

·研究简报·

铜配位催化 *N*-十八烷基马来酰亚胺均聚合*

卢彦兵^{1**} 孙维林² 沈之荃²

(¹湖南大学高分子研究所 长沙 410082) (²浙江大学高分子系 杭州 310027)

关键词 稀土配位催化剂, *N*-十八烷基马来酰亚胺, 聚合反应, 耐热高分子

N-取代马来酰亚胺聚合物中的酰亚胺环为平面五元环结构, 阻碍了酰亚胺单元绕聚合物主链的旋转, 限制了聚合物主链的运动, 使聚合物的热性能和化学稳定性得到了很大的提高. 近些年来, 有关 *N*-取代马来酰亚胺均聚合研究的报道已经有很多, 但大多采用自由基聚合方法^[1~6]和负离子聚合方法^[7~12], 采用配位催化聚合方法很少. 研究发现, 以 Nd(acac)₃-烷基镁-HMPA(摩尔比为1:7:14)稀土配位催化体系可以使 *N*-苯基马来酰亚胺单体(NPMI)聚合制备分子量 9×10^4 , 热稳定性优良的聚 *N*-苯基马来酰亚胺^[13]. 采用二元稀土催化剂, 我们还进行了 NPMI 均聚合及其与苯乙烯等单体的共聚合研究^[14~17]. 为了进一步改善马来酰亚胺聚合物的性能, 我们将长链烷基引入马来酰亚胺单体中如 *N*-十八烷基马来酰亚胺(NODMI), 利用稀土催化体系引发聚合后可以得到类似于梳型结构的聚合物, 本文利用稀土膦酸酯-烷基铝二元催化体系对 NODMI 聚合进行研究, 考查了聚合条件对聚合反应的影响, 并对聚合物进行了表征. 初步考察了聚合物的耐热性能.

1 实验

马来酸酐(MAn)为化学纯, 用甲苯重结晶纯化. 甲苯为分析纯, 使用前经金属钠回流处理. 三异丁基铝系德国 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%, La(P₃₀₇)₃ 等稀土化合物按文献[18]方法制备.

NODMI 由十八烷基胺和马来酸酐采用文献[19]方法制备. 具体操作为在 500 mL 的三颈瓶中加入 9.8 g(0.1 mol)马来酸酐、20 g(0.0742 mol)十八烷基胺以及 200 mL 丙酮, 在搅拌下加热回流, 4 h 后进行抽滤, 干燥, 得到十八烷基马来酰胺酸 22.8 g, 产率为 83.6%.

在 500 mL 的三颈瓶中加入 36.75 g(0.1 mol)十八烷基马来酰胺酸, 加入 200 mL 的苯以及 15 mL 的三乙胺, 加热回流, 待十八烷基马来酰胺酸完全溶解后逐滴滴加乙酸酐(0.1 mol), 继续加热 2 h, 冷却, 用 200 mL 含有 10% NaOH 的水洗涤, 静置分层后取上层苯层, 用 400 mL 的水再洗涤一次, 然后将苯层进行减压蒸馏, 蒸去溶剂, 得到粗产物 NODMI 白色固体 11.4 g, 产率为 32.6%. 将得到的白色固体用水-乙醇(体积比 1:2)混合溶剂进行重结晶, 得到 NODMI 9.4 g. ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 6.68(2H, —C=C—), 3.50(2H, —CH₂—N), 1.25(32H, —CH₂—), 0.88(3H, CH₃—). 红外(KBr, cm⁻¹): 3100, 2918, 2850, 1701, 1377, 1128, 1042, 841, 697.

聚合操作均在氮气氛中进行. 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, 三异丁基铝, 恒温陈化一定时间, 即可得到烷基化好的均相催化剂, 然后加入单体溶液, 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, 用热乙醇洗涤, 晾干, 产物在 60℃ 下真空干燥, 得到白色粉末状固体聚合物. 称重, 计算重量产率. 然后聚合物溶解于二甲基甲酰胺中, 再用乙醇沉淀, 重复 3 次, 提纯聚合物进行表征.

单体和聚合物的红外光谱采用 Bruker Vector22 红外分光光度计, 以 KBr 压片测得. ¹H-NMR 用 Bruker Avance AMX-500 核磁共振仪测定, CDCl₃ 为溶剂. 热失重分析采用 STA490PC 热分析仪在氮气氛中测定, 升温速度为 10 K/min. 特性粘度[η]以四氢呋喃为溶剂, 在 30℃ 测定, 采用一点法计算.

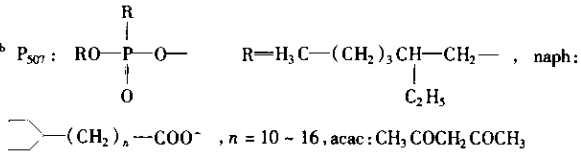
* 2005-01-24 收稿, 2005-05-31 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: yanbinglu@hnu.cn

2 聚合反应条件的影响

以磷酸酯(P_{507})、环烷酸(*naph*)、乙酰基丙酮(*acac*)和苯甲酸($PhCOOH$)为配体的镧化合物与三异丁基铝($Al(i-Bu)_3$)组成的二元催化剂催化 NODMI 聚合, 结果表明, 它们都可以使 NODMI 聚合, 配体对聚合反应影响很大, 其活性顺序为 $La(P_{507})_3 > La(naph)_3 \sim La(PhCOO)_3 \sim La(acac)_3$, 并且 $La(P_{507})_3-Al(i-Bu)_3$ 体系得到的聚合物的粘度也比其它 3 个体系的高(见表 1)。

Table 1 Polymerization of NODMI by different catalysts ^a		
Catalyst system	Yield (%)	$[\eta]$ (dL·g ⁻¹)
$La(P_{507})_3-Al(i-Bu)_3^b$	56.7	0.34
$La(naph)_3-Al(i-Bu)_3^b$	34.5	0.24
$La(acac)_3-Al(i-Bu)_3^b$	21.4	0.29
$La(PhCOO)_3-Al(i-Bu)_3^b$	23.3	0.28
$Nd(P_{507})_3-Al(i-Bu)_3$	54.1	0.33
$Y(P_{507})_3-Al(i-Bu)_3$	48.7	0.36
$Gd(P_{507})_3-Al(i-Bu)_3$	53.2	0.29
$Ln(P_{507})_3-Al(i-Bu)_3$	50.6	0.31
$La(P_{507})_3$	trace	-
$Al(i-Bu)_3$	18.4	0.31

^a $[La] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Al] = 8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[NPMI] = [NODMI] = 5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, toluene, 60°C, 6 h



同样, 在表 1 中列出了不同稀土元素的 P_{507} 磷酸酯盐与三异丁基铝($Al(i-Bu)_3$)组成的二元稀土催化剂引发 NODMI 聚合的结果. 不同稀土元素对聚合反应影响不大, PNODMI 收率变化不大, 得到的聚合物的特性粘度也相差不大。

当二元稀土催化剂 $La(P_{507})_3-Al(i-Bu)_3$ 体系中各组分单独作为催化剂催化 NODMI 聚合时, $Al(i-Bu)_3$ 单组分体系可以催化 NODMI 聚合, 但活性远低于二元体系, 而单组分的 $La(P_{507})_3$ 则基本没有催化活性(见表 1)。

在二元稀土催化剂中, 组分 $Al(i-Bu)_3$ 与 $La(P_{507})_3$ 的物质的量之比(Al/La)对催化剂的催化性能有很大的影响. 图 1 显示了二元催化剂催化 NODMI 聚合时, Al/La 对聚合反应的影响. PNODMI 收率随着 Al/La 的升高而逐渐增加, 在 $Al/La = 8$ 时达到最大, 然后随着 Al/La 的进一步增加而逐渐降低. 这可能是由于聚合物链活性中心向游离的 $Al(i-Bu)_3$ 链转移引起的. 在 Al/La 较低时,

$La(P_{507})_3$ 烷基化不充分, 催化剂活性不高, 随着 Al/La 的增加, $La(P_{507})_3$ 烷基化程度增加, 催化剂活性增加. 但随着 Al/La 的进一步增加, 催化体系中游离的 $Al(i-Bu)_3$ 浓度增大, 聚合物活性链向 $Al(i-Bu)_3$ 链转移的几率增大. 但得到的聚合物的特性粘数并不随 Al/La 的增加而变化, 基本保持不变. 这可能是由于 $Al(i-Bu)_3$ 单独引发得到的 PNODMI 的特性粘数与 $La(P_{507})_3-Al(i-Bu)_3$ 体系相差不大的原因造成的。

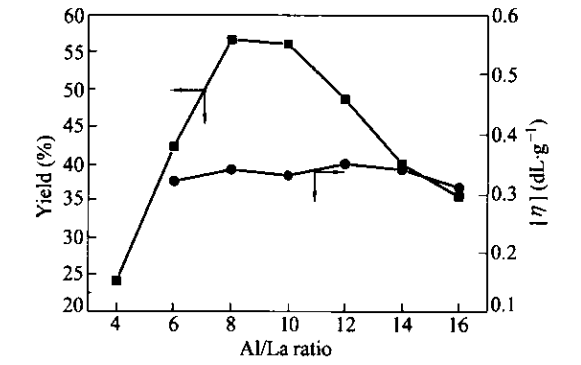


Fig. 1 Effect of molar ratio of $Al(i-Bu)_3$ to $La(P_{507})_3$ on polymerization of NODMI

$[La] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[NODMI] = 5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, toluene, 60°C, 6 h

聚合时间对 $La(P_{507})_3-Al(i-Bu)_3$ 体系催化 NODMI 聚合的影响见图 2. PNODMI 的收率随着时间的延长而逐渐增加, 这是由于 NODMI 单体存在较大的十八烷基侧链基团, 单体的活性和 NPMI 相比较低, 在聚合体系中的扩散速度变慢. 并且 PNODMI 可以溶解在甲苯中, 聚合反应为均相反应, 因而 PNODMI 的收率随着时间的延长而逐渐增加. 但是得到的聚合物的特性粘数随聚合时间

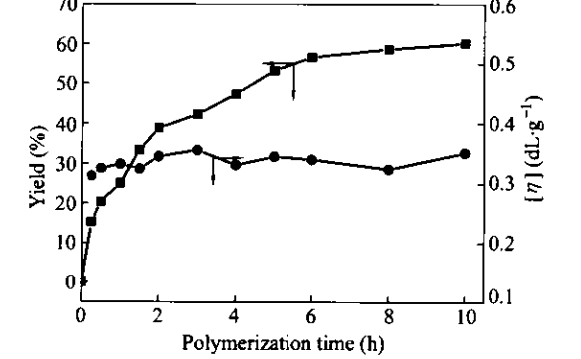


Fig. 2 Effect of polymerization time on polymerization of NODMI

$[La] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Al] = 8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[NODMI] = 5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, toluene, 60°C

的延长而变化不大。

催化剂浓度对单体 NODMI 聚合反应的影响见图 3。在较低的催化剂浓度 (小于 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 尽管反应时间比较长 (6 h), PNODMI 的收率与催化剂浓度基本呈直线关系, 同样表明聚合反应对催化剂浓度是一级反应。但是在催化剂浓度大于 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PNODMI 收率增加变缓, 偏离直线关系。这是因为随着催化剂浓度的增加, 聚合反应速度加快, 短时间内单体消耗增多, 单体浓度降低较快, 造成后期聚合反应速度降低, 因而得到的线性范围小于 NPMI^[14] 聚合时的情况。

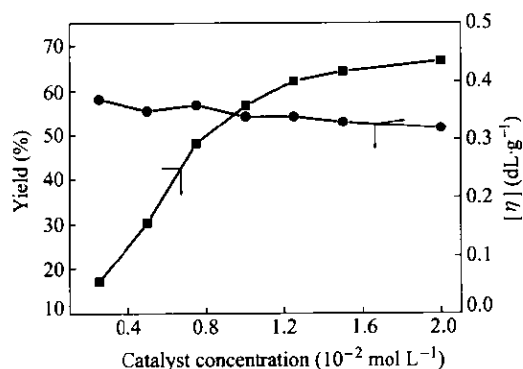


Fig. 3 Effect of catalyst concentration on polymerization of NODMI
 $[\text{Al}]/[\text{La}] = 8$, $[\text{NODMI}] = 5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, toluene, 60°C , 6 h

为考查温度对聚合反应的影响, 做了不同温度下的聚合实验, 结果见表 2。随着温度的升高, 两种聚合物的收率都逐渐增高, 但增加的幅度逐渐减小。60℃和 70℃时聚合物的收率相差已经不是很大, 在研究过程中采用 60℃的聚合温度。

Table 2 Effect of temperature on polymerization of NODMI

Temperature ($^\circ\text{C}$)	30	40	50	60	70
Yield (%)	21.4	37.3	48.2	56.7	59.1
$[\eta] (\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	0.33	0.35	0.36	0.34	0.33

$[\text{La}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Al}] = 8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NODMI}] = 5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, toluene, 6 h

3 NODMI 聚合物的表征

在 PNODMI 的氢谱核磁共振谱图 (图 4) 中, δ 为 0.88 和 1.2 是单体单元中的十八烷基上的氢的吸收峰, 7.3 是溶剂 CDCl_3 的吸收峰, 而在 3.5 附近出现了一个较宽的 $-\text{CH}-$ 吸收峰。与 NODMI 单体的 $^1\text{H-NMR}$ 数据相比较, 聚合物在 6.68 处没有出现烯氢的吸收峰, 表明单体在聚合

过程中打开碳碳双键进行聚合。

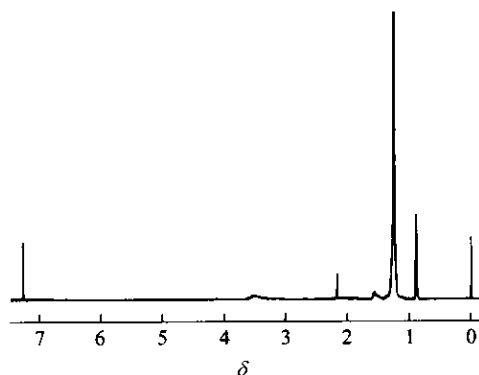


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PNODMI in CDCl_3

图 5 是得到的 *N*-取代马来酰亚胺均聚物的红外谱图。图中, 1772 和 1702 cm^{-1} 是酰亚胺环中羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 1390 cm^{-1} 是酰亚胺环中 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动吸收峰。在 PNODMI 谱图中, 在 2900 cm^{-1} 处出现了 CH_2 的强的吸收峰。在均聚物的谱图中都没有出现烯烃结构中 $=\text{C}-\text{H}$ 结构的面外振动强吸收峰 (在 840 cm^{-1} 附近), 表明在聚合过程中 *N*-取代马来酰亚胺单体中的碳碳双键消失, 单体是通过打开碳碳双键的方式进行聚合, 这与核磁共振结果相一致。

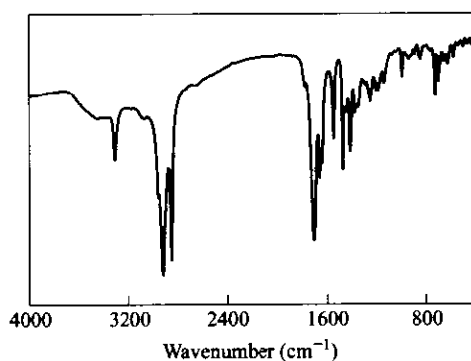


Fig. 5 FT-IR spectrum of PNODMI

为考察聚合物的热性能, 对聚合物进行了热失重分析测试, 结果见图 6。由图可以看出, PNODMI 具有较好的热性能, 在 350℃以下没有明显的热分解行为。初始分解温度为 360℃, 最大分解温度为 441℃, 在 500℃时的残留仅为 3.4 wt%。这主要是由于在 PNODMI 单体单元中具有十八烷基基团, 在较高的温度下, 烷基基团可以进行比较完全的分解, 由于基团的分子量比较大, 在单体单元中占的比重也比较大, 因而在分解完全后得到的残留也比较少。这与文献[5,6]中采用自由基

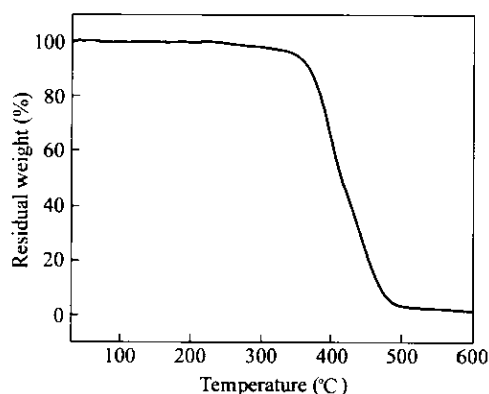


Fig. 6 TGA thermogram of PNODMI

聚合方法得到的聚合物的结果相近。

上述研究结果表明,以甲苯为溶剂,二元稀土催化体系 $\text{La}(\text{P}_{507})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 可以催化十八烷基马来酰亚胺单体聚合,聚合反应适宜条件为 $[\text{La}(\text{P}_{507})_3] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Al}(i\text{-Bu})_3] = 8.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NODMI}] = 5.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 60°C ; 6 h. 得到的聚合物具有良好的热性能。由于聚合物侧链带有链长较长的烷基基团,聚合物可能会在某些方面具有特殊的应用,这将在以后的工作中进一步的探索。

REFERENCES

- Matsumoto A, Oki Y, Otsu T. *Polym J*, 1991, 23: 201 ~ 209
- Matsumoto A, Kubota T, Otsu T. *Macromolecules*, 1990, 23: 4508 ~ 4513
- Wang Juan(王娟), He Jidong(贺继东). *J Qingdao Univ(青岛大学学报)*, 2001, 16: 72 ~ 76
- Matsumoto A, Kimura T. *J Appl Polym Sci*, 1998, 68: 1703 ~ 1708
- Hill D J T, Shao L Y, Pomery P J, Whittaker A K. *Polymer*, 2001, 42: 4791 ~ 4802
- Nakano T, Tamada D, Miyazaki J, Kakiuchi K, Okamoto Y. *Macromolecules*, 2000, 33: 1489 ~ 1491
- Cubbon R C P. *Polymer*, 1965, 6: 419 ~ 426
- Hagiwara T, Shimizu T, Someno T, Yamagishi T, Hamana H, Narita T. *Macromolecules*, 1988, 21: 3324 ~ 3327
- Hagiwara T, Shimizu T, Uda T, Hamana H, Narita T. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 1990, 28: 185 ~ 192
- Amou S, Nishimura S, Takahashi A, Hagiwara T, Hamana H, Narita T. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 1999, 37: 341 ~ 347
- Oishi T, Onimura K, Tanaka K, Horimoto W, Tsutsumi H. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 1999, 37: 473 ~ 482
- Isobe Y, Onimura K, Tsutsumi H, Oishi T. *Macromolecules*, 2001, 34: 7617 ~ 7623
- Jiang L M, Zhang Y F, Shen Z Q, Shen L F, Yuan H Z. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17: 427 ~ 431
- Lu Y B, Sun W L, Shen Z Q. *J Appl Polym Sci*, 2005, 96: 979 ~ 982
- Lu Y B, Sun W L, Shen Z Q. *Chin Chem Lett*, 2002, 13: 685 ~ 686
- Lu Y B, Sun W L, Shen Z Q. *Euro Polym J*, 2002, 38: 1275 ~ 1279
- Lu Yanbing(卢彦兵), Sun Weilin(孙维林), Shen Zhiquan(沈之荃). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (1): 13 ~ 17
- Ou Yangjun(欧阳均), Shen Zhiquan(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. 113 ~ 123
- Sauers C K, Cotter R J. US Patent, 3018290. 1962-01-23

POLYMERIZATION OF *N*-OCTADECYLMALEIMIDE WITH LANTHANUM RARE EARTH COORDINATION CATALYST

LU Yanbing¹, SUN Weilin², SHEN Zhiquan²

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

(² Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Polymerization of *N*-Octadecylmaleimide was studied using rare earth coordination catalysts in toluene. The dependence of polymerization on molar ratio of catalyst components, different rare earth elements, catalyst concentration, monomer concentration, polymerization time and polymerization temperature was investigated in detail. The results showed that the rare earth catalysts were favorable catalysts for the polymerization of *N*-Octadecylmaleimide. A suitable condition for the polymerization was $[La(P_{307})_3] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[Al(i-Bu)_3] = 8.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[NODMI] = 5.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 60°C ; 6 h. Characterization of the polymer obtained showed that polymerization of *N*-Octadecylmaleimide proceeded *via* opening the double bond in the monomer molecules. The heat-resistant property of the polymer was investigated primarily. The polymer showed excellent thermal stability. The thermal decomposition of the polymer proceeded *via* a one-step reaction and no substantial weight loss was observed below 350°C . The initial decomposition temperature (T_{ini}) was 360°C , the maximum decomposition temperature (T_{max}) was 441°C , and the residual weight at 500°C was about 3.4 wt%.

Key words Rare earth coordination catalyst, *N*-Octadecylmaleimide, Polymerization, Heat-resistant polymer