

N-取代基马来酰亚胺均聚合研究进展

徐晓波, 卢彦兵^{*}, 谭 琳, 崔坤在, 徐伟箭

(湖南大学化学化工学院, 长沙 410082)

摘要: *N*-取代基马来酰亚胺聚合物具有良好的热性能, 近些年来随着材料性能的要求提高, 对这类单体的研究也越来越多, 本论文综述了 *N*-取代基马来酰亚胺在自由基、阴离子聚合、配位聚合等方面的均聚合研究进展。

关键词: 马来酰亚胺; 自由基聚合; 阴离子聚合; 配位聚合

N-取代基马来酰亚胺是近几十年来发展起来的一种新型树脂改性单体, 由于单体内酰亚胺五元环的存在, 阻碍了聚合物绕高分子链的旋转, 并且使高分子链的运动变得困难, 使聚合物具有良好的热性能, 并且它与通用单体进行共聚后可以提高聚合物的玻璃化转变温度和热分解温度, 改善材料的加工性。随着社会的发展, 对材料的要求也逐渐增高, *N*-取代基马来酰亚胺聚合反应的研究越来越受到人们的重视。目前所采用的均聚合方法主要有自由基聚合、阴离子聚合、配位聚合等。

1 自由基聚合

自由基聚合是工业生产和实验室研究中最常用的研究方法。Otsu 等运用偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂研究了 *N*-烷基取代马来酰亚胺单体的聚合反应, 得到的聚合物具有较高的分子量 ($M_n > 10^5$), 可以溶于苯、三氯甲烷、四氢呋喃等有机溶剂中。对得到的聚合物的热分析表明, 它们都具有较高的玻璃化转变温度和较高的分解温度, 具有良好的热性能。除具有叔碳原子的聚合物外, 聚合物在 300℃ 下基本未发现热分解现象, 最大分解温度在 400℃ 以上。具有叔碳原子的聚合物则具有两个最大分解温度, 第一个分解温度在 240~280℃, 第二个分解温度在 400℃ 以上。第一个分解温度与在聚合物分解过程中烯烃从聚合物侧链脱去有关^[1, 2]。他们还用 AIBN 研究了 *N*-取代基苯基马来酰亚胺单体的聚合, 发现取代基取代位置、取代基体积以及取代基数目对单体的活性都有很大的影响^[3], 在苯环上间位和对位引入取代基时, 单体的活性增加, 得到的聚合物的收率高于 *N*-苯基马来酰亚胺, 而在苯环上邻位引入取代基时, 单体的活性降低。同时, 对聚合物的热性能测试表明, 它们具有比烷基取代马来酰亚胺更好的热性能, 聚合物的初始分解温度和最大分解温度都比较高; 苯环上的取代基的体积和位置对聚合物的热性能也有一定的影响。

Matsumoto 等^[4]用 AIBN 研究了 *N*-*t*-丁基马来酰亚胺的聚合反应动力学, 得到的聚合反应速率方程为: $R_p = k[AIBN]^{0.51}[t-BMI]^{1.4}$ (其中 R_p 为聚合反应速率, k 为聚合反应速率常数, $[AIBN]$ 、 $[t-BMI]$ 分别为偶氮二异丁腈和 *N*-*t*-丁基马来酰亚胺的浓度), 表明聚合反应是以双基终止为主。聚合的表观活化能为 99.6 kJ/mol。

贺继东等^[5]以过氧化二苯甲酰(BPO)为引发剂, 以乙醇为溶剂, 系统地研究了引发剂浓度、单体浓度、聚合时间对 *N*-对位取代苯基马来酰亚胺均聚活性的影响; 并讨论了单体结构与聚合活性的关系, 得到 *N*-对位取代苯基马来酰亚胺均聚时聚合活性按苯环上取代基的排列顺序为: $-Cl > -OCH_3 > -CH_3 > -H$ 。

Matsumoto 等^[6]研究了含氟单体 *N*-[2-(三氟甲基)苯基]马来酰亚胺、*N*-[3-(三氟甲基)苯基]马来酰亚胺和 *N*-[4-(三氟甲基)苯基]马来酰亚胺的自由基聚合反应。得到的聚合物具有良好的耐有机溶剂性

^{*} 通讯联系人。卢彦兵, 男, 博士, 讲师, 2003 年 6 月毕业于浙江大学高分子系, 目前研究方向为功能高分子的合成与应用。Email: yanbinglu@hunu.edu.cn。

能。聚合物的初始分解温度为 352~368℃, 与 *N*-苯基马来酰亚胺聚合物相近(364℃), 略低于甲基取代 *N*-苯基马来酰亚胺聚合物(388~402℃)。聚合物的玻璃化转变温度则与三氟甲基取代基的位置相关。

Ai 等^[7]用 AIBN 研究了 *N*-(1-正丁氧羰基)乙基]马来酰亚胺的聚合, 得到的聚合物的初始分解温度为 321.6℃, 玻璃化转变温度为 240.5℃。聚合反应的表现活化能为 93.5 kJ/mol。

Takeishi 等^[8]用硫酚引发 *N*-取代基马来酰亚胺聚合。研究表明, 聚合过程中既有自由基引发又包含非自由基引发过程。自由基引发是通过硫酚与 *N*-取代基马来酰亚胺形成的电荷转移络合物产生的自由基引发; 非自由基过程则是通过硫酚与 *N*-取代基马来酰亚胺的 Michael 加成反应得到的阴离子引发的。

Hill 等^[9]运用在线傅立叶近红外方法研究了 *N*-苯基马来酰亚胺(NPMI)、*N*-己基马来酰亚胺(*n*HMI)和 *N*-环己基马来酰亚胺(CHMI)用 AIBN 在四氢呋喃中的聚合情况。三种单体的活化能顺序为 $E_{a, \text{NPMI}} < E_{a, \text{nHMI}} < E_{a, \text{CHMI}}$ 。对聚合物的结构分析表明, 聚合物末端存在四氢呋喃残基, 单体的聚合是由 THF 自由基引发的, 并且终止反应主要是通过夺氢反应向溶剂转移来控制。

Nakano 等^[10]在手性钴(II)配合物(分子结构见图 1)存在下, 以 AIBN 引发 NPMI 和 CHMI 聚合, 得到了具有光学活性的聚合物。这为利用自由基聚合方法合成规整性聚合物提供了一个新的途径。

Oishi 等^[11]利用马来酸酐、胆固醇和氨基乙酸合成了具有光活性的 *N*-取代基马来酰亚胺单体, 利用自由基进行聚合后得到了具有光活性的聚合物。

赵优良等^[12]以过硫酸钾为引发剂, 十二烷基磺酸钠为乳化剂, 研究了 *N*-丁基马来酰亚胺的微乳液聚合。

丘坤元等^[13]则以 *N*, *N*-二甲基对甲苯胺为光敏剂, 在紫外光照射下进行了 *N*-对甲苯基马来酰亚胺单体的均聚合反应, 结果与 AIBN 引发聚合相似, 得到的聚合物的分子量不是很高, 只有 5000 左右。聚合机理研究表明, *N*, *N*-二甲基对甲苯胺与 *N*-对位取代基苯基马来酰亚胺形成了电荷转移络合物, 在紫外光照射下, 处在基态的电荷转移络合物被激发, 通过激发态复合物中的质子转移形成自由基, 然后引发聚合反应^[14]。

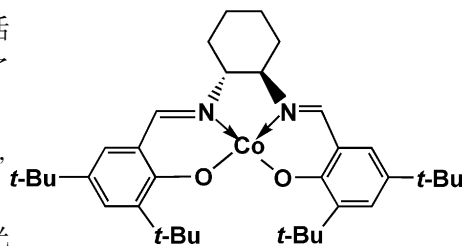


图 1 Co(II)配合物结构

Figure 1 Structure of the Co(II) complex

2 阴离子聚合

阴离子引发剂也被用于引发 *N*-取代基马来酰亚胺聚合, 取得成功。

Cubbon^[15]用正丁基锂引发 8 种 *N*-取代基马来酰亚胺阴离子聚合, 单体的活性随取代基体积的增大而降低: 乙基 > 异丙基 > 正丁基 > 异丁基 > 叔丁基 > 正辛基 > 苯基 > 苯甲基。X-ray 分析表明, 得到的聚合物具有对映双全同立构构型。

Hagiwara 等^[16~18]在 THF 中用典型的阴离子引发剂叔丁基碱金属化合物引发 NPMI 聚合, 获得成功。聚合过程表现为活性过程, 实验测定的聚合物的数均分子量与理论分子量吻合较好, 数均分子量随单体转化率升高而基本呈线性增加, 并且在单体消耗后补加单体可以继续聚合, 得到的聚合物的数均分子量逐渐增加且仍然与理论分子量吻合(聚合反应过程见图 2)。

同时, 他们还采用有机锌化合物引发 NPMI 聚合, 研究表明聚合也是以阴离子聚合的方式进行的^[19]。另外, 他们还用有机铝化合物(三乙基铝、二乙基氯化铝和一乙基二氯化铝)引发 NPMI 聚合, 聚合机理表现为阴离子聚合机理, GPC 结果显示所得的产物包含分子量为几千的高分子量部分和以二聚体和三聚体为主的低分子量部分^[20]。有机铝化合物用二苯基胺处理后, 聚合物的收率增加, 但聚合物的 GPC 图形状基本保持不变。而有机铝化合物-二苯基胺催化体系中加入 1-甲基咪唑后, 不但聚合物的收率增加, 而且聚合物中低分子量部分消失, 但高分子量部分的分子量分布变宽。

Amou 等^[21]以叔丁氧基钾为引发剂得到了 *N*-(4-四氢呋喃基苯基马来酰亚胺)的聚合物。与自由基方法相比较, 阴离子聚合方法的收率为 91%, 聚合物的数均分子量为 11300, 而自由基方法的收率为 50%; 数均分子量为 3000 左右, 这主要是由于聚合反应链终止机理不同, 和得到的聚合物在溶剂中溶解

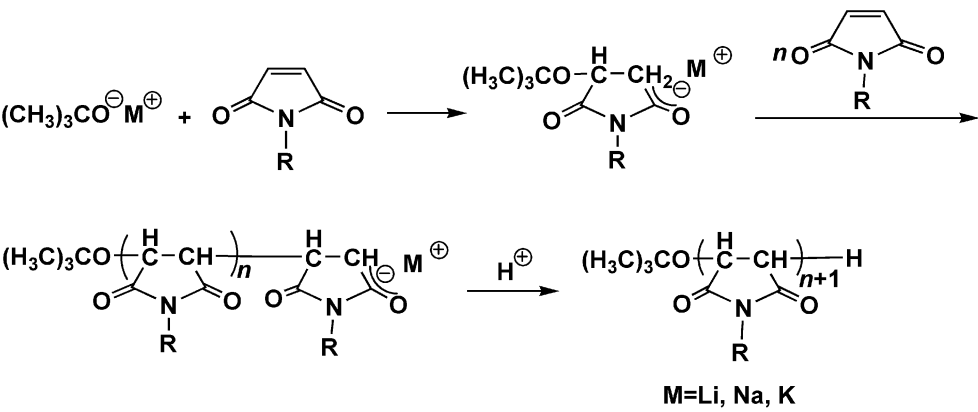


图 2 阴离子引发 NPMI 聚合反应机理
Figure 2 Polymerization of NPMI with anionic catalyst

度不同造成的。

Oishi 等^[22]采用正丁基锂—金雀花碱引发非手性的 *N*-取代基马来酰亚胺(取代基为:正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、特丁基、环己基、苯基、苯甲基和 1-萘基)聚合,得到了具有光学活性的聚合物。Onimura 等^[23]采用正丁基锂—手性双喹啉啉生物配合物也实现了 *N*-取代基马来酰亚胺的不对称催化聚合。但以正丁基锂—手性双喹啉啉生物配合物为引发剂得到的聚合物的旋光性能没有以正丁基锂—金雀花碱为引发剂时得到的聚合物的性能优越,这主要是由于正丁基锂与金雀花碱可以形成六元环结构,而正丁基锂与手性双喹啉啉生物形成的是五元环结构,前者比后者稳定(见图 3),而且金雀花碱可以为聚合物链活性末端提供较好的化学环境。

聚合物具有旋光性主要是由于主链中不对称中心原子的手性引起的。当 NPMI 以 *cis* 打开碳碳双键进行聚合时,单体单元中心形成对称平面,得到的聚合物就不具有旋光性,而当 NPMI 以 *trans* 方式打开碳碳双键进行聚合时,单体单元中不会形成对称平面,得到的聚合物就可能会产生旋光性。Oishi 等^[24]采用核磁共振的方法证实了在阴离子引发 NPMI 聚合时,NPMI 是以 *trans* 方式打开碳碳双键进行聚合的。在 NPMI 以 *trans* 方式进行聚合时,会形成两种结构:(*R, R*)和(*S, S*)。当两种结构单体单元中的一种多于另外一种的数量时,聚合物就会具有旋光性。

Oishi 等^[25]采用手性双喹啉啉—有机锂化合物实现了 *N*-取代基马来酰亚胺的不对称催化聚合。得到的聚合物具有与端基为双喹啉啉基团的聚合物相反的旋光性能,表明旋光产生于聚合物主链。另外,采用手性试剂—金属锌有机化合物配合物为阴离子聚合引发剂,得到了 *N*-1-萘基马来酰亚胺^[26, 27]和 *N*-1-萘基马来酰亚胺^[28]的聚合物,实现了两种单体的不对称催化聚合。对手性单体 *N*- α -甲基苯甲基马来酰亚胺,采用手性试剂—金属有机化合物配合物为阴离子聚合引发剂同样实现了不对称催化^[29, 30]。研究表明,聚合物表现出旋光性主要是由于在聚合物主链中两种不对称中心的比例不同引起的。

3 稀土催化聚合

沈之荃等^[31]采用三元稀土配位催化剂乙酰丙酮基钕-烷基镁-六甲基磷酰胺催化 NPMI 聚合,成功地将配位聚合方法应用到 *N*-苯基马来酰亚胺单体的聚合,得到的聚合物具有较高的分子量。同样,采用二元配位催化剂稀土膦酸盐-三异丁基铝也可以进行 *N*-苯基马来酰亚胺和 *N*-十八烷基马来酰亚胺单体的聚合,只是得到的聚合物的分子量较小^[32]。

沈琪等用二价稀土化合物二(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)钐也可以引发 NPMI 聚合得到均聚物,聚合转化率随单体浓度提高而提高,并且溶剂对聚合影响较大,在聚合物的不良溶剂甲苯、乙二醇二甲醚中

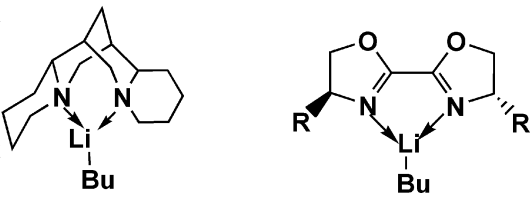


图 3 催化剂体系的化学结构
Figure 3 Structure of the catalyst system

转化率较低,在良溶剂四氢呋喃中转化率较高^[33]。聚合机理研究显示聚合物链是通过双阴离子方式进行(见图 4)。

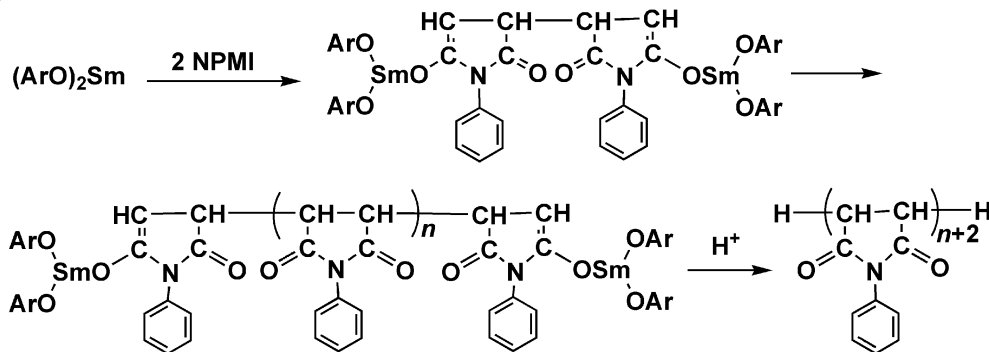


图 4 $(\text{ArO})_2\text{Sm}(\text{THF})_4$ 催化 NPMI 聚合反应机理

Figure 4 Polymerization of NPMI with $(\text{ArO})_2\text{Sm}(\text{THF})_4$

4 小结

N-取代基马来酰亚胺虽然可以通过不同的聚合机理进行均聚合反应,但采用现有方法得到的 *N*-取代基马来酰亚胺均聚物的分子量不是太高,因此如何提高聚合物的分子量成为目前研究的重点。另外,采用 *N*-取代基马来酰亚胺与其它单体进行共聚合反应,改进 *N*-取代基马来酰亚胺聚合物与其它聚合物的相容性,扩大 *N*-取代基马来酰亚胺聚合物的应用范围,也成了近来科学家们的研究方向,出现了品种繁多的共聚物。相信随着研究的深入, *N*-取代基马来酰亚胺聚合物的应用前景会越来越宽广。

参考文献:

- [1] Matsumoto A, Oki Y, Otsu T. Polym J, 1991, 23; 201~209.
- [2] Otsu T, Matsumoto A, Kubota T, Mori S. Polym Bull, 1990, 23; 43~50.
- [3] Matsumoto A, Kubota T, Otsu T. Macromolecules, 1990, 23; 4508~4513.
- [4] Matsumoto A, Kubota T, Otsu T. Polym Bull, 1990, 24; 459~466.
- [5] 王娟, 贺继东. 青岛大学学报, 2001, 16(1); 72~76.
- [6] Matsumoto A, Kimura T. J Appl Polym Sci, 1998, 68; 1703~1708.
- [C7] Ai J Y, Liu P S, Tan H Y, Lei R G. J Appl Polym Sci, 2001, 82; 424~427.
- [8] Takeishi M, Arimori S, Iwasaki N, Sekiya K, Sato R. Polym J, 1992, 24; 365~373.
- [9] Hill D J T, Shao L Y, Pomery P J, Whittaker A K. Polym, 2001, 42; 4791~4802.
- [10] Nakano T, Tamada D, Miyazaki J, Kakiuchi K, Okamoto Y. Macromolecules, 2000, 33; 1489~1491.
- [11] Oishi T, Otsubo Y, Fujimoto M. Polym J, 1992, 24; 527~537.
- [12] Zhao Y L, Li H M, Liu P S. J Appl Polym Sci, 2000, 77; 805~809.
- [13] 丘坤元, 叶克强. 高分子学报, 1993, (1); 125~128.
- [14] Xu G Z, Dong J H, Qiu K Y. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1997, 35; 643~650.
- [15] Cubbon R C P. Polym, 1965, 6; 419~426.
- [16] Hagiwara T, Shimizu T, Someno T, Yamagishi T, Hamana H, Narita T. Macromolecules, 1988, 21; 3324~3327.
- [17] Hagiwara T, Someno T, Hamana H, Narita T. J Polym Sci A: Polym Chem, 1988, 26; 1011~1020.
- [18] Hagiwara T, Shimizu T, Uda T, Hamana H, Narita T. J Polym Sci A: Polym Chem, 1990, 28; 185~192.
- [19] Hagiwara T, Sato J, Hamana H, Narita T. Macromol Chem, 1987, 188; 1825~1831.
- [20] Hagiwara T, Sekino Y, Hamana H, Narita T. Polym J, 1994, 26; 349~356.
- [21] Amou S, Nishimura S, Takahashi A, et al. J Polym Sci A: Polym Chem, 1999, 37; 341~347.
- [22] Oishi T, Yamasaki H, Fujimoto M. Polym J, 1991, 23; 795~804.
- [23] Onimura K, Tsutsumi H, Oishi T. Polym Bull, 1997, 39; 437~444.
- [24] Onimura K, Tsutsumi H, Oishi T. Macromolecules, 1998, 31; 5971~5976.
- [25] Oishi T, Onimura K, Tanaka K, Horimoto W. J Polym Sci A: Polym Chem, 1999, 37; 473~482.
- [26] Isobe Y, Onimura K, Tsutsumi H, Oishi T. J Polym Sci A: Polym Chem, 2001, 39; 3556~3565.
- [27] Isobe Y, Onimura K, Tsutsumi H, Oishi T. Macromolecules, 2001, 34; 7617~7623.
- [28] Isobe Y, Onimura K, Tsutsumi H, Oishi T. Polym J, 2002, 34; 18~24.

[29] Zhou H, Onimura K, Tsutsumi H, T Oishi. Polym J, 2001, 33; 227~235.
[30] Zhou H, Onimura K, Tsutsumi H, T Oishi. Polym J, 2000, 32; 552~559.
[31] Jiang L M, Zhang Y F, Shen Z Q, et al. Macromol Rapid Commun, 1996, 17; 427~431.
[32] 卢彦兵. 稀土配位催化 *N*-取代马来酰亚胺均聚及其共聚合研究, 浙江大学博士学位论文, 2003.
[33] 王耀荣, 沈琪, 邓明宇. 中国稀土学报, 2000, 18(2); 109~110.

Progress on Polymerization of *N*-Substituted Maleimides

XU Xiao-bo, LU Yan-bing, TAN Lin, CUI Kun-zai, XU Wei-jian
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha, 410082, China)

Abstract: With the improved demands on material properties, researches on *N*-substituted maleimides become more and more popular because their polymers show high thermal properties. In this paper, progress on polymerization of *N*-substituted maleimides by free radical polymerization, anionic polymerization and coordination polymerization are reviewed.
Key words: Maleimides; Free radical polymerization; Anionic polymerization; Coordination polymerization

(上接第 43 页)

[32] Burnside S D, Giannelis E P. Chem Mast, 1995, 7(9); 1597~1600.
[33] 陈广新, 郝广杰, 郭天瑛, 等. 高分子学报, 2002, 2; 60~66.
[34] 漆宗能, 尚文宇, 著. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的理论与实践. 北京: 化学工业出版社. 2002; 23.
[35] Vaia R A, Vasudevan S, Krawiec W, et al. JZ Mast. 1995, 7(2); 154~159.
[36] Burnside S D, Giannelis E P. Chem Mast, 1995, 7(9); 1597~1600.
[37] Barrer R M, Craven R J B. J Chem Sci, 1992, 88; 645~670.
[38] 赵竹第, 李强, 欧玉春, 等. 高分子学报, 1997, 5; 519~524.
[39] Balazs A C, Singh C, Zhulina E, et al. Chem Res, 1999, 32(8); 651~659.
[40] Hachett E, Manias E, Giannelis E P. Chem Mast, 2000, 12(8); 2161~2175.
[41] 徐卫兵, 鲍素萍, 沈时俊, 等. 高分子学报, 2002, (4); 457~461.
[42] Karaborni S, Smit B, Heidug W, et al. Science, 1996, 271; 1102~1117.
[43] Delville A, Sokowsko S J. Phys Chem, 1993, 97; 6261~6278.
[44] Park H W, Li X, Jin C Z, et al. Macromol Master Eng, 2002, 287; 553~558.
[45] Wu J H, Lin X M, Zhou M, et al. Macromol Rapid Commun, 2000, 21; 1032~1034.
[46] Park H M, Lee W K, Cho W J, et al. J Mater Sci, 2003, 38; 909~915.
[47] Aranda P, Ruiz-Hitzky E. Chem Master, 1992, 4; 1395~1402.

Research Progress in the Property and
Theory of Polymer-based Nanocomposites

HUANG Ming-fu, YU Jiu-gao, LIN Tong
(Chemistry Department, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In this paper, the research of the polymer montmorillonite nanocomposites (PMN) in recent years were reviewed. The crystal property, mechanical property and rheological property were discussed in detail. At the same time, the thermodynamics, dynamics and medial field theories in the synthesizing process were expounded. In the end, this paper put forward some novel methods for synthesizing this sort of stuff.
Key words: Nanocomposites; Polymer; Montmorillonite; Intercalation