

聚甲基丙烯酸长链酯溶液性质的研究

李卓美 张维邦 冯 克

(高分子研究所)

摘 要

合成了四个甲基丙烯酸长链酯单体及其聚合物(PMA-6, -7, -8和-14)。确定聚合物在正庚烷中30°C时 $[\eta] = KM^\alpha$ 的参数 K 和 α , 确定Huggins常数 k_H 。发现 α 随酯基增长而增大, 而 k_H 则减少, 均反映溶剂化作用随酯基增长而加强, 使高分子链扩展, 与PAMA的溶度参数 δ_p 变化趋势相吻合。当聚合度相同时, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ 的大小顺序是:

$$\text{PMA-14} > \text{PMA-8} > \text{PMA-7} > \text{PMA-6}$$

与上述结果相符。

特征比 C_∞ 随酯基增长而增大, 是侧链位阻增大造成。 C_∞ 在正庚烷中的数值比在极性溶剂中的数值大, 是非极性溶剂有利于酯基中碳链的溶剂化造成的。

聚甲基丙烯酸长链酯(PAMA)又称为梳形聚合物, 其物理化学行为和一般线形聚合物明显不同。它有着广泛的应用, 除了用作粘合剂和涂料外, 还可作为石油产品的降凝剂, 它的降凝作用与其在溶液中的形态密切相关。所以PAMA溶液性质的研究有其理论意义和实际意义。

PAMA中侧链酯基对分子链尺寸影响的研究, 文献^[1-5]早有报导。这些研究多数是在极性溶剂中进行的, 在非极性溶剂中的溶液性质则报导很少^[6]。为了探讨PAMA的降凝机理, 本文采用与油品性质类似的正庚烷为溶剂, 测定了一系列PAMA溶液性质的有关参数, 并考察酯基的长短对分子链的尺寸及其柔顺性的影响。

一、实验部分

1. 试剂

(1) 正己醇、正庚醇, 上海试剂厂生产, 化学纯。正辛醇和正十四醇为丹麦进口, 化学纯。

本文1986年1月收到

85届毕业生王敏参加部分实验工作

(2) 甲基丙烯酸甲酯, 佛山化工研究所实验厂生产, 化学纯, 经5% NaOH 溶液洗涤, 蒸馏一次, 沸点为100.5℃。

(3) 对-甲苯磺酸, 浙江菱湖化工试剂厂出品, 化学纯。

(4) 过氧化苯甲酰, 广州化学试剂厂生产, 分析纯, 在氯仿和甲醇混合溶剂中重结晶纯化。

(5) 正庚烷, 广东石岐化工厂生产, 化学纯, 常压蒸馏两次纯化。

2. 甲基丙烯酸长链酯单体合成及其聚合

根据Rehberg^[7]等提出的酯交换法合成了四种单性: MA-6 (甲基丙烯酸正己酯, 以下类推), MA-7、MA-8和MA-14, 均经过元素分析、红外光谱和¹H-NMR 谱鉴定。用溶液聚合法^[8]合成相应的聚合物。

3. PAMA的沉淀分级

以苯为溶剂, 甲醇为沉淀剂, 按常规进行。

4. PAMA分子量测定

用Chromatix KMX 6 小角激光光散射仪测定, 光源为0.5mw He-Ne激光器, $\lambda = 6238 \text{ \AA}$ 。散射角 $6 \sim 7^\circ$, 视场光栅0.2mm、池长15mm, 测定温度 $25 \sim 27^\circ\text{C}$, 溶剂为正庚烷。溶液经 4μ 细菌漏斗过滤, 起始浓度依分子量不同分别为 $4 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-4} \text{ g/ml}$ 。

$\frac{dn}{dc}$ 用Chromatix KMX-16激光示差折光仪测定。结果见表1。

表1 PAMA在正庚烷中的 $\frac{dn}{dc}$ 值($t = 25^\circ\text{C}$)

PAMA	PMA-6	PMA-7	PMA-8	PMA-14
dn/dc	0.1013	0.0981	0.0988	0.1035

5. PAMA特性粘数的测定

用标准乌氏粘度计在 $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 下, 稀释法按常规进行, 以正庚烷为溶剂。

二、结果和讨论

1. 分子量和特性粘数的关系

PAMA的特性粘数 $[\eta]$, $\overline{M}_w$, 第二维利系数 A_2 和Huggins常数 k_H 均列在表2。根据 $\lg [\eta] \sim \lg \overline{M}_w$ 关系 (见图1) 得Mark-Houwink-Sakurada方程式参数 K 和 a , 列于表3。

表2 PAMA的 $[\eta]$ 、 $\overline{M}_w$ 、 A_2 和 k_H 数据

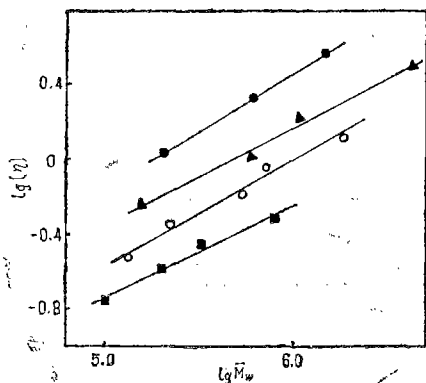
PAMA级分		F*	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅
PMA-6	$[\eta]$	0.231	0.482	0.355	0.255	0.162	
	$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	19.0	78.0	32.4	19.3	9.38	
	$A_2 \times 10^4$	1.25	0.971	0.475	1.25	1.20	
	k_H	0.477	0.486	0.462	0.489	0.565	
PMA-7	$[\eta]$	0.403	0.810	0.565	0.408	0.278	0.186
	$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	43.3	184	68.4	53.6	21.5	12.8
	$A_2 \times 10^4$	1.25	1.33	1.19	2.77	1.72	2.03
	k_H	0.358	0.352	0.511	0.451	0.473	0.442
PMA-8	$[\eta]$	0.483	1.27	0.67	0.393	0.224	
	$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	78.0	426	105	58.7	15.1	
	$A_2 \times 10^4$	1.35	0.980	1.29	2.24	1.63	
	k_H	0.358	0.423	0.402	0.496	0.478	
PMA-14	$[\eta]$	0.583	0.940	0.542	0.266		
	$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	68.5	146	61.3	20.5		
	$A_2 \times 10^4$	1.55	1.50	1.76	1.80		
	k_H	0.338	0.321	0.203	0.438		

*未分级试样 $[\eta]$ 单位 $\text{dl} \cdot \text{g}^{-1}$

表3 PAMA在正庚烷中的MHS方程式参数

PAMA	$K \times 10^4$	α	k_H (平均)	δ_p
PMA-1				(9.3)
PMA-6	4.58	0.52	0.50	8.6
PMA-7	3.02	0.55	0.44	8.5*
PMA-8	3.81	0.53	0.45	8.4
PMA-14	1.02	0.64	0.32	8.0*

*内插值(见图2)

图1 PAMA的 $\lg[\eta]$ 与 $\lg \overline{M}_w$ 的关系

■PMA-6, ○PMA-7,
 ▲PMA-8, ●PMA-14

(直线纵坐标的零点从下到上依次提高 $\frac{1}{2}$ 格)

Huggins常数 k_H 表征溶液中高分子与溶剂分子间的相互作用, 柔性分子链的 k_H 值随溶剂化能力的增大而变小, 各PAMA的 k_H 平均值列于表3. MHS方程式中, α 值与大分子链的结构及在溶剂中的形态有关, α 值随溶剂化加强而增大, 一般介于0.5和1之间. 表3数据表明, 随着PAMA侧链酯基的碳数从6增到14, k_H (平均)变小, α 值增大, 反映溶剂化作用变大, 高分子链扩展, 这与PAMA溶度参数 δ_p 变化趋势相吻合.

根据文献的溶度参数对酯基碳数(n)作图(图2), 可得到相应PAMA的溶度参数 δ_p (列于表3). 可以看到, PMA-1 δ_p 为9.3, 和溶剂 δ_s (7.45)相差甚远, 所以不溶于庚烷中. 随着侧链酯基的增大, δ_p 变小; 到了PMA-6, δ_p 比较接近 δ_s , 聚合物才开始溶解在庚烷中, 但溶解得不好, 此时 α 值刚超过0.5(θ 状态). 但PMA-14的 δ_p 更接近 δ_s , 很容易溶在庚烷中, 此时 $\alpha=0.64$, 表明庚烷是良溶剂, 溶剂化作用大大加强.

2. 酯基对溶液中分子链尺寸的影响

根据下式计算各种长链酯各级分在庚烷中的均方根末端距 $\langle r^2 \rangle^{1/2}$:

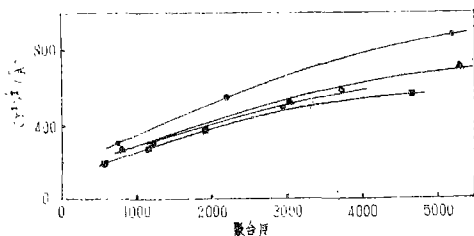


图3 PAMA的 $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ 与聚合度的关系

■PMA-6, ○PMA-7,
▲PMA-8, ●PMA-14

3. 酯基对分子链柔顺性的影响

分子链的柔顺性可用特征比 C_∞ 来表征:

$$C_\infty = \frac{\langle r_0^2 \rangle}{nl^2}$$

$\langle r_0^2 \rangle$ 是无扰分子链尺寸; l 是平均键长, 对C-C单键等于 $1.54 \text{ \AA}$; n 是主链价键数, 对于PAMA等于 $\frac{2M}{M_0}$, M 和 M_0 分别为聚合物和单体的分子量. 根据下式

$$\langle r_0^2 \rangle = \left(\frac{K\theta}{\phi_0} \right)^{2/3} M$$

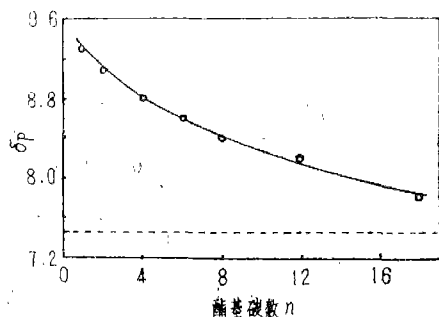


图2 PAMA侧链酯基碳数和聚合物溶度参数的关系
.....正庚烷的 $\delta_s = 7.45$

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{[\eta]M}{\phi} \right)^{1/3}$$

并以 $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ 对聚合度作图, 得图3. 可以看到, 对应相同的聚合度, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ 的大小是: PMA-14 > PMA-8 > PMA-7 > PMA-6, 表明随着酯基中碳数的增加, 分子链更为扩张. 其原因除了上面提到的溶剂化加强外, 估计还可能是分子链的柔顺性随酯基增长而降低所引起. 后者在下面作进一步考察.

得

$$C_{\infty} = \left(\frac{K_{\theta}}{\phi_0} \right)^{2/3} \frac{M_0}{2l^2} \quad (1)$$

其中 $\phi_0 = 2.5 \times 10^{21} \text{ mol}^{-1}$ 。 K_{θ} 由 Stockmayer-Fixman 公式得到

$$\frac{[\eta]}{M^{1/2}} = K_{\theta} + 0.51\phi B M^{1/2}$$

如图 4 所示, 斜率 $0.51\phi B$ 和截距 K_{θ} 均列于表 4。 B 值和表征高分子与溶剂小分子间的相互作用参数 χ 有关, 同样反映高分子溶剂化的程度。从表 4 看到, 侧链烷基从 C_6 增到 C_{14} , B 值明显增大, 表明溶剂化程度加强。这与前面的结果是一致的。

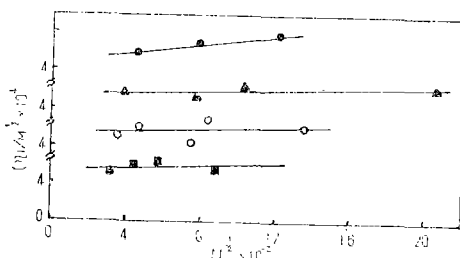


图 4 PAMA 的 Stockmayer-Fixman 图 (图注同图 3)

表 4 Stockmayer-Fixman 方程的参数

PAMA	$K_{\theta} \times 10^4$	$0.51\phi B \times 10^8$	$B \times 10^{30}$
PMA-6	5.64	1.05	9.80
PMA-7	5.43	6.40	59.8
PMA-8	5.50	3.7	34.5
PMA-14	4.82	25.0	233

以 K_{θ} 代入式 (1) 得各 PAMA 的 C_{∞} , 并与文献值比较, 一并列于表 5。表 5 数据表明, 本文测得的 C_{∞} 随酯基的增长而增大, 反映分子链的柔顺性降低, 这个变化顺序与文献报导的 C_{∞} 变化顺序是完全一致的。我们曾用 C^{13} -NMR 测得 PAMA 的微观规整性, 结果见表 6。表中 rr 表示间规结构, mr、rm 表示无规结构, mm 表示等规结构, 结果表明 PAMA 的微观规整性基本一样, 并与 Zhongde 等^[10]的结果基本一致。说明 PAMA 的微观规整性基本不受酯基大小的影响, C_{∞} 的不同不是由于分子链微观规整性的差异所造成的。对于 C_{∞} 的大小顺序, 从式 (1) 看到, 两个聚合物的 C_{∞} 之比为

$$\frac{C_{\infty}}{C'_{\infty}} = \left(\frac{K_{\theta}}{K'_{\theta}} \right)^{2/3} \left(\frac{M_0}{M'_0} \right) \quad (2)$$

表 4 数据表明, K_{θ} 随酯基变化不大, 以差值最大的 PMA-14 和 -6 计算, $\left(\frac{K_{\theta}}{K'_{\theta}} \right)^{2/3} =$

0.9, 与 1 相差不太大。又如文献^[10]报导的 PMA-22 和 PMA-18, 它们的 $K_{\theta}^{2/3}$ 之比为 1, 而 M_0 之比为 1.17, 正好等于 C_{∞} 之比。这些事实说明 PAMA 的 C_{∞} 数值主要决定于

聚合物链节分子量 M_0 , M_0 大则 C_∞ 大。而 M_0 的大小取决于酯基的碳数, 碳数增加, 位阻增大, 不利于键的内旋, 这就是表5中 C_∞ 变化顺序规律的实质。

表5 PAMA的特征比

PAMA	C_∞ (实验)	C_∞ (文献)	溶剂和温度(文献)
PMA-1		5.7~8.9 ^[9]	各种 θ 条件的溶剂
PMA-2		7.6~8.0 ^[9]	丁酮(23.3°C), 异丙醇(θ)
PMA-4		7.9~8.5 ^[9]	丁酮(θ), 异丙醇
PMA-6	13.3	10.1~10.5 ^[9]	同上
PMA-7	14.0		
PMA-8	15.2	9.6~10.4 ^[9]	丁酮(20°C), 丁醇
PMA-10		13.0 ^[10]	乙酸乙酯(θ)
PMA-12		12.9~13.4	乙酸异丙酯(θ), 戊醇(θ)
PMA-13		14.7 ^[10]	乙酸乙酯(θ)
PMA-14	19.8		
PMA-16		25.1 ^[6]	庚烷(21°C)
		26.6* ^[11]	庚烷(25.5°C)
PMA-18		20.4 ^[10]	乙酸正丙酯(θ)
PMA-22		23.6 ^[10]	乙酸正戊酯(31°C)

*根据文献^[11]的数据, 用Stockmayer-Fixman方程处理得到

表6 PAMA的微观规整性

PAMA	rr	mr + rm	mm
PMA-6	61	32	7
PMA-7	61	34	5
PMA-8	60	35	5
PMA-14	56	34	10

本文在庚烷中获得的 C_∞ 值比文献在极性溶剂中测得的 C_∞ 值大。比较 C_∞ 的文献值也发现同样的情况, 例如PMA-16在非极性的庚烷溶剂中, C_∞ 为25.1~26.6, 而PMA-22的酯基虽比PMA-16增多了6个 CH_2 , 但在极性溶剂乙酸正戊酯中, C_∞ 还只为23.6。当然不同的作者用不同的方法所得的 C_∞ 值会有出入, 但从表5的数据看到, 只要是采用庚烷, 不同作者所得的PMA-16的 C_∞ 值相当吻合; 而采用极性溶剂时, 尽管溶剂不同, 但不同作者所得的 C_∞ 值仍然是具有规律性的变化。这些事实说明表5的数据反映了一定的客观规律, PAMA长链酯的柔顺性确实是受溶剂的极性所影响, 非极性溶剂有利于酯基中碳链的溶剂化, 使单键内旋困难, 导致分子链变得较为刚硬。

参 考 文 献

- [1] Chinai, S. N., Resenick, A. L., Lee, H. T., *J. Polym. Sci.*, 33 (1958), 471.
[2] Lee, H. T., Levi, D. W., *ibid.*, 47(1960), 449.
[3] Hadjichristidis, N., May, J., Ferry, W., Fetters, L. J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 22 (1984), 1745.
[4] N. Hadjichristidis, C. Touloupis and L. J. Fetters, *Macromolecules*, 14 (1981), 128.
[5] Y. N. Tsvetkov et al., *Vysokomolek. Soedin.*, 6(1964), 69.
[6] Y. N. Tsvetkov et al., *Vysokomolek. Soedin., Ser. A11* (1969), 349.
[7] C. E. Rehberg and C. H. Fisher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66(1944), 1203.
[8] 路之康等, 高分子通讯, 7(1965), 6, 396.
[9] Brandrup, J., Immergut, E. H., Eds, *Polymer Handbook*, 2nd. Ed., Wiley, New York, 1975, Chapter 4.
[10] Zhongde, X., Hadjichristidis, N., *Macromolecules*, 17(1984), 2303.
[11] 钱入元, 施良和, *Z. Physik. Chem.*, 207(1957), 60.

Study on Solution Properties of Poly(n-alkyl methacrylates)

Li Zhuomei Zhang Weibang Feng Ke

Abstract

Four alkyl methacrylates and their polymers have been prepared. The parameters of Mark-Houwink-Sakurada relationship and Huggins' coefficients of the polymers were determined in n-heptane at 30°C. The characteristic ratio increased with the length of alkyl groups and became larger in nonpolar solvent than in polar solvent.