

N-烯丙基咪唑与甲基丙烯酸甲酯高温共聚合*

叶大铨 王立军

(中山大学化学系, 广州, 510275)

摘 要

N-烯丙基咪唑不能均聚合, 但可与甲基丙烯酸甲酯在高温下共聚合。测定了 200—260℃ 时两单体共聚合竞聚率, 温度为 250℃ 时, r_1 和 r_2 均小于 1。共聚物分子量随着共聚温度升高而降低。结果表明, 共聚体系中, 增长反应与降解反应同时存在。该反应可能是自由基过程。

关键词: 烯丙基咪唑、甲基丙烯酸甲酯、高温共聚合

N-烯丙基咪唑(NAC)不是一种真正的单体, 很难聚合, 难聚合的主要原因可能由于烯丙基中双键同咪唑环间的非共轭性, 以及咪唑环的立体阻碍所致。Heller 等^[1]曾试图用 Ziegler-Natta 催化剂来使 NAC 聚合, 但没有获得聚合物。我们在研究 NAC-CCl₄ 作为光敏引发体系, 引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)光聚合时, 发现 NAC 可以作为共聚单体, 少量地参加到聚合产物中去^[2]。因此, 集中地研究了 NAC 与 MMA 的共聚合。本文将详细地报道热共聚合的结果。

实 验 部 分

MMA 经减压蒸馏纯化, NAC 系根据原先的工作^[2,3]来合成。采用 CARLO ERBA 1108 型分析仪作元素分析。共聚物的平均分子量是用 Bruss Dynamic Osmometer 测定^[4]。

共聚合反应是在聚合管中进行。将装有 NAC 和 MMA 的聚合管经冷冻抽真空通氮几次循环后, 真空下封管。于一定温度的恒温浴中反应一定时间。在总聚合转化率为 10% 以内终止聚合反应。反应混合物溶于少量丙酮中, 于甲醇中沉淀。重沉淀一次。产物于 50℃ 下真空干燥 48 小时。

结 果 与 讨 论

NAC 本身的高温性质试验结果表明, 于 228℃ 加热 6 小时, NAC 没有发生均聚合, 也没有异构化为 N-丙烯基咪唑。它的热稳定性满足本研究的要求。

研究了温度范围在 120—270℃ 之间, NAC 在两单体中的克分子分数 0.2—6.0

* 1991 年 10 月 23 日收到

的范围内, 不另加引发剂, NAC 与 MMA 的单体热共聚合. 控制一定的共聚反应时间, 使转化率保持在 10% 以内, 其目的是使两单体组分不会产生大的变化.

共聚物中两单体比例是由元素氮的分析数据计算.

1. NAC 和 MMA 热共聚合的可能性

取 NAC 与 MMA 的克分子数相等, 即 $[NAC]/[MMA] = 1$, 不同温度时, 热共聚合结果如图 1 所示:

从图 1 曲线, 可以将 NAC 在共聚物中含量的变化倾向, 按温度高低可分为三段:

(1) 温度范围为 220 °C 以下时, NAC 在共聚物中的克分子分数, 随着温度升高而慢慢增加. 表明 NAC 的共聚活性很差, 参与共聚合的可能性很少.

(2) 当温度从 220 升至 250 °C 时, 共聚物中 NAC 含量随温度升高而迅速增加, 这有两种可能性: 一是 NAC 的共聚合活性明显提高, 二是 MMA 链节出现明显的降解反应.

(3) 当温度超过 250 °C 以后, 共聚物中 NAC 含量随温度升高而降低, 这可能是 NAC 链节也出现降解反应.

选择 200 °C、230 °C、240 °C、250 °C 和 260 °C 共五个温度, 分别进行不同 NAC 和 MMA 投料比的共聚合试验. 如图 2 所示. 得到了同样的结果: 从曲线 1 到曲线 5, NAC 在共聚物中的含量逐渐提高, 当温度为 250 °C 时, $([NAC]/[MMA] = [M_1]/[M_2])$, $d[M_1]/d[M_2]$ 可以大于 1, 即 NAC 在共聚物中的含量可以超过 MMA 的含量.

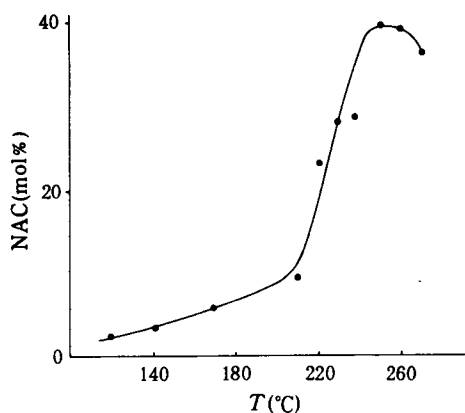


Fig. 1 Copolymerization conversion of NAC with MMA at various temperatures ($[NAC^-]/[MMA] = 1.0$, 6h)

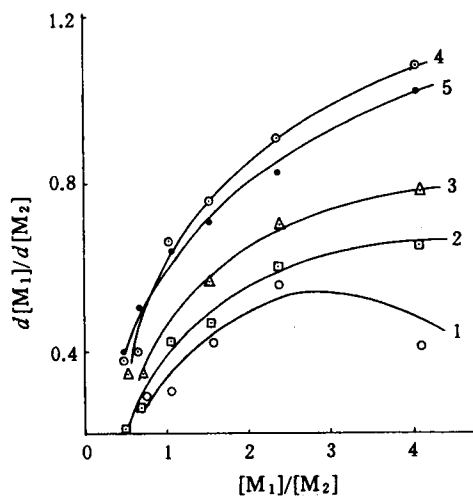


Fig. 2 Copolymerization of NAC with MMA at various temperatures for different monomer feeds
1-220 °C; 2-230 °C; 3-240 °C;
4-250 °C; 5-260 °C

2. 共聚物组分和转化率与反应时间关系

共聚物组分和共聚转化率与反应时间的关系如图 3 所示. 图 3 中上面一条曲线表明,

共聚反应在前 6 个小时内, NAC 在共聚物中的含量随反应时间而迅速增加, 6 小时后, 则 NAC 在共聚物中的含量基本保持稳定; 下面的一条曲线表明, 共聚总转化率随反应时间延长而增加。

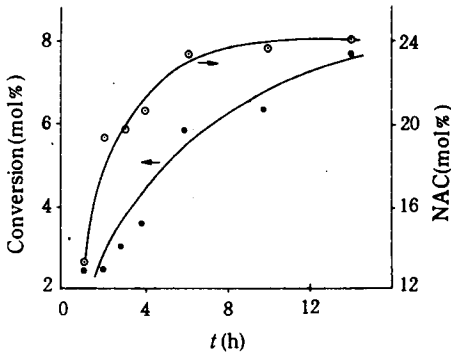


Fig. 3 The dependence of composition and conversion for copolymer upon reaction time. ($[NAC]/[MMA] = 1.0$ 210 °C)

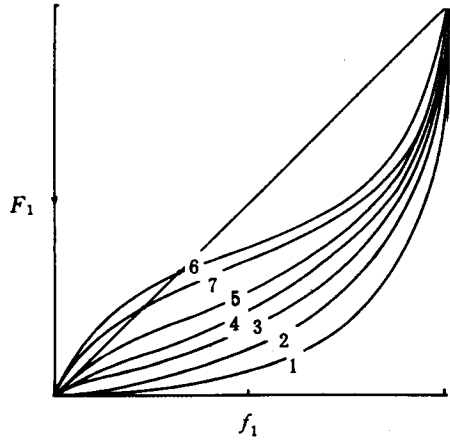


Fig. 4. Instantaneous composition of copolymer as a function of monomer composition at high temperature.

1-200 °C 2-210 °C 3-220 °C 4-230 °C
5-240 °C 6-250 °C 7-260 °C

3. 竞聚率

共聚反应中两单体竞聚率是根据氮元素分析数据, 按照 Fineman 和 Ross 方法^[5], 用下式计算:

$$R - \frac{R}{\rho} = \frac{R^2}{\rho} r_1 - r_2$$

其中 $R = [M_1]/[M_2]$ 和 $\rho = d[M_1]/d[M_1]$ 是 NAC 和 MMA 分别在投料单体和共聚

物中的克分子比. 从 $R - \frac{R}{\rho}$ 对 $\frac{R^2}{\rho}$ 关系, 可以得到 r_1 和 r_2 . 共聚温度在 200 至 260 °C 之间, 各个温度下 r_1 和 r_2 值列于表 1. 其中 r_1 为 NAC 的竞聚率, r_2 是 MMA 的竞聚率.

Tab. 1 The data of r_1 and r_2

T (°C)	200	210	220	230	240	250	260
r_1	0.16	0.13	0.086	0.071	0.064	0.045	0.052
r_2	11.9	8.5	2.55	2.18	1.48	0.66	0.82

表 1 数据表明: 不同温度下, NAC 和 MMA 共聚行为差别很大. 温度从 200 到 260 °C 范围内, r_1 值均小于 1; 而温度从 200 到 240 °C 时, r_2 的测定数值均大于 1; 只当温度升到 250 °C 时, r_2 数值小于 1. 即当温度为 250 °C 时, MMA 的表观共聚能力大于均聚能力.

图 4 是根据不同的 r_1 和 r_2 值, 以共聚物组分 F_1 作为投料单体组分 f_1 的函数计算而得的各组曲线. 当 $r_2 > 1$ 时, 共聚物中含有较多的 MMA 和较少的 NAC. 仅曲线 6 和 7 存在反折点, 即此时才有恒分共聚物. 即当 $f_1 = F_1 = 0.262$ 时(250 °C), 和 $f_1 = F_1 = 0.160$ (260 °C) 时为恒分点, 此时共聚物中两单体含量等于投料中两单体含量.

将 $r_1 r_2$ 对 $T(°C)$ 作图, 以及 $1/r_2$ 对 $T(°C)$ 作图, 得两曲线, 如图 5 所示. 表明在 200 — 230 °C 温度范围内 $r_1 r_2$ 值迅速减小, 在高于 210 °C 处通过理想共聚线. 理想点时 Mayo-Lewis 方程简化为

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]}{[M_2]}$$

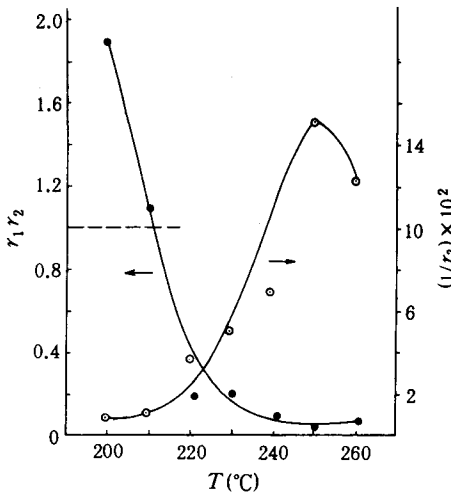


Fig. 5 The plots of $r_1 r_2$ or $1/r_2$ versus $T(°C)$

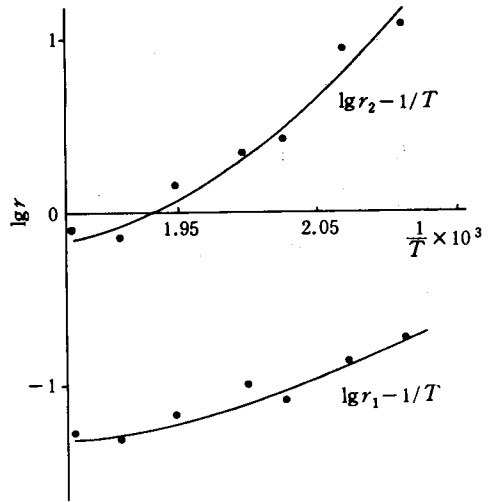


Fig. 6 The plots of $\log r$ versus $1/T$

即共聚物组成正比于投料单体组成.

从 $1/r^2$ 曲线可知 MMA 加到 NAC 活性中心可能性的变化.

根据 Arrhenus 方程, 可以将 r_1 和 r_2 表示为温度函数.

$$r_1 = A_{11}/A_{12} \exp (E_{11} - E_{12})/RT$$

$$r_2 = A_{22}/A_{21} \exp (E_{22} - E_{21})/RT$$

其中 $A_{11}/A_{12} \exp (E_{11} - E_{12})$ 和 $A_{22}/A_{21} \exp (E_{22} - E_{21})$ 是常数. 对于正常的共聚合反应, $\lg r$ 与 $1/T$ 的关系应为直线关系. 但本实验得到的不是直线, 如图 6 所示. 表明 NAC 与 MMA 在高温下共聚合规律偏离 Mayo-Lewis 方程.

4. 共聚物的分子量

固定单体投料比, 不同温度下共聚产物数均分子量数据, 列于表 2. 表明共聚产物的数均分子量随着温度升高而降低. 当温度从 120 °C 升高至 260 °C 时, 分子量从 2.1×10^5 降至 1.1×10^4 .

Tab. 2 Average molecular weight and copolymerization temperature*

T (°C)	120	160	200	230	260
Mn ($\times 10^4$)	20.5	13.0	5.14	1.15	1.09

* [NAC]/[MMA] = 1.0

从一般规律而言, 在聚合过程中, 温度升高时, 会出现一些副反应, 链转移反应和降解反应的可能性增加. 所以温度升高时产物分子量降低是可以理解的.

当单体投料比 [NAC]/[MMA] 增加时, 数均分子量也随之降低, 结果列于表 3. 这一结果表明以 NAC 为末端的活性链的聚合活性较低, 或链转移增加, 有待于进一步通过实验来证明

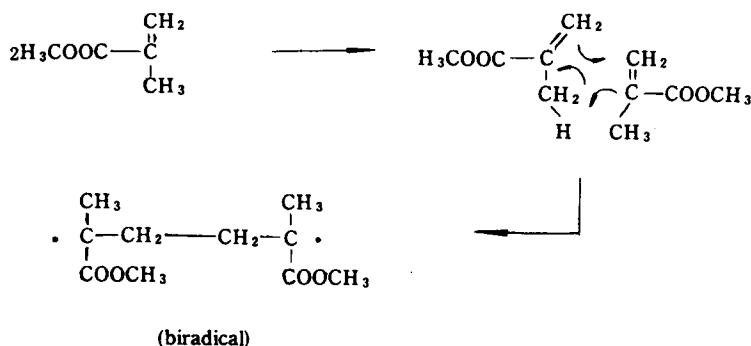
Tab. 3 Average molecular weight and monomer feed ratio*

[NAC]/[MMA]	4.0	2.3	1.0	0.66
Mn ($\times 10^4$)	0.744	0.912	1.09	1.28

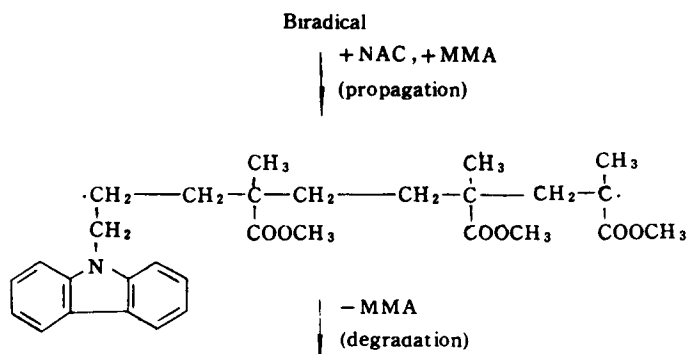
* T = 260 °C

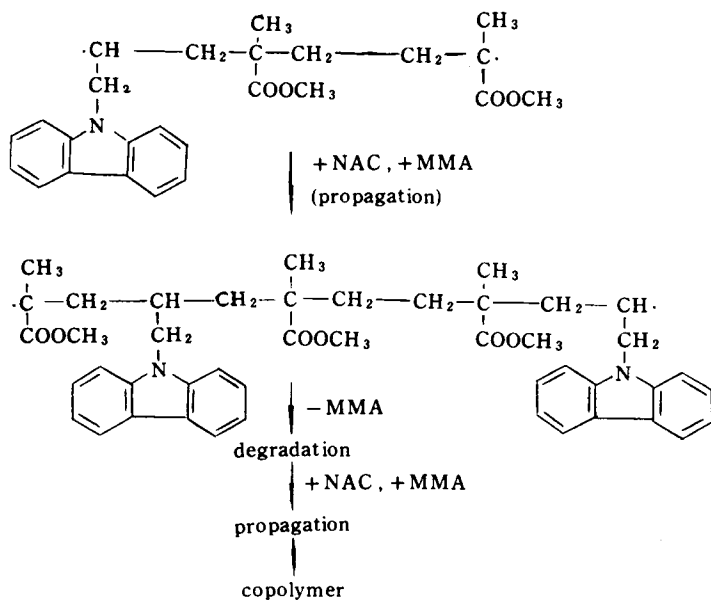
5. 共聚合机理的假设

Hurd^[6] 认为提高温度时, 烯类化合物的 C=C 键会破裂一个 π 键, 形成双自由基 $\dot{C}-\dot{C}$. Albisetti 等认为^[7] MMA 高温聚合时, 像 Diels Alder 反应一样, 通过环状过渡态生成双自由基如下式表示:



根据上述聚合结果, NAC 与 MMA 高温下共聚合可能是自由基过程, 反应较复杂, 用示意图假设如下:





将氯化铁或三硝基苯酚加到NAC与MMA (1:1)体系中,于200℃下反应,无聚合产物生成,这一结果表明是自由基共聚机理。

参 考 文 献

- [1] Heller, J., Lyman, D. J., Hewett, W. A. *Macromol. Chem.*, **1964**, 73, 48
- [2] Ye Dakeng, Li Guihua, Li Gengping, *Polym. Commun. (ch)*, **1986**, 6, 40
- [3] Nishi, M., Kohno, H., Kano, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, 54, 1897
- [4] Zhang Lina, Zhan Dongfeng, *Polym. Commun. (ch)*, **1984**, 2, 115
- [5] Feng Xinde. "Synthesis of high Polymer Chemistry" china scientific press. **1981** p155—156
- [6] Hurd, C. D., *Ind. Eng. Chem.*, **1934**, 26, 54
- [7] Albisetti, C. J., England, D. C., Hogsed, M. J., Joyce, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 73, 247

THERMAL COPOLYMERIZATION OF N-ALLYLCARBAZOLE WITH METHYL METHACRYLATE AT HIGH TEMPERATURE

YE Dakeñg , WANG Lijun

(*Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou, 510275*)

ABSTRACT

N-Allylcarbazole has not been homopolymerized but copolymerized with methyl methacrylate at high temperature. The reactivity ratios of the two monomers in copolymerization at temperature range of 200—260 °C has been estimated, and both r_1 and r_2 were less than unity at the temperature of 250 °C. The average molecular weights of the resulting copolymers decreased with the increasing temperature in copolymerization. The results obtained here showed that both propagation and degradation existed in the copolymerization system and suggested a possible radical proceeding for copolymerization of N-allylcarbazole with methyl methacrylate at high temperature.

Key words Allylcarbazole, Methyl methacrylate, High temperature, Copolymerization