850×1168 1/32
(京) 0001—6,300 印张:4 5/8

定价: 0.68 元

前 言

接枝共聚物和鑲嵌共聚物是一类新型的聚合物，亦是高分子改性的一个重要的方向。单就接枝共聚合方面而論，到目前已有很大的发展。接枝共聚物与一般共聚物是不同的，它是以一种聚合物(天然的或合成的)或共聚物为基础，与另一种单体接枝共聚生成的化合物，即大分子的主鏈上接了其他聚合物的支鏈。在使用的原料种类和合成方法上接枝共聚較一般共聚广泛得多 (Immergut 和 Mark^[1]，Акутин^[2]，井本稔^[3]，Pinner 和 Wycherly^[4] 等对于接枝共聚合的合成方法和机理已写过詳尽的总结性的評論)。接枝共聚物是多种多样的，它的性能具有綜合性，例如既有优良的机械性質又有耐油性，甚至介电性、耐热性、化学稳定性等都能兼而有之。这样，接枝共聚就为合成具有多种特殊性能的聚合材料开辟了新的途径，滿足近代尖端科学技术发展的需要。特別重要的是：用接枝共聚方法对天然橡胶的改性研究已有相当长久的历史，并且已經投入工业生产；改善聚丙烯腈合成纖維的染色能力在工业上亦有实际意义。最近对聚乙烯材料的接枝改性后，它的表面硬度、耐油性、抗张強度等均有显著的提高，比之鋼材和日常器材更为經久耐用。此外，頗具兴趣的例子有天然纖維素上的接枝；各种类型聚合物的輻射接枝；硅、氟聚合物上的接枝；酚醛树脂、环氧树脂上的接枝等。总之，无论从已生产的接枝共聚物材料的性能来看，或是从正在合成中的新型接枝共聚物的多样性和多种优良性能来看，接枝共聚是高分子科学中有着极大发展前途的重要分支。

由于接枝聚合情况較为复杂，过去的一般研究偏重于新的合成方法，对于理論性探討相对地較少。为了更好地了解和掌握接枝共聚的規律以指导生产实践并合成出优良的兼具多种性能的新

型聚合物，必須深入研究接枝聚合反应的机理以及接枝共聚物的性质和结构。

为了促进这一科学部门在我国的发展，我們选譯了一部分国外的有关文献，汇编成本书，供有关工作者参考。由于选譯审校时间仓促，难免有許多缺点和錯誤，我們衷心地希望讀者們給予宝贵的指正和批評。

中国科学技术情报研究所
复旦大学化学系高分子教研组
1960年9月

参 考 文 献

- [1] Immergut, E. H. and Mark, M. *Maκromol. Chem.*, **14** (1956), 322.
- [2] Акутин *Химическая наука и промышленность* **2** (1957), 585.
- [3] 井本稔, 高分子通訊, 1957, 第一卷, 第四期.
- [4] Pinner, S. H. and Wycherly, P., *Plastics (London)*, **22** (1957), 456, 503; **23** (1958), 27.

目 录

前言	(v)
烯类单体在天然橡胶胶乳中的聚合	
.....G. F. Bloomfield, P. M. Swift	(1)
甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯在聚合反应中与橡胶的相互作用	
..... F. M. Merrett	(10)
乙烯类化合物和橡胶的相互作用J. Le Bras, P. Compagnon (22)
苯乙烯在天然橡胶存在下的聚合反应箕浦, 森, 井本 (35)
聚苯乙烯在天然橡胶上接枝支链的长度及数目的测定	
.....森, 箕浦, 井本	(54)
天然橡胶与甲基丙烯酸甲酯的溶胀接枝聚合P. M. Swift (61)
聚甲基丙烯酸甲酯在三叶橡胶上的接枝共聚合	
..... W. Kobryner, A. Banderate	(72)
得自天然橡胶的新型聚合物 L. C. Bateman (85)
镶嵌和接枝共聚物的鉴定 R. J. Ceresa (93)
辐射引发接枝聚合 R. Roberts (111)
单体在交联橡胶中的素炼聚合R. J. Ceresa, W. F. Watson (119)
接枝共聚物的合成	
.....G. Smets, A. Poot, M. Mullier, J. P. Bex	(125)

烯类单体在天然橡胶胶乳中的聚合

G. F. Bloomfield P. M. Swift

Journal of Applied Chemistry, 5 (1955), 609—615.

引 言

各种乙烯基类型单体分散在天然胶乳中的聚合反应曾在文献中叙述过^[1-10]。这些文章中都谈到将单体和一种稳定的胶乳进行混合或者把乳化了单体加入到胶乳中去，然后再加入引发剂使得加入的大部分单体能在合适的时间和温度下进行聚合。在技术方面的改进有：(1)假如用一个对于游离氨或铵离子敏感的系统，则胶乳要脱氨；(2)对于某种特殊引发剂需要调节 pH 值；(3)对于遇氧要起阻聚作用的体系，则应通入惰性气体；(4)如果单体在橡胶中溶解度非常小，则要用一种共同的溶剂。

近来已经证明了用某些有机过氧化物作为在橡胶存在下单体聚合的引发剂，所得的橡胶因聚合物与之化合而在性能上有了很大的改变^[10,11]。为了达到所期望的目的，在胶乳体系中，橡胶颗粒必需吸收单体，这样聚合反应就会在溶胀了的橡胶颗粒内部进行。否则聚合很可能是在乳化了的不包含橡胶的单体相中进行，结果得到了一种紧密的橡胶和聚合物的混合物，而不是橡胶和聚合物的化合物。

对于与此类似的情况，即乳液系统中合成聚合物对溶剂之吸收，当没有过量的可溶于溶剂的肥皂胶束存在时，一般可以认为平衡建立得很快，曾经证明了平均直径为 0.08 微米的聚苯乙烯胶粒和甲苯在 30 分钟以内就达到了平衡^[12]。通常没有见到过聚合速

度超过溶解速度的，所以可以假定聚苯乙烯胶粒与存在着的游离单体相之間維持着平衡的溶解度；而且只要有游离的单体相存在，由于溶解平衡的关系，在聚合时顆粒中的单体和聚合物的比是一定的。

在巴西胶乳中，橡胶顆粒的大小要比聚苯乙烯胶粒大十倍以上，而且顆粒大小的分布很寬。按近年所建議的条件^[8]，甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯在天然橡胶胶乳中的聚合反应可以进行得很快，在加入引发剂后 30 分鐘内，甲基丙烯酸甲酯的聚合反应就进行得非常完全。这个聚合速度可以快到超过分散在乳浆中的过量单体滲入到橡胶胶粒中去的速度。因此在聚合开始以前使橡胶顆粒尽可能吸收更多的单体是非常重要的。測定天然橡胶胶乳和甲基丙烯酸甲酯之間平衡的到达是研究胶乳-单体体系一般性质的指导。甲基丙烯酸甲酯在橡胶中的溶解度有限，这有助于目前的研究；因为分离的乳液状单体相要比用易溶于橡胶中的单体(例如苯乙烯)更容易得到。

实 驗 部 分

甲基丙烯酸甲酯与橡胶胶乳的互溶

用量不超过在橡胶中极限溶解度的甲基丙烯酸甲酯，一面攪拌一面加到未經稳定的巴西胶乳中去，最初浮在上层，但分层很快就轉变为分散的液相，再过不久經靜置也看不出有单体分离出来。凭观察，这个混合过程通常是在 10—15 分鐘内完成，也常用搖动来促进混合。长期靜置后将有部分乳酪化現象出現，時間再久，便产生一层乳酪化了的凝胶。如此未經稳定的胶乳只能用于小規模的混合。在比較大規模的混合时，单体分散得比較慢，以致使胶乳有足够的时间凝結，而且胶乳在与大量单体接触时有一部分凝聚出来。在胶乳中加入稳定剂(干酪素胶、油酸、硬脂酸或非离子型的聚环氧乙烷的縮合物)后，单体的分散更为容易，而且不会事先凝聚出来，如果将油酸或硬脂酸加入单体中去，在攪拌下与含氮的胶乳进行混合可以得到均勻的分散。預乳化单体也可以得到均勻的混合。在稳定剂存在下，单体的配料比可以大大超过单体在橡胶中的极限溶解度，对于同样的单体配料比在未經稳定的胶乳

中要产生分层而在加入稳定剂后的胶乳中就不会产生分层。

聚合技术

甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯在天然橡胶中按已提到的步骤^[9]聚合,可以得到高的转化率。用市售含有0.01% 氢醌的甲基丙烯酸甲酯不需要除去阻聚剂,但如果用含有0.1% 氢醌的则必需除去阻聚剂。

对胶乳来说,稳定剂的选择决定于产物的最终用途。例如对于电器上的应用,硬脂酸胺比其他皂类即干酪素或环氧树脂要好。对其他用途来说,油酸胺是一种特别有效的稳定剂。要使单体在乳液相里自行聚合的可能性减小,稳定剂的用量就应保持最少;在橡胶中用0.5%的油酸胺比较合适。假如稳定剂配料比大大地增加,尤其是加入胶乳中的单体是已经事先乳化过的,那末大部分单体的聚合与橡胶无关。曾在这个条件下进行过乙酸乙酯在橡胶胶乳中的聚合。橡胶或任何其他聚异戊二烯的存在大大地阻止了乙酸乙酯的聚合^[13],以致使溶解在橡胶中的单体不可能聚合。因此用这种方法要得到橡胶与聚乙酸乙酯化合物的希望很少。在橡胶胶乳中乳化的乙酸乙酯能单独聚合而与橡胶无关,得到一种紧密的橡胶-聚乙酸乙酯的混合物^[10]。

过硫酸盐、过硼酸盐、过氧化氢、烷基过氧化氢、苯酰过氧、还原型的活化有机过氧化氢、重氮氨基苯、重氮硫醚、重氮盐以及偶氮二异丁腈都曾用来作为烯类单体在天然橡胶胶乳中聚合的引发剂。在适当的温度下用还原型的活化过氧化氢可以得到很高的转化率。用多缩乙二胺活化过的过氧化氢化合物更为合适,因为它们不需要使胶乳脱氨,而且对氧的阻聚作用并不特别灵敏。叔丁基过氧化氢和对-异丙苯过氧化氢与二缩三乙二胺或三缩四乙二胺合用的结果要比更活泼的对-孟烷、二异丙苯或苯基环己烷的过氧化氢更好。微量可溶性铁是多缩胺活化过氧化氢物配方中的重要部分,而普通浓缩的胶乳中已经含有足够的铁。但偶而发现也需要加入微量的铁,百万分之五的硫酸亚铁已足够了。也曾发现有必要加入相似量的铁盐到新鲜的胶乳中去或加到经过纯化的胶乳中去。

橡胶对于大多数烯类单体的聚合都有阻聚效应^[11,14],而在胶乳中由于非橡胶物质的存在也促进了橡胶的阻聚作用。因此所用引发剂对单体的比要比一般乳液聚合体系中所用的量大得多。当橡胶对单体的比增加时,各种阻聚的影响也增加,要消除各种阻聚的影响,加入引发剂的量与胶乳中橡胶量有关,而与橡胶和单体的比无关。在表1中不同的单体所需要引发剂的比

也不相同。

表 1. 各种不同单体的聚合配方

单 体	100 份橡胶中引发剂的份数		条 件	
	氢过氧化物 ^{a)}	胺 ^{b)}		
甲基丙烯酸酯	0.2	0.2	室温,	放热
丙烯酸酯 ^{c)}	0.3	0.35	60°	6 小时
苯乙烯	0.25	0.1	55°	6 小时
丙烯酰胺 ^{d)}	0.2	0.2	室温,	放热
乙烯吡啶 ^{d)}	0.2	0.2	室温,	放热

^{a)} 叔丁基或对-异丙苯过氧化氢。

^{b)} 三缩四乙二胺。

^{c)} F. J. Popham 未发表的结果。

^{d)} G. P. McSweeney 未发表的结果。

在橡胶胶乳中丙烯腈和偏二氯乙烯不能用胺类活化,但对这些系统已成功地应用了二羟基丙酮-亚铁活化叔丁基过氧化氢来进行聚合^[10],而丙烯腈在橡胶胶乳中的聚合也可以用其他的过氧化物作为引发剂,曾经发现加入苯后有助于得到显明的橡胶-聚合物的化合物^[2]。丙烯酸对橡胶胶乳来说是一种凝聚剂,但是它可以先乳化后再与胶乳混合,借助于重氮引发剂来进行聚合^[7]。

聚合物改性胶乳的性质

在巴西胶乳中橡胶颗粒较大而在合成聚合物的乳液中颗粒均匀而小,由于颗粒大小显著的不同,可以用三种方法来考察起反应后的胶乳,即:

(1) 从巴西胶乳的大颗粒部分制得物质的电子显微镜图中,应该可以鉴别出任何单独生成的聚甲基丙烯酸甲酯颗粒。

(2) 利用选择乳酪化的方法可以将任何的游离聚合物颗粒进行物理分离。

(3) 根据颗粒的大小或密度的不同,聚合物改性胶乳的分级应该可以鉴别出由于比较小的颗粒优先起反应或由于形成单独乳化的聚合物而引起的任何不均匀性。

另外,从改性胶乳制成的薄膜或凝集物可以应用于从溶液中分级沉淀的分离步骤^[11]。然而这仅仅只能得到在橡胶中及在游离态中聚合物含量的总的估计,而不能区别出在胶乳颗粒内部生成的聚合物和在乳液体系中自行聚

合的聚合物。

假如胶乳用至少 10 倍体积的含有 0.5% 氮的 0.01--0.02% 海藻酸铵溶液来稀释, 那末用分級乳酪化的方法很容易得到顆粒大的胶乳部分^[15]。用 0.02% 海藻酸铵反复乳酪化三次以后可以有效地除去残留下的小顆粒, 图 1 就是胶乳的大顆粒部分的电子显微镜图。图 2 是同样的胶乳内含 20% (以橡胶重量計) 甲基丙烯酸甲酯經聚合后的电子显微镜图, 在图中可以看出沒有单独生成的聚合物的小顆粒。



图 1. 胶乳的大顆粒部分
(放大 6,000 倍)

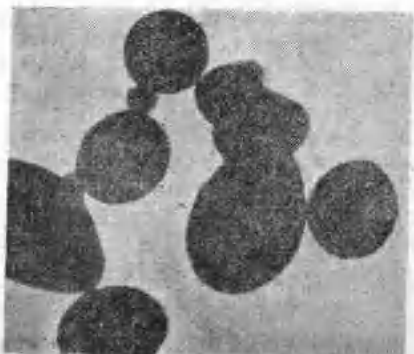


图 2. 甲基丙烯酸甲酯在其中聚合
后的胶乳的大顆粒部分
(放大 12,500 倍)

聚甲基丙烯酸甲酯的比重大于 1。因此假如大顆粒的胶乳与聚甲基丙烯酸甲酯的乳状液混合在一起时, 用 0.02% 的海藻酸铵重复乳酪化可以使較大而較輕的橡胶顆粒浮到表面上来, 而聚合物的顆粒留在水相中。因为当橡胶-聚合物的胶乳混合物凝集在一起而已經干燥时, 应用溶液中分級沉淀的方法不能再使两种成分完全分离, 乳酪化的方法却可以使橡胶和聚合物定量地分离。所以乳酪化的方法显然适合于从已經聚合的胶乳中分离出任何游离乳液聚合物的顆粒。表 2 很清楚地表示出虽然用最大顆粒的巴西胶乳在单独的乳化相中也没有单体聚合, 只要让甲基丙烯酸甲酯有足够时间扩散到橡胶顆粒中去。

在表 2 中表示的大顆粒部分仅仅是橡胶重量的 10%, 而比較小的顆粒达到平衡所需的時間更短。表 3 指出只要 1—2 小时就足以使单体扩散到未分級的胶乳中去。这个問題用下面的事实来证明, 对于 100 份橡胶中甲基丙烯酸甲酯为 40 份以上的体系, 經聚合后, 在巴西胶乳的乳酪化和离心分离过的乳浆中都没有游离的聚合物顆粒分离出来。假如加入稳定剂的量保持最

表2. 大颗粒巴西乳胶: 在引发聚合以前甲基丙烯酸甲酯 (MM)
与橡胶接触时间的影响
橡胶用1%油酸铵; 过氧化胺配方

	聚合前接触时间					
	20分	20分	20分	2小时	6小时	20小时
胶乳中橡胶的重量(克)	7.1	16.4	16.4	17.3	17.6	16.7
加入单体的重量(克)	2.3	7.5	11.8	7.5	7.5	7.5
从乳酪化水相中分出的 PMM ^{a)} 重量(克)	0.55	1.76	4.7	1.4	0.13	0
分析C, %	62.0	60.4	60.65	60.4		
H, %	8.1	8.1	8.1	8.15		
[η]	0.44	0.36	0.54	0.43		
分子量	88,000	70,000	120,000	88,000		
从乳酪中分出的聚合物 改性橡胶 重量(克)	8.8	21.45	22.25	23.0	24.5	23.6
聚合物含量, % ^{b)}	19	24	28	25	30	30
总的 PMM 量(克)	2.2	6.8	10.55	7.0	6.6	6.9
转化率, % (计算值)	95	91	89	93	97	92
生成聚合物, %						
在橡胶相中	76	75	55	80	97	100
在水相中	24	25	45	20	3	0

^{a)} PMM——聚甲基丙烯酸甲酯。 ^{b)} 从氧的含量中推算出来的。

表3. 中等大小颗粒的胶乳(乳酪化的第二级分); 甲基丙烯酸甲酯在天然橡胶胶乳中聚合时接触时间和稳定剂浓度的影响

100份橡胶 中加入单体的 份数	油酸铵, % (对橡胶而言)	接触时间	生成聚合物, %		总的转化率 %
			在橡胶中	在乳浆中	
45	0.5	20分	95	5	91
45	0.5	2小时	100	0	93
45	0.5	6小时	100	0	93
45	1.0	1小时	93	7	90
45	0	1小时	100	0	94
67	1.0	1小时	88	12	91
67	0.5	2小时	98	~2	93
100	1.0	1小时	80	20	90
100	0.5	1小时	95	5	91
100	0.5	2小时	97	~3	92

少, 单体甚至可以再用得更多些。

改性胶乳的不均匀性

试剂向橡胶颗粒里进行的扩散是胶乳中进行反应的速度测定的根据, 所以可以预期到产生不均匀性是与颗粒的大小有关。在将氯化氢加到胶乳内的橡胶中去^[16]和胶乳在酸性催化环化^[17]的情况下都能观察到这一事实。用乳酪化法和离心分离法对甲基丙烯酸甲酯改性胶乳的分级也告诉我们, 即使对橡胶和单体有足够的時間达到平衡也还是有显著的不均匀性^[18]。我们发现小颗粒中聚合物的成分比在大颗粒中要高, 由此看来在巴西胶乳中較小的橡胶颗粒更有利于单体的聚合。

結 論

在常溫下用活化引发系统, 在天然橡胶胶乳中可以得到乙烯基类型单体成为聚合物的高轉化率。表面活化稳定剂的配料比較大, 有利于乙烯基类型单体自行聚合, 而得到橡胶与高聚物的混合物。稳定剂的比例較小同时如有适当的时间让单体扩散到橡胶中去, 那末聚合主要是在溶胀了的橡胶粒子中进行, 当选择适当的单体和引发剂, 是有利于聚合物和橡胶的化合的。

附 录

实 驗 技 术

膠乳顆粒大小的分級

在普通濃縮的胶乳(500 毫升)中, 加入 6 克油酸鈉, 除去非橡胶物質, 如此避免了小顆粒部分的大量杂质。加入水(4100 毫升)、氨水溶液(100 毫升, 比重 0.880)和 1% 的海藻酸鈉溶液(70 毫升)放置四天让胶乳乳酪化, 得到第一級顆粒最大的乳酪級分。将下层的乳浆分离掉, 把乳浆中海藻酸鈉的浓度提高到 0.025%, 得到較大顆粒的第二个乳酪級分。将乳浆中所含海藻酸鈉的浓度再提高到 0.05%, 得到中等大小顆粒的第三个乳酪級分。最后 0.2% 的海藻酸鈉已足以乳酪化所有残留下来的橡胶粒子。每一个乳酪化的級分再在海藻酸鈉的溶液中乳酪化三次(海藻酸鈉合适的浓度分别为 0.02, 0.03, 0.06 和 0.25%)。二种胶乳样品经过这样的处理后得到下面的級分:

在級分中橡膠总的分數%

	离心浓缩的胶乳	电析的胶乳
第一乳酪級分	10	17.5 (N, 0.04%; O, 0.41%)
第二乳酪級分	53	42 (N, 0.03%; O, 0.43%)
第三乳酪級分	17	17 (N, 0.04%; O, 0.58%)
第四乳酪級分	20	23.5 (N, 0.07%; O, 1.35%)

甲基丙烯酸甲酯在橡膠膠乳級分中的聚合

胶乳是用水稀释的，因此最后的固体含量不会超过 55%，加入需要量的油酸鈣（2% 的溶液）。加入硫酸亞鐵使稀水溶液相中亚鐵的含量为百万分之 5—10。一面攪拌甲基丙烯酸甲酯一面把它加到胶乳中去，所需接触的时间在表 2 中指出，然后按照表 1 的量加入引发剂。对于混合后要在 2 小时内开始起反应者，把过氧化氢物先加在单体中，只是加入胺（在 10% 的溶液中）来引发聚合。在 6 小时和 20 小时的实验中，过氧化氢物和胺在指出的接触时间以后同时加入。在 10—15 分钟内发生很快的放热聚合；保持过夜后，胶乳再用 0.02% 海藻酸鈣溶液稀释让它乳酪化。加入过量的盐酸和小量的氯化鈣，加热到 100℃，使聚甲基丙烯酸甲酯从乳浆中回收出来，然后用甲醇萃取进行纯化，溶解在苯中，离心分离除去海藻酸和冷冻干燥。把乳酪傾入到比它体积大三倍的 0.5% 沸騰的甲酸中去，可以分出面包屑状的聚合物改性橡胶。

甲基丙烯酸甲酯在天然橡膠膠乳中聚合的一般步骤

普通含胶量为 60% 的用氨饱和过的胶乳，加到等体积的水中去，水中有相对于橡胶量 0.5% 的油酸鈣。一面攪拌一面加入所需要数量的甲基丙烯酸甲酯（氢醌的含量不超过 0.01%），在甲基丙烯酸甲酯中预先加入叔丁基或对-异丙基过氧化氢，用量是按胶乳中每 100 份橡胶用 0.2 份計算。放置 2 小时以后再攪拌加入相应数量的三縮四乙二胺（相当于 10% 的溶液）。然后停止攪拌，盖好反应的容器；如果液体几乎占有容器的全部体积，就没有必要另作排除空气的措施。在 2 小时以内聚合就很完全了，同时温度上升。把这胶乳傾入至少三倍于它本身体积的含 0.5% 甲酸的沸水中去，产物就分离出来了，最后面包屑状的产物很容易过滤或离心分离，洗滌，干燥和在炼胶机上碾成片。

某些列于表 1 中的其他的单体也可以代替甲基丙烯酸甲酯用来改变橡胶的性能。

参 考 文 献

- [1] Bacon, R. G. R., Farmer, E. H., & Schidrowitz, P., *Proc. Rubb. Tech. Conf.*, (No. 1, London), 1938, p. 525.
- [2] Compagnon, P., & Le Bras, J., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **212** (1941), 616; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1944, **11**, 553; *Rev. gén. Caoutch.*, **24** (1947), 281.
- [3] Soc. Auxiliare de L'Institut Francais du Caoutchoue, B. P. 588, 551.
- [4] du Pont de Nemours & Co., E. I., U. S. P. 2,422,550.
- [5] Imperial Chemical Industries Ltd., B. P. 573,062.
- [6] Dunlop Rubber Co, Ltd., B. P. 652,401; 675,489; 689,570.
- [7] Koolhaas, D. R., van der Bie, G. J., and van Essen, W. J., *Arch. Rubb. Cultiv.*, **27** (1950), 197.
- [8] Bloomfield, G. F., *Rubb. Developm.*, **5** (1952), 34.
- [9] British Rubber Producers' Research Association: 'Heveaplus M', 1954.
- [10] Bloomfield G. F., Merrett, F. M., Popham, F. J., and Swift, P. McL., *Proc. Rubb. Tech. Conf.*, (No. 3 London) 1954, in the press.
- [11] Merrett, F. M., *Trans. Faraday Soc.*, **50** (1954), 759.
- [12] Morton, M., Kaizerman, S., and Altier, M. W., *J. Colloid Sci.*, **9** (1954), 300.
- [13] Allen, P. W., Merrett, F. M., and Scanlan, J., *Trans. Faraday Soc.*, **51** (1955), 95.
- [14] Scanlan, J., *Trans. Faraday Soc.*, **50** (1954), 756.
- [15] Kelsey, R. H., and Schmidt, F., *Industr. Engng Chem.*, **43** (1951), 406.
- [16] Gardon, M., and Taylor, J. S., *Proc. Rubb. Tech. Conf.*, (No. 3, London), 1954, in the press.
- [17] Bloomfield, G. F., *Proc. Rubb. Tech. Conf.*, (No. 3, London) 1954, in the press.
- [18] Bloomfield, G. F., and Popham, F. J., Unpublished observations.

[何曼君译,江明校]

甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯在聚合反应中 与橡胶的相互作用

F. M. Merrett

Transactions of the Faraday Society, 50 (1954), 759—767.

引 言

α -亚甲基基团上的一个氢原子被一个正在生长的高聚物链夺取,橡胶分子便成为一个能再引发聚合的自由基,这种链转移过程是支链接到橡胶上去的一个方法。

3,7-二甲基辛二烯-[1,6] (dihydromyrcene) 对某些乙烯基类高聚物的链转移常数具有合理数值的这一事实,支持了上面的想法。假如相互作用存在的话,则在链转移低的情况,橡胶主链将接上少量的长支链;在链转移高的情况,将接上大量的短链。实验指出甲基丙烯酸甲酯对二甲基辛二烯的链转移常数的大小适中,不致严重阻碍聚合反应,故选它为对象,以作为探索与橡胶化合的一个范例。

实验部分

反应的方法 与第一部分所运用的方法相同,但那时只要测定分子量,而目前工作需要记录反应的全部历程,因此要用到膨胀仪的技术。

浓度约5%的橡胶溶液已非常粘厚,但还可以用膨胀仪研究。所以多数实验所用的体系按体积计的组成是:橡胶5%、甲基丙烯酸甲酯50%和苯45%。同时,每一毫升单体加1.0毫克的苯酰过氧。将二片淡色烟片在炼胶机上稍作处理,分子量降到560,000和480,000(用渗透压法);它们完全能溶于苯。一般在烧瓶中加入定量苯后以氮气流驱去空气,加入橡胶使它溶胀

48 小时，然后将苯酰过氧和已经纯化好的甲基丙烯酸甲酯加入。在 25—30℃ 用磁力搅拌混合物直到生成均匀溶液为止。用 10 磅/吋²的氮气压力将反应溶液压入 3—200 毫升容量的膨胀计。充满后，膨胀计以液态空气冷却之，抽真空，封口，然后很快地温热到室温。

当反应的时候，膨胀计夹在钢架上并全部浸入温度控制在 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温槽内。反应在通常情况下进行。根据膨胀计的大小和单体聚合后密度的改变情况可以了解反应进行的程度。当反应到达所需要的阶段后，开启膨胀计迅速以苯稀释内容物或冷至 0°C 再开启。不论哪一种情况，聚合物混合溶液都要用苯稀释至总聚合物浓度为 1—2%，然后加入八倍体积含有少量 (0.01%) 无水氯化钙的甲醇沉淀剂。沉淀放置过夜，用 3 号烧结玻璃漏斗分离之。为了证明沉淀的完全性，曾做了几个核对试验，从未起反应的混合物中单独沉淀出橡胶。一般橡胶的回收率为 99% 或更高。

固体“粗制”聚合物在 70°C 温度下真空 (0.001 毫米汞柱) 干燥，每隔 4 小时取出一小部分试样在 0.001 毫米汞柱的真空度和 150°C 下加热，以检验残余的挥发性物质，挥发性物质决不超过 4%，正常的在 0.3—0.5% (对各级分也要作同样处理，试样要测定氧的含量，其中只要包藏着少量的甲醇就会相对地造成较大误差)。

分离步骤 假使发生链转移，那末反应的固体产物即“粗制”聚合物，可能包含有橡胶、橡胶-甲基丙烯酸甲酯化合物和聚甲基丙烯酸甲酯。根据反应混合物的重量及其橡胶的含量以及“粗制”聚合物的产量，就可以求得“粗制”聚合物中橡胶和甲基丙烯酸甲酯的总组成。为了测定化合物的含量，设想到一个将“粗制”聚合物分离为三个成分的方法。“粗制”聚合物的溶液性质是异常的，因为用仅能溶解一种成分的溶剂来萃取“粗制”聚合物时，会形成一个分散体系，很易穿过 4 号烧结玻璃漏斗。最后设计出的方法如下：

在 20°C 和很好的搅拌条件下，将甲醇缓慢地加入 10 毫升 1% 的“粗制”聚合物的苯溶液中。当甲醇加至 20 毫升时，开始出现好象水分散在苯中的混浊。如果加以离心分离或静置，该混浊在管子底部就形成棕色透明的凝胶。倾析后继续加甲醇于上层澄清液中，在甲醇总量加到 2.3 毫升时，这一成分事实上已完全分离出。分离所得凝胶经红外光谱分析和氧的测定，有 95% 的游离橡胶。如果需要，可以溶解在苯中重新沉淀以纯化之。橡胶分子量在 50,000 到 100,000 的范围内均能沉淀出。

在倾析出的澄清液中继续加入甲醇，加至 2.5 毫升，出现一种不明显的