

顺丁烯二酸/甲基丙烯酸甲酯共聚物的合成

曹媛媛, 杨敏鸽, 王俊勃, 蒋亮亮, 李笑然

(西安工程大学 机电工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 选用顺丁烯二酸(分析纯)和甲基丙烯酸甲酯(分析纯)为共聚物单体, 过氧化苯甲酰为引发剂, 通过本体聚合方法制备主浆料。研究了单体配比、加热时间、反应温度、引发剂用量对共聚物性能的影响, 并利用红外光谱、热重分析仪对共聚物进行了表征。通过试验优化, 当单体物料比为 1:2, 加热时间为 5 h, 反应温度为 68 °C, 引发剂用量为 9% 时, 制备的顺丁烯二酸/甲基丙烯酸甲酯共聚物成分均匀, 重均分子量为 7.970×10^5 , 200 °C 以下热稳定性良好。

关键词: 顺丁烯二酸; 甲基丙烯酸甲酯; 共聚

中图分类号: TS103.84

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2018)04-0015-04

浆料是保障织造生产得以正常进行的关键性助剂。化学改性会提高浆料成本, 增加废水处理难度^[1-2], 纺织染整退浆产生的大量废水会对环境造成严重危害^[3]。目前研究新的浆料和上浆工艺对于减少环境污染有很大的帮助^[4]。实际生产中未经改性的蛋白浆膜易脆断, 与涤纶及其混纺纱的黏附性差, 因此在高速织造时, 织造效率低^[5]。用马来酸酐进行酯化, 可改善浆料对涤纶和涤棉混纺纱线的黏附性^[6], 有助于浆料在纱线内外渗透与披覆作用均匀, 形成完整的浆膜, 保护纱线免于在织造工序中磨损破坏^[7], 使其所形成的浆膜硬而脆^[8]。甲基丙烯酸甲酯可作为药物传递的聚合物基材^[9]。过氧化苯甲酰是一种强氧化剂, 是胶黏剂制备中常用的有机过氧化物引发剂^[10]。顺丁烯二酸与甲基丙烯酸甲酯都具有碳碳双键, 且羧基和酯基都具有亲水性。本文以此为原料, 以过氧化苯甲酰为引发剂, 合成顺丁烯二酸/甲基丙烯酸甲酯共聚物, 并对其性能进行测试, 为将其应用于水溶性浆料做准备。

1 试验部分

1.1 原料

顺丁烯二酸(分析纯, 成都克隆化工试剂厂), 甲基丙烯酸甲酯(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司), 过氧化苯甲酰(引发剂, 天津致远化学试剂有限公

司)。

1.2 仪器

恒温水浴锅(南通宏达实验仪器有限公司), 机械搅拌器(常州国华电器有限公司), BS110S 电子天平(北京赛多利斯天平有限公司), 安捷伦 1100 凝胶色谱仪(美国安捷伦), 5700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司), TGA/SDTA851e(瑞士梅特勒公司)。

1.3 共聚物制备

将一定比例的顺丁烯二酸和甲基丙烯酸甲酯加入到容器中, 并搅拌至混合均匀, 再向容器中加入一定比例的引发剂过氧化苯甲酰; 将装有原料的容器安装在旋转蒸发仪上, 并同时对其进行水浴超声加热, 按照不同的条件, 设置相应的反应时间、反应温度、引发剂用量、单体物料比。在机械搅拌下反应, 到达预定时间即停止加热及搅拌, 并将反应物进行自然冷却即可。

1.4 分析测试

聚合物的重均分子量测定采用安捷伦 1100 凝胶色谱仪, 测试条件: 流动相为超纯水, 流速为 1 ml/min; 红外光谱采用 5700 型傅里叶变换红外光谱仪, 测试条件: 压片为溴化钾; 热稳定性用 TGA/SDTA851e, 测试条件: 升温速率 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 工艺参数的确定

2.1.1 单体比对共聚物性能的影响

单体物料比(顺丁烯二酸: 甲基丙烯酸甲酯)按表 1 进行试验, 具体以聚合物的外观均匀度来判断产物的纯度。

收稿日期: 2018-01-22; 修回日期: 2018-01-25

基金项目: 陕西省科技攻关项目(2015GY159)

作者简介: 曹媛媛(1992-), 女, 硕士研究生, 主要从事材料合成及天然纤维复合材料研究, E-mail: 1120836636@qq.com。

表1 反应物料比对共聚物外观均匀度的影响

顺丁烯二酸/甲基丙烯酸甲酯	产品外观
1:0.5	固液,分层
1:1	固液,分层
1:1.5	固体,不均匀
1:2	固体,均匀

由表1结果可以看出,当单体物料比为1:0.5和1:1时,均有固液分层的现象出现,说明当单体物料比为1:0.5和1:1时,单体的反应并不充分,各成分间并未互相反应完全,仍有少部分的剩余。当单体物料为1:1.5时,聚合物并未出现分层现象,但聚合物的外观颜色不均匀,这一现象也表示单体间并未互相充分反应。当单体物料为1:2时,反应产物为均一相,即为各单体间互相充分反应,且各单体反应完全。综上分析结果,认为物料比(顺丁烯二酸:甲基丙烯酸甲酯)应为1:2。

2.1.2 引发剂用量对共聚物分子量的影响

据2.1.1节得物料比(顺丁烯二酸:甲基丙烯酸甲酯)为1:2,根据控制变量法,设定反应时间与反应温度均与2.1.1节相同,测试引发剂用量对共聚物分子量的影响,结果如图1所示。

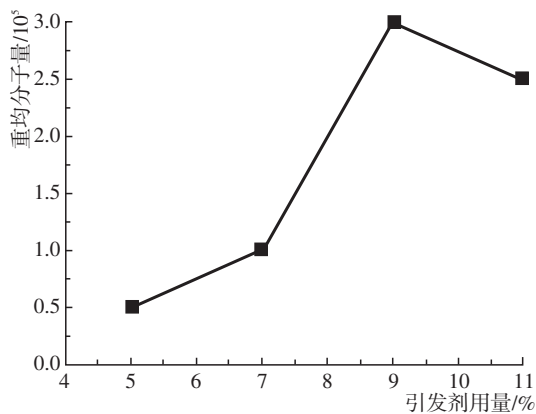


图1 引发剂用量对共聚物分子量的影响

从图1可以看出,当引发剂用量在5%~7%及7%~9%之间时,顺丁烯二酸与甲基丙烯酸甲酯共聚物的重均分子量随引发剂浓度的增加而增大,主要是因为引发剂引发速率与引发剂浓度成正比,如公式(1)所示,而之所以前者没有后者的增加速率快的原因是由于随着引发剂用量的增加,引发反应的自由基浓度也随着增大,因此反应速率也增大,且刚开始反应物间的分子接触不够充分,随着反应的进行,分子扩散的程度越来越快,所以5%~7%的引发速率不如7%~9%的快。但是图示引发剂引发速率在9%~11%时,共聚

物的重均分子量随引发剂的增加而减小,主要是因为高分子的链长与引发剂浓度的平方根成反比,如公式(2)所示,即引发速率到达一个峰值后,引发剂浓度将因为高分子链长的影响而导致引发速率受阻。综合考虑应选定引发剂用量为9%。

$$R_i = 2fk_d[I] \quad (1)$$

式中, R_i 为引发速率; f 为引发效率; k_d 为引发剂分解的速率常数; $[I]$ 为引发剂浓度。

$$v = \frac{k_p}{2(fK_dK_t)^{1/2}} \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad (2)$$

式中, v 为平均链长; K_p , K_t 分别为链增长和链终止反应速率常数; $[M]$ 为单体浓度。

2.1.3 反应温度对共聚物分子量的影响

据2.1.1节和2.1.2节反应物料比(顺丁烯二酸:甲基丙烯酸甲酯)为1:2,引发剂用量为9%,根据控制变量法,设定反应时间与2.1.1节相同,测试反应温度对共聚物重均分子量的影响,结果如图2所示。

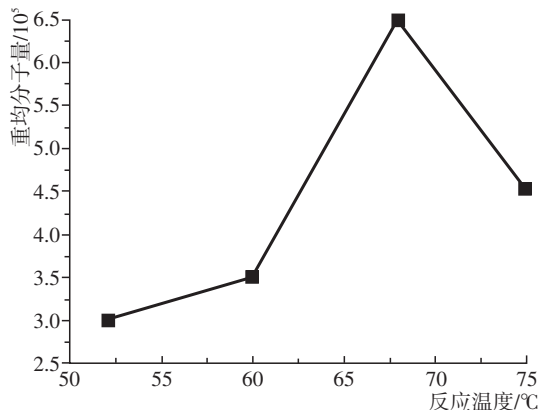


图2 反应温度比对共聚物分子量的影响

从图2可以看出,顺丁烯二酸与甲基丙烯酸甲酯共聚物的重均分子量随反应温度增加而增大,在68℃达到最大。随后温度增加,分子量反而下降。这是因为引发剂分解成自由基需要吸热,因而在一定的温度范围内,温度越高,引发剂分解越快,自由基浓度就越大,自由基与单体碰撞几率增大,形成链自由基的反应速率也加快,因此聚合物分子量也增大。当反应温度大于68℃,生成聚合物速率加快,整个体系黏度增大,链自由基活动受限,反而使解聚反应加快,因而聚合物的分子量随之变小。综合考虑应确定反应温度为68℃。

2.1.4 反应时间对共聚物分子量的影响

反应物料比(顺丁烯二酸:甲基丙烯酸甲酯)为

1:2, 引发剂用量 9%, 反应温度 68 °C, 聚合物重均分子量随反应时间的变化如图 3 所示。

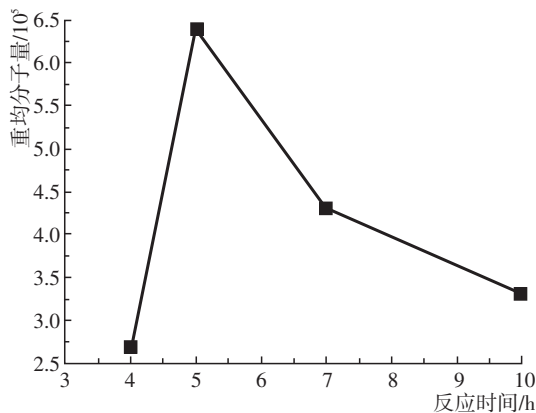


图 3 反应时间对共聚物分子量影响

从趋势图可以看出, 顺丁烯二酸与甲基丙烯酸甲酯共聚物在 5 h 以前随反应时间的延长, 重均分子量迅速增大, 在 5 h 处达到最大。5 h 以后, 延长反应时间分子量反而下降。

一般来说, 在链式聚合反应中, 都会经过链形成、链增长、链终止几个过程, 链形成的前提必须是已经产生了活性中心, 也就是说单体分子间是不可以直接发生反应的, 只有在形成了活性中心后, 单体间开始反应, 接着活性中心迅速与单体分子不断地发生加成反应, 活性链得以迅速增长, 最后终止成大分子链, 与此同时聚合物的平均分子量也很快达到某一峰值, 虽然单体的转化率会随时间的延长而不断增加, 但这一定值与反应时间并无关系。这也就是图 3 中 5 h 之前重均分子量随反应时间的延长而迅速增大, 并在 5 h 处达到峰值, 当反应时间超过 5 h, 由于整个反应体系的黏度过大, 活性链的自由基受到阻力, 并且峰值后的聚合速率有所降低, 最终导致 5 h 以后聚合物分子量反而降低。综上分析结果反应时间应选定为 5 h。

2.2 红外分析

顺丁烯二酸与甲基丙烯酸甲酯物料比为 1:2, 引发剂用量为 9%, 反应温度为 68 °C, 反应时间为 5 h 的产物的红外光谱图如图 4 所示。

红外光谱分析即就是利用利用红外光谱来分析鉴定物质的分子组成与结构。将本试验所得的主浆料聚合物进行红外光谱分析, 由光谱图显示结果可以看出, 曲线中 2 608 cm^{-1} 处为羧基中 -OH 的伸缩振动特征吸收峰; 1 714 cm^{-1} 处为酯基上 C=O 的伸缩振动特征吸收峰; 1 250 cm^{-1} 处为羧基中 C-O 的伸缩振动特征

吸收峰; 3 072 cm^{-1} 和 2 945 cm^{-1} 处为饱和 C-H 的伸缩振动的特征吸收峰; 1 202 cm^{-1} 处为次甲基的伸缩振动特征吸收峰。

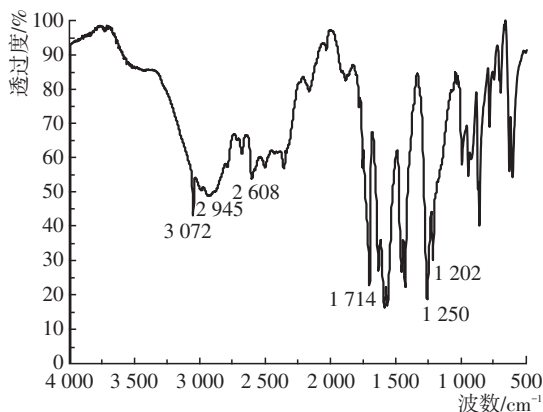


图 4 共聚物的红外光谱图

2.3 热重分析

图 5 为顺丁烯二酸/甲基丙烯酸甲酯共聚物比为 1:2, 引发剂用量为 9%, 反应温度为 68 °C, 反应时间为 5 h 产物的热重分析曲线。

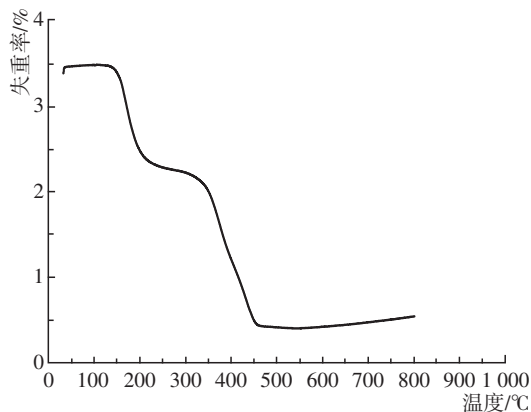


图 5 共聚物的热重分析图

热重分析是为了研究主浆料聚合物的热稳定性, 图 5 为主浆料聚合物的热失重曲线, 由图中显示结果可以看出, 刚开始 3.4% 的热失重主要是因为溶剂中含有的少量乙醇, 在聚合物成分中有残余, 因为发生了挥发, 所以造成了较小的失重。之后聚合物有 2 个失重峰, 随着温度的逐渐升高, 当温度达到主浆料共聚物的软化点时, 再加上聚合物本身的挥发, 热失重曲线出现第一个失重峰, 继续升高温度, 直到温度达到主浆料共聚物的热分解温度时, 热失重曲线出现第二个失重峰, 据原理分析和图示数据可知, 顺丁烯二酸与甲基丙烯酸甲酯共聚物在约 100 °C 以前的失重较大, 这可能是样品本身吸附水分的蒸发所致; 在约 200 °C 时失重, 且

失重率非常大,在 500 °C 时失重基本结束,这是聚合物的分解所致。可见,合成的顺丁烯二酸与甲基丙烯酸甲酯共聚物在 200 °C 以下热稳定性良好。

3 结论

以顺丁烯二酸与甲基丙烯酸甲酯为单体,过氧化苯甲酰为引发剂制备了顺丁烯二酸/甲基丙烯酸甲酯共聚物,并对共聚物进行了凝胶色谱、红外和热失重等性能表征,测试反应条件对其重均分子量的影响。综合考虑反应单体物料比为 1 : 2、引发剂用量 9%、反应温度 68 °C、反应时间 5 h,合成的共聚物重均分子量为 7.970×10^5 ,且在 200 °C 以下热稳定性良好。

参考文献:

[1] LIU W B, PENG J. Thermal properties and cellular structure of cornstarch-based foams formed by extrusion technology[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2015,39(6):1 605—1 617.

[2] CHEN L, REDDY N, YANG Y. Soy proteins as environmentally friendly sizing agents to replace poly(vinyl alcohol)[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013,20(9):6 085—6 095.

[3] AYADIS, JEDIDI I, LACOUR S, *et al.* Preparation and characterization of carbon microfiltration membrane applied to the treatment of textile industry effluents[J]. *Separation Science and Technology*, 2016, 51 (6): 1 022 — 1 029.

[4] CHEN L, REDDY N, YANG Y. Remediation of environmental pollution by substituting poly (vinyl alcohol) with biodegradable warp size from wheat gluten[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (9): 4 505 — 4 511.

[5] XU H, YANG M, HOU X. Industrial trial of high-quality all green sizes composed of soy-derived protein and glycerol[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016,135:1—8.

[6] LIU Y, LV X C, HU X, *et al.* Effect of adding a small amount of high molecular weight polyacrylamide on properties of oxidized cassava starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010,81(4):911—918.

[7] YANG Y, REDDY N. Potential of using plant proteins and chicken feathers for cotton warp sizing[J]. *Cellulose*, 2013,20(4):2 163—2 174.

[8] 武海良,姚一军,沈艳琴.纺织浆料的吸湿与放湿规律[J]. *纺织学报*,2016,37(3):72—77.

[9] CHUN J, HAN S L, JUNG I G, *et al.* Cu₂O: a versatile reagent for base-free direct synthesis of nhc-copper complexes and decoration of 3D-MOF with coordinatively unsaturated NHC-copper species[J]. *Organometallics*, 2010, 29(7):1 518—1 521.

[10] SAHOO P K, RANA P K. Synthesis and biodegradability of starch-g-ethyl methacrylate/sodium acrylate/sodium silicate superabsorbing composite[J]. *Journal of Materials Science*,2006,41(19):6 470—6 475.

Synthesis of Maleic Acid/Methyl Methacrylate Copolymer

CAO Man-man, YANG Min-ge, WANG Jun-bo, JIANG Liang-liang, LI Xiao-ran

(Mechanical and Electrical College, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: Using maleic acid (AR) / methyl methacrylate (AR) as copolymer monomer, benzoyl peroxide as initiator, the main slurry was prepared by bulk polymerization method. The influence of monomer ratio, heating time, reaction temperature, and initiator dosage on copolymer properties was studied. The copolymer was characterized by infrared spectrum and thermogravimetric analyzer. Through experimental optimization, when the monomer ratio was 1 : 2, the heating time was 5 h, the reaction temperature was 68 °C, and the initiator dosage was 9%, the composition of the maleic acid / methyl methacrylate copolymer was homogeneous, the weight average molecular weight was 7.970×10^5 . The thermal stability of the copolymer was good below 200 °C.

Key words: maleic acid; methyl methacrylate; copolymerization

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告