

N-对位取代苯基马来酰亚胺与苯乙烯溶液共聚动力学的研究*

贺继东

(青岛化工学院高分子科学与工程学院 青岛 266042)

王 娟

(青岛大学医学院化学系 青岛 266021)

李思东

(华南热带农产品加工设计研究所 湛江 524001)

摘 要 以DMF为溶剂,采用膨胀计法对N-对位取代苯基马来酰亚胺与苯乙烯的溶液共聚动力学作了系统研究.其中N-苯基马来酰亚胺与苯乙烯的均相溶液聚合,聚合速率方程为 $R_p = k[I]^{1/2}[M]$.同时还测定了四种N-对位取代苯基马来酰亚胺与苯乙烯在DMF中的共聚表现活化能,并由此证明四种单体的共聚活性及CTC络合物的存在.

关键词 N-对位取代苯基马来酰亚胺, 苯乙烯, 共聚动力学

马来酰亚胺及其N-取代衍生物的共聚合行为及其聚合物的热性质已被许多国外工作者作了广泛地研究,结果发现N-苯基马来酰亚胺参与的共聚物具有更好的热稳定性^[1~4].最早研究的是N-苯基马来酰亚胺与氯乙烯(VC)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)^[5]的共聚,后来又采用苯乙烯(St)、醋酸乙烯酯(VAc)作为共聚研究的对象.

其中N-苯基马来酰亚胺-苯乙烯共聚物简称IP树脂^[6],其玻璃化转变温度高达200℃以上,分解温度则为350℃以上,是一种耐热性非常好的聚合物.IP树脂可与聚酰胺、聚乙烯、聚氯乙烯、ABS^[7~9]等共混,得到一系列具有高耐热性、高抗冲性的优良工程塑料合金.因此,目前国外对N-苯基马来酰亚胺的各种研究十分活跃.本文采用膨胀计法对四种N-对位取代苯基马来酰亚胺与苯乙烯的溶液共聚进行了动力学研究.

1 实验部分

1.1 试剂

N-苯基马来酰亚胺(NPMI)、N-对氯苯基马来酰亚胺(NCIPMI)、N-对甲苯基马来酰亚胺(NMPMI)、N-对甲氧苯基马来酰亚胺(NMOPMI)自制,经高效气相色谱测定其纯度均达99.5%以上^[10].苯乙烯(St)和偶氮二异丁腈(AIBN)均为分析纯.

1.2 N-对位取代苯基马来酰亚胺与苯乙烯溶液共聚动力学的测定

准确称量N-对位取代苯基马来酰亚胺放入膨胀计的安瓿瓶中,加入部分溶剂,使其完全溶解,再用注射器注入等摩尔的苯乙烯,然后加入引发剂,并补加溶剂,使塞上毛细管后无气泡,溶液不溢出.将膨胀计竖直放入恒温水浴中,观察毛细管液面并记录其高度.单体转化率与体积变化关系^[11]:

$$C(t) = \frac{\Delta V(t)}{(1/d_0) - (1/d_{100})} / W$$

式中 $C(t)$ 为 t 时刻单体重量转化率; $\Delta V(t)$ 为 t 时刻体积收缩值(mL); $1/d_0$ 为与共聚组成相同的单体混合液比容(mL/g); $1/d_{100}$ 为共聚物的比容(mL/g); W 为单体总重量(g);忽略固体物质密度的变化.由上式可计算单体转化率在<10%时的动力学参数.

2 结果与讨论

2.1 引发剂浓度与聚合速率的关系

以DMF为溶剂,固定单体浓度 $[NPMI + St] = 0.30 \text{ mol/L}$, $T = 60^\circ\text{C}$,改变引发剂浓度,得到如图1所示的单体转化率与聚合时间的关系曲线.由图1可见,当转化率<10%时,单体转化率与聚合时间基本成直线关系.

* 1999-06-14 收稿, 1999-11-11 修稿

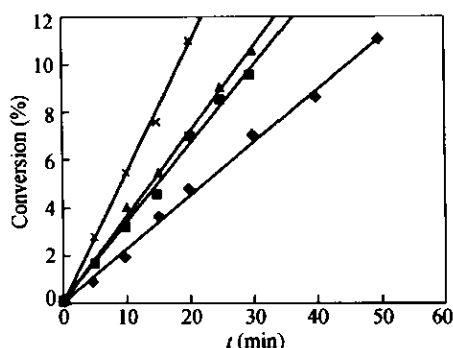


Fig. 1 The relation of monomer conversion and copolymerization time

$[NPMI + St] = 0.30 \text{ mol/L}$, $T = 60^\circ\text{C}$, DMF as solvent
 $[AIBN] = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ($\blacklozenge$); $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ($\blacksquare$); $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ($\blacktriangle$); $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ($\times$)

按关系式 $R_p = [M]_0 dC/dt$, 可求出 R_p 对 $[AIBN]$ 的反应级数. 由图 2 可看出 R_p 与 $[AIBN]^{1/2}$ 成线性关系, 即 $R_p \propto [AIBN]^{1/2}$. 这说明该体系中链终止的方式为双基终止.

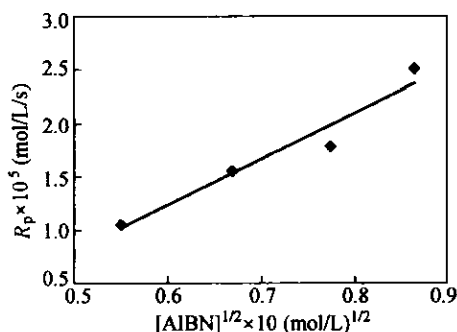


Fig. 2 The relation of copolymerization rate and initiator concentration

$[NPMI + St] = 0.30 \text{ mol/L}$, $T = 60^\circ\text{C}$, DMF as solvent

2.2 单体浓度与聚合速率的关系

以 DMF 为溶剂, 固定引发剂浓度 $[AIBN] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $T = 60^\circ\text{C}$, 改变单体浓度, 得到如图 3 所示的单体转化率与聚合时间的关系曲线. 由图 3 可见, 当转化率 $< 10\%$ 时, 单体转化率与聚合时间基本成直线关系.

图 4 为聚合速度与单体浓度的关系曲线. 由图 4 可见, R_p 与 $[M]$ 成线性关系, 即 $R_p \propto [M]$. 说明在 DMF 中 *N*-苯基马来酰亚胺与苯乙烯的匀相溶液聚合速率方程为 $R_p = k[I]^{1/2}[M]$.

2.3 共聚表观活化能的测定

聚合初期, 转化率不高时 ($C < 10\%$), 引发剂

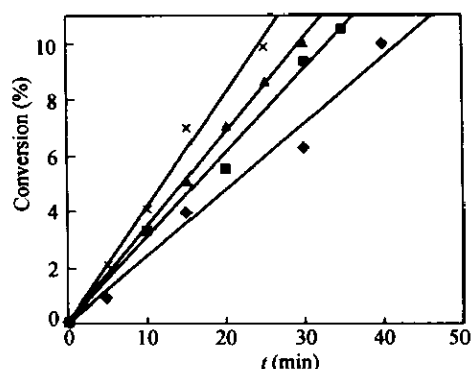


Fig. 3 The relation of monomer conversion and copolymerization time

$[AIBN] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $T = 60^\circ\text{C}$, DMF as solvent
 $[NPMI + St] = 0.20 \text{ mol/L}$ ($\blacklozenge$); 0.30 mol/L ($\blacksquare$); 0.40 mol/L ($\blacktriangle$); 0.50 mol/L ($\times$)

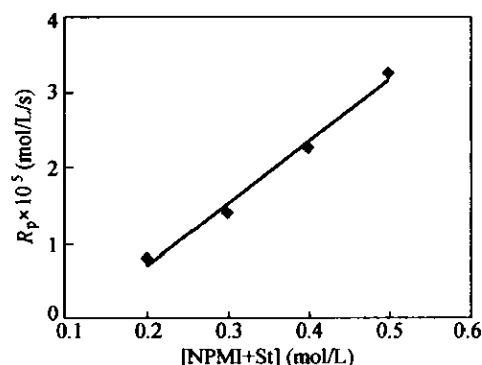


Fig. 4 The relation of copolymerization rate and monomer concentration

$[AIBN] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $T = 60^\circ\text{C}$, DMF as solvent

的用量消耗很少, 可以认为 $[I]$ 等于引发剂的起始浓度 $[I]_0$, 这时聚合速率仅随单体浓度而变化:

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k'[M]^\beta$$

先假定 R_p 对 $[M]$ 的反应级数 $\beta = 1$, 上式化为 $-\ln(1 - C) = k't$, 以 $-\ln(1 - C)$ 对 t 作图, 可求出斜率 k' .

当以实验数据作 $-\ln(1 - C)-t$ 图, 得一条直线, 则可证明聚合速率对单体浓度的反应级数 $\beta = 1$.

因 $k' = k[I]^a$, 由 k' 和 $[I]^a$, 可求出表观聚合速率常数 k . 再由 Arrhenius 方程可得: $\ln k = \ln A - E/RT$, 式中 A 为频率因子, E 为表观活化能, R 为通用气体常数. 用 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 成一直线, 由斜率可求出 E .

以 DMF 为溶剂, 在 60℃、70℃、80℃ 条件下聚合. 四种 *N*-对位取代苯基马来酰亚胺浓度均为 0.15mol/L, 苯乙烯浓度为 0.15mol/L, 用 AIBN 引发, 其浓度为 6.0×10^{-3} mol/L. 图 5 为 NPMI-St 的 $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$ -*t* 关系图. 由图 5 可见, 曲线为直线, 证明 $R_p \propto [M]$ 是正确的. 同理可求得各 *N*-对

位取代苯基马来酰亚胺与苯乙烯共聚的表观聚合速率常数 *k* 列于表 1. 以 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 的关系曲线, 由曲线斜率可求出各 *N*-对位取代苯基马来酰亚胺与苯乙烯共聚的表观活化能 $E_{\text{NCIPMI-St}} = 91.45\text{kJ/mol}$; $E_{\text{NPMI-St}} = 95.61\text{kJ/mol}$; $E_{\text{NMPMI-St}} = 99.77\text{kJ/mol}$; $E_{\text{NMOPMI-St}} = 102.30\text{kJ/mol}$.

Table 1 The apparent copolymerization rate constant of four *N*-*p*-substituted phenyl maleimides with St in DMF

Temperature (℃)	<i>k</i> _{NCIPMI-St} (S ⁻¹)	<i>k</i> _{NPMI-St} (S ⁻¹)	<i>k</i> _{NMPMI-St} (S ⁻¹)	<i>k</i> _{NMOPMI-St} (S ⁻¹)
60	7.16×10^{-4}	5.33×10^{-4}	5.04×10^{-4}	9.75×10^{-4}
70	1.43×10^{-3}	1.83×10^{-3}	1.18×10^{-3}	2.27×10^{-3}
80	1.43×10^{-3}	3.98×10^{-3}	4.03×10^{-3}	7.53×10^{-3}

共聚表观活化能反映了单体的共聚活性, 即四种 *N*-对位取代苯基马来酰亚胺与苯乙烯共聚活化能的顺序: NCIPMI > NPMI > NMPMI > NMOPMI. 同时, 这也证实了 CTC 络合物的存在, 因为极性相差最大的 NCIPMI 与 St 的共聚表观活化能最低, 这正是形成 CTC 络合物的缘故.

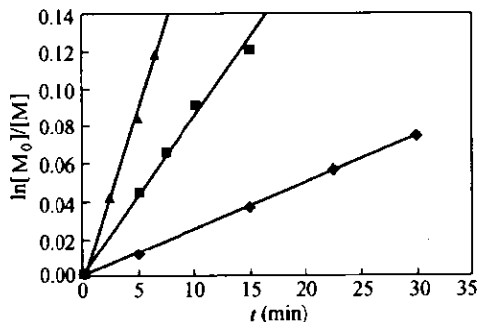


Fig. 5 $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$ versus time curves of NPMI-St
[NPMI + St] = 0.3mol/L, [AIBN] = 6.0×10^{-3} mol/L;
DMF as solvent: (◆) 60℃; (■) 70℃; (▲) 80℃

REFERENCES

- 1 Barrales-Rienda J M, Gonzalez de la Campa J I, Gonzalez Ramos J. J Macromol Sci Chem, 1997, A11(2): 267~286
- 2 Otsu T, Tatsumi A, Matsumoto A. J Polym Sci, Polym Lett Ed, 1986, 24(3): 113~117
- 3 Matsumoto A, Kubota T, Otsu T. Polym Bull, 1990, 24(5): 459~466
- 4 Otsu T, Matsumoto A, Tatsumi A. Polym Bull, 1990, 24(5): 467~474
- 5 Aida H, Kimura M, Fukuoka A. Kobunshi Kagaku, 1971, 28: 354~361
- 6 He Jidong(贺继东), Wang Juan(王娟), Li Sidong(李思东). J Founctional Polymers(功能高分子学报), 1999, 12(1): 19
- 7 Mitsuhiko A, Hiroshi O, Kishichiro T. Jan Pat, C08F, 89 62313. 1989-03-08
- 8 Hajime S, Mikio K, Ichiro S. Jan Pat, C08L, 85 177067. 1985-09-11
- 9 Yoshiaki N, Ichiro S, Masahiro S. Jan Pat, C08L, 88 68657. 1988-03-28
- 10 He Jidong, Wang Juan, Feng Bocheng. Petrochemical Technology & Application, 1999, 17(2): 75~78
- 11 Cheng Haitao(程海涛), Zhuang Qiyi(庄起益), Xu Xiangming(徐祥铭). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1988, (5): 397~400

STUDY ON THE KINETICS OF COPOLYMERIZATION OF *N-p*-SUBSTITUTED PHENYL MALEIMIDES WITH STYRENE IN SOLUTION

HE Jidong

(College of Polymer Science and Engineering, Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042)

WANG Juan

(Department of Chemistry, Qingdao University Medical College, Qingdao 266021)

LI Sidong

(South China Tropical Crops Products Processing Research Institute, Zhanjiang 524001)

Abstract With DMF as solvent, the kinetics of copolymerization systems of four *N-p*-substituted phenyl maleimides with styrene in solution was systematically studied by means of dilatometry. The polymerization rate equation of *N*-phenyl maleimide with styrene is $R_p = k[I]^{1/2}[M]$. The polymerization rate of other *N-p*-substituted phenyl maleimides with styrene were also a linear function of monomer concentration. The overall apparent copolymerization rate constants and apparent copolymerization activity energy of the four *N-p*-substituted phenyl maleimides with styrene were determined, which confirmed that the polymerization activity of the four *N-p*-substituted phenyl maleimides with styrene decreases in an order as follows: *N-p*-chlorophenyl maleimide, *N*-phenyl maleimide, *N-p*-tolylphenyl maleimide and *N-p*-tolylloxyphenyl maleimide. The apparent copolymerization activity energy of *N-p*-chlorophenyl maleimide with styrene was the smallest because the polarization difference between *N-p*-chlorophenyl maleimide and styrene was the biggest. The result was in accordance with the theory of CTC complex, which provided the evidence of the existence of CTC complex.

Key words *N-p*-substituted phenyl maleimide, Styrene, Copolymerization kinetics