

甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯 共聚物组成的分析

石尔雅 颜文礼 黄进所 翁翹*

(应用化学系)

摘 要

研究了用紫外分光光度法、热裂解色谱法和红外分光光度法测定 P(S-co-MMA) 共聚物的组成, 并对这三种方法进行了比较。

实验结果表明, 紫外分光光度法比其它两种方法简便、快速, 而热裂解色谱法较优于红外分光光度法。紫外分光光度法和热裂解色谱法测组成的标准偏差都小于1%。

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚苯乙烯(PS)塑料都具有透明度高($\approx 90\%$)的光学性能, 但是在其它性能方面各有优缺点。若两种单体进行共聚[P(S-co-MMA)], 则可互相取长补短, 既获得透明度高, 综合性能好, 且价格低廉的产品。共聚物的性能除与分子量、分子量分布、聚集态等有关外, 还和共聚物的组成及其序列分布等有着更直接的关系^[1]。因此, 研究共聚物, 首先要分析其组成的情况。有关 P(S-co-MMA)组成的分析方法已报导的有紫外分光光度法, 裂解色谱法, 核磁共振法等^[2-4]。这些方法有的操作快速简便, 有的仪器精密, 分析准确, 各有优缺点。另外, 有关用红外分光光度法分析该共聚物的组成, 目前尚未见过报导。本文就其中紫外分光光度法, 热裂解色谱法, 红外分光光度法三者进行探讨, 并加以比较。

实 验 部 分

(一) 样品和试剂

(1) 试剂的提纯:

甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体: 用减压蒸馏, 压力在 $1.65 \times 10^4 \text{ Pa}$ 下收集沸点为 50°C 的馏分, $n_D^{20} = 1.4136$ 。

苯乙烯(S)单体: 依次用 10% 氢氧化钠及水洗涤, 用氯化钙干燥, 减压蒸馏, 压力在 $2.67 \times 10^3 \text{ Pa}$ 下收集沸点在 40°C 的馏分。 $n_D^{24} = 1.5449$ 。

* 本文 1985 年 12 月 7 日收到。

翁翹系建阳地区科委情报研究室人员。

AIBN 引发剂：用乙醇重结晶，熔点 101°C 。

氯仿^[5]：依次用浓硫酸、水洗涤，氯化钙干燥，蒸馏，收集沸点在 $61-61.5^{\circ}\text{C}$ 的馏分， $n_{\text{D}}^{20} = 1.4441$ 。

(2) 样品的制备：

PMMA、PS、P(S-co-MMA) 样品均采用本体聚合方法。在 100ml 反应瓶中，加入已纯化的单体，按单体量的 0.1% (重量) 加入 AIBN 引发剂，通 N_2 除氧。在 N_2 保护下于 80°C 聚合 2 小时，产物用氯仿溶解，甲醇进行沉淀，经两次溶解沉淀提纯，最后于 50°C 真空干燥，其红外光谱见图 1，与标准谱图完全一致。

(二) 紫外分光光度法

仪器采用 751G 型分光光度计，614-B₂ 型电子交流稳压器。试样用氯仿作溶剂，配成浓度约 10^{-2}M 的溶液，采用厚为 1cm 的样品池在波长 265nm 处进行测定。吸光度一般在 $0.5-0.01$ 之间。

(三) 热裂解色谱法

裂解色谱仪为 102G 型气相色谱仪，管式炉裂解器和 NYC-1 型可控硅控温仪组装而成。

操作条件为：色谱柱用内径 3mm 、长 2m 的不锈钢管，固定相用 30/釉化担体 (60-80 目) 涂 20% 的邻苯二甲酸二壬酯，载气为 N_2 ，流速 50ml/min ，柱温 89°C ，裂解炉温度 550°C ，气化室温度 150°C ，检测器为热导池，电流 130mA ，样品用量约 1mg 。

(四) 红外分光光度法

采用 PERKIN-ELMER 公司的 983 型红外分光光度计。在 KBr 压片上滴加试样的氯仿溶液，待溶剂挥发成膜后，于红外灯下约 50°C 烘干，即可进行测定。

结 果 与 讨 论

(一) 紫外分光光度法

PS 和 PMMA 在波长 265nm 处均有吸收，但吸收强度上差别很大，PS 在此波长有强吸收，吸光系数 (a_s) 大，而 PMMA 在此波长有微弱的吸收，吸光系数 (a_m) 小。

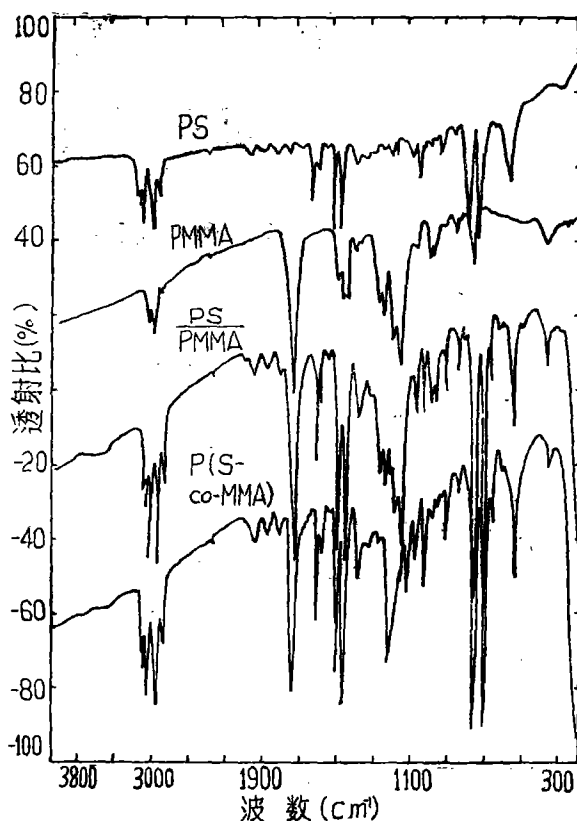


图 1 PS、PMMA、P(S-co-MMA) 和 PS/PMMA 共混物的红外光谱

假设共聚物中各组分的吸光系数与均聚物一样^[2], 则 P(S-co-MMA) 在 265nm 的吸光度 (A) 可用下式表示:

$$A = a_s c_s l + a_m c_m l \quad (1)$$

$$\text{或} \quad A/cl = a_s + (a_m - a_s)x_m \quad (2)$$

式中, c 是共聚物溶液的浓度 (mg/ml); c_s 、 c_m 分别代表共聚物中属于 S 组分和 MMA 组分的浓度; l 为样品池的厚度; x_m 为共聚物中 MMA 组分的重量百分数。

将一组已知不同配比的 PS 和 PMMA 混合物溶于氯仿制成标准溶液, 测定 265nm 处的 A 值, 並以 A/cl 对 x_m 作图, 得一线性关系很好的校准线(图 2), 可供共聚物组成的测定用。

我们对五种 P(S-co-MMA) 样品在上述条件下进行测定, 并根据图 2 求得其组成列于表 1

中。从表中可看出其组成的标准偏差均小于 1%, 是一简便、灵敏度高的分析方法。

(二) 热裂解色谱法

我们对 PS、PMMA 和 P(S-co-MMA) 样品进行了裂解色谱实验, 图 3 列出了其中三者的典型色谱图。从图中可看出, PS 和 PMMA 裂解所得到的碎片均以单体峰为主。共聚物裂解所得到的碎片也表明是以构成共聚物的两种单体峰为主。这样只要用一组已知组成的标准共聚物, 通过裂解色谱测得一校准曲线, 就可进行待测样品的组成测定。我们以紫外分光光度法测得的五种共聚物的组成作为标样, 对每一标样重复三次裂解实验, 所得结果见表 2。以表中的 \bar{p}_m 对共聚物组成作图, 结果见图 4, 得到的是一线性关系。每个样品的标准偏差也在 1% 以内, 与文献^[4]报导的精度相一致。结果也是令人满意的。

此法也和紫外分光光度法一样, 须事先用一组标准样品作出工作曲线后方可进行组成的定量测定。用两均聚物共混作工作曲线会带来测定的误差, 因为共混物与共聚物在裂解机理上不尽相同^[6]。

(三) 红外分光光度法

用酯羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动吸收谱带 (1727cm^{-1}) 代表 MMA 单体; 用苯环骨架的伸缩

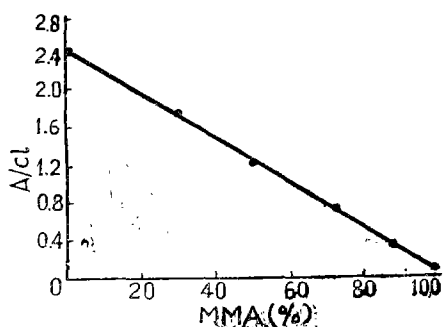


图 2 P(S-co-MMA) 在 265nm 处的工作校准线

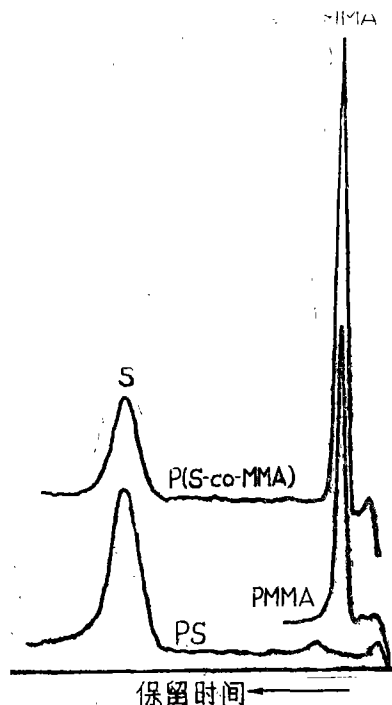


图 3 PS、PPMMA 和 P(S-co-MMA) 的裂解谱图

表 1 P(S-co-MMA)样品在 265nm 处的分析数据

编 号	A/cl			MMA 在共聚物中所占的重量百分数(%)			标准偏差 (%)
	1	2	平均	1	2	平 均	
1	1.489	1.476	1.483	41.5	42.1	41.8	0.38
2	0.935	0.964	0.950	64.5	63.3	63.9	0.85
3	0.452	0.473	0.463	84.6	83.7	84.1	0.62
4	0.219	0.229	0.224	94.2	93.8	94.0	0.29
5	1.188	1.157	1.173	54.0	55.3	54.7	0.91

表 2 P(S-co-MMA)样品的裂解数据

共聚物	共聚物中 MMA 所占重 量百分数 (%)	裂解谱图中单体峰面积 (cm ²)						$P = \frac{A_m}{A_m + A_s} \times 100\%$			\bar{p}_m (%)	标准偏差 (%)
		1		2		3						
		A _m	A _s	A _m	A _s	A _m	A _s	1	2	3		
1	41.1	0.82	9.45	1.18	11.87	1.05	11.63	7.98	9.04	8.28	8.43	0.55
2	63.5	4.02	6.24	3.37	5.31	4.06	6.38	39.18	38.83	38.89	38.97	0.18
3	83.3	5.81	3.65	5.13	3.13	6.04	3.83	61.42	62.11	61.20	61.58	0.48
4	93.3	7.38	2.02	6.66	1.89	5.22	1.31	78.51	77.90	79.94	78.78	1.05
5	54.5	2.36	8.07	2.59	8.51	2.61	8.70	22.63	23.33	23.08	23.01	0.36

振动吸收谱带(1600cm⁻¹)代表S单体。只要事先用一组已知组成的标准共聚物样品,测定两谱带吸光度之比值与组成的关系,作一工作曲线,则可用它测定该共聚物待测样品的组成^[7]。

图 5 绘出了两组标样的工作曲线。曲线 1 为用紫外分光光度法测得的共聚物组成作为标

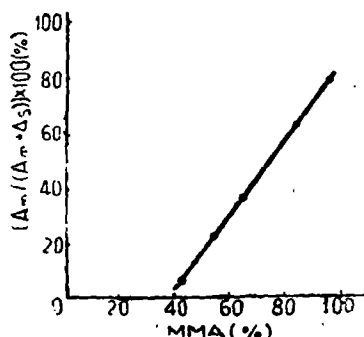


图 4 P(S-co-MMA)
裂解色谱的组成定量曲线

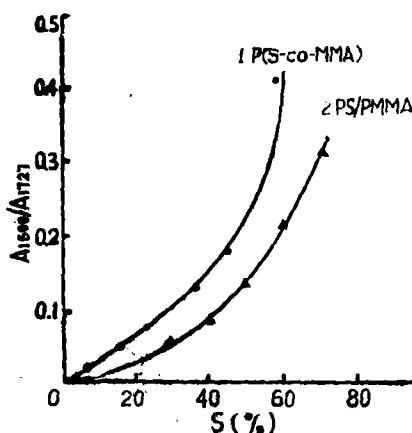


图 5 P(S-co-MMA), PS和
PMMA共混物的红外光谱的组成定量曲线

样, 曲线2为用一组PS和PMMA共混物作为标样测得的结果。两条曲线形状很相似, 说明红外分光光度法测得的两谱带吸光度之比值与组成的关系是一曲线, 但是两曲线不重合。估计用PS和PMMA共混的办法代替共聚物标样会带来误差。

总之, 上述三种分析方法均要用标准的共聚物作工作曲线, 用PS和PMMA共混的办法代替标样会产生误差, 至于误差的程度多大有待进一步探讨。在这三种分析方法中, 以紫外分光光度法较为简便, 灵敏度亦高, 易普及, 裂解色谱法相对于前者要复杂一些。如果不仅仅只定量测定共聚物的组成, 还要进一步深入研究共聚物的结构等, 那么裂解色谱也是一种理想的分析方法。至于红外分光光度法也能对该共聚物的组成进行定量分析, 只是其标准工作曲线不是线性关系, 仪器也较昂贵, 不易于普及。

参 考 文 献

- [1] 钱知勉编, 塑料性能应用手册, 上海科技文献出版社, (1980), 51.
- [2] (日)高分子学会编, 高分子科学实验法, 东京化学同人, (1981), 24.
- [3] 复旦大学化学系高分子教研组编, 高分子实验技术, 复旦大学出版社, (1983), 132.
- [4] Evans, Donald L. et al. Anal. Chem., 50, 7(1978), 857.
- [5] 杭州大学化学系分析化学教研室编, 分析化学手册(第一分册), 化学工业出版社, (1979), 142.
- [6] 金熹高, 化学通报, 4, (1978), 53
- [7] 沈德言编著, 红外光谱法在分子研究中的应用, 科学出版社, (1982), 120.

The Composition Analysis of Methyl Methacrylate-Styrene Copolymer

Shi Erya Yan Wenli Huang Jinsuo Weng Qiao

Abstract

The composition analysis of P(S-co-MMA)copolymer were investigated by the methods of ultraviolet spectroscopy(UV), pyrolysis gas chromatography(PGC)and infrared spectroscopy(IR)respectively.

It shows that UV has the advantage of simplicity and rapidity as compared with PGC and IR, and PGC is better than IR. The results obtaining from UV and PGC reveal a standard deviation of less than 1%.