

## 实验二十二 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸(AA)与 SBS

### 接枝共聚物的合成及其粘接性能测试

SBS 是苯乙烯—丁二烯—苯乙烯三嵌段共聚物，易溶于烃类溶剂，具有表面摩擦系数大(抗滑)、质轻、透气、耐磨、耐低温、弹性及加工性能好等优异的性能。但对某些极性材料缺乏初粘力和足够大的附着力，因此可以采用热塑性弹性体 SBS 与丙烯酸酯类单体(MMA, AA)进行接枝共聚反应，制成 SBS-MMA-AA 三元接枝胶粘剂来提高材料的粘接性能，本实验着重探讨了甲基丙烯酸甲酯 MMA、丙烯酸 AA 接枝 SBS 的转化率(SBS 胶粘剂中含有 PMMA、PA 的均聚物和 MMA-AA 的共聚物，因此讨论的主要是转化率而不是接枝率)，对剥离强度的影响。

#### 一、实验目的：

1. 学习 MMA、AA 与 SBS 接枝共聚的原理
2. 了解测试粘合剂的剥离强度一般方法

#### 二、实验原理

MMA、AA 与 SBS 的接枝聚合反应按自由基链锁聚合历程进行。一般认为：接枝聚合既有过氧化苯甲酰 (BPO)分解产生的初级自由基进攻 SBS 主链产生的不饱和键，与 MMA、AA 反应形成接枝聚合物；又有 MMA、AA 增长着的大分子链自由基向 SBS 主链转移生成大分子自由基后，再与 MMA、AA 反应而形成 SBS 的接枝聚合物，也有 MMA、AA 的共聚物及其均聚物。因此 MMA、AA 与 SBS 接枝共聚反应结束后的产物是接枝聚合物、共聚物、均聚物等共混体。对于接枝反应，接枝聚合的难易决定于 MMA、AA 单体所形成的链自由基对 SBS 的链转移常数及 SBS 大分子自由基是否能顺利地引发单体 MMA 的聚合。

#### 三、实验仪器设备及流程

实验设备：250ml 三口烧杯一只，150℃温度计一只，200ml、10ml、5ml 量筒各一个，玻璃棒，冷凝管，搅拌器，加温水浴，分析天平、30 块试样条。

实验药品：SBS，甲基丙烯酸甲酯(MMA)，丙烯酸(AA)、过氧化二苯甲酰(BPO)，甲苯。

#### 四、实验操作步骤

将 30g 的 SBS 和 100ml 的甲苯加入 250ml 的三口烧杯中，在 50℃ 条件下搅拌溶解，溶解完全后，将 8g 的 MMA、2g 的 AA 和 0.6g 的 BPO，加入该溶液中，升温至 75℃，每反应半个小时后，停止搅拌器，用玻璃棒取少量反应溶液，均匀涂布在试样条上，然后与另一试样条相互粘接，每个批号试样三个，4 个小时后，反应停止。

把粘接好的试样条置于室温下 24 个小时，然后测其剥离强度。

测试方法：

##### 1. 剥离强度的测试

剥离强度按 GB/T 2791-1995 标准测定，试样尺寸：长 200mm，宽  $25 \pm 0.5\text{mm}$ ，其尺寸要精确地测量并写入试验报告。(见图 1)。

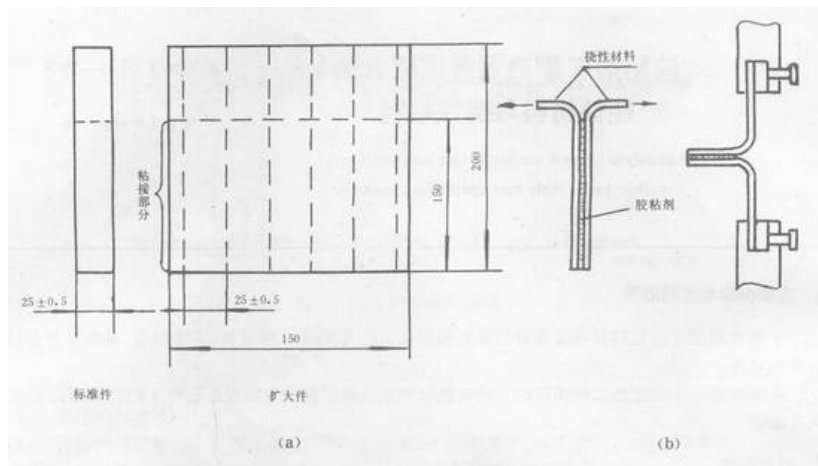


图 1 挠性材料与挠性材料粘接件 T 剥离试验

首先进行试样的表面处理和使用胶粘剂，在每块被粘试片的整个宽度上涂胶，涂胶长度为 150 mm，试样剥离长度至少要有 125 mm。

试验结果处理：对于每个试样，从剥离力和剥离长度的关系曲线上测定平均剥离力，以 N 为单位。计算剥离力的剥离长度至少要 100mm。但不包括最初的 25mm，可以用划一条估计的等高线(见图 2)，或用测面积法来得到平均剥离力。如果需要更准确的结果，还可以使用其他适当的方法。

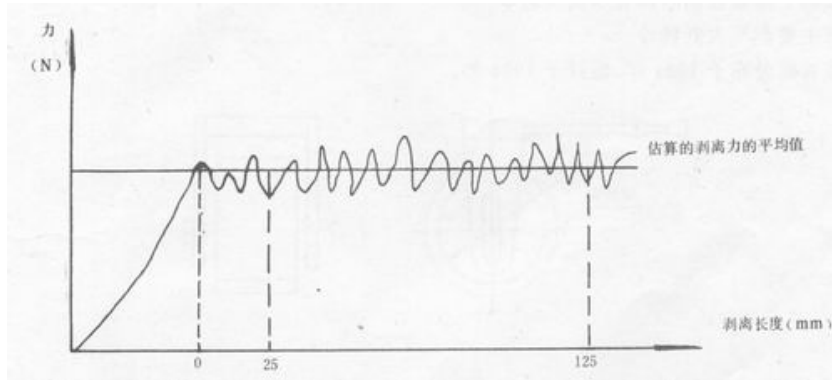


图 2 典型的剥离力曲线

记录下在这至少 100mm 剥离长度内的剥离力的最大值和最小值，计算相应的剥离强度值。

$$\sigma_T = \frac{F}{B}$$

式中： $\sigma(T)$ —剥离强度，kN / m；

$F$ —剥离力，N；

$B$ —试样宽度，mm。

计算所有试验试样的平均剥离强度、最小剥离强度和最大剥离强度。

## 2. 转化率、接枝串、接枝效率的测定

称取待测胶液用无水乙醇沉淀，除去未反应单体和溶剂，在 100~110℃ 下烘干至恒重，得未接枝的骨架聚合物、接枝物、均聚物聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA 的总重。

同样地，取待测胶液用乙醇、丙酮混合液沉淀，除去未反应单体、溶剂和 PMMA，得未接枝骨架聚合物、接枝物总重。

转化率(%) = 聚合的单体重 × 100 / 加入的单体总重；

接枝率(%) = 接枝的单体重 × 100 / 骨架聚合物总重；

接枝效率(%) = 接枝的单体重 × 100 / 聚合的单体重。

## 三、数据处理

表 1 反应时间对粘合剂剥离强度的影响

时间(min)	0			30			60		
试样号	0-1	0-2	0-3	1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3
剥离强度( $kN/m$ )									
均剥离强度( $kN/m$ )									
转化率(%)									
接枝率(%)									
接枝效率(%)									
时间(min)	90			120			150		
试样号	4-1	4-2	4-3	5-1	5-2	5-3	6-1	6-2	6-3
剥离强度( $kN/m$ )									
均剥离强度( $kN/m$ )									
转化率(%)									
接枝率(%)									
接枝效率(%)									
时间(min)	180			210			240		

## 六、分析讨论题

1. 为什么 SBS 能够进行接枝反应?
2. 为什么选用丙烯酸酯类单体作为接枝单体?
3. 总结一下接枝率, 剥离强度与反应时间的关系?

( 执笔人: 江国栋)