

聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-砒)的合成及其紫外光降解*

唐克光 陈昭

(中国科学院感光化学研究所,北京)

摘 要

本文研究了苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、二氧化硫三元共聚合反应。其产品的特性用元素分析,红外和紫外光谱, NMR, DSC, TG 等进行了详细地表征。该产品只有一个玻璃化温度 132.5°C,故认为它是一个共聚物——聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-砒),而不是一个均聚物的混合物。将聚(苯乙烯-砒)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-砒)、聚甲基丙烯酸甲酯分别加热时,它们分别在 252°C、272°C、282°C 开始分解。当这些产品的溶液用三支 30 瓦的低压汞灯辐照时,聚(苯乙烯-砒)溶液的粘度下降速度比聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-砒)快,聚甲基丙烯酸甲酯最慢。

苯乙烯与二氧化硫的共聚反应及其反应机理已有很多研究^[1-3]。但对苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、SO₂ 的三元共聚反应的研究较少^[4,5]。本文报道了苯乙烯、二氧化硫与几种甲基丙烯酸酯类的三元共聚产物是单一的共聚物及其在远紫外线辐照下的光降解结果。

实 验 部 分

1. 原料: 苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸正丁酯(nBMA)、甲基丙烯酸异丁酯(iBMA)等使用前蒸馏处理过,二氧化硫、丙酮,偶氮二异丁腈等直接使用。

2. 合成方法: 聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-砒) P(St-MMA-SO₂)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸正丁酯-砒) P(St-nBMA-SO₂)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸异丁酯-砒) P(St-iBMA-SO₂) 等的三元共聚合成方法。用 P(St-MMA-SO₂) 的合成方法为例: 将单体 St 和 MMA、抑制剂丙酮依次加入 50 毫升玻璃封管中,再加入引发剂偶氮二异丁腈。待引发剂全溶解后,在 -20°C 左右加入过量的液体二氧化硫,熔封。然后将反应封管置于 60 ± 1°C 恒温水浴中反应 48 小时。反应后在 -20°C 左右打开封管,把粘稠状产物倒入三角瓶中,

* 本文于 1983 年 1 月 14 日收到, 1985 年 6 月 15 日修改完毕。陈昭参加部分实验。

逸去剩余二氧化硫。再加入二氧六环溶解产物,用甲醇重沉淀,把沉淀物分割成小块,放入 50°C 真空干燥箱中干燥 16 小时得 P(St-MMA-SO₂),再将产品研细,置 130°C 烘箱中烘 2 小时,除去吸附的二氧化硫,装瓶备用。

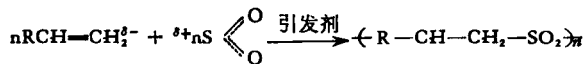
3. 产品分析: 用 Perkin-Elmer DSC-2 型示差扫描量热仪测试样品玻璃化温度 (T_g)。用 Perkin-Elmer 577 型双束红外光谱仪测红外光谱。用 Varian XL-100 型核磁共振仪测 ¹³C 核磁共振谱。用 TGA-2 型热重分析仪测热分解温度。

4. 远紫外线光降解实验: 取 1% P(St-MMA-SO₂) 的二氧六环溶液 10 毫升注入 Rabek 粘度计中,在空气存在下,用三支 30 瓦的杀菌低压汞灯,距离 1 厘米辐照一定时间后,在恒温水浴 (30 ± 0.5°C) 中测光降解后的粘度变化。

结 果 与 讨 论

1. St-MMA-SO₂ 三元共聚产物 P(St-MMA-SO₂)

烯类单体与二氧化硫之间的共聚反应,由于受极性效应的影响^[6],一类烯类单体具有负 e 值,如苯乙烯,乙烯,丙烯,丁烯等,为给电子型单体,它们可与二氧化硫形成络合物,并通过自由基引发与 SO₂ 共聚生成交替共聚物。



另一类烯类单体具有正 e 值,如丙烯腈,丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸甲酯等,由于它们的取代基-CN、-COOCH₃ 是受电子型单体。因此它们不能与 SO₂ 形成络合物,不能引起交替共聚反应生成聚合物。如 Iwatsuki^[4] 用 MMA 与 SO₂ 共聚时没有制得产物;而用 St、MMA、SO₂ 进行三元共聚时,制得 45.17% 收率的产物 P(St-MMA-SO₂)。但产物是单一的 P(St-MMA-SO₂) 还是混有聚苯乙烯、聚(苯乙烯-砒)、聚(甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯)、聚甲基丙烯酸甲酯等组成的混合物没有说明。

表 1 St、甲基丙烯酸酯类、SO₂ 不同配比的三元共聚反应产品的分析结果

试验号	高聚物	原料配比 Mol			元素分析%			产率 %	玻璃化温度°C	热分解温度°C
		St	MMA	SO ₂	C	H	S			
57	P(St-SO ₂)	0.104	0	0.4	70.81	6.01	11.32	70	168	252
59	P(St-MMA-SO ₂)	0.078	0.028	0.4	69.40	6.57	8.48	46	132.5	272
58	P(St-MMA-SO ₂)	0.052	0.056	0.4	68.99	7.10	5.71	42	132.5	272
60	P(St-MMA-SO ₂)	0.026	0.088	0.4	66.53	7.80	2.36	43	132.0	274
61	PMMA	0	0.113	0.4	59.70	8.30	0	63	98.0	282
73	P(St-iBMA-SO ₂)	0.052	iBMA 0.037	0.4						272
81	P(St-nBMA-SO ₂)	0.052	nBMA 0.038	0.4						272
58+57	P(St-MMA-SO ₂) + P(St-SO ₂)								132.5 168	
58+61	P(St-MMA-SO ₂) + PMMA								132.5 98	

为了回答这个问题,我们用上述聚合方法对不同配料比的 St-MMA-SO₂ 体系进行了三元共聚反应,并将产品进行了玻璃化温度 T_g 、热分解温度,元素分析,红外光谱和核磁共振等的分析测定。结果见表 1 和图 1、图 2。

由表 1 元素分析看出:随着 St 的逐渐减少, MMA 的增加,产品中硫与碳的含量逐渐降低,而氢是逐渐增加。投料比中无 MMA 的 57 号 C、H、S 的含量分别是 70.81%, 6.01%, 11.32%, 其与交替共聚物聚(苯乙烯-砒)理论值 70.07%, 6.57%, 11.67% 基本一致,该产物为聚(苯乙烯-砒)。投料比中无 St 的 61 号含 C、59.70%, H、8.30%, 而无 S 存在,其与 PMMA 的含量 C、60%, H、8%, 基本一致,产物为 PMMA。当 St, MMA, SO₂ 三者共存时,产品都含有 C、H、S, 说明三者都参加了反应;但其产物是 P(St-SO₂) 和 PMMA 的混合物,还是 P(St-SO₂), P(St-MMA-SO₂), PMMA 三者的混合物,或是单一的 P(St-MMM-SO₂) 尚不能说明。

为了证明其组成,用示差扫描量热仪测定其玻璃化温度,由表 1 看出:57 号、58 号、61 号,随配比中苯乙烯的减少, MMA 的增加,其 T_g 逐渐降低。P(St-SO₂) 的 T_g 为 168°C, PMMA 的 T_g 是 98°C。而 58 号的 T_g 在升温曲线上只有一个拐点 132.5°C, 而且在 168°C 与 98°C 之间,说明它只是一个共聚物聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-砒),而不是混合物。为了进一步证实它,又将 57 号, 58 号各取 1 克充分混合后约取 20 毫克测 T_g , 观察到两个 T_g , 168°C 与 132.5°C。同样将 58 号, 61 号混合后测得 T_g 、132.5°C 与 98°C。这样证明了当 St、MMA、SO₂ 三元共聚时,其产物确为单一共聚物 P(St-MMA-SO₂)。

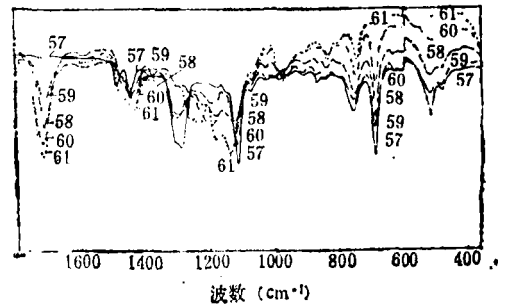
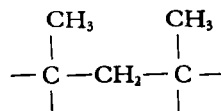


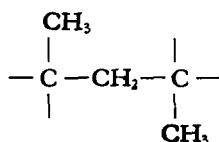
图 1 P(St-SO₂), P(St-MMA-SO₂), PMMA 等的红外光谱图

红外光谱(图 1):为了分析比较,取 KBr 0.0260 克五份,分别加入 P(St-SO₂) 等样品各 0.0030 克,混合研磨均匀,压片测试。产品 57 号在 1130 cm^{-1} 与 1300 cm^{-1} 波数附近有 SO₂ 的强吸收峰^[7],在 700, 1451, 1495 cm^{-1} 附近有苯环的特征峰,证明其结构为聚(苯乙烯-砒)。61 号在 1190 cm^{-1} 和 1735 cm^{-1} 处有相应的酯基吸收峰^[8]。59 号、58、60 号随着苯乙烯的减少, MMA 的增加,砒基与苯环特征峰减弱,酯基峰增强。

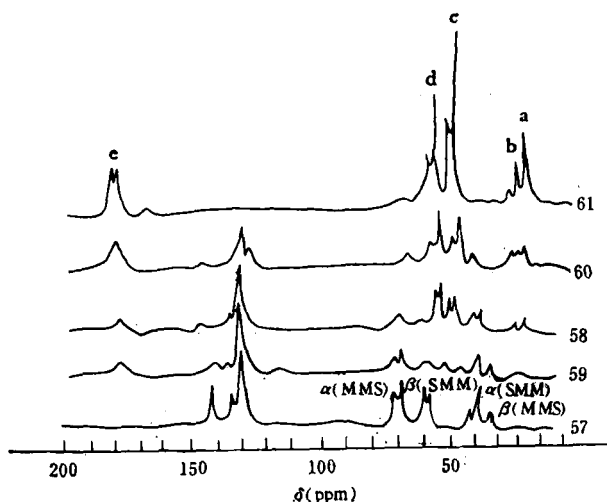
¹³C 核磁共振谱(图 2):为了分析比较,所有样品各取 50 毫克,以 CDCl₃ 为溶剂, 35°C,累加次数 6244,脉冲宽度 20 微秒,重复时间 2.5 秒,谱宽 5000 赫兹等条件下测试。57 号 P(St-SO₂) 在 32.0、36.5、56.5、67.36—67.49 ppm 附近,分别有 P(St-SO₂) 的 β (MMS)、 α (SMM)、 β (SMM)、 α (MMS) 峰;在 127.9—142ppm 出现其苯环共振峰^[9]。61 号 PMMA 的



与



峰在 15.6 与 15.8 ppm 附近, $\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-$ 与 $-\text{OCH}_3$ 峰在 44.5 与 51.6—54.2 ppm 处, 在 177 ppm 处有 $\text{C}=\text{O}$ 峰。随着苯乙烯的减少, MMA 的增加, 320, 36.5, 56.5, 67.36—67.49 和 127.9—142 ppm 峰减弱, 15.6, 15.8, 44.5, 51.6—54.2, 177 ppm 峰增强。



“注”

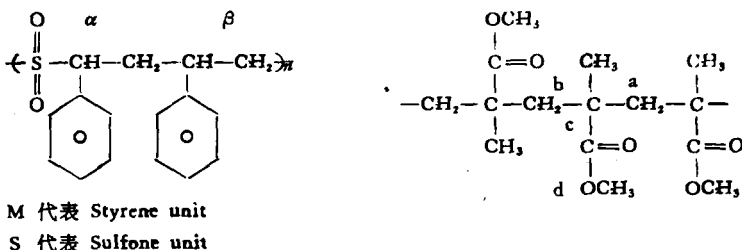


图 2 P(St-SO₂), P(St-MMA-SO₂), PMMA 等的 ¹³C NMR 光谱图

众所周知, St 与 MMA 共聚时, 由于投料比不同其链结构也不同, 公式为 $\langle -n\text{St}-m\text{MMA}- \rangle$; 而 St 与 SO₂ 共聚时, 则按 $\langle -\text{St}-\text{St}-\text{SO}_2- \rangle$ 链节形成交替共聚物; MMA 与 SO₂ 是不能共聚的。因此当 St, MMA, SO₂ 三元共聚时, 其链结构可能是 $\langle -n\text{St}-\text{SO}_2-m\text{MMA}- \rangle$, 随投料比中 St 的增加, 则高聚物链上的 $\langle -\text{St}-\text{SO}_2-\text{St}- \rangle$ 链节增多, 而且只能 St 与 MMA, 以及 St 与 SO₂ 相链接, MMA 与 SO₂ 是不能直接链接的。这点从上述元素分析, IR 和 NMR 的分析结果看是一致的。

2. 聚(苯乙烯-磺)、聚甲基丙烯酸甲酯、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸酯类-磺)的热分解和

光降解性质

高聚物热分解温度: 取样品约 20 毫克, 用热分析仪, 输出量程 5 毫卡/秒, 升温速度 $20^{\circ}\text{K}/\text{分}$, 记录纸移动速度 $40\text{mm}/\text{分}$, 测定不同聚合物受热时开始分解的温度。从表 1 看出, 二元交替共聚物 $\text{P}(\text{St}-\text{SO}_2)$ 热分解温度 252°C , 均聚物 61 号是 282°C , 三元共聚物 59、58、60、73、81 号是 $272-274^{\circ}\text{C}$, 基本在同一水平。

根据键的强度考虑, 推测它们在远紫外光辐照下其光分解速度也有类似的情况。将上述不同种类的高聚物, 分别配成 1% 的二氧六环溶液, 注入 Rabek 粘度计, 在空气存在条件下用远紫外光灯分别辐照不同时间后, 测定其粘度变化。从图 3 看到它们在远紫外光辐照开始 30 分钟内降解很快, 然后趋向平缓。其光降解速度次序如下: $57 > 59 \approx 58 \approx 60 > 61$ 。其中 57 号速度较快, 61 号较慢。这里可看到它们似乎与热分解有类似之处。

根据 Gritter 等人^[9]对某些聚砜分解过程的研究, 由于 C—S 键键能 (62 千卡/克分子) 比 C—C 键键能 (82 千卡/克分子) 低, 聚砜在

分解过程中分子键的断裂主要发生在 C—S 键上, 其砜基— SO_2 —几乎都是二氧化硫的形式放出, 而不存在硫与碳键形成的碎片^[10,11]。从前面元素分析, 红外光谱图、 ^{13}C 核磁共振图知道, $\text{P}(\text{St}-\text{SO}_2)$ 含硫碳键多, $\text{P}(\text{St}-\text{MMA}-\text{SO}_2)$ 、 $\text{P}(\text{St}-\text{iBMA}-\text{SO}_2)$ 、 $\text{P}(\text{St}-\text{nBMA}-\text{SO}_2)$ 含硫碳键少, PMMA 不含硫碳键, 因此当用紫外光辐照时, $\text{P}(\text{St}-\text{SO}_2)$ 光降解速度较快, $\text{P}(\text{St}-\text{MMA}-\text{SO}_2)$ 、 $\text{P}(\text{St}-\text{iBMA}-\text{SO}_2)$ 、 $\text{P}(\text{St}-\text{nBMA}-\text{SO}_2)$ 的降解速度次之, 基本一样; PMMA 比前几个都要慢些。由于试验是在空气中辐照的, 故有可能发生光氧化反应, 生成含有羰基的化合物。其光降解过程可能和光氧化密切相关。

致谢 本工作在北京大学冯新德教授指导下进行, 曾得到王尔鉴、吴世康、李妙贞、戴光松、刘鲁生、常志英、愈瑄、苏邦英等同志协助与支持, 在此深表谢忱。

参 考 文 献

- [1] Schulz, V. R. C. and Baniaschemi, A., *Makromol. Chem.*, 1963, 64, 140—150.
- [2] Cais, R. E. O'Donnell, J. H. and Bovey, F. A., *Macromol.* 1977, 10(2), 254.
- [3] Matsuda, M. Iino, T. Hirayama M. and Miyashita, T. *Macromol.* 1972, 5, 240.
- [4] Iwatuki, S. Okada, T. and Yamastita, Y. *J. Polym. Sci A-1 Polym. Chem.* 1968, 6, 2451.
- [5] Gritter, R. J. Seeger, M. and Gipstein, E., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1978, 16, 353.
- [6] 潘祖仁和孙经武, 高分子化学, 天津大学。
- [7] Cais, R. E. and Bovey, F. A., *Macromol.* 1977, 10(4), 757.
- [8] Kuri, Z. and Yoshimura, T. *J. Polym. Sci. B-1*, 1963, (2), 107.
- [9] Matsuda, M. Iino, M. and Numata, S-I., *J. Polym. Sci. A-1* 1972 10, 829.
- [10] Seeger M. and Gritter, R. J. Paper Presented at 15th Prague IUPAC Microsymposium Hrague,

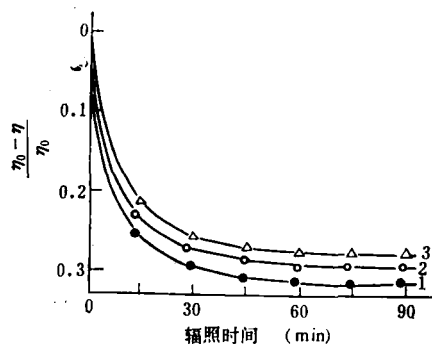


图 3 $\text{P}(\text{St}-\text{SO}_2)$ 等紫外光辐照时间与相对粘度的变化

1. $\text{P}(\text{St}-\text{SO}_2)$
2. $\text{P}(\text{St}-\text{MMA}-\text{SO}_2)$
 $\text{P}(\text{St}-\text{iBMA}-\text{SO}_2)$
 $\text{P}(\text{St}-\text{nBMA}-\text{SO}_2)$
3. PMMA

July 21—24 1975 Preprint A 3.

[11] Naylor, M. A. and Andersen, A. W., *J. Am. Chem. Soc.* 1954, 76, 3962.

A STUDY OF THE POLYMERIZATION OF POLY (STYRENE-METHYL METHACRYLATE-SULFONE) AND ITS PHOTODEGRADATION BY U. V.

TANG Keguang and CHEN Zhao

(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

The ternary copolymerization of styrene, methylmethacrylate and sulfur dioxide was studied in this paper. The product has been characterized in detail by elemental analysis, infrared, UV, NMR spectra, DSC and TG etc. According to the fact that the product has only one glass temperature 132.5°C, it is considered to be a copolymer rather than a mixture of homopolymers. Heating poly (styrene-sulfone), poly (styrene-methyl methacrylate-sulfone), polymethylmethacrylate separately they begin to decompose at 252°C, 272°C, 282°C, respectively. When the solutions of these products were irradiated by three commercially available 30 W lamps (low pressure long arc mercury lamp), the viscosity of solution of P(St-SO₂) decreases more rapidly than that of P(St-MMA-SO₂), that of PMMMA shows the slowest decrease.