

聚甲基丙烯酸-聚酯接枝共聚物*

曾 汉 民

(中山大学化学系)

不久前作者与 Колесников 曾报导了用縮合方法合成具有各种結晶度的碳鏈-杂鏈接枝共聚物^[1]。这种接枝共聚物分子中含有在結構上和性能上完全不同的主鏈和側鏈：主鏈聚甲基丙烯酸 (ПМАК) 是无定形的亲水的碳鏈高聚物，鏈較殭硬，熔点高于分解温度；枝鏈聚 ω -羧基酸酯 (ПЭФ)，是結晶形的憎水的杂鏈高聚物，鏈較柔軟，具有較低的熔点。由于接枝共聚物与均聚物在性質上有明显的区别，使接枝共聚物容易分离純化，因而有可能确切地研究接枝共聚物的結構与性能的关系。在本工作中，作者进一步合成几种新的以 ПМАК 为主鏈和 ПЭФ 为枝鏈的接枝共聚物；并研究所用的聚酯結構单位中 $-\text{CH}_2-$ 数目对接枝反应以及对所得产物結構和性能的影响。

实 驗 部 分

所用聚酯是 $[-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(=\text{O})-]_x$ ，式中 n 为 6, 8, 10，即聚 ω -羧基庚酸酯 (полиоксизанат, 简称 ПОЭ)，聚 ω -羧基壬酸酯 (полиоксипеларгонат, 简称 ПОП) 及聚 ω -羧基十一酸酯 (полиоксиундеканат, 简称 ПОУ)。这些聚酯是从相应的 ω -羧基酸在氮气流中加热縮合得到的。实验方法与前所报导的相同^[2,12]。它們的性能列于表 1。它們都能溶于苯、甲苯、氯苯等有机溶剂中。

表 1 聚 ω -羧基酸酯的性質

聚 酯	基 本 鏈 节	酯基 次甲基 $\times 100$	$[\eta]^*$	熔 点 $^{\circ}\text{C}$	結 构
聚 ω -羧基庚酸酯	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$	16.6	0.15	47—50	結 晶
聚 ω -羧基壬酸酯	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_9-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$	12.5	0.20	67—70	結 晶
聚 ω -羧基十一酸酯	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_{11}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$	10	0.27	87—90	結 晶

* 粘度系用苯作溶剂在 20°C 时測得。

甲基丙烯酸 (МАК) 采用市售商品，經減压蒸餾純化二次^[2]。

接枝反应及产物分离方法見前报导^[1,2]。基本程序是把不同比例的 МАК 和 ПЭФ 均

* 1963 年 12 月 31 日收到。本文系作者的研究生論文中尚未发表的部分实验結果，1960 年完成于苏联科学院元素有机化学研究所。

匀混合物以对甲苯磺酸作催化剂(相当于反应物总重量的 0.1% 或 0.05%) 于 100℃ 下, 在氮气气流中共热 16 小时。反应产物用水及苯抽提多次以完全除去均聚物即得接枝共

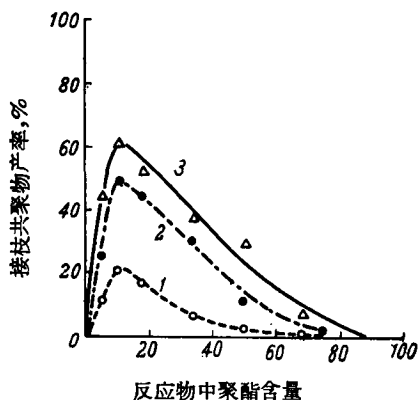


图1 接枝共聚物产率与聚酯的分子结构及其用量的关系
1—ПОЭ; 2—ПОП; 3—ПОУ。

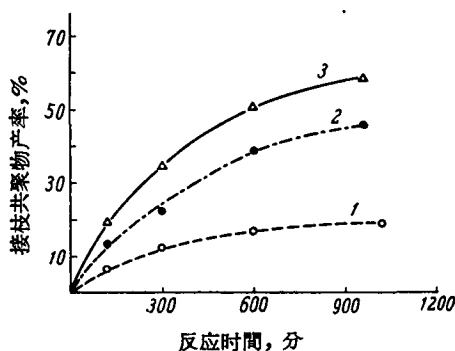


图2 接枝共聚物产率与反应时间及聚酯分子结构的关系
1—ПОЭ; 2—ПОП; 3—ПОУ。

聚物。所得接枝共聚物的产率(以相当于原料总量的重量百分数计算)与反应物中各类聚酯用量以及催化剂用量的依赖关系列于图1, 3及表2中。

图2表示不同反应时间对接枝共聚物产率的影响。其中 MAK 与各种 ПЭФ 重量比为 87:13, 对甲苯磺酸用量为反应物重量的 0.1%。

所得接枝共聚物曾用前所报导的方法^[1,2]测定其溶解能力和溶胀度, 并进行了X射线结构分析及在偏光显微镜观察。均聚物及接枝共聚物的温度形变曲线是用 Цетлин 等^[3]所设计的仪器测得的。

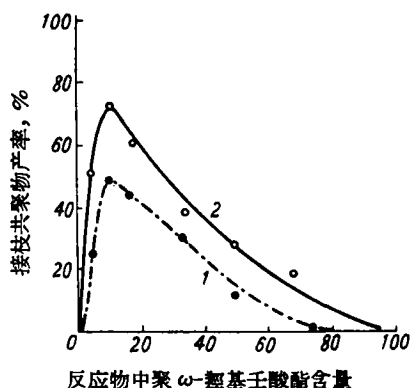


图3 接枝共聚物产率与所用聚酯含量, 以及催化剂浓度的关系
1—0.1%; 2—0.05%。

结果与讨论

从图1和表2可以看出, 在反应物中增加聚酯的含量开始时可使接枝共聚物产率增加(当反应物中聚酯量不超过 10% 时); 但进一步增加聚酯的含量则引起接枝共聚物产率的逐渐减少和苯溶物的增加。显然这里当反应物中聚酯含量高时, 聚酯中 α -碳原子上的氢原子能对甲基丙烯酸的聚合起链转移的作用, 并随着这聚酯浓度的增加而增加。结果使接枝共聚物主链的聚合度亦随之减少^[13]。这种含有较短的 ПМАК 主链的共聚物不能阻止其在苯中的溶解, 主链愈短, 接枝聚酯链的性质愈显著, 在苯中的溶解物就愈多, 不溶于苯的接枝共聚物产率就愈少。

实验结果指出, 在相同的反应条件下, 接枝共聚物的产率随所用的聚酯结构单位中 $-\text{CH}_2-$ 数目的增加而增加(图1)。这可能是由于: 在聚酯结构单位中 $-\text{CH}_2-$ 数目的增

表 2 不同比例的 MAK 与 ПОП 对接枝反应的影响
(以 0.05% 对甲苯磺酸作催化剂)

原 料 比 例, 重 量		接枝共聚物产率	苯溶产物的产率
MAK	ПОП	(相当于原料总量的%)	(相当于原来 ПОП 的%)
95.0	5.0	50.0	—
90.0	10.0	72.0	—
83.3	16.7	60.0	37.0
66.7	33.3	37.2	63.0
50.0	50.0	27.9	69.7
33.3	67.7	20.3	75.0

加,减少了一 $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的比值(表 1),亦即减少聚酯分子中 α 碳原子上的氢原子总数。结果链转移的几率减少,因而接枝共聚物的产率增加。此外形成接枝共聚物的速率(每单位时间内接枝共聚物产率)亦随所应用的聚酯结构单位中 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$ 与 $-\text{CH}_2-$ 之比值的减少而增加(图 2)。

表 3 接枝反应时间对接枝共聚物产率及其在水中极限溶胀度的影响
(MAK: ПОП = 87: 13)

反 应 时 间, 分	接 枝 共 聚 物 产 率, %	在 水 中 的 极 限 溶 胀 度, %
120	13.5	2970
300	21.7	2000
600	39.1	1160
960	46.0	870
1200	49.0	740

从表 3 可知,接枝共聚物在水中的溶胀度随反应时间的增加而减少。这一事实说明随着反应时间的增加接枝共聚物中聚酯链的数目增加,因而接枝共聚物产率增加(图 2)。

从图 3 可知,催化剂的用量亦影响接枝共聚物的产率。这可能是当催化剂浓度大时不利于主链 ПМАК 聚合度的增长。

X 射线结构分析结果证实,所得接枝共聚物形成有序结构的能力随聚酯含量的增加而增加。这一现象完全与作者以前所报导的由各种具有结晶结构的杂链聚酯或聚酰胺与各种无定形碳链高聚物所组成的碳链-杂链接枝共聚物结构变化的规律相类似^[4-17]。在本工作中当反应物中 MAK 浓度大时,在接枝共聚物中可形成较长的 ПМАК 主链,聚酯侧链的相对含量较少。侧链还不可能彼此靠近和规整地排列起来。因此,这时接枝共聚物的结构将完全与主链 ПМАК 之结构相似,即无定形(如图 4 中 a, b)。但当在接枝共聚物中聚酯侧链相对增加时,这些侧链有可能互相靠近和在主链间形成所谓“准交联”(псевдопоперечные связи)这种“准交联”之聚酯链彼此间有可能排列成规整的链束而结晶(如图 4c-h 所示)。同样,X 射线结构分析结果,亦发现接枝共聚物结晶晶胞结构完

全与所应用的聚酯之晶胞相同, 说明接枝共聚物结晶的形成是靠原来已具有结晶能力的聚酯侧链; 而接枝链数目的改变只能引起接枝共聚物结晶度的改变 (如图 4a—h)。因此, 我们这里所得结果完全与 Sella 所得的^[13]不同, Sella 把无定形的聚苯乙烯或聚醋酸乙烯酯等接枝到结晶形的聚乙烯, 发现侧链的性质、数目和长度不仅引起主链聚乙烯结晶度的改变, 而且改变其晶胞结构。很明显, 在这样的系统中随着枝链数的增加, 主链原有的规整链束将遭到破坏。

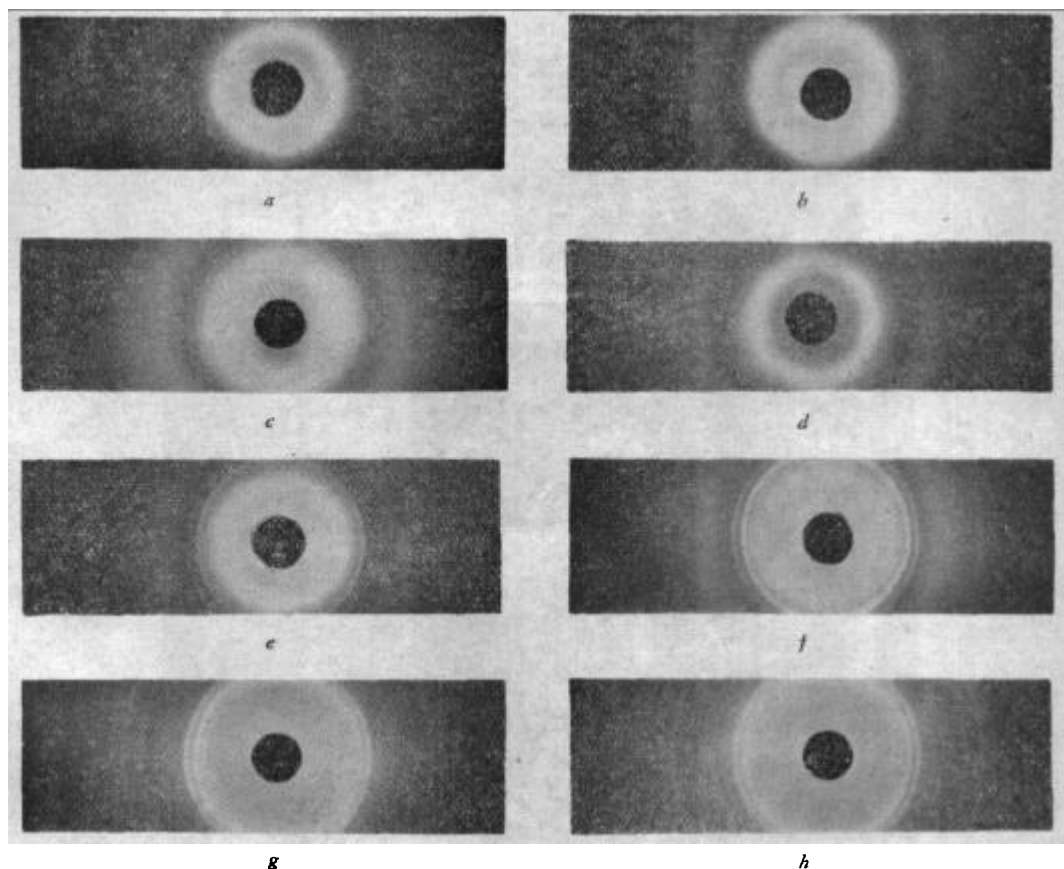


图 4 X射线衍射图

a—ПМАК; b—由反应物中含有聚酯 ПОВ5% 所得的接枝共聚物;
c—同上 10%; d—同上 16.7%; e—同上 33.3%;
f—同上 50%; g—同上 66.7%; h—ПОВ。

非常有趣的是, 我们还发现这些接枝共聚物的有序结构不仅决定于共聚物中聚酯链的含量, 而且也决定于聚酯的结构, 即随所应用的聚酯结构单位中 $-\text{CH}_2-$ 数目的增加, 接枝共聚物出现有序结构所需的聚酯量减少。关于不同聚酯对接枝共聚物结构的影响, 作者将在另一工作中报导。

当把结晶形聚酯接枝到无定形的聚甲基丙烯酸时, 所获得的接枝共聚物如同其他类型具有结晶结构的碳链-杂链接枝共聚物一样亦有可能形成球晶结构 (如图 5b)。必须指出, 这里主要是形成个别单独的球晶。在偏光显微镜下, 我们观察具有不同含量的接枝聚酯链的接枝共聚物时, 曾发现, 接枝共聚物所形成的球晶将随其所含的 ПМАК 主链组分

*a**b*

图 5 在偏光显微镜(正交偏振稜鏡)下聚合物的球晶結構图
a—— POY ; *b*—— $\text{MAK}:\text{POY}$ 为 33.3:66.7 时所得接枝共聚物。

比例的增加而变形直到不能形成球晶(例如:所应用聚酯少于 30% 时,尽管这时 X 射线衍射图表明它还是結晶結構)。这說明 PIMAK 主鏈使聚酯側鏈結晶不能按正常的发展过程进行,并且不利于它形成亚結構。同样,这样的接枝共聚物分子亦将阻碍其形成的亚結構繼續发展成更高级的規整晶体。因此,我們认为,进一步深入研究結晶形接枝共聚物的結晶过程将有助于对綫型高聚物結構的现代概念的验证,同时将丰富现代高分子結構学說。

聚甲基丙烯酸和聚酯的接枝共聚物不溶于极性溶剂(例如水、甲醇等,它們对聚甲基丙烯酸是良溶剂),也不溶于非极性溶剂(例如苯、甲苯等有机溶剂,它們对聚酯是良溶剂),只能溶胀,其溶胀度决定于溶剂性質以及接枝共聚物分子内主鏈和枝鏈的比例。但

是它們可以溶于由极性和非极性溶剂所組成的均相混合溶剂(例如甲醇加苯)或含有极性和非极性基团的单一溶剂(例如苯甲醇)中。这类接枝共聚物在溶剂中的特殊溶解行为是由于主鏈 PMAK 和枝鏈 PEO 之間彼此起着屏蔽效应的結果。当接枝共聚物与苯相遇, 苯分子要扩散和渗透 PEO 鏈使其溶解时, 总是受到主鏈 PMAK 对它的屏蔽作用而不能溶解, 只能有限溶胀; 这种屏蔽作用将随接枝共聚物中 PMAK 的含量增加而增加, 結果溶胀度亦随之减少。相反, 当接枝共聚物在水中时, 則作为枝鏈的 PEO 鏈亦将对 PMAK 主鏈起着类似的屏蔽作用, 使 PMAK 不能溶解。类似的溶解行为亦表現于其他类型接枝共聚物中^[19,20]。我們的实验結果还表明, 随所应用聚酯結構单位中 $-\text{CH}_2-$ 数目的增加而接枝共聚物在苯中的溶胀度减少(如图 6 所示), 这可能由于随着聚酯結構单位中 $-\text{CH}_2-$ 基的增加而增加其聚酯排列的密度。

图 7 和 8 表示由聚甲基丙烯酸与聚酯所組成的接枝共聚物的温度-形变曲线。从这些图中可看到, 由 PMAK 和 PEO 組成的接枝共聚物具有完全不同于原来均聚物的特殊的温度-形变行为。由于在接枝共聚物大分子中同时存有含有极性基团和較僵硬的 PMAK (其熔点高于其分解温度) 和較柔軟而易結晶的聚酯鏈, 故接枝共聚物不同于甲基丙烯酸均聚物或聚酯, 它在較高的温度下和极寬的温度范围内 (220—350°C) 具有高弹态, 而且具有比原来的 PMAK 較高的分解温度。这种接枝共聚物在較高的温度下(如图 7, 8 所示, 此温度是高于原来均聚物聚酯的熔点和 PMAK 的分解温度)出現高弹态可能用以下的設想来解释: 接枝共聚物內具有較柔軟的枝鏈对主鏈一

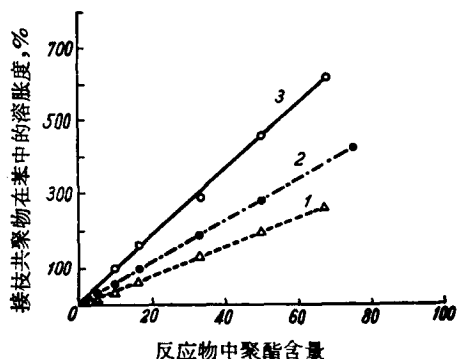


图 6 接枝共聚物在苯中的极限溶胀度与聚酯的分子结构及其在反应物中含量的关系
1— POY ; 2— POI ; 3— POZ

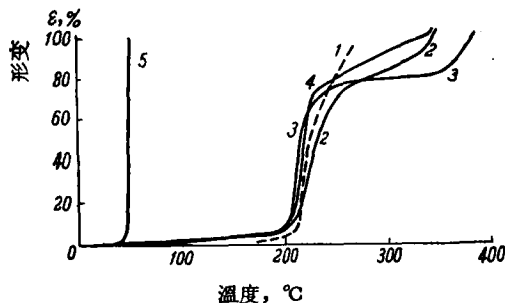


图 7 由不同比例 MAK 和 POZ 所得的接枝共聚物之温度-形变曲线
1— PMAK ; 2—95:5; 3—90:10;
4—83.3:16.7; 5— POZ 。

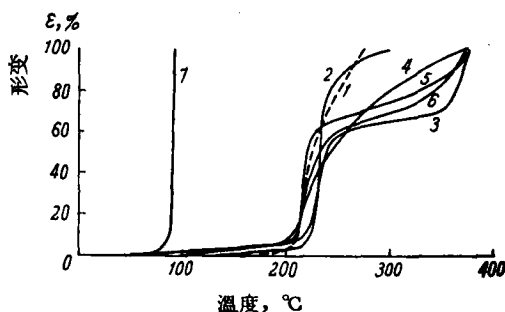


图 8 由不同比例 MAK 和 POY 时所得的接枝共聚物之温度-形变曲线
1— PMAK ; 2—95:5; 3—90:10;
4—83.3:16.7; 5—66.7:33.3;
6—50:50; 7— POY 。

方面起着增塑作用, 另一方面“准交联”结构也可能起着“束縛”主鏈分解的作用, 而硬的主鏈亦“束縛”着枝鏈的热运动, 結果提高整个体系的热稳定性; 同样, 在較高温度时接枝共聚物內有可能发生次級化学轉化: 主鏈 PMAK 內失水成环而提高其热稳定性和高弹

态。因此,接枝共聚物的温度-形变行为并不表现为原来二个均聚物的简单加和。正如作者在研究一系列其他碳鏈-杂鏈接枝共聚物时^[2]所指出的,由于接枝共聚物内是以化学鍵的形式把二种不同的均聚物相联結在一个大分子内,而不是二种均聚物的简单混合物;在接枝大分子内存在二种(或更多种)高聚物的鏈段,而大分子之間以及大分子内主鏈和側鏈的各个鏈段間都是彼此相互影响和相互制約着,因此,基于它們的化学和物理結構特点,接枝共聚物可以包含原来均聚物的一些性能,而同时出現另一些新的特殊性能。故我們认为,接枝共聚物的性能并不存在任何严格的加和性。

摘 要

本工作合成了含有聚甲基丙烯酸和各种聚酯(聚 ω -羥基庚酸酯,聚 ω -羥基壬酸酯或聚 ω -羥基十一酸酯)的接枝共聚物。結果表明,接枝共聚物的产率和反应速率与原料的比例以及所用聚酯結構单位中 $-\text{CH}_2-$ 数目有关。

所得接枝共聚物只溶于含有极性和非极性的溶剂(例如苯甲醇)中,它在单一的极性或非极性溶剂中的溶胀度与接枝共聚物中聚甲基丙烯酸主鏈和聚酯枝鏈的比值以及所用聚酯分子結構有关。

不同聚酯枝鏈的結構和含量使所得的接枝共聚物具有不同的結晶度。結晶形的接枝共聚物有可能形成球晶。

接枝共聚物在高于原来聚酯的熔点和高于 ПМАК 的分解温度以上的寬广温度范围内(220—250°C)出現高弹态。

参 考 文 献

- [1] 曾汉民, Г. С. Колесников, Высокомол. Соед. **2**, 1870 (1960).
- [2] 曾汉民, "Синтез и исследование привитых сополимеров упорядоченной структуры", диссертация ИХЭОС АН СССР, Москва, 1960.
- [3] Б. Л. Цетлин, В. Н. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин Зав. лаб. **22**, 352 (1956).
- [4] Г. С. Колесников, 曾汉民, Изв. АН СССР, ОХН, 1336 (1959).
- [5] Г. С. Колесников, 曾汉民, 化学学报 **25**, 124 (1959).
- [6] Г. С. Колесников, 曾汉民, Высокомол. Соед. **1**, 1566 (1959).
- [7] Г. С. Колесников, 曾汉民, Высокомол. Соед. **1**, 1733 (1959).
- [8] Г. С. Колесников, 曾汉民, Высокомол. Соед. **2**, 947 (1960).
- [9] Г. С. Колесников, 曾汉民, Высокомол. Соед. **2**, 1717 (1960).
- [10] Г. С. Колесников, 曾汉民, международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960 секция III, стр. 236.
- [11] Г. С. Колесников, 曾汉民, Высокомол. Соед. **3**, 637 (1961).
- [12] Г. С. Колесников, 曾汉民, Высокомол. Соед. **3**, 919 (1961).
- [13] Г. С. Колесников, 曾汉民, Высокомол. Соед. **3**, 1210 (1961).
- [14] 曾汉民, Г. С. Колесников, Высокомол. Соед. **3**, 1416 (1961).
- [15] 曾汉民, Г. С. Колесников, Высокомол. Соед. **5**, 670 (1963).
- [16] Г. С. Колесников, 曾汉民, J. Polymer Sci. **61**, 172; 497 (1962).
- [17] 曾汉民, Г. С. Колесников, Высокомол. Соед. **4**, 130 (1962).
- [18] С. Sella, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960, секция III, стр. 167.
- [19] В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. А. Платэ, И. И. Конорева, Высокомол. Соед. **1**, 114 (1959).
- [20] П. В. Козлов, М. М. Иовлева, Н. А. Платэ, Высокомол. Соед. **1**, 1100 (1959).

ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИЭФИРОВ

ЦЗЭН Хань-Мин

(Химический факультет, университет им. Сун Е-сена)

Резюме

В данной работе были синтезированы карбогетероцепные привитые сополимеры на основе полиметакриловой кислоты (ПМАК) и полиэфиров (ПЭФ) (именно: полиоксиэнаната, полиоксипеларгоната и полиоксисунденканата) путем нагревания смесей метакриловой кислоты и соответствующего полиэфира в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Было изучено влияние условия реакции, а также количества и природы взятых полиэфиров на процесс реакции прививки и свойства полученных привитых сополимеров. Для исходных гомополимеров и полученных привитых сополимеров были определены термомеханические свойства, растворимость и их степень набухаемости. Привитые сополимеры из ПМАК и ПЭФ обладают высокоэластичностью при повышенных температурах (220—250°C). Рентгенноструктурный анализ показывает, что в зависимости от количества и природы прививаемых полиэфиров полученные карбогетероцепные привитые сополимеры обладают различной степенью кристалличности. Найдено, что привитые сополимеры упорядоченной структуры способны к образованию сфеолитов.