

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2018.05.001

聚甲基丙烯酸甲酯-*co*-环氧大豆油 接枝共聚物的合成及性能

李 坚,唐宝坤,任 强,汪称意

(常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164)

摘要:以环氧大豆油(ESO)和丙烯酸为原料、三苯基膦为催化剂,合成了环氧大豆油单丙烯酸酯(AESO);其次,通过大单体自由基聚合合成了聚甲基丙烯酸甲酯接枝环氧大豆油共聚物。通过 FT-IR、¹H NMR、GPC、DSC、TGA、拉伸和冲击性能测试分析了共聚物的结构和性能。结果显示:成功制备了聚甲基丙烯酸甲酯-*co*-环氧大豆油接枝共聚物,发现环氧大豆油对聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)有较好的增韧作用;随着 AESO 的引入,改性后 PMMA 的冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率都得到了明显的提高,其中,冲击强度最大提高了 3 倍左右,这主要是由于环氧大豆油的引入可以明显的降低共聚物的玻璃化转变温度。另外,共聚物较纯 PMMA 的热稳定性得到提高。

关键词:环氧大豆油单丙烯酸酯;环氧大豆油;聚甲基丙烯酸甲酯;接枝共聚物

中图分类号:TQ 322.2

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2018)05-0001-08

Synthesis and Properties of Poly(Methyl Methacrylate)- *co*-Epoxidized Soybean Oil Graft Copolymers

LI Jian, TANG Baokun, REN Qiang, WAHG Chenyi

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Epoxidized soybean oil mono-acrylate (AESO) was synthesized by ring opening reaction of ESO with acrylic acid using triphenylphosphine as a catalyst, and hydroquinone as a inhibitor. Poly (methyl methacrylate)-*co*-epoxidized soybean oil graft copolymers were synthesized through macromonomer free radical polymerization. The structure and properties of copolymers were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR), ¹H Nuclear Magnetic Resonance(¹H NMR), Gel Permeation Chromatography (GPC), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermo Gravimetric Analyzer (TGA), tensile and impact property tests. Results showed that the epoxidized soybean oil mono-acrylate, and poly(methyl methacrylate)-*co*-epoxidized soybean oil graft copolymers were suc-

收稿日期:2018-03-21。

作者简介:李坚(1964—),男,江苏苏州人,博士,教授。E-mail:lijian@cczu.edu.cn

引用本文:李坚,唐宝坤,任强,等. 聚甲基丙烯酸甲酯-*co*-环氧大豆油接枝共聚物的合成及性能[J]. 常州大学学报(自然科学版),2018,30(5):1-8.

cessfully synthesized. It was found that epoxidized soybean oil had good toughening effect on PMMA. With the addition of AESO, the impact strength, tensile strength and elongation at break of PMMA graft copolymers were greatly improved by epoxidized soybean oil side chain, and the highest impact strength of the copolymer was about 3 times of that of PMMA homopolymer. The improvements are mainly due to that epoxidized soybean oil side chain can significantly reduce the glass transition temperature of copolymers. Furthermore, PMMA-co-ESO showed better thermal stability than that of pure PMMA.

Key words: epoxidized soybean oil mono-acrylate; epoxidized soybean oil; polymethyl methacrylate; graft copolymer

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)又称有机玻璃,具有较好的透明性、化学稳定性和耐候性^[1-3],并且,PMMA的密度小、加工适应性好、容易做成各种形状和色彩的透明制品^[4-6],因此,被广泛应用于航空、电子电器等领域^[7-9]。但是,PMMA韧性差,冲击强度低^[10],使其在许多方面的应用又受到了限制,因此,对PMMA进行改性变得尤为重要。

对PMMA的增韧改性方法有很多^[11-15],共聚增韧就是其中的一种,共聚增韧方法通过与其它单体共聚的方法来提高PMMA的性能^[16]。如黎永生等^[17]采用嵌段共聚物F68(PEO₇₅-PPO₃₀-PEO₇₅)对聚甲基丙烯酸甲酯进行增韧改性,并研究了改性后的PMMA的力学性能,结果表明,F68对PMMA有较好的增韧作用。如李志科等^[18]采用甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸三元共聚的方法,制备了增韧透明的PMMA,并对增韧后的PMMA性能进行研究,研究发现,改性后的PMMA的冲击强度随着丙烯酸丁酯和丙烯酸含量的增加而增加。以上研究都是通过共聚的方法增韧改性PMMA,改性后的PMMA冲击强度都得到了很好的提高,但是其拉伸强度都有不同程度的降低。

环氧大豆油以植物油为原料环氧化而得^[19],具有价格低廉、可再生、环境友好等诸多优点而在许多领域得到应用,因其结构上具有长的柔性链,使其可以用作环氧树脂、PVC等的增塑剂或增韧改性剂来提高其韧性^[20]。但环氧大豆油通过共聚作为内增塑剂来改性聚(甲基)丙烯酸酯类聚合物还很少有文献报道。

本论文首先合成了环氧大豆油单丙烯酸酯,其次是制备了聚甲基丙烯酸甲酯接枝环氧大豆油接枝共聚物。对接枝后的PMMA的结构及性能进行研究,得到了具有较好韧性的聚甲基丙烯酸甲酯。

1 实验(材料和方法)

1.1 原料与试剂

环氧大豆油:环氧值6.0,张家港保税区凯联贸易有限公司;丙烯酸:CP,上海凌峰化学试剂有限公司;四氢呋喃(THF):AR,上海凌峰化学试剂有限公司;酚酞:上海化学试剂站分装厂;氢氧化钾:AR,无锡市亚盛化工有限公司;三苯基膦:CP,上海凌峰化学试剂有限公司;对苯二酚:CP,上海润捷化学试剂有限公司;偶氮二异丁腈:AR,提纯后使用,上海市四赫维化工有限公司;无水乙醇:AR,江苏永丰化学试剂有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA):CP,上海凌峰化学试剂有限公司;乙酸乙酯:工业级,精制后使用;甲醇:工业级,精制后使用;碱性氧化铝:国药集团化学试剂有限公司;石英砂:AR,上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 环氧大豆油单丙烯酸酯(AESO)单体的制备

在装有强力搅拌器和温度计的 250 mL 三口圆底烧瓶中加入环氧大豆油 100 g(0.1 mol)、阻聚剂对苯二酚 0.107 2 g(9.74×10^{-4} mol),加热至 100 °C 滴加丙烯酸 7.206 0 g(0.1 mol)和催化剂三苯基膦 0.643 2 g(2.45×10^{-3} mol)的混合物。其中, $n(\text{环氧大豆油}):n(\text{丙烯酸})=1:1$ 。30 min 滴加完毕,测定初始酸值,温度升至 110 °C。每过 1 h 测定一次酸值。通过酸值计算出酯化率,直到酯化率达到 90% 以上停止反应。得到环氧大豆油丙烯酸酯单体。酯化率为 94%。

1.2.2 环氧大豆油-甲基丙烯酸甲酯共聚物的制备

实验所用单体 AESO, MMA 均用碱性氧化铝过柱,去除其中的阻聚剂。在装有强力搅拌器和温度计的 500 mL 四口圆底烧瓶中加入溶剂乙酸乙酯(EAc)95 g,加热至 70 °C,用恒压滴液漏斗滴加甲基丙烯酸甲酯(MMA)90 g(0.90 mol)、AESO 单体 10 g(9.68×10^{-3} mol)、引发剂 AIBN 0.6 g(3.65×10^{-3} mol)的混合物,控制滴加速度,1 h 滴加完毕。温度升至 75 °C,反应 1 h 后,补加引发剂 AIBN 0.05 g(3.04×10^{-4} mol),每过 1 h 取一次样,通过气相色谱测定转化率,反应 6 h 以后,结束实验,最终测得转化率为 51%。将产物用甲醇沉淀,烘干,所得产物记为 A3。同样上述反应过程,改变 AESO 用量制备接枝共聚物,AESO 用量为 0%, 5%, 15%, 20% 分别记为 A1, A2, A4, A5,通过气相色谱测得所有接枝共聚物转化率均在 50% 左右。各共聚物的透明性相比于纯 PMMA 的透明性变化不大。

1.3 结构与性能表征

1.3.1 酸值的测定

参考化工行业标准《聚酯多元醇中酸值的测定 HG/T2708-1995》。

1.3.2 转化率的测定

采用苏州莱顿生产的 1690A 型气相色谱仪,定时取样,以乙酸乙酯为内参,甲基丙烯酸甲酯为测试单体,通过公式

$$\text{单体转化率 } C(\%) = (1 - M_t / M_0) \times 100\%$$

式中: M_t 为 t 时刻测得的单体量与内参量的比值; M_0 为初始单体量与内参量的比值得到单体的转化率。

1.3.3 红外光谱的表征

采用美国尼高力公司生产的 Nicolet Avatar 370 型傅立叶变换红外光谱仪对样品进行红外光谱表征。首先研磨好 KBr 并压片,其次是将样品涂在 KBr 片上进行测试。测试条件:分辨率为 0.4 cm^{-1} ,扫描 16 次,波数范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.4 核磁共振氢谱的表征

采用瑞士布鲁克公司生产的 Bruker DMX-400 型核磁共振波谱仪对样品进行结构表征。溶剂为氘代氯仿。

1.3.5 分子质量及其分布的测定

采用美国 WATERS 公司生产的 WATERS1515 型凝胶渗透色谱仪对样品进行分子量及分布测试。溶剂为四氢呋喃,以窄分布线型聚苯乙烯作标样,流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.3.6 玻璃化温度的测定

采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Pyris 8500 型差示扫描量热仪对样品的玻璃化转变温度进行测试。测试条件: N_2 氛围,测试温度 $-50 \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.3.7 热稳定性的测定

采用美国 TA 公司生产的 SDT Q600 型热重示差扫描量热仪对样品的热稳定性进行测试。测试条件: N₂ 氛围, 测试温度 50~700 °C, 升温速率 20 °C · min⁻¹。

1.3.8 拉伸性能测定

按照 GB1042—92, 使用 TY8000 型伺服控制材料试验机对样品进行拉伸性能测试。拉伸速率为 50 mm · min⁻¹。

1.3.9 冲击性能测试

按照 GB/T1843—2008, 使用 TY-4021 型悬臂梁冲击试验机对样品进行冲击性能测试。

2 结果与讨论

首先以环氧大豆油和丙烯酸作为原料, 三苯基膦为催化剂, 对苯二酚为阻聚剂, 合成环氧大豆油单丙烯酸酯。其次是以甲基丙烯酸甲酯, 环氧大豆油单丙烯酸酯为原料, 偶氮二异丁腈为引发剂, 乙酸乙酯为溶剂, 合成聚甲基丙烯酸甲酯-co-环氧大豆油共聚物。具体如图 1 所示。

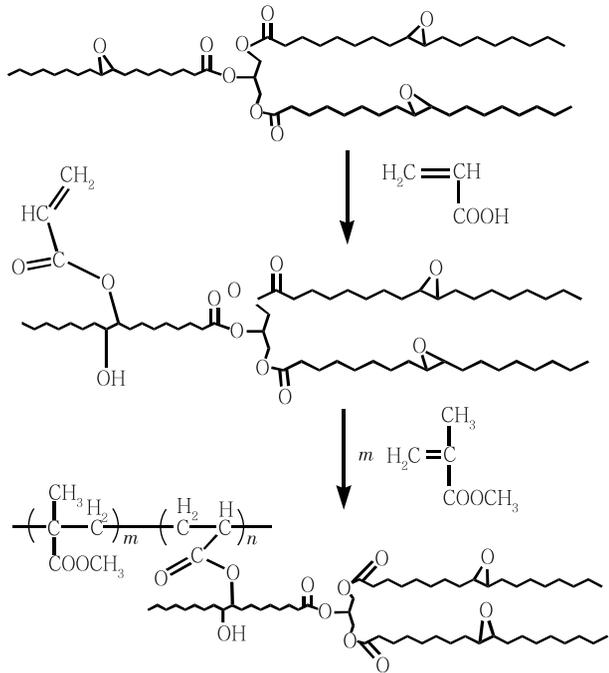


图 1 甲基丙烯酸甲酯-环氧大豆油接枝共聚物的合成路线

2.1 环氧大豆油单丙烯酸酯的合成及表征

通过测定环氧大豆油单丙烯酸酯合成过程中酸值的变化, 可以计算出环氧大豆油单丙烯酸酯合成过程中酯化程度的变化。图 2 是环氧大豆油丙烯酸酯制备过程中酯化率随时间的变化曲线, 从图 2 可以看出, 随着反应进行, 环氧大豆油的酯化率逐步增加, 经过 5 h 后反应趋于平缓, 最终酯化率可达到 94%。

图 3 是环氧大豆油(ESO)和环氧大豆油单丙烯酸酯(AESO)的红外光谱图。在 ESO 的红外光谱图中, 1 743.49 cm⁻¹ 是酯羰基的特征吸收峰。在 AESO 红外谱图中, 3 473.34 cm⁻¹ 处的羟基特征吸收峰明显增强, 1 634.66 cm⁻¹ 出现丙烯酸双键的特征吸收峰, 这说明环氧大豆油分子中的环氧基和丙烯酸分子中的羧基发生开环反应, 成功制备了环氧大豆油单丙烯酸酯。

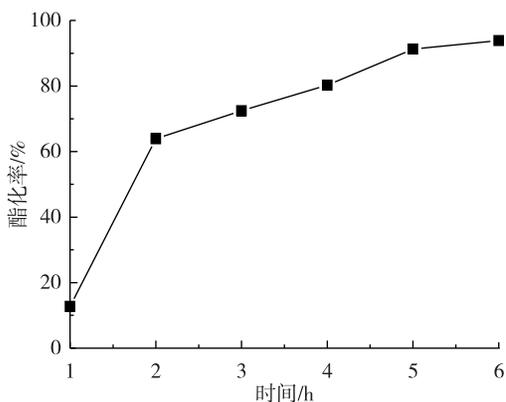


图 2 环氧大豆油丙烯酸酯制备过程中酯化率随时间的变化曲线

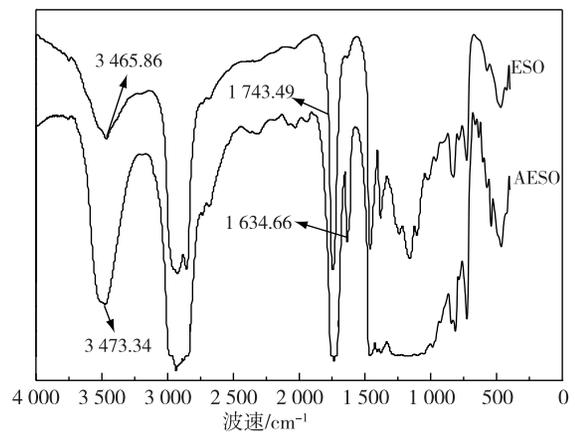


图 3 环氧大豆油和环氧大豆油丙烯酸酯的红外光谱图

图 4 为 AESO 的¹H NMR 核磁氢谱图。在图中 a 峰为 AESO 中与双键相连的—CH 和—CH₂ 中的 H 质子峰, b 峰为 AESO 中与环氧基相连的—CH 中的 H 质子峰, c 峰为 AESO 中环氧大豆油的端基—CH₃ 中的 H 质子峰。图 4 中出现了与双键相连的—CH 和—CH₂ 中的 H 质子峰, 说明环氧大豆油中的环氧基和丙烯酸中的羧基成功开环反应, 这与红外谱图结果分析相一致。另外, $S_a:S_c=1:3.13$, 这和理论值 1:3 基本一致, 说明成功制备了目标产物 AESO, 并且说明环氧大豆油上只有一个环氧基接枝上了丙烯酸。这和最初设计物质的量比相一致。

2.2 聚甲基丙烯酸甲酯-co-环氧大豆油接枝共聚物的结构表征

2.2.1 接枝共聚物的核磁氢谱图

图 5 为 AESO 用量 5% 的聚甲基丙烯酸甲酯-co-环氧大豆油接枝共聚物的核磁氢谱图。在图 4 中 a 峰为 AESO 中与双键相连的—CH 和—CH₂ 中的 H 质子峰, 在图 5 中 a 峰消失, 并且在 $\delta=3.67$ 处出现 PMMA 的酯基—CH₃ 的 H 质子峰 d 峰, 在 $\delta=2.32$ 处出现了环氧大豆油上环氧基的 H 质子峰 b 峰, 这说明 AESO 成功接枝到聚甲基丙烯酸甲酯上, 成功制备了聚甲基丙烯酸甲酯-co-环氧大豆油接枝共聚物。

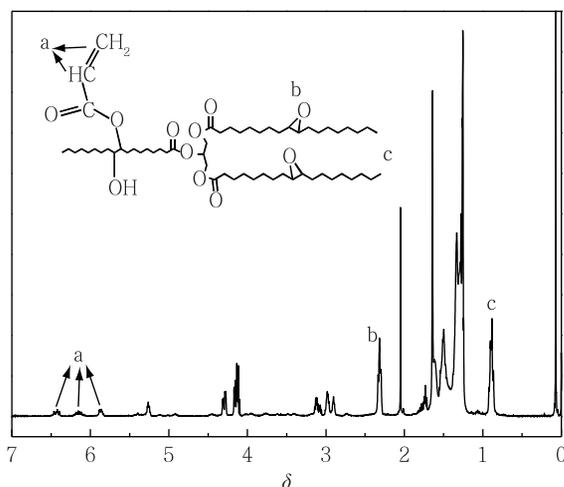


图 4 环氧大豆油丙烯酸酯的核磁氢谱图

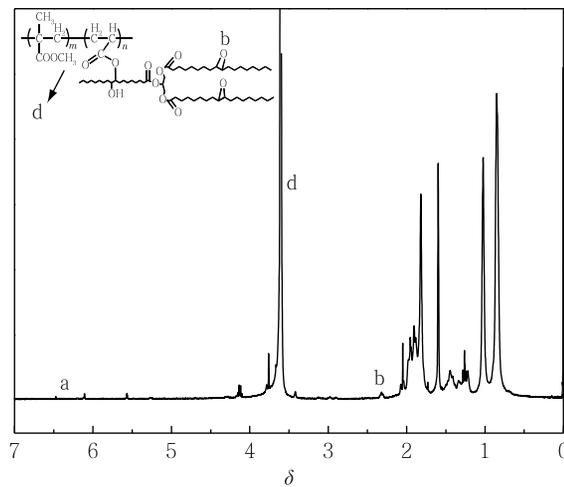


图 5 共聚物的核磁氢谱图

为了进一步说明共聚物中 MMA 和 AESO 的实际配比, 通过图 5 中核磁 d 峰和 b 峰的积分比, 计算出 AESO 用量 5% 共聚物中 MMA 和 AESO 的实际配比。同理计算其他共聚物的实际比例, 结果如表 1。从表 1 中可以看出, 接枝 AESO 后, MMA 与 AESO 测得的比值比理论投料的比值小。这主要是因为共聚物制备过程中, MMA 的转化率仅有 50% 左右, 如: 样品 A₃ 的转化率只有 51%。因而接枝共聚物中 MMA 的含量偏小。另一方面, AESO 除了参与同 MMA 的共聚反应之外, 由于 AESO 中还含有一些活性点, 可以发生向 AESO 的链转移, 随着 AESO 含量的增加, 接枝共聚物的分子量分布会变宽, 这可以从表 2 中看出。

表 1 共聚物的物质的量比率

AESO 理论质量 百分比/%	$n(\text{MMA}):n(\text{AESO})$ (理论物质的量比)	$n(\text{MMA}):n(\text{AESO})$ (通过核磁计算的物质的量比)	AESO 实际质量分数/%
0	—	—	—
5	147:1	89:1	10
10	93:1	47:1	18
15	59:1	36:1	22
20	41:1	24:1	30

2.2.2 接枝共聚物的分子质量及分子质量分布

从表 2 中可以看出,聚甲基丙烯酸甲酯-co-环氧大豆油接枝共聚物都具有较高分子质量。当大分子单体 AESO 用量较高(15%,20%)的时候,AESO 除了参与自由基聚合外,由于 AESO 量较多时,向环氧大豆油链转移现象更加明显,导致共聚物分子量分布较宽。

表 2 接枝共聚物的分子质量及分子质量分布

AESO 理论 质量分数/%	$M_n / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_w / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	PDI
0	36 900	66 100	1.79
5	52 400	99 100	1.89
10	122 000	239 700	1.96
15	46 800	175 000	3.74
20	65 900	257 400	3.91

2.3 聚甲基丙烯酸甲酯-co-环氧大豆油接枝共聚物的热性能

2.3.1 接枝共聚物的玻璃化转变温度

图 6 是共聚物 DSC 曲线。由图可知:AESO 用量为 10% 时共聚物的玻璃化转变温度为 89 °C, AESO 用量为 20% 时共聚物的玻璃化转变温度为 100 °C,小于纯样 PMMA 的玻璃化转变温度的 108 °C。这主要是由于环氧大豆油的引入,对 PMMA 起到了内增塑作用。另外,AESO 用量为 10% 时接枝共聚物玻璃化转变温度要小于 AESO 用量为 20% 时的玻璃化转变温度,这是由于当 AESO 用量较大时,除了有接枝反应外,聚合过程中可能还存在有向环氧大豆油链转移反应,使接枝共聚物的玻璃化转变温度略有上升。

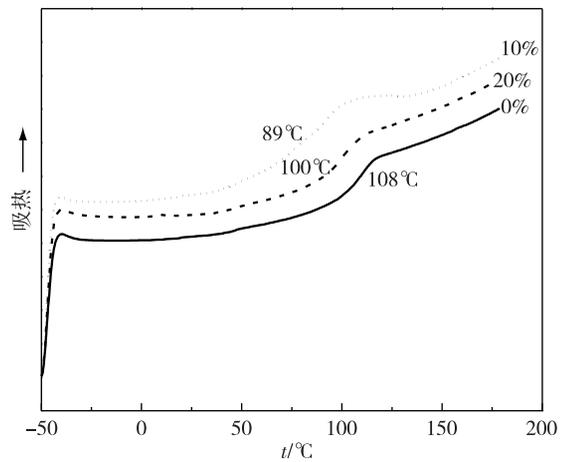


图 6 共聚物的 DSC 曲线

2.3.2 接枝共聚物的热稳定性

为了研究 AESO 对共聚物热稳定性的影响,对 AESO 用量 0%,10%,20% 共 3 份样品进行 TGA 测试。图 7 是共聚物的热失重曲线,A₁ 为纯样 PMMA,A₃ 为 AESO 用量 10% 共聚物,A₅ 为 AESO 用量 20% 共聚物。A₁ 分解 5% 温度为 162.5 °C,最大分解速率时分解温度为 378.2 °C; A₃ 分解 5% 温度为 167.8 °C,最大分解速率时分解温度为 379.6 °C; A₅ 分解 5% 温度为 193.5 °C,最大分解速率时分解温度为 392.5 °C。与

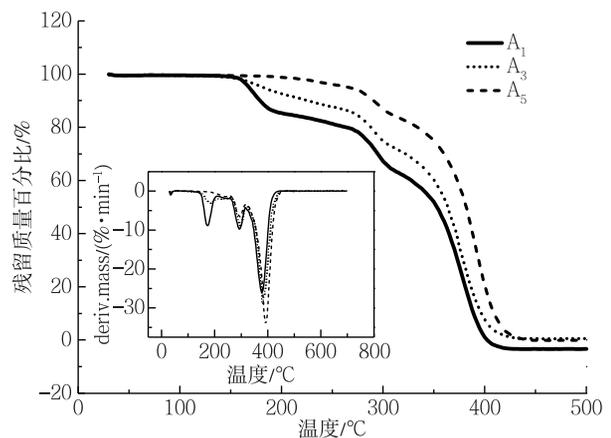


图 7 共聚物的 TGA 曲线

PMMA 纯样相比含有 AESO 的共聚物分解温度升高了。因此, AESO 的引入, 可以提高 PMMA 的热稳定性。

2.4 聚甲基丙烯酸甲酯-co-环氧大豆油接枝共聚物的力学性能

2.4.1 接枝共聚物的拉伸性能

为了研究 AESO 用量对共聚物力学性能的影响, 将 AESO 用量不同的共聚物制成规定样条进行拉伸性能测试。图 8 为共聚物的拉伸性能曲线, 其中, 左边纵坐标代表的是拉伸强度, 右边纵坐标代表的是断裂伸长率。从图中可以看出, 随着 AESO 用量的增加, 断裂伸长率都有所增加, 表明环氧大豆油对 PMMA 有内增塑的作用; 另外, 随着 AESO 用量的增加, 拉伸强度也有明显的增加, 这可能是因为 AESO 是带有环氧活性基团的大分子, 在高温下密炼会发生轻度交联所致。

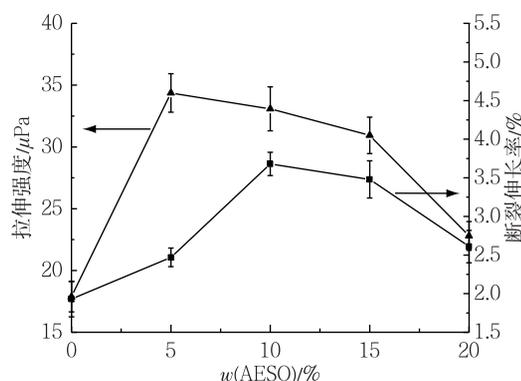


图 8 共聚物的拉伸性能

2.4.2 接枝共聚物的冲击性能

图 9 是共聚物的冲击性能曲线。由图可以看出, AESO 的加入, PMMA 的冲击强度都有不同程度的提高。当 AESO 用量为 10% 时, 共聚物的冲击强度最高, 是纯样的 PMMA 的 3 倍左右。这是由于环氧大豆油具有脂肪族长链, 可降低聚甲基丙烯酸甲酯的玻璃化转变温度, 起到内增塑作用, 提高了接枝共聚物的冲击强度。

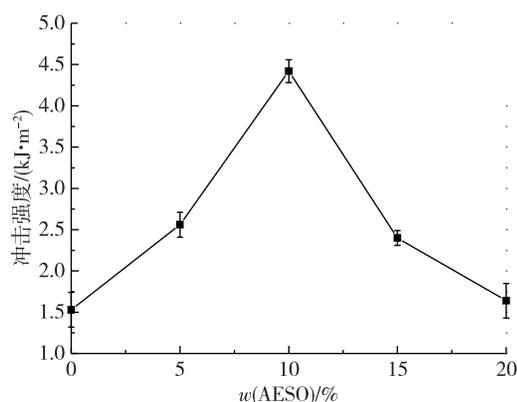


图 9 共聚物的冲击强度

3 结论

1) 以环氧大豆油(ESO)、丙烯酸为原料、三苯基膦为催化剂、对苯二酚为阻聚剂, 成功制备出环氧大豆油单丙烯酸酯(AESO)。并进一步成功合成了聚甲基丙烯酸甲酯-co-环氧大豆油接枝共聚物。

2) 环氧大豆油的引入对聚甲基丙烯酸甲酯有明显的增韧效果, 改性后 PMMA 的冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率都得到了明显的提高, 其中, 冲击强度最大提高了 3 倍左右。并且, 接枝共聚物较纯 PMMA 的热稳定性得到提高。

参考文献:

- [1] 伍雪强, 张明祖, 杨旭. 共聚尼龙增韧改性有机玻璃的研究[J]. 塑料工业, 2009, 37(3): 40-42.
- [2] 孟金凤, 黄文艳, 薛小强, 等. 常规自由基聚合反应条件下合成 PS-g-PMMA 的研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2011, 23(3): 28-32.
- [3] JUN Y S, JIN W K, KYUNG D S. Poly(methyl methacrylate) toughening with refractive index-controlled core-shell composites particles[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71(10): 1607-1614.
- [4] 余林华, 张明祖. 改性纳米 SiO₂ 粒子增韧 PMMA[J]. 合成树脂及塑料, 2009, 26(2): 34-37.

- [5]袁金颖,左光汉,左晓兵,等. 共聚交联改性有机玻璃的研制与性能研究[J]. 高分子材料科学与工程,1999,15(5):154-159.
- [6]张淑斌. 共聚交联改性有机玻璃的研制[J]. 辽宁化工,2014,43(11):1382-1384.
- [7]SYROMYATCIKOV V G,PASKAL L P,SAVCHENKO I A. Aryl(meth) acrylates and polymers based on them[J]. Russ Chem Rev,1999,68:781-789.
- [8]MATSUMOTO A, TANAKA S,OTSU T. Synthesis and characterization of poly(1-adamantyl methacrylate);effects of the adamantyl group on radical polymerization kinetics and thermal properties of the polymer[J]. Macromolecules,1991,24:4017-4020.
- [9]陈杨,赵晓兵,李霞章,等. 核壳结构 PMMA/GeO₂ 复合磨料对氧化硅片的抛光特性[J]. 常州大学学报(自然科学版),2016,28(2):8-13.
- [10]CHAUHAN R,CHOUDHARY V. Thermal and mechanical properties of methyl methacrylate with N-aryl itaconimides[J]. J Appl Polym Sci,2009,112(2):1088-1095.
- [11]TENG H X, YANG L,FRANTISEK M, et al. Property modification of poly(methyl methacrylate) through copolymerization with fluorinated arylmethacrylate monomers[J]. Polym Adv Technol,2007,18:453-457.
- [12]LOU L,KOIKE Y,OKAMOTO Y. A novel copolymer of methyl methacrylate with N-pentafluorophenyl maleimide: High glass transition temperature and highly transparent polymer[J]. Polymer,2011,52(16):3560-3564.
- [13]LIN C T,KUO S W,HUANG C F, et al. Glasstransition temperature enhancement of PMMA through copolymerization with PMAAM and PTCM mediated by hydrogen bonding[J]. Elsevier Ltd Polymer,2010,51:883-889.
- [14]CHEN J. Thermal properties specific interactions and surface energies of PMMA terpolymers having high glass transition temperatures and low moisture absorptions[J]. Polymer,2005,46(7):2354-2364.
- [15]HUANG C F,CHANG F C. Comparison of hydrogen bonding interaction between PMMA/PMAA blends and PMMA-co-PMAA copolymers[J]. Polymer,2003,44:2965-2974.
- [16]阎利,黄承亚,王绍东. 有机玻璃增韧改性的研究进展[J]. 中国塑料,2001,15(11):10-14.
- [17]黎永生,周建萍,李燕平. 嵌段共聚物 F68 增韧改性 PMMA 的性能[J]. 机械工程材料,2012,36(1):97-100.
- [18]李志科,胡玉杰,于杰,等. 有机玻璃增韧改性的研究[J]. 贵州工业大学学报(自然科学版),2006,35(3):74-77.
- [19]吴素平,容敏智,章明秋,等. 大豆油树脂基泡沫塑料的力学性能与生物降解性研究[J]. 高分子学报,2007,10:993-998.
- [20]张秀云,邓建国,黄奕刚,等. UV 固化环氧大豆油丙烯酸酯的合成研究[J]. 中国油脂,2011,36(1):45-49.

(责任编辑:李艳)