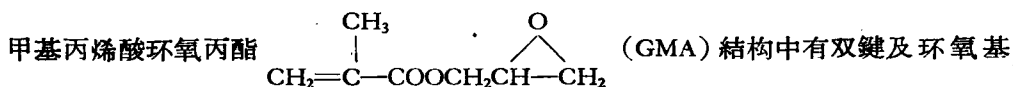


甲基丙烯酸环氧丙酯共聚物的研究*

郑平 黄美玉 刘淑卿

(中国科学院化学研究所)



，含有这种单体的自由基型共聚物的分子链上系有反应活性的环氧基团，能进一步起各种反应，可以被利用来合成体型高分子或接枝共聚物。下面即报告两个有关的研究工作。

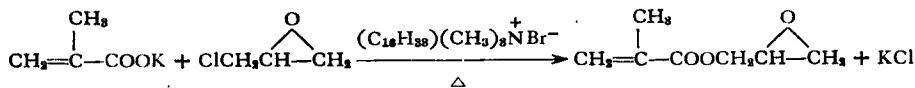
I. 甲基丙烯酸环氧丙酯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸三元共聚物的研究

对于通过先加聚后缩聚来合成的体型高分子研究得较少。本文报告通过这样途径合成体型高分子的一例。

当 GMA 和甲基丙烯酸甲酯(MMA)及甲基丙烯酸(MA)共聚合时，共聚产物中同时含有 $\text{C}-\text{C}$ 和 COOH ，它们在较高温度下能相互反应而造成交联。在此交联反应中，不释出小分子产物，体积变化也很少，因而适用于本体聚合的方法。

实 验 部 分

原料：MMA 和 MA 采用市售商品，使用前减压蒸馏一次。MMA 沸点 62—63°C/200 毫米；MA 沸点 60—61°C/12 毫米；引发剂偶氮双异丁腈亦为市售商品，用乙醇重结晶一次，熔点 105—106°C。GMA 系用下法合成：



在一附有电动汞封搅拌器和带 CaCl_2 干燥管的迴流冷凝管和温度计的 1000 毫升三颈烧瓶中，放入 100 克经过干燥和磨细的甲基丙烯酸钾盐、500 克干燥的环氧氯丙烷（沸点 115.5—117°C）、1 克三甲基十六烷基溴化铵（催化剂）及 1 克对苯醌在搅拌下加热迴流 1 小时，冷却后滤去沉淀。滤液经减压分馏，GMA 在 65.5—66°C/3 毫米蒸出， $n_D^{25} = 1.4482$ ，得量 87 克，合理论产率的 76%。

聚合：在内径 6—9 毫米的玻璃封管内进行聚合，单体按一定比例混合后加 0.1% 偶氮双异丁腈(AIBN)，注入封管，随即封口（不作去氧处理）。聚合的温度变化周期是 45—50°C，12 小时；70—80°C，2 小时；100°C，4 小时。

* 曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子论文报告会(成都)上宣读。

热处理: 在普通电热烘箱内的空气中进行。

红外吸收光谱测定: 把共聚物溶在丁酮里, 加石油醚使之沉淀析出, 真空干燥后复溶于丁酮, 铸成厚约 10—20 微米的膜, 在 Carl Zeiss UR 10 红外光谱仪上测定其 150°C/12 小时热处理前后的红外吸收光谱。

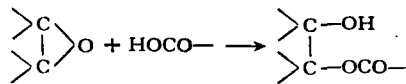
温度形变曲线的测定: 用自行设计的压缩形变仪测定, 样品用铣床铣成, 高 1.5 厘米, 直径 0.5 厘米, 负荷重 1 公斤, 升温速度约 1°C/分(由于仪器设计有缺点, 变形读数最后未能折算成百分变形率)。

热失重的测定: 把含 GMA 和 MA 各 10% 的共聚物样品, 在 150°C 热处理 12 小时, 然后用热天平在 $160 \pm 3^\circ\text{C}$ 及 $180 \pm 3^\circ\text{C}$ 下测定失重及外形变化情况。

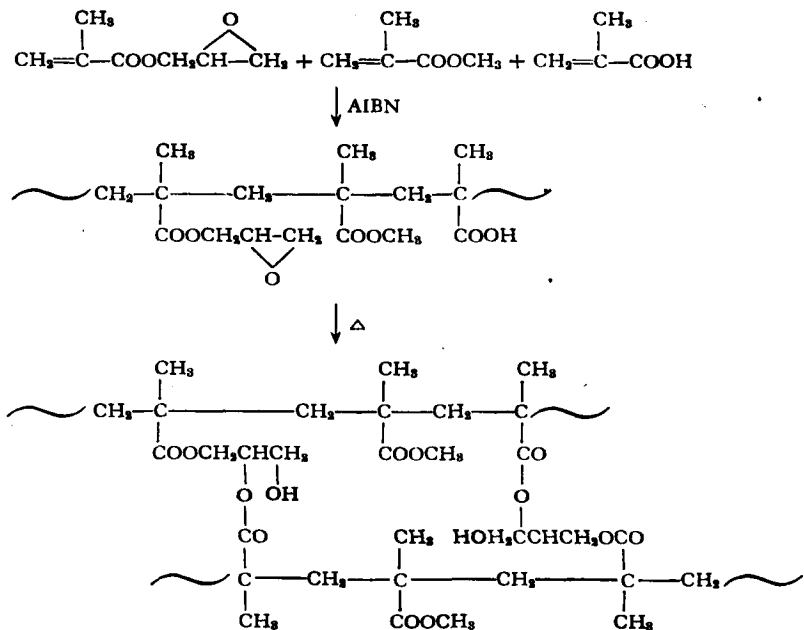
结 果 与 讨 论

在 MA 含量不超过 30% 时, 所有共聚物都是无色透明的固体, 外观酷似普通有机玻璃。其 GMA 和 MA 含量超过 10% 者, 往往在热处理前已发生交联; 而此两者的含量不足 5% 时, 热处理后也不容易交联。只有在两者的各自含量在 5—10% 范围以内, 才容易控制, 使聚合和交联分两步进行。

比较热处理前后的红外吸收光谱(图 1), 可以看出下列变化。在热处理以前, 在 915 厘米⁻¹ 波数处有一个明显的吸收峰, 标识环氧基团的存在; 而在 3530 厘米⁻¹ 处, 没有明显的标识羟基的吸收峰。在热处理以后, 915 厘米⁻¹ 波数处的吸收峰变矮; 而在 3530 厘米⁻¹ 波数处却出现了新的吸收峰。这些变化指出热处理时起了下列反应:



据此, 我们认为这一两步聚合的过程, 大体上可以图示如下:



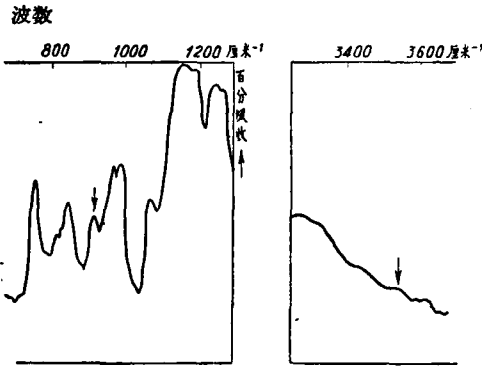


图 1A. 共聚物在热处理前的紅外吸收光譜

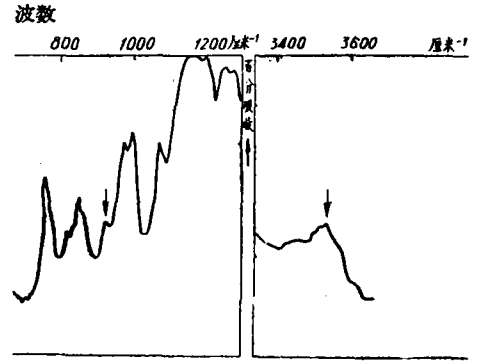


图 1B. 共聚物在 150°C/12 小时热处理后的紅外吸收光譜

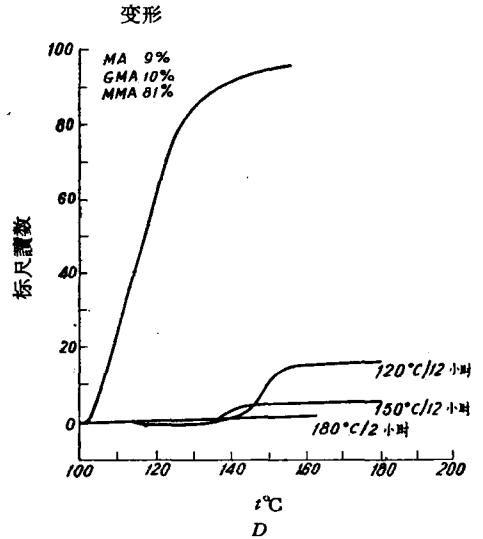
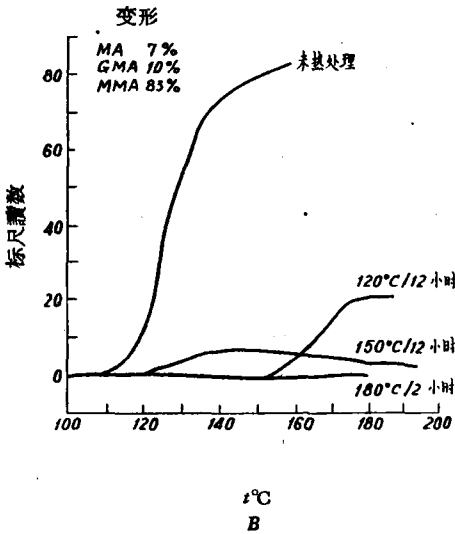
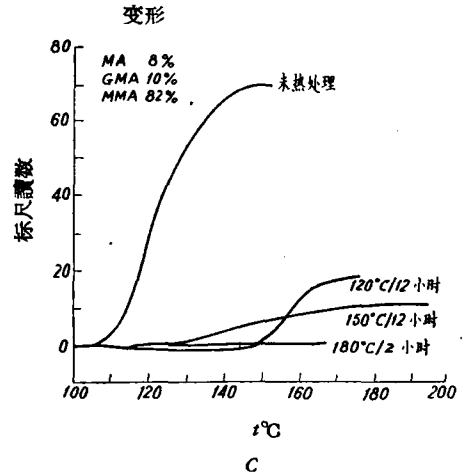
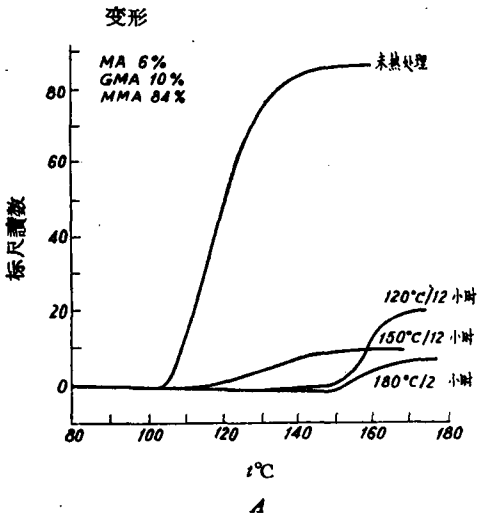


图 2 不同組成的 MMA-GMA-MA 共聚物經不同溫度热处理后的溫度变形曲綫

由于是羧酸与环氧起反应, 开环的方向大概不是很专一的, 故暂作如上的表述。

为了了解共聚物的组成和热处理温度对交联反应结果的影响, 我们把含 GMA 10%, MA 6、7、8、9% (其余为 MMA) 的四个共聚物样品, 分别在未热处理以前及经 120°C/12 小时, 150°C/12 小时或 180°C/2 小时处理后, 测定了温度形变曲线, 结果见图 2A, B, C, D。由此可见, 在未热处理以前, 共聚物是线型高分子, 其软化点和普通有机玻璃相仿。经不同温度热处理后, 处理温度愈高, 最终变形程度愈小, 但开始变形的温度却是经 150°C 处理者低于经 120°C 处理者。鉴于 180°C 有引起分解的可能, 所以热处理温度以 120°C 较宜。经过热处理, 这四个组成的共聚物的软化点均约提高到 150°C 左右, 应当指出, 交联以后, 高聚物的脆性增加了。

热失重测定的结果见表 1。

表 1

160°						
时间(小时)	6	12	18	24		
失重(%)	0.31	0.38	0.36	0.43		
外 观	微黄, 透明	浅黄, 透明	同前	同前		
180°						
时间(小时)	2	4	7	8	10	12
失重(%)	3.5	6.6	10.1	11.6	14.5	17.3
外 观	浅黄、透明 表面出裂纹	鲜黄、裂纹 加多	深黄、完全 龟裂	同前	同前	同前

很显然, 这些共聚物在 160°C 以下是比较稳定的, 而在 180°C 以上则很不稳定。

II. 聚甲基丙烯酸酯-聚己内酰胺接枝共聚物的研究

在碳链高分子上接枝杂链高分子的研究工作比较少。较为系统的研究只有 Колесников 和曾汉民等所作的一系列工作^[1], 他们的工作侧重于聚酯方面。1959 年在 Nottingham 召开的国际高分子会议上, Wichterle^[2] 和 Chapman^[3] 分别提出了两篇以聚己内酰胺接枝于苯乙烯共聚物的研究论文。据他们报告, 在大多数情况下, 生成了交联的产物。他们对生成交联聚合物的反应机构作了一些推测, 但都没有提出确凿的直接证明。以聚酰胺接枝于碳链聚合物是一个有兴趣的问题, 因为它的支链能够结晶, 又能够形成 H-键。而且我们采取的合成方法, 又是利用高分子间的相互反应来合成接枝共聚物。采取这条路线来合成接枝共聚物的研究工作不很多, 但它显然具有能控制支链数和长度的优点。我们的合成路线图示见下页。

实 验 部 分

原料: 1. 主链部分——把 MMA 和 GMA 的混合单体(含 GMA 1—10%)加乙醇配成 20% (V/V) 溶液, 加单体总重量 1% 的偶氮二异丁腈, 回流 4 小时, 冷却后把析出的聚合物溶于丙酮, 以 1:1 丙酮-水沉淀两次, 在 50°C 的真空烘箱中烘干。

結 果 与 討 論

图 3 是作为主鏈的 MMA-GMA 共聚物, 作为枝鏈的聚己內酰胺和接枝共聚物的温度形变曲綫。可以看到, MMA-GMA 共聚物具有一般热塑性聚合物的特征, 聚己內酰胺則具有一般結晶性高分子所具有的显明熔点, 接枝共聚物的温度形变曲綫的特点是: 首先, 其开始发生变形的温度和主鏈高分子相接近, 也就是說这种接枝共聚物的軟化点和主鏈相一致; 其次, 从总的形变幅度来看, 接枝共聚物是不交联的, 因为其发生急剧形变的温度低于 200°C , 不可能是由于分解所致, 但其在軟化点以后有一个隆起的較平坦部分(“駝背”部分), 是比較奇特的。关于这一点, 我們将在下一节內一并討論。

这种接枝共聚物在溶解行为方面表現頗为特別, 起先在苯甲醇溶液中很不易被沉淀, 例如加入过量的甲醇(MMA-GMA 共聚物和聚己內酰胺都不溶于其中) 也不发生沉淀。可是, 一經沉淀并干燥以后, 却很难溶解, 室温下即使長時間浸在苯甲醇或間甲苯酚(对主鏈和枝鏈都是溶剂)中也只溶胀而不溶解。在这两溶剂中要加热到 150°C 以上才慢慢溶解。这种难溶性令人怀疑析离后的接枝共聚物已变成交联的了。可是从它很大的温度形变曲綫以及能很快地溶在冷的 98% 甲酸中, 証明它不是体型高分子。在这里我們对 Wichterle 和 Chapman 所說得到交联的接枝产物倒表示怀疑, 很可能他們得到的也并非真正是体型的高分子, 只是沒有找到恰当的溶剂而已。对这种奇怪的溶解行为, 我們认为主要是由于 H-鍵作用。在溶液中, 接枝共聚物和溶剂(苯甲醇)有很強的 H-鍵作用, 因而很难被沉淀; 可是在沉淀干燥以后, 高分子間建立了密集的 H-鍵(由于主鏈上的酯基也能和酰胺上的 H 形成 H-鍵, 因而其密度可能比聚己內酰胺本身中还高), 所以很难被溶解。只有在极強的极性溶剂例如 98% 甲酸或一般极性溶剂同时在热扰动的帮助下, 才能拆开接枝共聚物高分子間的 H-鍵作用, 而使之溶解。接枝共聚物温度形变曲綫上出現的“駝背”部分, 应该也是 H-鍵作用的表现。

枝化的高分子在溶液中形态較接近于球形, 在粘度測定中, Huggins 常数 k' 应该增大^[4]。可是事实上却不总能得到实验的支持^[5]。我們认为其原因在于接枝共聚物的枝鏈和主鏈化学性質不一样, 不能和一般的枝化聚合物同样看待, 为了說明我們的观点, 我們把主鏈的 MMA-GMA 共聚物和接枝共聚物在苯甲醇中及在間甲苯酚中都作了粘度測定。根据我們的推想, 在苯甲醇中, 由于枝鏈的不溶性, 枝化效应应该不显著; 而在間甲苯酚中, 由于溶剂对主鏈和枝鏈來說都屬可溶, 应该显示出枝化的效应。換句話說, 在苯甲醇中, k' 值不应增大而在間甲苯酚中接枝应使 k' 值增大, 图 4 A 和 B 的結果, 和我們的推想是一致的。为了看看枝鏈长短的影响, 我們合成了一个枝鏈聚己內酰胺平均分子量为 15000, 接枝量 26.4% 的接枝共聚物, 并作了相应的溶液粘度測定, 其結果如表 2。由此

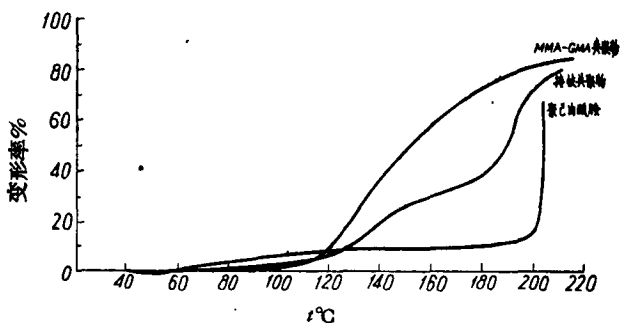
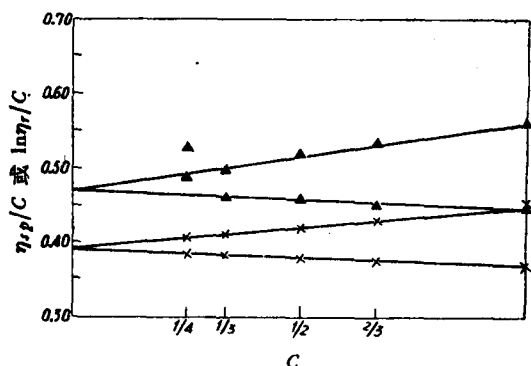


图 3 均聚物与接枝共聚物的温度形变曲綫

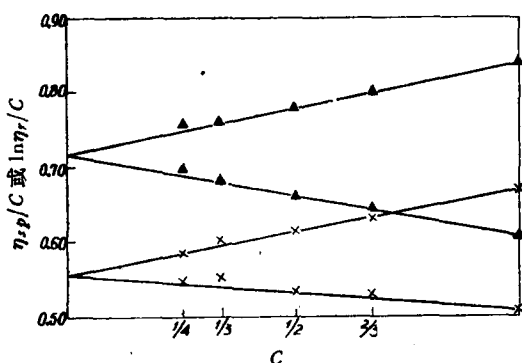
枝化的高分子在溶液中形态較接近于球形, 在粘度測定中, Huggins 常数 k' 应该增大^[4]。可是事实上却不总能得到实验的支持^[5]。我們认为其原因在于接枝共聚物的枝鏈和主鏈化学性質不一样, 不能和一般的枝化聚合物同样看待, 为了說明我們的观点, 我們把主鏈的 MMA-GMA 共聚物和接枝共聚物在苯甲醇中及在間甲苯酚中都作了粘度測定。根据我們的推想, 在苯甲醇中, 由于枝鏈的不溶性, 枝化效应应该不显著; 而在間甲苯酚中, 由于溶剂对主鏈和枝鏈來說都屬可溶, 应该显示出枝化的效应。換句話說, 在苯甲醇中, k' 值不应增大而在間甲苯酚中接枝应使 k' 值增大, 图 4 A 和 B 的結果, 和我們的推想是一致的。为了看看枝鏈长短的影响, 我們合成了一个枝鏈聚己內酰胺平均分子量为 15000, 接枝量 26.4% 的接枝共聚物, 并作了相应的溶液粘度測定, 其結果如表 2。由此

可見,其一般規律与上述相同。同时,增长枝鏈长度似乎并不能使 k' 值变化的幅度增加。



▲ MMA-GMA 共聚物(90:10) $[\eta] = 0.297$ $k' = 0.390$
 × 接枝共聚物(枝鏈含量 34%, 枝鏈 $\bar{M}_n = 1600$)
 $[\eta] = 0.325$ $k' = 0.387$

图 4A. 苯甲醇溶液粘度



▲ MMA-GMA 共聚物(90:10) $[\eta] = 0.453$ $k' = 0.219$
 × 接枝共聚物(枝鏈含量 34%, 枝鏈 $\bar{M}_n = 1600$)
 $[\eta] = 0.468$ $k' = 0.339$

图 4B. 間甲苯酚溶液粘度

表 2

	苯 甲 醇 溶 液		間 甲 苯 酚 溶 液	
	k'	$[\eta]$	k'	$[\eta]$
MMA-GMA(99:1)共聚物	0.356	0.361	0.285	0.496
接枝共聚物	0.318	0.364	0.371	0.445

此外,我們还用偏光显微镜考察了接枝共聚物,发现它們具有各向异性,因而枝鏈的結晶性,在接枝共聚物中可能是保存的。

摘 要

含有甲基丙烯酸环氧丙酯的聚合物是热活性高分子,它們可以被用来合成体型共聚物或接枝共聚物。

当甲基丙烯酸环氧丙酯、甲基丙烯酸甲酯、和甲基丙烯酸三种单体一起进行共聚合时,首先得到一种綫型的共聚物。这种共聚物經過在 120°C 以上热处理,就轉化成一种透明的体型的共聚物,紅外光譜的研究証示,在热处理时分子鏈間的环氧基和羧基起了反应,交联的結果使共聚物的玻璃化温度由 110°C 左右提高到 150°C 左右。

把甲基丙烯酸环氧丙酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物与消去末端氨基的聚己內酰胺共溶于热的苯甲醇并在 150°C 加热,可以得到一种接枝共聚物。这种接枝共聚物一旦析出并干燥以后,在常温下不溶于包括苯甲醇、間甲苯酚在內的大多数溶剂,但却易溶于极性較強的溶剂如 98% 的甲酸。这个反常的表现被認为是由于分子鏈間氢鍵作用所引起的。

作为骨干的甲基丙烯酸环氧丙酯和甲基丙烯酸甲酯共聚物及其聚己內酰胺的接枝共聚物在苯甲醇及在間甲苯酚中作了溶液粘度測定,在間甲苯酚溶液內,由于接枝, Huggins 常数 k' 值增加了;但在苯甲醇溶液內, k' 值却无甚变化。这說明由于主鏈和枝鏈化学性质的不同,溶剂对它們的作用不一样,接枝对溶液粘度的影响不能和普通的枝化高分子等

量齐观。

致谢 本工作的红外吸收光谱系由张德麟先生代为测定并帮助作了解释,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Г. С. Колесников, 曾汉民, Изв. АН СССР, ОХН, 1336 (1959), 化学学报, **25**, 124(1959). Высокомо-
мол. соед. **1**, 1566, 1733 (1959), **2**, 947, 1717, 1870 (1960). **3**, 637, 919, 1210, 1415 (1961), **4**,
452 (1962). Симп. по макро-м. хим. Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 236.
- [2] O. Wichterle, V. Gregor, J. Polymer Sci. **34**, 309 (1959).
- [3] C. B. Chapman, L. Valentine, J. Polymer Sci. **34**, 319 (1959).
- [4] 程镛时, 钱人元, 高分子通讯, **1**, 130 (1957).
- [5] S. A. Manson, L. H. Cragg, Can. J. Chem. **36**, 858 (1958).

COPOLYMERS OF GLYCIDYL METHACRYLATE

CHENG PING, HWANG MEI-YU AND LIU SU-CHIN

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Vinyl copolymers containing glycidyl methacrylate as one component are thermal reactive. They are valuable in preparing thermosetting and graft copolymers.

When glycidyl methacrylate, methyl methacrylate, and methacrylic acid were copolymerized, a linear copolymer was formed at first, which, on further heating at higher temperatures, was transformed into a crosslinked polymer. It was shown by IR spectroscopy that intermolecular reaction of epoxy group and carboxyl group has taken place at the higher temperatures. Crosslinking of the copolymer chains raised the glass temperature appreciably.

By heating the glycidyl methacrylate-methyl methacrylate copolymer with polycaprolactam in benzyl alcohol solution, a graft copolymer was obtained. This graft copolymer, after being dried, could not be dissolved in most solvents including benzyl alcohol and *m*-cresol at room temperature, except the very polar ones, such as 98% formic acid. This abnormal behaviour was ascribed to the formation of H-bonds between molecular chains.

Viscosities of both the back-bone copolymer and the graft copolymer in benzyl alcohol and in *m*-cresol were determined. It was shown that the Huggins constant k' increases owing to grafting in the case of *m*-cresol solution, but not in the case of benzyl alcohol solution. Therefore, the effect of grafting on the solution viscosity is not always the same as branching, because of the nature of the backbone and that of the graft being different, and hence the solvent effect on them is also different.