

·研究简报·

N-苯基马来酰亚胺与环己烯共聚物的制备和表征*

黎华明^{1,2} 祝方明¹

(¹中山大学高分子研究所 广州 510275) (²湘潭大学高分子研究所 湘潭 411105)

关键词 共聚物, N-苯基马来酰亚胺, 环己烯, 交替共聚

N-苯基马来酰亚胺(PHMI)是一种很有应用价值的共聚单体, 它能赋予共聚物很好的耐热性. 有关 PHMI 与甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯及乙烯基醚的二元共聚合反应已有文献报道^[1~3]. 而有关 PHMI 与环烯烃特别是环己烯的共聚合研究除我们所做的工作外^[4], 报道甚少. 作者研究了 PHMI 与环己烯在溶液中的二元共聚合反应, 并对所得的共聚物进行了表征.

1 原料

PHMI, 自制, m. p. 88.7℃; 元素分析 C, 69.33; H, 4.07; N, 8.10; 理论值 C, 69.36; H, 4.07; N, 8.09, ¹H-NMR(δ), (CDCl₃), 6.85 (2H, —CH=CH—); 7.41 (5H, —C₆H₅). 环己烯(CH), 无水氯化钙干燥, 常压蒸馏, 沸点 83.1℃. 偶氮二异丁腈(AIBN), 在甲醇中重结晶三次.

2 共聚合

共聚合方法参照文献[4].

3 聚合物分析

在 DT-40 型元素分析仪上对共聚物进行元素分析, 测定共聚物中氮含量. ¹H-NMR 谱用 Bruker 公司的 DRX400 型核磁共振仪测定, CDCl₃ 为溶剂. ¹³C-NMR 谱用 Varian 公司的 Unity 200 型核磁共振仪测定, DMSO 为溶剂, 热重分析在日本产 TG-40 型热分析仪上进行. 用 PE 公司 DSC-7 型差示扫描量热仪测定 DSC 谱图. IR 谱图采用 KBr 压片法, 在日本岛津公司 IR-480 型红外光谱仪上测定.

4 PHMI 与 CH 的共聚合反应

PHMI 是吸电子单体, CH 是供电子单体, 两者混合时能否形成电荷转移络合物(CTC), 我们

采用紫外光谱及核磁共振法进行了研究, 从 PHMI、CH 及 PHMI 与 CH 混合物(PHMI:CH = 1:3(mol))三氯甲烷溶液的紫外光谱图(图 1)中

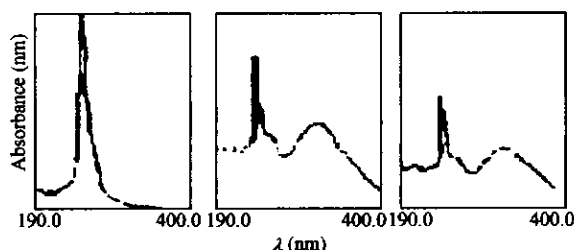


Fig. 1 UV spectra of 1) CH in chloroform (5.0×10^{-4} mol/L); 2) PHMI in chloroform (5.0×10^{-5} mol/L); 3) PHMI and CH in chloroform (1.0×10^{-5} mol/L), PHMI:CH = 1:3 (mole ratio)

可以看出, PHMI 与 CH 混合物的紫外谱图与纯 PHMI 的紫外谱图并无差异, 说明二者不能形成 CTC. 为了进一步证实这一结论, 我们按 CH:PHMI 摩尔比为 4:1 混合配成 CHCl₃ 溶液, 测定其 ¹H-NMR 谱, 结果发现其中 PHMI 的 1,2-亚乙烯质子峰的峰高和化学位移与同浓度的 PHMI 的 CHCl₃ 溶液之 ¹H-NMR 谱图相比, 根本没有变化, 说明 PHMI 与 CH 在 CHCl₃ 中不能形成 CTC. 其原因是由于 CH 供电性弱的缘故. 因此, PHMI 与 CH 的自由基共聚合反应中参与链增长反应的应该是自由的单体, 而不是 CTC. 极性效应^[5]应是该体系发生共聚合反应的推动力. 同时 PHMI 与 CH 均为 1,2-二取代的具有环状结构的单体, 位阻较大, 链增长反应困难, 共聚合反应速率较小, 产率较低^[4].

5 共聚物的组成

按不同配比的 PHMI (M_1) 与 CH (M_2) 在

CHCl_3 介质中进行溶液共聚合, 控制反应转化率低于 10%, 纯化后共聚物用元素分析法测其氮含量(N%), 按下式计算共聚物的组成 F_1 .

$14(1 - F_1)/[M_1F_1 + M_2(1 - F_1)] \times 100\% = \text{N}\%$
 式中 F_1 为共聚物中 PHMI 单元的摩尔分率, M_1 , M_2 分别为 PHMI 单元及 CH 单元的摩尔质量.

以 F_1 对 f_1 (PHMI 在单体混合物中摩尔分率) 作图, 得到如图 2 所示的 PHMI-CH 共聚物组成曲线图. 从图 2 可看出, 以三氯甲烷作为反应介质, PHMI 和 CH 的共聚合反应在很宽的范围内可以得到交替共聚物.

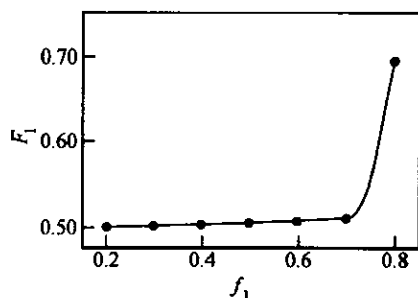


Fig. 2 Copolymer composition curve of PHMI (M_1) and CH (M_2) in chloroform at 60°C with AIBN as initiator

选用 5 组试验数据 ($f_1 = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) 及相应的 F_1 , 用 K-T 法^[6] 计算 PHMI (M_1) 和 CH (M_2) 的竞聚率 r_1, r_2 .

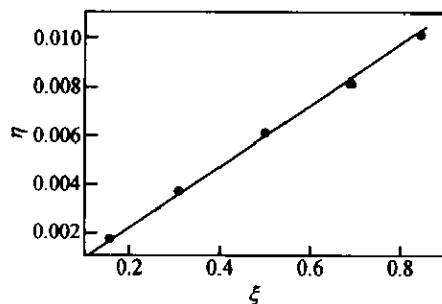


Fig. 3 Plot of η versus ζ for PHMI and CH in chloroform at 60°C with AIBN as initiator

K-T 方程为: $\eta = (r_1 + r_2/\alpha)\zeta - r_2/\alpha$
 以 η 对 ζ 作图, 由曲线的截距 r_2/α 及斜率 $(r_1 + r_2/\alpha)$ 就可以求出 r_1, r_2 .

式中 $\eta = G/(\alpha/F)$, $\zeta = F/(\alpha + F)$, $G = X(Y - 1)/Y$, $F = X^2/Y$, $X = f_1/(1 - f_1)$, $Y = F_1/(1 - F_1)$, $\alpha = (F_m F_M)^{1/2}$, F_m, F_M 分别为 F 的最小值和最大值.

由图 3 中可求出 $r_1 = 0.012$, $r_2 \approx 0$. 从 $r_2 \approx 0$ 这一结果也可说明 CH 供电性微弱, 不能自聚, 难与 PHMI 形成 CTC.

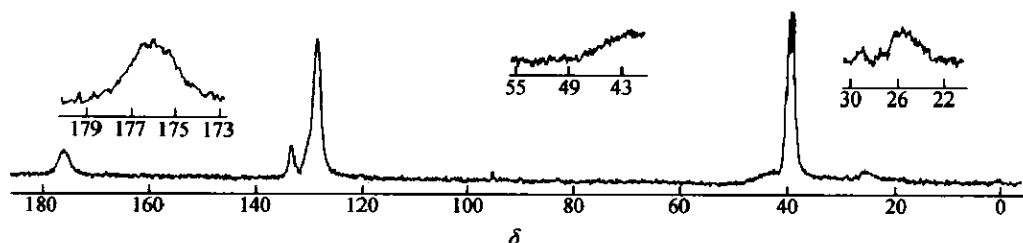


Fig. 4 ^{13}C -NMR spectrum of PHMI-CH copolymer

6 共聚物的表征

CH 不能发生自由基均聚合反应, PHMI 能发生自由基均聚合反应, 从理论上讲, PHMI 与 CH 发生自由基共聚合反应所得到的聚合物应该是一交替共聚物, 前面测定的共聚物组成结果也说明了这一点, 因此, 该共聚物应该具有下列重复单元结构:

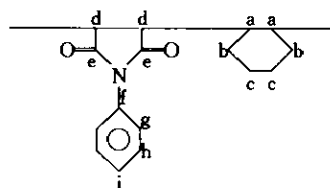
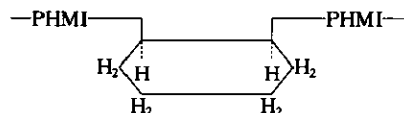


图 4 是共聚物的 ^{13}C -NMR 谱, 对于单体环己烯, 其烯碳的 δ_c 在 $\delta = 127.2$ ^[7], 图中在 $\delta = 127.2$ 处无峰, 而在高场出现了取代环己烷碳的复杂的吸收谱线, 其中 $\delta = 25.2 \sim 26.4, 29.2 \sim 29.6$ 可分别归属为共聚物中环己烯单元的 $\text{C}_{(c)}$

和 $C_{(b)}$, 而其 $C_{(a)}$ 在 $\delta = 41.4 \sim 41.9$ 处. 在共聚物的 *N*-苯基马来酰亚胺单元中, $C_{(d)}$ 在 $\delta = 43.1 \sim 43.5$, 苯环中的季碳即 $C_{(f)}$ 在 $\delta = 133.4$ 处, 其它 5 个碳在 $\delta = 128.8 \sim 130.5$ 处. 两个羰基 $C_{(c)}$ 在 $\delta = 175.8 \sim 176.5$ 处. 纯粹环己烷, 其 δ_C 在 $\delta = 26.6$ 处^[8]. 从图 4 中环己烯单元中 $C_{(c)}$ 的化学位移较环己烷的 δ_C 更向高场移动, 说明环己烯单元在聚合物链中较多地采取以下顺式构型:



共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图及 IR 谱图同文献 [4] 一致.

共聚物中的 PHMI 单元及 CH 单元均系环状结构, 分子链旋转困难, 因此, 聚合物玻璃化转变温度 (T_g) 高, 耐热性好. DSC 及 TG 分析结果表明, 共聚物的 T_g 约在 200°C , 初始分解温度在 350°C . 在约 570°C 时共聚物余重为 39.23%. 但由于共聚物分子量低 (共聚物特性粘度 $[\eta]$ 值低^[4]), 不能作为结构材料使用.

REFERENCES

- 1 Akikazu Matsumoto, Toru Kubota, Takayuti Otsu. *Macromolecules*, 1990, 23: 4508~4513
- 2 Barrales Rienda J M, Gonzalez J I, Gonzalez Ramos J. *Macromolecules*, 1977, 10(2): 267~286
- 3 Akram Aziz Mohamed, Fawzi H Jebrael. *Macromolecules*, 1986, 19: 32~37
- 4 Li Huaming, Cheng Hongbiao, Liu Pengsheng. *Chinese Chemical Letters*, 1997, 12(8): 1045~1046
- 5 Pan Zuren (潘祖仁). *Polymer Chemistry (高分子化学)*. Beijing: Polymer Chemistry Press, 1996. 98~99
- 6 Kelen T, Tüdös F. *J Macromol Sci Chem*, 1975, A9(1): 1~5
- 7 Shen Qifeng (沈其丰). ^{13}C -Nuclear Magnetic Resonance Spectra (核磁共振碳谱). Beijing: Peking University Press, 1988. 83
- 8 Shen Qifeng (沈其丰). ^{13}C -Nuclear Magnetic Resonance and its Application (^{13}C -核磁共振及其应用). Beijing: Polymer Chemistry Press, 1986. 89, 99

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF *N*-PHENYLMALEIMIDE AND CYCLOHEXENE COPOLYMER

LI Huaming^{1,2}, ZHU Fangming¹

(¹ Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(² Institute of Polymer Science, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract Radical copolymerization of *N*-phenylmaleimide (PHMI) and cyclohexene (CH) was carried out with 2, 2-azobisisobutyronitrile (AIBN) in various solvents at 60°C . The copolymer composition was determined by elemental analysis and the results showed that the copolymerization of PHMI with CH in chloroform proceeded in homogeneous system to give an alternating copolymer over a wide range of the comonomer composition in the feed. The presence of the formation of the charge-transfer-complex (CTC) between PHMI and CH in chloroform was not detected by using UV spectra and $^1\text{H-NMR}$ method. The absence of CTC between monomers showed that the ability of electron donor of CH was very weak and the interaction between PHMI and CH was also very weak and it was free monomers participated in propagation in this polymerization system. Monomer reactivity ratios of PHMI with CH was determined by *K-T* method and the results are $r_1 = 0.012$, $r_2 = 0$. The copolymer was characterized by IR, $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra and there was cis configuration of CH units in the polymer chains which was determined by analysis for $^{13}\text{C-NMR}$ spectra. In addition, the copolymer of PHMI and CH showed a high glass transition temperature (T_g) and excellent thermal stability, e. g., the T_g and the initial thermal decomposition temperature (T_d) were 200°C and 350°C , respectively, for the alternating copolymer of PHMI and CH.

Key words *N*-phenylmaleimide, Cyclohexene, Alternating copolymerization, Copolymer