

研究简报

甲基丙烯酸甲酯-二乙烯苯共聚物交联度的表征*

严隽坦 周培庆 张宝生
沈培明 王进 张红珍
(华东师范大学化学系)

交联度是离子交换树脂的重要参数之一,对树脂的性能有很大的影响。有关离子交换树脂交联度的测定曾有一些报道^[1-3]。本实验样品所用交联剂与苯乙烯-二乙烯苯(ST-DVB)共聚物相同,但因 MMA-DVB 共聚物裂解产物中 α -MST (α -甲基苯乙烯)峰很小,且与交联度没有定量依赖关系,故上述表征交联度的方法对本实验不适用。为此,本文研究了表征 MMA-DVB 交联度的方法,并取得满意的结果。

本实验使用国产 SP-501 色相色谱仪,并配以南京分析仪器厂生产的管炉裂解器,色谱柱内径 3—4 毫米,长 2 米,以涂有 15% DC-550 固定液的 Chromosorb W-HP 为固定相,柱温 130°C,裂解温度 550°C, FID 检测。以 N₂ 作载气,流速 28ml/分。

MMA 为化学纯,经减压蒸馏后备用。交联剂 DVB 为工业品,使用前用 10% NaOH 溶液洗去阻聚剂^[4],干燥后用色谱方法分析其各组分含量^[5],结果见表 1。

表 1 工业DVB中各组分的百分含量

编 号	二乙烯苯(%)		乙基乙烯苯(%)		二乙基苯(%)
	<i>m</i> -DVB	<i>p</i> -DVB	<i>m</i> -EVB	<i>p</i> -EVB	
D-1*	25.43	14.59	32.63	12.88	13.87
D-2	28.20	15.77	30.47	11.54	13.42
D-3	30.07	16.38	30.00	10.59	12.16
D-4*	36.94	18.34	28.24	8.94	6.94
D-5	24.28	49.94	13.04	6.42	5.32

* 系高桥化工厂工业二乙烯苯。

本文样品由悬浮聚合法制得。将已处理的 MMA 和 DVB,按一定配比进行共聚,各样品中所含 DVB 分别占总共聚单体的重量分数为 4%、8%、12%、16%、20% 和 24%。以过氧化苯甲酰为引发剂(用量 1%),反应温度 70°C,直至反应基本进行完全,各共聚组分都进入共聚物中,故可把原料配比中 DVB 含量看作为共聚物交联度数值。共聚物经热水、冷水、乙醇反复洗涤,再用丙酮抽提,然后真空干燥至恒重,备用。

共聚物的裂解谱图如图 1 所示。实验证明, EVB 和 *m*-DVB 峰高与共聚物交联度有定量依赖关系,可用 $(h_{EVB}/h_{m-DVB})^{平均}$ 表征其交联度。在交联度为 4—24% 的范围内,呈

* 1983年7月27日收到。

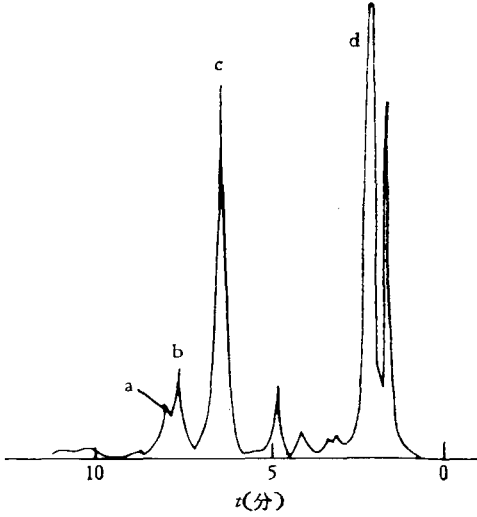


图1 MMA-DVB 共聚物裂解色谱图

a) *p*-DVB; b) *m*-DVB; c) EVB; d) MMA.

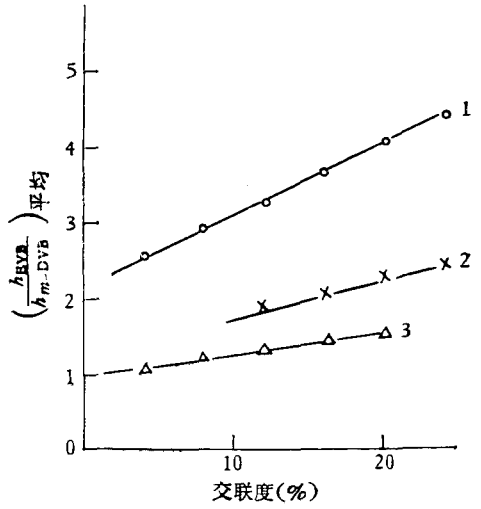


图2 峰高比-交联度关系图

1) CMD-1; 2) CMD-4; 3) CMD-5.

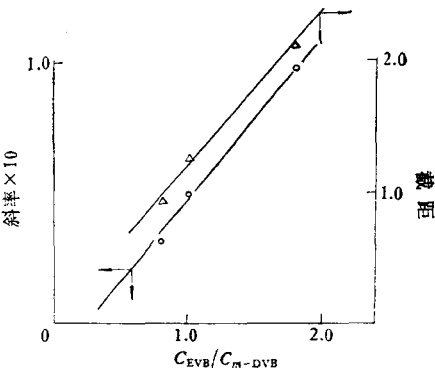


图3 C_{EVB}/C_{m-DVB} 与斜率截距的关系

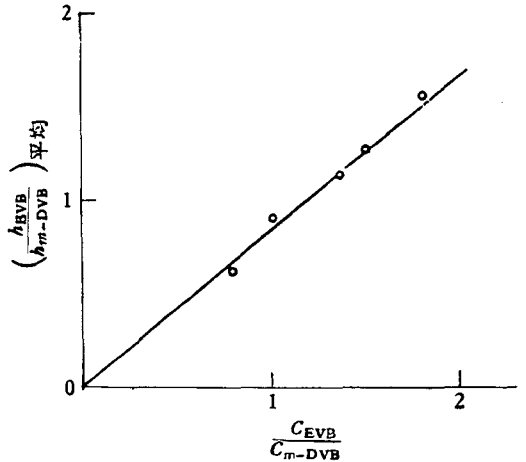


图4 峰高比-组成校正曲线

线性关系。

采用不同批次工业 DVB，以及设法改变 DVB 中各组分的相对含量，由此共聚所得样品，其 $(h_{EVB}/h_{m-DVB})_{平均}$ 与交联度仍呈线性关系，结果见表 2 和图 2。

由图 2 可见，三条直线的斜率和截距均不相同。如用最小二乘法计算表 2 中三组数据所对应的直线的斜率和截距，并以此分别对原料中（即进入共聚物中）的 EVB 和 *m*-DVB 百分含量之比 C_{EVB}/C_{m-DVB} 作图，如表 3 和图 4 所示。由图 3 可见，两者均为直线。只要知道原料中 C_{EVB}/C_{m-DVB} ，即可由图 3 求得相应的斜率和截距值，从而可作出相应的 $(h_{EVB}/h_{m-DVB})_{平均} \sim$ 交联度曲线。这样，只要测得样品的 $(h_{EVB}/h_{m-DVB})_{平均}$ 即可求出其交联度。

表 2 不同样品峰高比-交联度值

交联度 (%)	(h_{EVB}/h_{m-DVB}) 平均		
	CMD-1 (40%)	CMD-4 (55.28%)	CMD-5 (74.22%)
4	2.53	—	1.03
8	2.91	—	1.20
12	3.24	1.83	1.32
16	3.68	2.06	1.44
20	4.08	2.28	1.53
24	4.45	2.41	—

注: 括弧中数字表示原料中 DVB 百分含量。

表 3 用最小二乘法计算所得的斜率和截距

样品编号	c_{EVB}/c_{m-DVB}	斜率 $\times 10$	截距
CMD-1	1.79	0.97	2.13
CMD-4	1.01	0.49	1.26
CMD-5	0.80	0.01	0.93

为了定量估算共聚物裂解前后组成变化情况,在同样色谱条件下,测定已知组成的工业 DVB 的 (h_{EVB}/h_{m-DVB}) 平均,并对其组成 c_{EVB}/c_{m-DVB} 作图,得一条通过坐标原点的校正曲线,见图 4. 由裂解图谱测得的 (h_{EVB}/h_{m-DVB}) 平均,根据校正曲线可求裂解产物的组成. 数值列于表 4 中.

结果表明, $(c_{EVB}/c_{m-DVB})_{裂解产物} \gg (c_{EVB}/c_{m-DVB})_{共聚物}$. 原因不外是裂解时 EVB 增多或 DVB 减少,或两者同时发生. 将工业 DVB 提纯精制,得 99.4% DVB (p -DVB 93.3%, m -DVB 6.1%) 与 MMA 共聚,所得共聚物几乎不含 EVB,但裂解图谱中发现明显 EVB 峰,这是 DVB 转化为 EVB 的有力例证.

表 4 共聚物裂解前后组成变化情况

编 号	共聚物中 c_{EVB}/c_{m-DVB}	裂解产物中 c_{EVB}/c_{m-DVB}
CMD-1	1.79	3.75
CMD-4	1.01	2.12
CMD-5	0.80	1.53

共聚物的裂解过程可归结如下:

1. 解聚裂解 MMA、DVB、EVB 均参加反应,进入共聚物中形成相应链节. 由于 MMA 不含 α -H,在裂解时转变为单体,与 MMA 邻接的 DVB、EVB 也分别裂解为各自的单体,原料中 EVB 越多, (h_{EVB}/h_{m-DVB}) 平均 也越大,这就是图 2 中三条直线峰高比范围不同的原因所在.

2. 有氢转移的无规裂解 随交联度增大, DVB 与 EVB 含量也相应增多,其各自间和相互间键接机率也增大,由于两者均含 α -H,裂解时发生分子内和分子间的氢转移^[7],导致部分 DVB 转变为 EVB. 这可解释随交联度增加而 (h_{EVB}/h_{m-DVB}) 平均 增大的现象.

参 考 文 献

- [1] Blasius, E., *Z. Anal. Chem.*, 1973, 264, 278.
[2] Blasius, E., *ibid.*, 1973, 264, 290.
[3] 傅秀城、金焘高, 石油化工, 1982, (11), 736.
[4] Parrish, J. R., *Anal. Chem.*, 1975, 47, 1999.
[5] Blasius, E. and Lohde, H., *Talanta*, 1966, 13(5), 701.
[6] Loon, L. D. and Winslow, F. H., in *Polymer Stabilization*, (Editor, Hawkins, W. L.,) Wiley-Interscience, New York, 1972, p. 118.
[7] Sousa Pessoa de Amorim, M. T., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1981, 3, 19.

CHARACTERIZATION OF THE DEGREE OF CROSSLINKING OF METHYL METHACRYLATE-DIVINYLBENZENE COPOLYMER

Yan Juntan, Zhou Peiqing, Zhang Baosheng, Shen Peiming, Wang Jin and
Zhang Hongzhen

(Department of Chemistry, East China Normal University)

ABSTRACT

The characterization of the degree of crosslinking of methyl methacrylate-divinylbenzene (MMA-DVB) copolymer was studied by means of pyrolysis chromatography. Linear relationships were obtained between $(h_{\text{EVB}}/h_{\text{m-DVB}})_{\text{average}}$ and the degree of crosslinking (in the range of 4—24%) when different samples of DVB were used as raw material. Refinement of the data made it possible to determine the degree of crosslinking directly from the averages chromatographic peak height ratio mentioned above and the composition of DVB used. The mechanism of the pyrolysis of the copolymer was also discussed and a comparatively satisfactory explanation was proposed.