

稀土配位催化马来酸酐-苯乙烯-*N*-苯基马来酰亚胺 三元共聚合*

卢彦兵 孙维林** 沈之荃

(浙江大学材料与化工学院高分子系 杭州 310027)

摘 要 采用稀土配位催化剂研究了马来酸酐、苯乙烯和 *N*-苯基马来酰亚胺的三元共聚合反应,考察了 Al/La 物质的量的比、不同稀土元素、催化剂浓度、聚合反应时间、单体配比等因素对共聚合反应的影响,利用核磁、红外、热分析等方法对共聚物进行了初步的表征。

关键词 稀土配位催化剂, 马来酸酐, 苯乙烯, *N*-苯基马来酰亚胺, 三元共聚合

近些年来,主链上含有 *N*-苯基马来酰亚胺 (NPMI) 单体单元的共聚物引起了人们极大的兴趣^[1-4]。共聚物中 NPMI 单元的酰亚胺五元环平面结构,阻碍了酰亚胺基团绕聚合物主链的旋转,限制了聚合物主链的运动,从而使共聚物的热性能和化学稳定性都得到很大的提高。有关 *N*-苯基马来酰亚胺与苯乙烯共聚合研究的报道已有很多,但采用的多为自由基聚合方法^[5,6]。利用稀土配位催化剂,我们合成出了具有交替结构的 *N*-苯基马来酰亚胺-苯乙烯共聚物,得到的共聚物分子量为 $2 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ ^[7]。

在此研究的基础上,本文采用稀土配位催化剂,研究马来酸酐、苯乙烯和 *N*-苯基马来酰亚胺的三元共聚合反应,得到了数均分子量高达 8.1×10^5 的三元共聚物,对三元共聚物的结构作了初步的表征。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

马来酸酐 (MAn) 为化学纯,用甲苯重结晶纯化。*N*-苯基马来酰亚胺由苯胺和马来酸酐采用文献方法^[8]制备,用环己烷重结晶 3 次后使用。苯乙烯为化学纯,使用前进行减压蒸馏。甲苯为分析纯试剂,用前经金属钠回流处理。三乙基铝系德国 Roth 公司产品。稀土氧化物为上海跃龙化工厂产品,纯度为 99.9%, $\text{La}(\text{naph})_3$ 等稀土化合物按文献^[9]方法制备。

1.2 聚合反应及聚合物后处理

聚合操作均在氩气氛中进行。在经过抽烤充氩处理的聚合瓶中,按顺序加入稀土化合物、甲苯、三乙基铝,恒温陈化一定时间,即可得到络合好的红棕色均相催化剂。然后加入溶剂、混合好的单体,置于恒温水浴中进行聚合反应。一定时间后,取出聚合瓶,加入盐酸酸化的乙醇终止反应。再用乙醇洗涤聚合物,晾干,40℃ 下真空干燥,得白色粉末状固体聚合物。称重,计算重量产率。然后共聚物用二甲基甲酰胺溶解,再用乙醇沉淀,反复 3 次,提纯共聚物以进行表征。

1.3 聚合物的表征

红外光谱采用 Bruker Vector 22 红外分光光度计,以 KBr 压片测得。¹H 和 ¹³C-NMR 用 Bruker Avance AMX-500 核磁共振仪测定,氘代 DMSO 为溶剂。共聚物的分子量及其分布,用 Waters 510 凝胶渗透色谱仪 (GPC) 在 30℃ 测定,四氢呋喃为溶剂,以标准窄分布聚苯乙烯为标准。热失重分析 (TGA) 和示差扫描量热分析 (DSC) 采用 STA490PC 热分析仪在氮气中测定,升温速度为 10 K/min。特性粘度 [η] 是以四氢呋喃为溶剂,在 30℃ 测定,采用一点法计算。

2 结果与讨论

2.1 稀土化合物的催化活性

不同稀土环烷酸盐与三乙基铝组成的配位催化剂催化马来酸酐-苯乙烯-*N*-苯基马来酰亚胺三

* 2002-01-25 收稿, 2002-04-12 修稿; 国家重点基础研究资助项目 (项目号 1999064801) 和国家自然科学基金资助项目 (基金号 29974024 和 90101006); ** 通讯联系人

元共聚的结果列于表 1. 由表 1 可见, 稀土环烷酸盐与三乙基铝组成的催化剂对马来酸酐-苯乙烯-*N*-苯基马来酰亚胺三元共聚都具有良好的催化活性, 并且共聚物的产率和特性粘度随稀土元素的不同而变化不大.

Table 1 Effect of different rare earth naphthenates on terpolymerization

Ln	La	Y	Sm	Pr	Gd	Er	Nd
Yield (%)	49.5	45.9	47.1	44.8	44.8	43.8	46.2
[η](dL/g)	0.69	0.69	0.71	0.69	0.67	0.67	0.65

Conditions: Ln(naph)₃ = 5.0 × 10⁻³ mol/L, [NPMI] = [MAn] = 2.25 × 10⁻¹ mol/L, [St] = 4.5 × 10⁻¹ mol/L; Al/Ln = 6; 50℃; 2 h

表 2 中列出了不同配位基团的镧化合物与三

乙基铝组成的催化剂对三元共聚的影响. 由表中数据可见, 在相同的条件下, 环烷酸镧催化体系的催化活性最大, 乙酰丙酮镧、苯甲酸镧和膦酸镧催化体系依次降低. 但共聚物的特性粘度相差并不大.

本文还考察了环烷酸镧与不同烷基铝组成的催化剂的催化效果, 结果见表 3. 与三异丁基铝和一氢二异丁基铝相比, 三乙基铝与环烷酸镧组成的二元催化剂的催化性能较好, 在相同条件下共聚物的收率较高, 但特性粘度没有以三异丁基铝和一氢二异丁基铝为第二组分时得到的共聚物的特性粘度高.

Table 2 Influence of different ligands on terpolymerization

LaL ₃	La(naph) ₃		La(acac) ₃		La(PhCOO) ₃		La(P ₃₀₇) ₃	
Polymerization time (h)	2	3	2	3	2	3	2	3
Yield (%)	49.5	70.1	41.3	48.7	37.5	46.4	32.9	38.1
[η](dL/g)	0.69	0.64	0.59	0.60	0.58	0.58	0.52	0.62

Polymerization conditions are the same as in Table 1.

Table 3 Influence of alkylaluminum on terpolymerization

Alkylaluminum	AlEt ₃			Al(<i>i</i> -Bu) ₃			Al(<i>i</i> -Bu) ₂ H		
Polymerization time (h)	2	3	4	2	3	4	2	3	4
Yield (%)	49.5	70.1	74.4	26.8	29.8	37.1	27.7	35.9	52.5
[η](dL/g)	0.69	0.64	0.62	1.01	0.94	0.92	1.04	0.81	0.81

Polymerization conditions are the same as in Table 1.

2.2 环烷酸镧-三乙基铝催化体系的聚合特征

2.2.1 Al/La 的物质的量的比影响 三乙基铝与环烷酸镧物质的量的比是影响共聚反应的重要因素. 图 1 表明, 共聚物收率随着 Al/La 物质的量的比的增大而逐渐增加, 在 Al/La = 6 时达到最大, 之后随 Al/La 物质的量的比增加而逐渐降低. 但聚合物的特性粘度则随着 Al/La 物质的量的比的增大而逐渐降低. 这可能是由于随着 Al/La 物质的量的比的增大, 高分子链向 Al(*i*-Bu)₃ 链转移的结果.

2.2.2 催化剂浓度的影响 催化剂浓度对共聚反应的影响见图 2. 当催化剂浓度小于 5.0 × 10⁻³ mol·L⁻¹ 时, 共聚物收率随催化剂浓度的增加而基本呈线性增加, 但当催化剂浓度大于 5.0 × 10⁻³ mol·L⁻¹ 时, 共聚物收率的增长变慢. 这与稀土催化苯乙烯和马来酸酐共聚相似^[10]. 共聚物的特性粘度则随着催化剂的浓度增大而逐渐降低.

2.2.3 聚合时间的影响 聚合反应时间对共

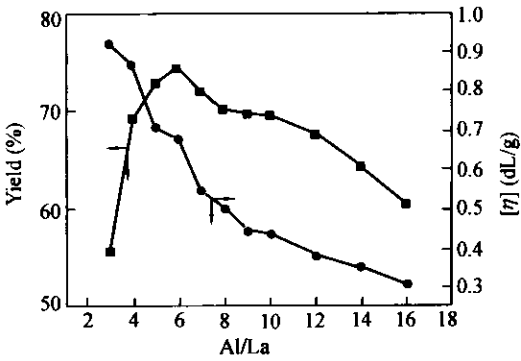


Fig. 1 Effect of Al/La molar ratio on terpolymerization
La(naph)₃ = 5.0 × 10⁻³ mol/L; 4 h; other conditions the same as in Table 1

聚合反应的影响见图 3. 共聚物收率随着反应时间的延长而增加, 随着单体的消耗, 单体浓度逐渐下降, 因而共聚物收率增加的幅度也逐渐减小. 而聚合物的特性粘度在聚合时间为 1 h 时达到最大值, 然后逐渐下降. 具体原因有待进一步研究.

2.2.4 单体配比的影响 单体配比对三元共

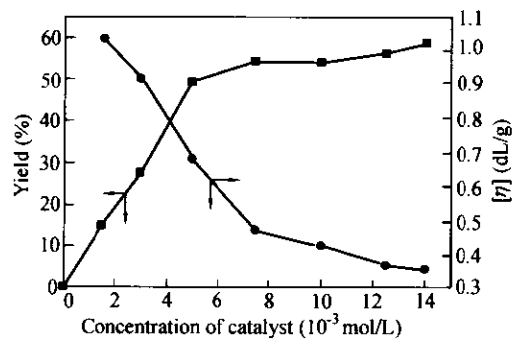


Fig. 2 Effect of catalyst concentration on terpolymerization
 $\text{La}(\text{naph})_3 = 5.0 \times 10^{-3}$ mol/L; other conditions the same as in Table 1

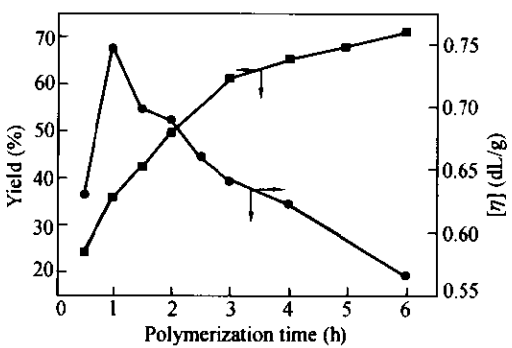


Fig. 3 Effect of polymerization time on terpolymerization
Polymerization conditions are the same as Table 1.

聚合反应的影响见表 4. 由表 4 中数据可见, 共聚合反应在 3 种单体配比为 $\text{NPMI}:\text{MAn}:\text{St} = 1:1:2$ 时的收率最大, 得到的共聚物特性粘度也最高.

Table 4 Effect of monomer ratio on terpolymerization

No	Monomer concentration (10^{-1} mol · L ⁻¹)			Yield(%)	$[\eta]$ (dL/g)
	NPMI	MAn	St		
1	2.25	2.25	4.5	49.5	0.69
2	2.25	4.5	2.25	37.3	0.40
3	4.5	2.25	2.25	34.9	0.37
4	3.0	3.0	3.0	42.8	0.46
5	1.5	3.0	4.5	38.6	0.68
6	1.5	4.5	3.0	39.1	0.53
7	3.0	1.5	4.5	38.2	0.57
8	3.0	4.5	1.5	24.2	0.32
9	4.5	1.5	3.0	40.0	0.36
10	4.5	3.0	1.5	28.4	0.25

$\text{La}(\text{naph})_3 = 5.0 \times 10^{-3}$ mol/L; $\text{Al}/\text{Nd} = 6$; 50°C ; 2 h

2.3 三元共聚物的表征

采用沉淀分级方法, 以四氢呋喃为溶剂、乙醇为沉淀剂对共聚物进行分级处理, 结果见表 5. 由表 5 可知, 得到的聚合物为 3 种单体的三元共聚

物.

Table 5 Fractionation precipitation result of the tercopolymer

No	Fraction content (%)	Element content (%)			Monomer fraction (mol%)		
		N	C	H	NPMI	St	MAn
1	11.8	3.61	70.94	5.64	32.1	37.9	30.0
2	27.4	3.47	70.96	5.75	30.5	38.9	30.6
3	39.2	3.34	70.99	5.83	29.2	39.7	31.1
4	16.7	2.91	68.75	5.89	24.7	36.1	39.2
5	4.9	2.55	65.10	5.92	21.0	29.4	49.6

图 4 为共聚物的红外光谱, 图中 1780 cm^{-1} 和 1710 cm^{-1} 分别为马来酸酐单元与 *N*-苯基马来酰亚胺单元中的羰基吸收峰, 1184 cm^{-1} 和 1384 cm^{-1} 是马来酸酐单元和 *N*-苯基马来酰亚胺单元的五元环吸收峰, 760 cm^{-1} 和 700 cm^{-1} 为苯乙烯单元和 *N*-苯基马来酰亚胺单元中的苯环上的 C—H 面外弯曲振动吸收峰.

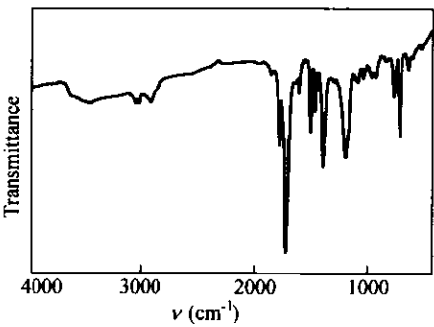


Fig. 4 FT-IR spectrum of terpolymer
Polymerization conditions are the same as Table 1.

在共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图 5)中, δ 为 $6.2 \sim 7.5$ 是苯乙烯单元和 *N*-苯基马来酰亚胺单元中的苯环上的氢, $1.8 \sim 4.0$ 的宽峰为马来酸酐单元和 *N*-苯基马来酰亚胺单元中的 CH 中的氢, 1.05 和 1.21 则分别为苯乙烯单元中 CH_2 和 CH 中氢. 在 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图中出现了两种羰基的化学位移峰 ($\delta = 177$ 和 173), 分别为 *N*-苯基马来酰亚胺单元和马来酸酐单元中羰基中碳的化学位移. 由此可以表明, 得到的聚合物为三元共聚物.

共聚物的 GPC 图(图 6)显示分子量分布曲线呈单峰状, 表明共聚合过程中只存在一种活性中心, 表明得到的聚合物为马来酸酐、苯乙烯和 *N*-苯基马来酰亚胺的三元共聚物, 而不是 3 种单体的均聚物或共聚物. 由 GPC 测得的共聚物的数均分子量为 8.1×10^5 , 重均分子量为 21.8×10^5 , 分子量分布为 2.69 .

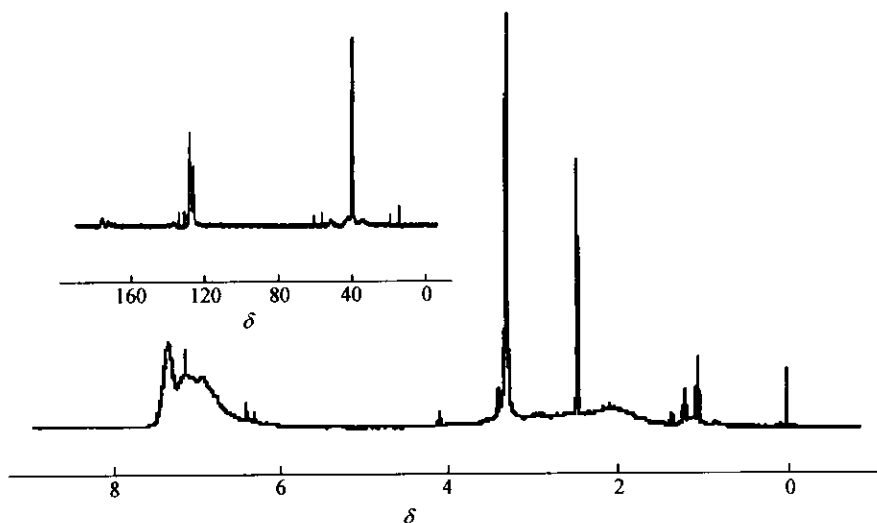


Fig. 5 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectrum of terpolymer
Polymerization conditions are the same as Table 1.

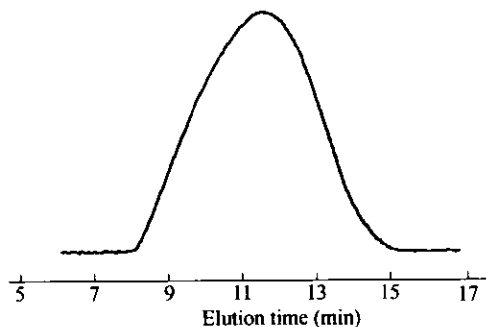


Fig. 6 GPC curve of the terpolymer
Polymerization conditions are the same as Table 1.

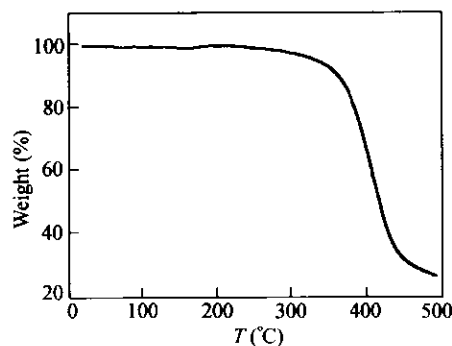


Fig. 7 TGA curve of the terpolymer

共聚物的热失重分析(图7)表明,共聚物具有良好的耐热性能,在300℃时热失重仅为2.7%,在350~400℃之间失重较快,450℃时残留为33%。共聚物的DSC曲线中,在364℃,392℃和440℃出现三个放热峰,分别为聚合物降解过程的脱羧,苯环侧基脱落及聚合物主链的裂解。

综上所述,以甲苯为溶剂,研究了稀土催化剂

$\text{La}(\text{naph})_3\text{-AlEt}_3$ 二元体系催化马来酸酐、苯乙烯和 *N*-苯基马来酰亚胺的三元共聚合反应。该共聚合反应的适宜条件为: $[\text{Ln}(\text{naph})_3] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; $[\text{NPMI}] = [\text{MAn}] = 2.25 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$; $[\text{St}] = 4.5 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$; $\text{Al/Nd} = 6$; 50℃; 2 h。得到的三元共聚物具有良好的耐热性能。有关共聚合机理将在以后的研究工作中进行。

REFERENCES

- 1 Rzaev Z M O. *Prog Polym Sci*, 2000, 25: 163 ~ 217
- 2 Mohamed A A, Jebrael F H, Elsabee M Z. *Macromolecules*, 1986, 19: 32 ~ 37
- 3 Li Huaming(黎华明), Zhu Fangming(祝方明). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2000, (1): 108 ~ 110
- 4 Du Miao(杜淼), Weng Zhixue(翁志学), Shan Guorong(单国荣), Huang Zhiming(黄志明), Pan Zuren(潘祖仁). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2000, (3): 292 ~ 296
- 5 He Jidong(贺继东), Wang Juan(王娟), Li Sidong(李思东). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2000, (5): 559 ~ 561

- 6 Wu Jun(吴军), Zhou Dafei(周达飞). J Funct Polym(功能高分子学报), 1999, 12(2): 141 ~ 144
- 7 Lu Yanbing, Sun Weilin, Shen Zhiqian. Eur Polym J, 2002, 38: 1275 ~ 1279
- 8 Cava M P, Deada A A, Muth K, Mitchell M J. Org Synth Coll, 1973, 5: 944 ~ 946
- 9 Ouyang Jun(欧阳均), Shen Zhiqian(沈之荃). Collection of Synthetic Rubber Catalyzed by Rare Earth Catalysts(稀土催化合成橡胶文集). Beijing (北京): Science Press(科学出版社), 1980. 381 ~ 387
- 10 Yang Mujie(杨基杰), Zheng Hao(郑豪), Shen Zhiqian(沈之荃). Science in China, Series B(中国科学, B 辑), 1991, 21: 1017 ~ 1022

TERPOLYMERIZATION OF MALEIC ANHYDRIDE/STYRENE/ *N*-PHENYLMALEIMIDE BY RARE EARTH COORDINATION CATALYSTS

LU Yanbing, SUN Weilin, SHEN Zhiqian

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Terpolymerization of maleic anhydride, styrene and *N*-phenylmaleimide was studied using rare earth coordination catalysts in toluene at 50 °C. The dependence of terpolymerization on molar ration of catalyst components, different rare earth element, catalyst concentration, polymerization time and molar ratio of monomers was investigated in detail. Results showed that rare earth coordination catalysts were favorable catalysts for the terpolymerization of maleic anhydride, styrene and *N*-phenylmaleimide. A suitable condition for terpolymerization was as followed: $\text{Ln}(\text{naph})_3 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{NPMI}] = [\text{MAn}] = 2.25 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$, $[\text{St}] = 4.5 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$, $\text{Al/Nd} = 6$, 50 °C; 2 h. The terpolymer was primarily characterized by FT-IR, NMR and thermal analysis. The terpolymer was shown to have high thermal stability.

Key words Rare earth coordination catalyst, Maleic anhydride, Styrene, *N*-Phenylmaleimide, Terpolymerization