

(MMA/PMOE) 共聚物交联改性研究

周文俊^{1,2} 陈凌霄¹ 沈健伟¹ 周晓东¹

(1. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室,上海 200237; 2. 华东理工大学材料科学与工程学院,上海 200237)

摘要 分别采用交联剂 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)对[甲基丙烯酸甲酯(MMA)/磷酸甲基丙烯酰氧乙基酯(PMOE)]共聚物进行改性,研究了改性材料的弯曲性能、维卡软化温度及吸水性。结果表明,(MMA/PMOE)共聚物经交联改性后材料的弯曲强度随着交联剂含量的增加而先提高后降低,维卡软化温度随着交联剂含量的增加而先升高后降低,以 EGDMA 为交联剂时材料的吸水率较低,EGDMA 的加入并不影响(MMA/PMOE)共聚物作为特殊光学功能材料的应用。

关键词 甲基丙烯酸甲酯 磷酸甲基丙烯酰氧乙基酯 交联剂 改性

[甲基丙烯酸甲酯(MMA)/磷酸甲基丙烯酰氧乙基酯(PMOE)]共聚物具有特殊的光学功能,在建筑、光学仪器、汽车玻璃涂膜等方面有着重要应用。一些过渡金属离子在配位场的作用下在近红外区有着较好的吸收性,可通过与 PMOE 中羰基上的氧原子配位而进入到(MMA/PMOE)共聚物中^[1-2]。但随着 PMOE 含量的增加,过渡金属盐在共聚物中的溶解量也增加^[3],由此会造成材料的某些性能下降,甚至使材料变脆。笔者通过引入交联剂对这种含过渡金属离子的共聚物进行改性,并研究了改性材料的弯曲性能、耐热性能及吸水性能。

1 实验部分

1.1 原材料

MMA: 化学纯,上海凌峰化学试剂公司;

PMOE: 自制;

二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA): 美国 Alfa Aesar 公司;

N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA): 化学纯,上海化学试剂公司;

偶氮二异丁腈(AIBN): 分析纯,上海凌峰化学试剂公司;

过渡金属盐 $[M(Ac)_2]$: 自制。

1.2 仪器及设备

紫外-可见光-近红外分光光度计: Cary 500 型,美国瓦里安公司;

微机控制万能试验机: CMT4204 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

热变形、维卡软化温度测定仪: XRW-300M 型,承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 MMA 与 PMOE 按一定质量比混合,加入质

量分数 20% 的过渡金属盐 $M(Ac)_2$,在室温下搅拌至透明。按体系总质量的 0%、1%、3%、5%、7% 分别加入交联剂 EGDMA 或 MBA,搅拌至溶解。升温至 60℃,加入质量分数 2% 的引发剂 AIBN,继续搅拌至完全溶解。将单体混合物浇入厚度为 1.5 mm 的模具中,放入烘箱,在 60℃ 下聚合 24 h,得到均匀透明片状材料并制备成试样。

1.4 性能测试

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试;

维卡软化温度按 GB/T 1633-2000 测试;

吸水性按 GB/T 1034-1998 测试;

透光率采用紫外-可见光-近红外分光光度计在 200~1200 nm 波长范围内测试。

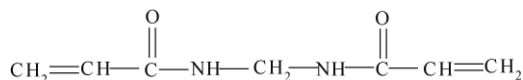
2 结果与讨论

2.1 交联对(MMA/PMOE)共聚物弯曲性能的影响

(MMA/PMOE)共聚物作为特种光学功能材料使用时,除在光学性能上有较高要求外,对其它性能如弯曲性能、热性能、吸水性等亦有一定的要求。

在材料的制备过程中,适度的交联可以有效地增加分子链间的联系,使分子不易发生相对的滑移。随着交联度的增加,可改善强度^[4],往往不易发生大的形变。

MBA 具有两个相同且非常活泼的反应性官能团,在分子聚合过程中可与反应性单体交联,迅速而高效地使聚合物从线型结构转变成立体网状结构^[5]。MBA 结构如下:



EGDMA 是常用的交联剂,可用于聚甲基丙烯

酸甲酯(PMMA) 的改性, 如提高耐热性、抗溶剂性和抗银纹性^[6]。EGDMA 结构如下:

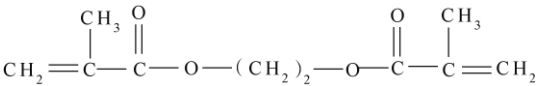


图 1 所示为两种不同交联剂对 (MMA/PMOE) 共聚物弯曲强度的影响。

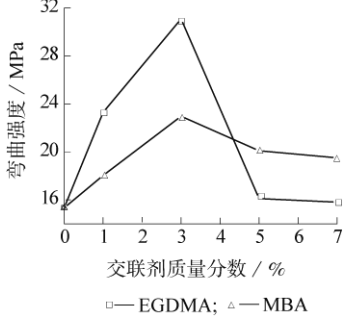


图 1 不同交联剂对材料弯曲强度的影响

由图 1 可以看出, 材料的弯曲强度均随着交联剂含量的增加而先提高后降低, 均在交联剂质量分数为 3% 时达到最大值。此外, 以 EGDMA 为交联剂时材料的弯曲强度总体略高于以 MBA 为交联剂的材料。

由配位化学可知, 金属离子 M 先以配位的形式与 PMOE 结合^[7], 再进行聚合反应, 并且 PMOE 也参与聚合, 因此聚合物本身存在着一定程度的配位交联。加入少量的交联剂有助于提高交联度, 使高分子链段运动困难, 从而提高材料的弯曲强度。但是当交联剂的含量达到一定程度后就会出现交联过度的情况, 从而使材料的弯曲强度降低。因此, 材料的弯曲强度均随着交联剂含量的增加而先提高后降低。

两种交联剂中均含有羰基, 可与体系中游离的金属离子 M 配位。但是 EGDMA 中还存在醚键, 其中的氧原子也可参与配位反应, 使材料的交联度更高。因此在交联剂的质量分数为 1%、3% 时, 由 EGDMA 充当交联剂时材料的弯曲强度要高于由 MBA 充当交联剂的材料。但是当交联剂的质量分数提高到 5% 和 7% 时, 由于以 EGDMA 交联的材料交联过度的影响较大, 所以材料的弯曲性能下降较快, 导致其在 5% 和 7% 两点处的弯曲强度较低。

2.2 交联对 (MMA/PMOE) 共聚物维卡软化温度的影响

两种不同交联剂对 (MMA/PMOE) 共聚物维卡软化温度的影响见表 1。

表 1 不同交联剂对材料维卡软化温度的影响

交联剂质量分数 / %	维卡软化温度 / ℃	
	EGDMA	MBA
0	119.4	119.4
1	121.6	120.5
3	125.8	123.9
5	123.3	123.2
7	122.7	121.8

由表 1 可知, 两种材料的维卡软化温度均随着交联剂含量的增加而先升高后降低, 在交联剂质量分数为 3% 处出现拐点。维卡软化温度可以反映聚合物材料在热性能上的变化, 而聚合物的热性能实际上与聚合物的高分子链段运动的难易程度有关。交联剂为 EGDMA 时材料的分子链运动更为困难, 因此其维卡软化温度更高一些。

2.3 交联对 (MMA/PMOE) 共聚物吸水性的影响

不同交联剂对 (MMA/PMOE) 共聚物吸水性的影响见图 2。

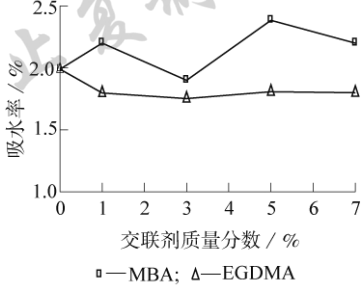


图 2 不同交联剂对材料吸水率的影响

由图 2 可以看出, 使用 MBA 交联剂时材料的吸水率较使用 EGDMA 交联剂时大。这是因为: (1) 从两种交联剂的结构可以看出, 一个 MBA 分子中有两个亲水基团—NH—, 而一个 EGDMA 分子中有两个亲水基团—O—。MBA 的相对分子质量为 154, EGDMA 的相对分子质量为 198, 在质量分数相同的情况下, MBA 的物质的量要大于 EGDMA 的物质的量。因此前者的吸水率要大于后者。(2) EGDMA 中除羰基上的氧原子可能与体系中游离的金属离子发生配位以外, 醚键也有可能参与到配位中去, 这样交联剂中亲水基团的数量下降, 从而使材料的吸水率相对降低。

由图 2 还可知, 以 EGDMA 交联材料的吸水率较未用交联剂时有所下降。这是因为: 在制备材料时引入金属盐后, 有机酸根与磷酸基团中羟基的氢原子结合生成低分子酸并有部分残留在材料中。当将材料浸入水中进行吸水率测试时, 材料中残留的酸从材料中逸出, 当逸出的酸的质量大于吸收的水

的质量时,就表现为材料的吸水率下降。

2.4 (MMA/PMOE)共聚物的光学性能

综合上述,以EGDMA交联改性材料的弯曲强度、热性能及吸水率均较好。故选择EGDMA(质量分数3%)作交联剂,进一步考察其对材料光学性能的影响,结果见图3。

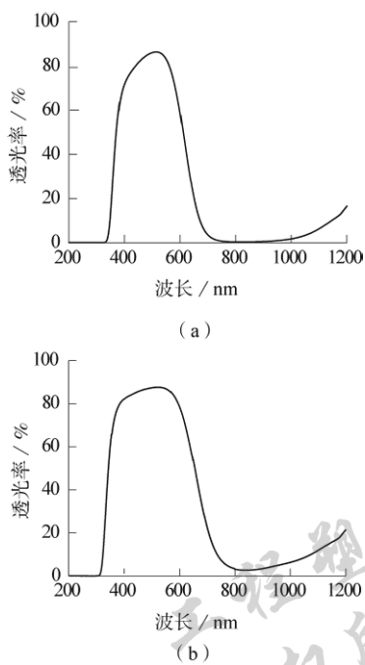


图3 改性前后材料的透射光谱图

从图3可以看出,改性前材料在波长660~930 nm范围的透光率小于等于1%;在400~659 nm可见光区域的透光率最高为87.6%。改性后材料在波长660~930 nm范围的透光率最低为2.65%;在

400~659 nm可见光区域,透过率最高为87.6%。由此可见,改性材料在近红外区的吸收能力只略微下降,并不影响其作为一种具有特殊光学功能材料的应用。

3 结论

分别以MBA或EGDMA为交联剂时(MMA/PMOE)共聚物的弯曲强度均随着交联剂含量的增加而先提高后降低,其中以EGDMA交联的材料弯曲强度略高。(MMA/PMOE)共聚物的维卡软化温度随着交联剂含量的增加而先升高后下降。以EGDMA交联的材料吸水率较低。EGDMA的加入并不影响(MMA/PMOE)共聚物作为特殊光学功能材料的应用。

参考文献

- [1] Hiroki Katono, Teruo Sakagami, Masuhiro Shouji, et al. Introduction of Cu(II) complex into transparent synthetic resin and optical function of the resin as a near-infrared ray cutoff filter[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67: 903-912.
- [2] Sakagami T, Ogihara E, Fujii Y, et al. Process for producing an optimal filter: US, 5567778[P]. 1996-40-22.
- [3] Katono H, Ogihara T, Sakagami T. Optical plastic filter containing copper benzoate(II)[J]. Kobunshi Ronbunshu, 1994, 51(12): 819-821.
- [4] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000: 314.
- [5] 李玉芳. 亚甲基双丙烯酸酰胺的生产和应用[J]. 精细化工原料及中间体, 2006(5): 29-31.
- [6] 马占鏢. 甲基丙烯酸树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 335.
- [7] 孙为银. 配位化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 6-11.

STUDY ON MODIFICATION OF MMA/PMOE COPOLYMER

Zhou Wenjun^{1,2}, Chen Lingxia¹, Shen Jianwei¹, Zhou Xiaodong¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT Cross linking agents MBA, EGDMA were used respectively to modify the properties of MMA/PMOE copolymer, and the flexural properties, thermal properties and water absorption of the modified materials were concerned. The results indicated that the flexural strength of MMA/PMOE decreased after a continuous increase with the increase of cross linking agents content; the thermal resistance increased to the peak and then declined when the proportion of cross linking agents went up continuously; the water absorption of those materials with use of EGDMA was lower; the addition of EGDMA didn't affect the application of copolymer in the field of special optical materials.

KEYWORDS MMA, MOE, cross linking agent, modification

欧盟 REACH 管理机构正式开业

位于芬兰首都赫尔辛基的欧洲化学品管理局(REACH)于2008年6月正式开业,该机构将负责欧盟REACH法规执行的管理工作,主要内容是化学品的注册、评估、批准及限

制,以确保在整个欧盟管理上的一致性。REACH将利用现有的科技数据及社会经济学信息对化学品实施管理。同时,还会提供有关化学品的科技信息建议。通过评估和批准检测方法,REACH还将尽可能减少动物试验。(工程塑料网)