

马来酸酐自由基聚合^{*}

廖爱德 徐文烈 钟建权

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘 要 考察了以 BPO 和 BPPD 为引发剂的马来酸酐聚合影响因素. 结果表明, 用二甲苯、丙酮与 DMF 混合溶剂作为反应介质, 聚合产率较高, 可达 68% ~ 90%, BPO 的引发效果优于 BPPD, 聚合产率随反应温度升高而增加, 但存在最适宜的反应温度 (125°C), 超过此温度产率反而下降.

关键词 马来酸酐, 自由基聚合

分类号 O 631

马来酸酐因其分子结构中同时存在双键和酸酐基, 赋予它独特的性质, 使其能进行加聚和缩聚反应, 而一直倍受人们注意. 但因其空间位阻及极性影响等因素, 长期以来普遍认为难以进行均聚. 直到 196 年才有报导用辐射引发获得聚马来酸酐^[1], 但转化率很低. 以后的 10 年间, 许多学者在马来酸酐的均聚中做了不少工作, 但都没有取得突破性进展, 往往是引发剂用量大或聚合产率低, 从而导致聚马来酸酐生产成本高, 限制其应用. 我国聚马来酸酐的生产始于 70 年代末期, 但有关研究报导却很少. 聚马来酸酐用于阻垢剂、分散剂、金属表面处理剂, 以及纤维和塑料的抗静电剂等多个应用领域, 均显示出优越的性能^[2]. 本文从溶剂、引发剂、聚合温度等多方面探索了马来酸酐溶液聚合的规律, 并对产物进行了表征.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

马来酸酐: 纯度 $\geq 99.5\%$; 溶剂, 均为 CP 级, 使用前经干燥处理; 过氧化二苯甲酰 (BPO), 过氧化二碳酸双 (2-苯基乙氧基) 酯 (BPPD), 使用前经纯化处理.

1.2 聚合反应

在带有搅拌器、回流装置、温度计的 3 口瓶中进行反应. 聚合前仪器先经高温干燥. 反应结束后, 加入沉淀剂, 反复萃取以除去未反应的单体.

1.3 分析测试

NICO LET Analytical Instruments 5DX 红外光谱仪; 美国 Water 209 HPLC 仪; Rirkin-Elmer 公司 DTA 1700 DSC 仪.

* 收稿日期: 1997-04-23 廖爱德, 女, 60 岁, 高级工程师

2 结果与讨论

2.1 溶剂对聚合反应的影响

丙酮、DMF、DMSO均可溶解单体和聚合物，反应在均相中进行；苯、甲苯、二甲苯和卤代苯可溶解单体，但不能溶解聚合物，反应在异相中进行。从表1可见，聚合产率与溶剂性质没有明显的变化规律，其中以丙酮、DMF、DMSO、二甲苯作溶剂得到聚合产率较高，特别是DMF，产率可达74%。

表1 溶剂对聚合反应的影响

溶剂	X ¹⁾	反应温度 /℃	产率 /%	溶剂	X	反应温度 /℃	产率 /%
丙酮	20.70	56 ¹⁾	59.4	苯	2.28	80 ²⁾	28.3
DMF	36.71	95	73.8	甲苯	2.24	95	46.2
DMSO	48.9	95	53.3	<i>o</i> -二甲苯	2.266	95	68.5
氯苯	5.65	95	15.1	<i>m</i> -二甲苯	2.374		
溴苯	3.08	95	11.8	<i>p</i> -二甲苯	2.270		

聚合条件: $c(M) = 4.5 \text{ mol/L}$; $x(\text{BPO}) = 6\%$; $t = 6 \text{ h}$; 1) X 的单位为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; 2)该溶剂的回流温度

图1是采用混合溶剂(丙酮和DMF)的结果。 $h(\text{丙酮}) = 70\%$ 时聚合产率高达90%以上，比单独使用DMF或丙酮都要高，且产物颜色较浅。

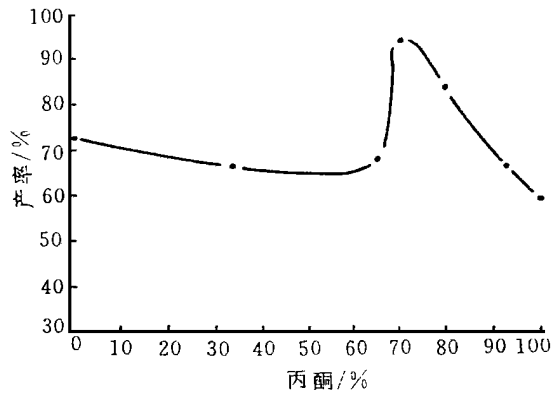


图1 溶剂混合比对聚合反应的影响

聚合条件: $c(M) = 4.5 \text{ mol/L}$;
 $x(\text{BPO}) = 6\%$; $\theta = 57^\circ\text{C}$; $t = 6 \text{ h}$

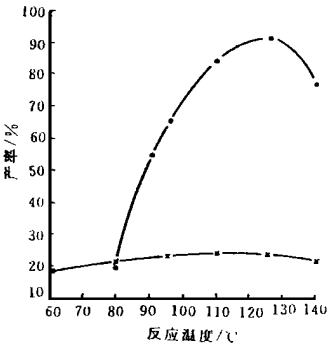


图2 温度对聚合反应的影响

$c(M) = 4.5 \text{ mol/L}$; $x(\text{BPO}) = 6\%$;
 $t = 6 \text{ h}$; 溶剂为二甲苯

2.2 温度对聚合反应的影响

图2可见用BPO作引发剂时反应温度对聚合物产率的影响明显;而用BPPD则影响不大。BPO分解活化能(E_d)较BPPD大,由Arrhenius公式可知, E_d 较大时温度对 k_d 的影响也大,而 k_d 直接影响到聚合反应的速率和聚合产率。从图2还可见,无论用何种引发剂,反应温度超过 125°C 后,聚合产率都开始下降。Kellou^[3]计算了马来酸酐聚合的最高温度约为 150°C ,与上述实验结果相符。

2.3 引发剂用量对聚合反应的影响

图3(a)可见,在不同反应溶剂中,聚合产率随引发剂用量增加而增加的速率是不同的,在相同引发

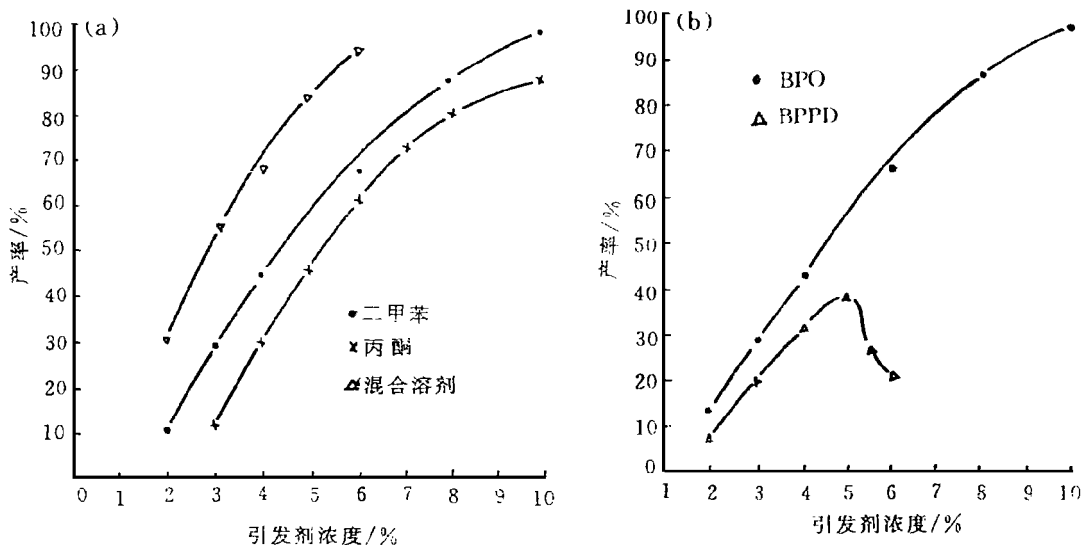


图 3 不同溶剂 (a), 和不同引发剂体系 (b) 中引发剂用量对聚合反应的影响

$c(\text{M}) = 4.5 \text{ mol/L}$; $t = 6 \text{ h}$; (b) $\theta = 95^\circ\text{C}$

剂用量下, 用混合溶剂可获得最大的产率; 用丙酮作溶剂即使引发剂用量较大, 也难以使单体转化完全. 图 3 (b) 中, 聚合产率随 BPO 用量增加而增加; 当 BPPD 用量增加时, 聚合产率增加到一定程度后反而下降.

3 聚合物表征

图 4 (a) 聚合物红外光谱图中, 在 $1780 \sim 1850$, 1240 cm^{-1} 处分别出现马来酸酐的 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ 的特征吸收峰. GPC 分析表明实验所得马来酸酐的数均相对分子质量为 $300 \sim 800$, 即为马来酸酐的齐聚物. 在聚合物的 DSC 谱图 (图 4 (b)) 上出现 2 个结晶熔融峰 (144.2°C 和 171.5°C), 这可能是由于产物中不同分子质量的马来酸酐齐聚物的熔点不同所致.

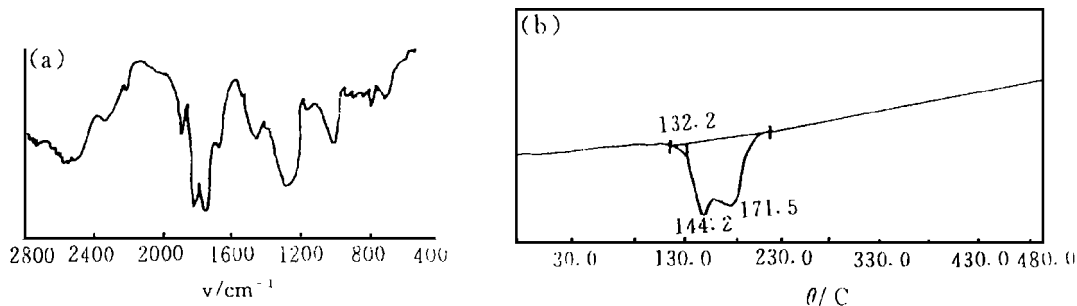


图 4 聚合产物的红外光谱 (a) 和 DSC 谱 (b)

$c(\text{M}) = 4.5 \text{ mol/L}$; $t = 6 \text{ h}$; $\theta = 95^\circ\text{C}$; $x(\text{BPO}) = 6\%$; 溶剂为二甲苯

参 考 文 献

- 1 Trivedi B C, Culberfron B M. Maleic anhydride. New York. 1982
- 2 朱清泉, 郑邦乾. 用作防垢剂的顺丁烯二酐共聚物的合成. 工业水处理, 1985, 5 (1): 16~ 21
- 3 Kellou M S, Jenner G. Homopolymerization redicalaire. Eur Polym J, 1976 (12): 883

Radical Polymerization of Maleic Anhydride

Liao Aide^{} Xu Wenlie Zhong Jianquan*

Abstract The influence factors for the redical polymerization of maleic anhydride were investigated. The results showed that the polymerization yied was high (68% ~ 90%) with xylene and mixed solvent of acetone and DMF as reaction midium. The initiating effecience of BPO was higher than that of BPPD. Polymerization yied increased with the increase of temperature, but decreased when the temperature was over 125°C.

Keywords maleic anhydride, radical polymerization

* School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275