

聚甲基丙烯酸缩水甘油酯相对分子量测定和 K 、 α 值确定

刘登峰¹, 付英²

1. 西安科技大学化工学院, 西安 710054

2. 西北大学数学系, 西安 710069

摘要 以过氧化二异丙苯(DCP)为引发剂,在 160℃时制得了极性单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的均聚物聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA),并用红外光谱(FT-IR)和热重分析(TGA)对 PGMA 进行了表征;采用凝胶色谱法(GPC)测定了 PGMA 的平均分子量,利用黏度法测定了添加不同量引发剂得到的 3 种聚合产物的特性黏度,在此基础上结合 Mark-Houwink 方程确定了 K 、 α 值。研究表明,GMA 通过热引发聚合时形成了分子量较大的均聚体 PGMA,引发剂 DCP 的加入致使 GMA 的聚合度下降;实验测得 PGMA 溶液 $K=9.1 \times 10^{-4} \text{ mL/g}$, $\alpha=0.87$,说明 PGMA 分子链在丙酮中呈舒展状态。

关键词 聚甲基丙烯酸缩水甘油酯;分子量;增比黏度;特性黏度

中图分类号 O631.6⁺

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.13.009

Determination of Molecular Weight and K , α Values for Polymers of Glycidyl Methacrylate

LIU Dengfeng¹, FU Ying²

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China

2. Department of Mathematics, Northwest University, Xi'an 710069, China

Abstract Polymers of Glycidyl Methacrylate (PGMA) were prepared by using dicumyl peroxide (DCP) as initiator at 160℃, then they were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR) and thermal gravimetric analysis (TGA). The average molecular weight of PGMA was determined with gel permeation chromatograph (GPC), the intrinsic viscosity of three PGMA with different amounts of DCP was measured with viscosimetry, then K and α values in Mark-Houwink equation of polymers were determined. The experimental results show that PGMA of a large molecular weight was formed during the course of GMA polymerization via heat initiation, and the polymerization degree of GMA was declined because of addition of DCP. The K and α values of PGMA solution were determined to be $K=9.1 \times 10^{-4} \text{ mL/g}$, $\alpha=0.87$, which indicates that the molecular chain of GMA is in a stretched state in acetone.

Keywords poly(glycidyl methacrylate); molecular weight; specific viscosity; intrinsic viscosity

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)是无色透明液体,不溶于水,易溶于有机溶剂。由于 GMA 是一种含环氧基的烯类单体,通过均聚合或共聚可制得带有环氧基团的聚合物大分子^[1-4]。又因为环氧基团是活泼的功能基团,可与羧基、羟基及氨基等多种基团反应^[5-7],故带有环氧基团的聚合物可通过进一步的大分子反应,将多种功能基团引入大分子链中,因此被广泛应用于功能性高分子材料的合成与改性等众多领域,

所得的制品具有优良的防紫外、耐水和耐热等性能^[8-15]。而在高聚物聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)的研究中,相对分子质量是一个不可缺少的重要数据,它不仅反映了高聚物 PGMA 分子的大小,且关系到高聚物 PGMA 的物理性能。但与一般的无机物或低分子的有机物不同,高聚物多是相对分子质量不等的混合物,因此通常测得的相对分子质量是一个平均值。高聚物相对分子质量测定的方法很多,比较起来,黏

收稿日期: 2010-05-06;修回日期: 2011-03-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(20676110);陕西省教育厅科学研究计划项目自然科学类专项(2010JK860)

作者简介: 刘登峰,讲师,研究方向为功能高分子材料,电子邮箱:liudf78@xust.edu.cn

度法设备简单、操作方便、并有很好的实验精度,且通过黏度测定,不仅可知高聚物的分子量,而且可了解分子链在溶液中的形态以及支化程度等重要情况^[16-21]。只有高聚物的分子量在一定范围内,其产品的性能才能达到优良和稳定。目前用黏度法测定 PGMA 分子量的研究在国内尚未见文献报道,主要是由于 PGMA 溶液系统的特征参数 K 和 α (体系特征常数) 值的缺乏, K 的大小与溶液性质和溶质的平均分子量有关, α 主要取决于高分子在溶液中的形态。本文首先用凝胶色谱法测定 PGMA 的平均分子量,接着用黏度法测定了 PGMA 溶液的特性黏度,在此基础上结合 Mark-Houwink 方程确定了 K 、 α 值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

GMA (分析纯,美国陶氏化学公司产品),使用前经减压蒸馏提纯;丙酮(分析纯,西安化学试剂厂);过氧化二异丙苯(DCP)(化学纯,上海化学试剂公司),经氯仿重结晶两次后使用。(25±1)℃恒温槽 1 套,乌氏黏度计 1 支,秒表 1 块,吸耳球 1 只,100mL 容量瓶 1 个,100mL 烧杯 1 个,10mL 移液管 2 支,3 号玻璃砂芯漏斗 1 个,四口反应烧瓶 1 个。

Spectrum GX 型傅里叶变换红外光谱仪 (瑞士 Perkin Elmer 公司);TGA 503 型热重分析仪;Waters2410 型凝胶渗透色谱仪。

1.2 均聚物 PGMA 的制备

将一定量的单体 GMA 加入到装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的四口反应烧瓶中,通 N_2 排空气 30min 后,搅拌并升温至 160℃,分别加入不同量的引发剂 DCP (单体总质量的 0.1%,0.5%,1%) 进行聚合反应,搅拌反应 30min 后停止,将黏稠的聚合物转入垫有涤纶薄膜的搪瓷盘中流平,晾干,在 60℃ 下抽真空干燥至恒重得 PGMA¹、PGMA²、PGMA³,置于干燥器中备用。

1.3 均聚物 PGMA 的表征

用 KBr 压片法测定聚合物的红外光谱,对 PGMA 的结构进行表征,确认 GMA 聚合。对 PGMA 作热重分析(TG),测定聚合产物的分子量分布(以 N_2 为气氛,流量为 20mL/min,升温速率为 10K/min,测试温度范围 35—900℃)。采用凝胶色谱法(GPC)^[22-23]分别测定 PGMA¹、PGMA²、PGMA³ 的平均分子量(四氢呋喃为流动相,温度为 25℃,流速为 1.0mL/min,聚苯乙烯为标样)分别为 $M_1=124000$, $M_2=88540$, $M_3=38340$ 。

1.4 配制均聚物 PGMA 的溶液

称取 5g 的 PGMA 放入 100mL 的丙酮中,稍加热使其溶解,并移入 100mL 容量瓶中,加丙酮至刻度,如有杂质需要用 3 号玻璃砂芯漏斗过滤。

1.5 溶剂流出时间的测定

将洗净、烘干的乌氏黏度计(图 1)垂直放在 25℃ 恒温水浴中,使 G 球完全浸没在水中,用移液管取 20mL 丙酮,从黏度计 A 管中加入,保温 10min 左右,B、C 管口各套一胶管,用

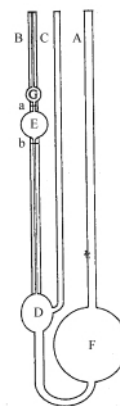


图 1 乌氏黏度计示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Ubbelohde viscometer

夹子夹住空气排放管口 C,用吸耳球将丙酮吸到 G 球的一半处,取下吸耳球,打开夹子,使空气进入 D 球,以秒表记录流经两刻度线间的时间,重复 3 次,其误差不得超过 0.2s,取平均值作为溶剂的流出时间 t_0 ^[24]。

1.6 溶液流出时间的测定

按第 1.5 节方法测定 t_0 后,接着用移液管吸 5mL PGMA 溶液(质量浓度 0.05g/mL)注入黏度计 20mL 丙酮中,用吸耳球将溶液反复抽吸至 G 球内几次,使混合均匀,此时 PGMA 溶液的浓度为 C_1 ,记录溶液自黏度计的中间管上刻度自由下落到下刻度所需的时间,重复 3 次,每次相差不大于 0.2s,求出其平均值 t_1 。然后再加入 5mL PGMA 溶液(质量浓度 0.05g/mL),浓度变为 C_2 ,再测定流经的时间 t_2 。同样依次加入 5mL PGMA 溶液(质量浓度 0.05g/mL),5mL PGMA 溶液(质量浓度 0.05g/mL)使溶液浓度变为 C_3 , C_4 ,测定流过的时间 t_3 , t_4 。

2 结果与讨论

2.1 PGMA 的结构表征

图 2 是 GMA 和 GMA 均聚物 PGMA 的对照 FT-IR。图 2 中 b 曲线为 GMA 单体的 FT-IR 谱图,由图可看见,1720cm⁻¹ 处应为酯键羰基伸缩振动的特征吸收峰,1640cm⁻¹ 处为 C=C 双键的特征吸收峰,1300,909,843cm⁻¹ 为环氧基的特征吸收峰,1170cm⁻¹ 处为包括脂肪族和环、酯、醚等 C—O—C 键伸缩振动的吸收峰。图 2 中 a 曲线为 PGMA 的 FT-IR 谱图,与图 2 中 b 曲线相比较而言,3430cm⁻¹ 处出现了醇羟基的吸收峰,并且有氢键的缔合;1730cm⁻¹ 处的峰变宽,说明羰基增加;3000、2950 和 1480cm⁻¹ 处的峰变大,结合 1640cm⁻¹ 处的吸收峰变小,这证明 C=C 双键发生了聚合,体系中生成了亚甲基。1565、1548cm⁻¹ 出现了酸酐的吸收峰,但吸收峰很弱,仅有极少量存在;GMA 的 1170cm⁻¹ 处峰在 PGMA 谱中变宽并移到 1150cm⁻¹ 处,这表明 C—O—C 键增多了,可能是部分环氧基打开形成更大的环状物导致的。由此可见,GMA 的自聚是以双键打开形成碳链为主的聚合。但是,1300、906、843cm⁻¹ 处的吸收峰减小得并不明显,这说明在聚合时没有太多环氧键参

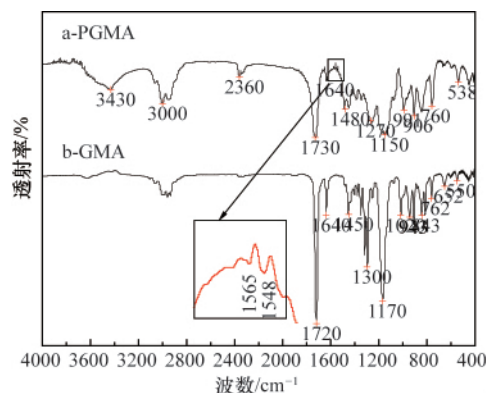


图2 GMA 和 PGMA 的 FT-IR 图谱
Fig. 2 FT-IR spectra of GMA and PGMA

与交联、共聚,主要是双键聚合。

图3是PGMA的TG和微商热重(DTG)曲线。可以看出,PGMA起始分解温度为220.4℃,在237.1、268.1、304.0和361.4℃各有一个失重速率的峰值。说明GMA聚合后有不同分子量的产物,而且在360℃左右的失重峰所对应的聚合产物最多。

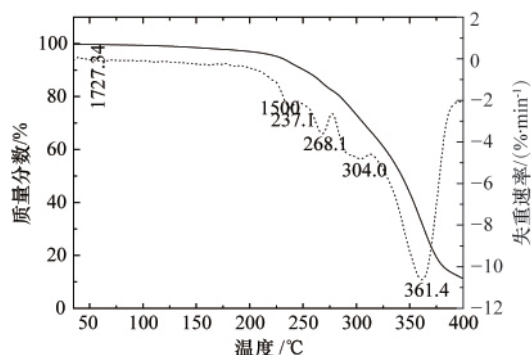


图3 加入0.5%DCP引发聚合的PGMA聚合物的TG和DTG曲线
Fig. 3 TG (—) and DTG (···) curves for PGMA polymerized with 0.5% DCP

2.2 用外推法计算 PGMA 溶液的特性黏度

以 η 代表溶液的黏度, η_0 代表溶剂的黏度。

$$\text{相对黏度为 } \eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

$$\text{增比黏度为 } \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$$

$$\text{特性黏度为 } [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

只要在PGMA溶液的不同质量浓度 c 下测定相应的增比黏度 η_{sp} ,然后以 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 对 c 作图得一直线,把直线外推至 $c=0$ 处,求得的截距即为 $[\eta]$ 值。根据实验中的数据,以 $\frac{\eta_{sp}}{c} \sim c$ 作图,结果见图4。

由图4可以看出,PGMA¹、PGMA²、PGMA³的特性黏度 $[\eta]$

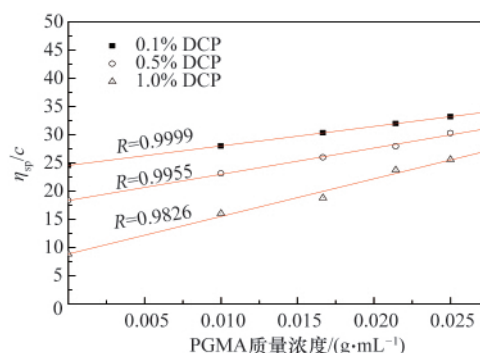


图4 不同引发剂含量引发聚合GMA的增比黏度与浓度的关系

Fig. 4 Relationship between specific viscosity and PGMA concentration of PGMA polymerized with different contents of initiator DCP

分别为24.56157,18.33691,8.84678mL/g。可见加入引发剂DCP的量越少,聚合产物的黏度就越大,从而可推断其聚合物的分子量越大,这与前面采用凝胶色谱法测出PGMA¹、PGMA²、PGMA³的平均分子量的趋势是一致的,可能是由于引发剂的量大,同时开始的链引发也就多,链的增长很快结束,致使聚合物的分子量随引发剂的量的增加而减小。

2.3 K和α值的确定

在Mark-Houwink方程 $[\eta]=KM^\alpha$ 中, M 为平均分子量, K 和 α 为体系特征常数,由聚合物、溶剂性质和温度决定。由于聚合物结构单元的组成比不同,所以 K 值也不同。而 α 值与溶液中聚合物的形态有关,主要取决于高分子线团在溶剂舒展程度。

由 $[\eta]=KM^\alpha$ 取对数, $\lg[\eta]=\lg K+\alpha\lg M$,测定一组具有不同分子量的试样的特性黏度和分子量,以 $\lg[\eta]$ 对 $\lg M$ 作图,其斜率即为 α ,截距为 $\lg K$,从而可求出高聚物溶液的 K 和 α 值^[25],结果见图5。

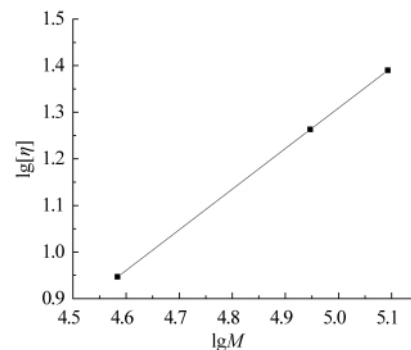


图5 $\lg[\eta] \sim \lg M$ 图
Fig. 5 $\lg[\eta] \sim \lg M$

从图中可得,斜率 $\alpha=0.87$;截距 $\lg K=-3.041$,即 $K=9.1 \times 10^{-4} \text{ mL/g}$ 。当 $\alpha < 0.5$ 时,高聚物分子在溶剂中卷成线团状, $\alpha >$

0.5 时,高聚物分子在溶剂中伸展得较好,本文中的 $\alpha=0.87$ 接近于 1,说明丙酮分子与 PGMA 分子链段的相互作用使线团扩张,PGMA 分子链在丙酮中呈舒展状态。

3 结论

本文用凝胶色谱法测定 PGMA 的平均分子量,用黏度法测定了 PGMA 溶液的特性黏度,结合 Mark-Houwink 方程确定了 K 、 α 值,结论如下:

(1) 用凝胶色谱法测定 PGMA¹、PGMA²、PGMA³ 的平均分子量分别为 124000、88540、38340,这说明 GMA 通过热引发聚合时形成了分子量分布较宽的均聚体 PGMA,聚合产物以较大分子量的聚合物存在,引发剂 DCP 的引入致使 GMA 的聚合度下降,形成部分小分子量的产物。

(2) 利用黏度法求出 PGMA 溶液的特性黏度 $[\eta]$,结合 Mark-Houwink 方程 $[\eta]=KM^\alpha$,得出 $K=9.1\times 10^{-4}\text{mL/g}$, $\alpha=0.87$,说明丙酮分子与 PGMA 分子链段的相互作用使线团扩张,PGMA 分子链在丙酮中呈舒展状态。

参考文献 (References)

- [1] 王飞宇,高保娇. 甲基丙烯酸缩水甘油酯与甲基丙烯酸甲酯的共聚合及竞聚率测定[J]. 功能高分子学报, 2008, 21(3): 291-296.
Wang Feiyu, Gao Baojiao. *Journal of Functional Polymers*, 2008, 21(3): 291-296.
- [2] 何三雄,高保娇,申艳玲. 室温下甲基丙烯酸缩水甘油酯的原子转移自由基溶液聚合反应[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(5): 62-65.
He Sanxiong, Gao Baojiao, Shen Yanling. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2006, 22(5): 62-65.
- [3] 安锋,韩丙勇. 有机铜锂引发甲基丙烯酸缩水甘油酯的均聚及共聚反应[J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(5): 33-36.
An Feng, Han Bingyong. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, 2006, 33(5): 33-36.
- [4] 章艳,王蕊欣,高保娇,等. 侧链键合锰卟啉的线型聚甲基丙烯酸缩水甘油酯的制备及其谱学性质[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(3): 634-639.
Zhang Yan, Wang Ruixin, Gao Baojiao, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2008, 29(3): 634-639.
- [5] 王勤,邱国福,胡新良. 相转移催化法合成甲基丙烯酸缩水甘油酯的新方法[J]. 孝感学院学报, 2009, 29(3): 52-54.
Wang Qin, Qiu Guofu, Hu Xinliang. *Journal of Xiaogan University*, 2009, 29(3): 52-54.
- [6] 高晓蕾,卫冬燕. 甲基丙烯酸缩水甘油酯的合成研究 [J]. 精细与专用化学品, 2004, 12(21): 15-17.
Gao Xiaolei, Wei Dongyan. *Fine and Specialty Chemicals*, 2004, 12(21): 15-17.
- [7] 姜其斌,周立俊,黄轩. 甲基丙烯酸缩水甘油酯的合成研究[J]. 应用化工, 2003, 32(1): 33-35.
Jiang Qibin, Zhou Lijun, Huang Xuan. *Applied Chemical Industry*, 2003, 32(1): 33-35.
- [8] 汪广恒,周安宁,刘登峰,等. 甲基丙烯酸缩水甘油酯对大豆蛋白塑料改性作用研究[J]. 现代化工, 2006, 26(4): 32-36.
Wang Guangheng, Zhou Anning, Liu Dengfeng, et al. *Modern Chemical Industry*, 2006, 26(4): 32-36.
- [9] 何晓燕,张健,黄辉,等. 聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸缩水甘油酯嵌段共聚物的合成与表征[J]. 功能高分子学报, 2009, 22(2): 173-177.
He Xiaoyan, Zhang Jian, Huang Hui, et al. *Journal of Functional*

Polymers, 2009, 22(2): 173-177.

- [10] 李书召,肖苗苗,危大福,等. 甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯多单体熔融接枝粉末聚丙烯[J]. 华东理工大学学报, 2009, 35(1): 44-50.
Li Shuzhao, Xiao Miaomiao, Wei Dafu, et al. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2009, 35(1): 44-50.
- [11] 何三雄,高保娇. ATRP 法在纳米硅胶粒子表面接枝聚甲基丙烯酸缩水甘油酯[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(3): 100-103.
He Sanxiong, Gao Baojiao. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2007, 23(3): 100-103.
- [12] 吴寅林,刘涛,童刚生,等. 超临界 CO₂ 环境中聚丙烯固相接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(2): 24-27.
Wu Yinlin, Liu Tao, Tong Gangsheng, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2009, 25(2): 24-27.
- [13] Al-Malaika S, Kong W. Reactive processing of polymers: Melt grafting of glycidyl methacrylate on ethylene propylene copolymer in the presence of a coagent[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79(8): 1401-1415.
- [14] 柯华,谢续明. 甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯多单体熔融接枝微孔聚丙烯[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(5): 216-223.
Ke Hua, Xie Xuming. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2003, 19(5): 216-223.
- [15] Han T L, Kumar R N, Rozman H D. GMA grafted sago starch as a reactive component in ultra violet radiation curable coatings [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 54(4): 509-516.
- [16] 袁金颖,朱平平,唐鸿娟. 聚乙二醇粘均分子量的测定 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(4): 158-159.
Yuan Jinying, Zhu Pingping, Tang Hongjuan. *Polymer Materials Science and Engineering*, 1999, 15(4): 158-159.
- [17] 刘立新,赵晓非,甄活良,等. 超高分子量聚丙烯酰胺分子量测定方法研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(3): 199-201.
Liu Lixin, Zhao Xiaofei, Zhen Huoliang, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2002, 18(3): 199-201.
- [18] 杨菊萍. 粘度法测定部分水解聚丙烯酰胺的分子量 [J]. 高分子学报, 2001(6): 783-786.
Yang Juping. *Acta Polymerica Sinica*, 2001(6): 783-786.
- [19] 王亚珍,林雨露,吴天奎. 粘度法测高聚物相对分子量实验成败探讨 [J]. 江汉大学学报, 2004, 32(4): 58-60.
Wang Yazhen, Lin Yulu, Wu Tiankui. *Journal of Jianghan University*, 2004, 32(4): 58-60.
- [20] 郭锡梅. 粘度法测定热熔胶中间产物分子量 [J]. 皮革化工, 2001, 18(2): 25-27.
Guo Ximei. *Leather Chemicals*, 2001, 18(2): 25-27.
- [21] 梁振江,纪明慧,李繁,等. 粘度法测定高聚物相对分子量方法的改进[J]. 海南师范学院学报, 2002, 15(1): 73-77.
Liang Zhenjiang, Ji Minghui, Li Fan, et al. *Journal of Hainan Normal University*, 2002, 15(1): 73-77.
- [22] 李静. GPC 法测定高档油墨松香改性酚醛树脂的分子量及其分布[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(5): 167-169.
Li Jing. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2000, 16(5): 167-169.
- [23] 白颖,李建伟. 凝胶色谱法测定高聚物的平均分子量及分子量分布 [J]. 塑料科技, 2007, 35(4): 70-71.
Bai Ying, Li Jianwei. *Plastics Science and Technology*, 2007, 35(4): 70-71.
- [24] 孙尔康. 物理化学实验[M]. 南京: 南京大学出版社, 1998: 107-112.
Sun Erkang. *Experiments in physical chemistry* [M]. Nanjing: Nanjing University Press, 1998: 107-112.
- [25] 许国强,黄雪红. 甲基丙烯酸三丁基锡酯与甲基丙烯酸甲酯共聚物的分子量测和 K 、 α 值的订定[J]. 应用化学, 2001, 18(3): 200-203.
Xu Guoqiang, Huang Xuehong. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2001, 18(3): 200-203.

(责任编辑 岳臣)