http://pmse.scu.edu.cn

乙酸乙烯酯-马来酰亚胺共聚物及其醇解物的制备

赵小海[1]，白军伟[2]，张军华[3]

（1.广安职业技术学院 新材料与化学工程学院，四川 广安 638000；2.中蓝晨光成都检测技术有限公司，四川 成都 610041；
3.四川大学高分子研究所 高分子材料工程国家重点实验室，四川 成都 610065）

摘要：乙酸乙烯酯（VAc）的溶液聚合一般以甲醇为溶剂，但以甲醇为溶剂进行VAc与马来酰亚胺（HMI）的共聚研究目前较少报道。文中采用Finemen-Ross方法计算了VAc与HMI在甲醇中的竞聚率，分别是r_{HMI}=4.15和r_{VAc}=1.76×10^{-3}。之后采用饥饿投料法获得了一系列含有不同HMI含量的聚乙酸乙烯酯共聚物（PVAc/HMI），醇解后得到聚乙烯醇共聚物（PVA/HMI）。结果显示，随HMI投料比从0%（摩尔分数）增加到4%，所得PVAc/HMI的T_g上升了20%、弹性模量增加了67%，PVA/HMI的T_g上升了12%。

关键词：乙酸乙烯酯；马来酰亚胺；共聚物

中图分类号：TQ316.342　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2024）08-0019-11

聚乙酸乙烯酯（PVAc）与聚乙烯醇（PVA）均具有成本低、易于合成、无毒、良好的力学性能等优点，已广泛应用于黏合剂、涂料、包装等诸多领域[1]。但在某些应用领域却存在局限性，如低耐热性使PVAc不适合用作结构性材料[2]。

马来酰亚胺（HMI）是最简单的N-取代马来酰亚胺。由于HMI的刚性五元环可以阻碍分子链段运动，因此，含有马来酰亚胺基团的共聚物一般具有较高的热稳定性。马来酰亚胺共聚物的制备方法通常有2种，一是马来酸酐与其它单体共聚后，再将酸酐基团变成马来酰亚胺基团，制得马来酰亚胺共聚物[3]；另一种则是HMI直接与其它单体共聚成聚合物[4]。

目前，关于乙酸乙烯酯(VAc)与HMI聚合反应的报道较少，如Haas等[5]以过氧化二苯甲酰为引发剂、1,4-二氧六环为溶剂合成了含马来酰亚胺基团的PVAc共聚物，并研究了共聚物在碱性试剂处理时产生颜色变化的原因。

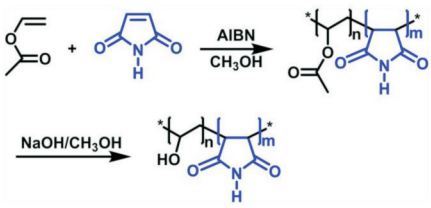


Fig. 1 Diagram of the polymerization reaction mechanism

由于沸点低、易去除、方便后续醇解过程，VAc的溶液聚合一般以甲醇为溶剂。但以甲醇为溶剂进行VAc与HMI的共聚研究目前鲜有报道。本文采用Finemen-Ross方法计算了VAc与HMI在甲醇中的反应活性，得到r_{HMI}=4.15，r_{VAc}=1.76×10^{-3}。为了保持HMI结构单元在聚合物中恒定，需要持续补加HMI单体。因此，本文采用饥饿投料法，将不同含量的HMI加入到VAc的聚合反应中，获得了一系列含有HMI结构单元的聚乙酸乙烯酯共聚物（PVAc/HMI）。PVAc/HMI经过醇解后，得到了含有HMI结构的聚乙烯醇共聚物（PVA/HMI），如Fig.1所示。之后，本文对所得聚合物进行了结构、热性能、力学性

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0153
收稿日期：2023-09-17
基金项目：四川省科技厅重点研发项目（2023YFG0238）
通讯联系人：赵小海，主要从事功能高分子及特种工程塑料制备研究，E-mail: xiaohaizhao@126.com；
张军华，主要从事醋酸乙烯聚合、聚乙烯醇改性和功能高分子制备研究，E-mail: zhangjh@scu.edu.cn

能及光学性能分析。

1 实验部分

1.1 主要原料

马来酰亚胺：≥98%，成都化夏化学试剂有限公司；偶氮二异丁腈（AIBN）：优级纯，成都化夏化学试剂有限公司；甲醇、无水乙醇、氢氧化钠（NaOH）、二甲基亚砜（DMSO）、四氢呋喃（THF）：分析纯，成都市科隆化学品有限公司；乙酸乙烯酯（VAc）：上海山浦化工有限公司。

1.2 制备过程

1.2.1 测定竞聚率的样品的制备：用于计算VAc和HMI竞聚率的样品采用典型的溶液聚合法制备。在氮气保护下，将VAc（0.5 mol），HMI（5-25 mmol）和AIBN（0.04 g）溶解在甲醇（烯烃总质量的25%）中，67 ℃反应几分钟。减压蒸馏去除未反应的VAc单体后，固体用乙醇洗涤5次以去除未反应的HMI单体和引发剂。最后在60 ℃真空干燥箱中干燥12 h即得样品。

1.2.2 VAc和HMI共聚物的制备：根据竞聚率的值可知，HMI的反应活性比VAc高。为了获得含有少量HMI的均匀PVAc共聚物，本文采用饥饿投料法制备样品。将AIBN（0.42 g），VAc（0.5 mol）和甲醇（烯烃总质量的25%）在67 ℃搅拌形成透明溶液。同时，将HMI（0~0.02 mol）与VAc（0.15 mol）的溶液缓慢滴入VAc/AIBN/甲醇溶液中。继续反应2 h后，产物用乙醇洗涤5次，60 ℃真空干燥过夜即得PVAc/HMI。

1.2.3 醇解后制备共聚聚乙烯醇：PVAc/HMI经过氢氧化钠醇解后制得PVA/HMI。将制得的PVAc/HMI在45 ℃溶解成质量分数10%的THF溶液，加入所需量的氢氧化钠/甲醇溶液（质量分数5.8%）反应30 min。过滤后，滤饼用乙醇洗涤10次，干燥后再经过DMSO溶解、乙醇沉淀-洗涤5次后，在60 ℃真空干燥12 h即得PVA/HMI。

1.3 测试与表征

1.3.1 核磁共振氢谱（^{1}H-NMR）分析：采用^{1}H-NMR表征聚合物的分子结构，计算单体的竞聚率、共聚比例以及醇解度。将10 mg左右的聚合物溶于0.7 mL的氘代DMSO中，再采用Bruker ARX 600光谱仪，以四甲基硅烷（TMS）作为参考，进行600 MHz的核磁光谱检测。

1.3.2 傅里叶变换红外光谱分析：采用衰减全反射法（ATR）在Nicolet IS 50傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，美国Thermo Fisher公司）上进行FT-IR分析，以表征聚合物的相关结构。测试波数范围是400~4000 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}，扫描次数为32次。

1.3.3 凝胶渗透色谱（GPC）分析：采用GPC测试聚合物的相对分子质量及分子量分布。将样品配制成浓度为2 mg/mL的THF溶液，采用USA Waters系统进行测试（自动进样器、泵、视差检测器分别为Waters-2707，1515和2414），以聚苯乙烯标准品进行校准，流动相为THF，流速为1 mL/min。

1.3.4 差示扫描量热（DSC）分析：铝坩埚中盛3~5 mg样品，在氮气保护下置于NETZSCH DSC 204设备中。将样品从室温升至250 ℃（得到第1次升温曲线），并恒温2 min，降温至－10 ℃，恒温2 min后，再次升温至250 ℃（得到第2次升温曲线）。在此过程中，所有升降温速率为10 ℃/min，N_2流量为50 mL/min。为消除热历史的影响，以第2次升温曲线作为DSC分析结果。

1.3.5 热重分析：采用Netzsch TG209F1型热重分析仪（TGA）分析聚合物的热稳定性。将3~8 mg样品在氮气保护下（50 mL/min），以10 ℃/min的升温速率从30 ℃加热至600 ℃，记录加热过程中的质量损失即得热失重曲线。

1.3.6 折射率测试：将PVAc/HMI聚合物制成不同浓度（0~80 mg/mL）的THF溶液，在室温下采用WAY-2S数字阿贝折射仪（上海精密仪器）测定溶液的折射率。重复3次，并以平均值作为最终结果。

1.3.7 拉伸性能测试：取1 g PVAc/HMI配制成质量分数10%的THF溶液，将其倒入10 cm×10 cm的聚四氟乙烯模具中成膜。将干燥后的膜裁成3.3 mm×50 mm的样条，参考国标GB/T 1040.3-2006，以10 mm/min的拉伸速率在日本岛津AGS-J电子万能实验机上进行拉伸性能测试。

1.3.8 热重-红外-气质（TGA-FTIR-GC/MS）联用分析：聚合物的热分解行为采用美国PerkinElmer公司生产的Clarus SQ 8T热重-红外-气质串级联用逸出气体综合测试平台测定，加热温度为50~600 ℃，升

温速率50 ℃/min,氮气流速为30 mL/min。

2　结果与讨论

2.1　竞聚率

2.1.1　计算方法简介:根据参考文献[6],共聚物组成微分方程式如式(1)所示,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}=\frac{[M_1]}{[M_2]}\times\frac{r_1[M_1]+[M_2]}{r_2[M_2]+[M_1]} \quad (1)$$

式中:r_1,r_2——分别是单体1与单体2的竞聚率;$[M_1]$,$[M_2]$——某瞬间单体1与单体2摩尔浓度;$d[M_1]$,$d[M_2]$——该瞬间各结构单元摩尔浓度。

令$a=[M_1]/[M_2]$,$b=d[M_1]/d[M_2]$,则式(1)可变形成式(2),

$$\frac{a(b-1)}{b}=-r_2+r_1\frac{a^2}{b} \quad (2)$$

以$a(b-1)/b$对a^2/b作图,所得直线截距为$-r_2$,斜率为r_1,这种方法便是Finemen-Ross方法,简称F-R法。

2.1.2　实验结果:测试竞聚率的样品是将摩尔分数1%,2%,3%,4%与5%的HMI(相对于VAc的物质的量),加入含有AIBN和VAc的甲醇溶液中,67 ℃下聚合几分钟制得。所得样品的^{1}H-NMR谱图如Fig.2所示,与竞聚率计算相关的数据见Tab.1。

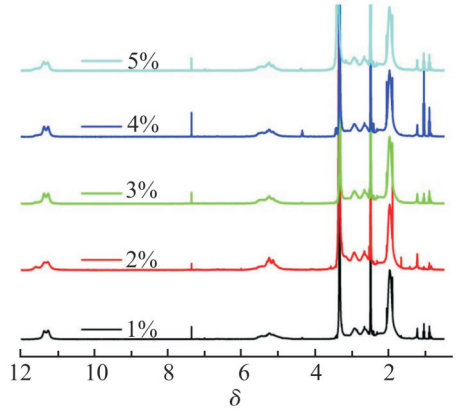


Fig. 2　^{1}H-NMR spectra of the samples for testing reactivity ratios

将Tab.1中的$a(b-1)/b$和a^2/b的数据绘制成图表,并对这些点添加趋势线,如Fig.3(a)所示。

在Fig.3(a)中,趋势线的斜率和截距分别为4.15和-1.76×10^{-3}。由式(2)可知,HMI和VAc的竞聚率分别为r_{HMI}=4.15和r_{VAc}=1.76×10^{-3}。

竞聚率是Mayo-Lewis方程式(3)的重要参数[7]

Tab. 1　Data and results required for the calculation of reactivity ratio*

n(HMI):n(VAc)	Conversion/%		$a\times10^2$	b	$a^2/b\times10^3$	$a(b\text{-}1)/b\times10^3$
	VAc	HMI				
1%	0.04	3.59	0.96	0.86	0.11	-1.54
2%	0.01	0.28	1.99	1.01	0.39	0.24
3%	0.09	3.08	2.91	1.08	0.78	2.18
4%	0.13	3.47	3.86	1.07	1.4	2.43
5%	0.09	2.03	4.9	1.18	2.04	7.48

* $[M_1]$ and $[M_2]$ in the calculation process are the concentration of unreacted monomers at the end of the reaction

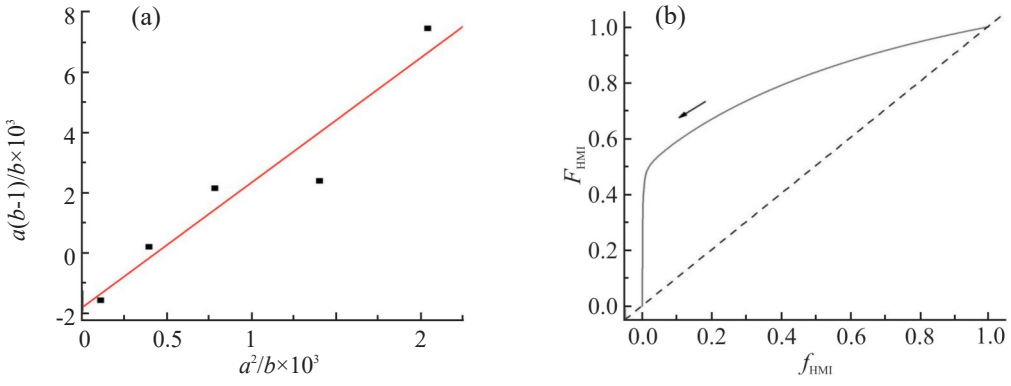


Fig. 3　(a) Dots of $a(b\text{-}1)/b$ correspond to a^2/b and its trend line; (b) curve of F_{HMI}-f_{HMI}

$$F_{HMI}=\frac{r_{HMI}f^2_{HMI}+f_{HMI}f_{VAc}}{r_{HMI}f^2_{HMI}+2f_{HMI}f_{VAc}+r_{VAc}f^2_{VAc}} \quad (3)$$

式中：f_{HMI}，f_{VAc}——HMI和VAc未反应单体的摩尔分数；F_{HMI}——掺入共聚物链中HMI结构单元的瞬时摩尔分数。式(3)可以预测在非常低的转化率(<10%)下瞬时共聚物组成与单体的关系[8]。

将竞聚率代入式(3)中，可以得到在甲醇溶液中，HMI的共聚物与单体组成，如式(4)所示，

$$F_{HMI}=\frac{4.15f^2_{HMI}+f_{HMI}(1-f_{HMI})}{4.15f^2_{HMI}+2f_{HMI}(1-f_{HMI})+0.0017(1-f_{HMI})^2} \quad (4)$$

以式(4)作共聚物组成曲线(*F*-*f*图)，如Fig.3(b)所示。由图可知，瞬时共聚物中HMI所占比例(F_{HMI})大于单体所占比例(f_{HMI})。随着反应进行，f_{HMI}递减，所对应共聚物的组成F_{HMI}也在递减，组成变化如曲线上的箭头方向。由于2种单体竞聚率差别较大，先后形成的共聚物组成并不均匀。因此，为了获得分布较窄的、预期组成的PVAc/HMI共聚物，应采用饥饿投料法，将高活性单体HMI缓慢加入到聚合体系中与VAc进行聚合。

2.2 结构信息

2.2.1 PVAc/(0~4%) HMI和PVA/(0~4%) HMI的^{1}H-NMR：将0~4%的HMI(相对于聚合反应体系中VAc的物质的量)在3 h内缓慢加入VAc/甲醇/AIBN溶液中，聚合2 h后，得到了一系列PVAc/(0~4%) HMI共聚物。共聚物经过提纯、干燥后的^{1}H-NMR光谱图如Fig.4(a)所示。

在Fig.4(a)中，δ11.2~11.4，2.6~2.9分别代表了HMI结构单元的N—H和C—H，δ4.8是VAc单元中与—O—相连的C—H，δ1.8，1.9~2.0分别代表了VAc单元的—CH_2—和—CH_3。共聚比例可根据δ11.2~11.4和δ4.8的特征峰面积计算得到。经计算，当HMI的投料比从0%增加到4%时，共聚物中的结构单元比n(HMI):n(VAc)分别为0%，2.41%，4.44%，7.60%和8.65%。即n(HMI):n(VAc)随着HMI添加量的增加而增加，且均高于单体HMI的投料比。其原因是由于r_{HMI}=4.15 > r_{VAc}=1.76×10^{-3}，HMI单体具有高的反应活性所致。

将PVAc/HMI溶解于THF后，加入氢氧化钠的甲醇溶液进行醇解，醇解后产物的^{1}H-NMR谱图如Fig.4(b)所示。

对比Fig.4(a)与Fig.4(b)可以看出，醇解后，在δ4.2~4.7处出现了—OH基团的质子峰，在δ4.8处代表VAc结构单元中与—O—相连的C—H峰消失，δ1.9~2.0处的—CH_3的峰变弱。

由Fig.4(b)各峰的积分面积可以算出PVA/(0~4%) HMI的醇解度。经过计算，随HMI投料比从0%增加至4%，相应的PVA/HMI的醇解度分别为99.44%，99.40%，99.11%，98.72%，96.88%和98.07%。

2.2.2 PVAc/(0~4%) HMI和PVA/(0~4%) HMI的FT-IR：在PVAc/(0~4%) HMI的FT-IR光谱(Fig.5(a))中，2924 cm^{-1}，1370 cm^{-1}和1224 cm^{-1}处出现的振动带与VAc结构单元的甲基不对称拉伸、甲基对称弯曲振动和C—O—C对称拉伸振动有关，1730 cm^{-1}处的吸收峰对应于VAc和HMI单元的C=O结构，1117 cm^{-1}处的峰对应于C—O的拉伸振动带。

在Fig.5(b)中，3000~3600 cm^{-1}区域的吸收带是由PVA的O—H拉伸频率引起，证实聚合物经过醇解反应后生成了羟基。2800~3000 cm^{-1}的峰值是

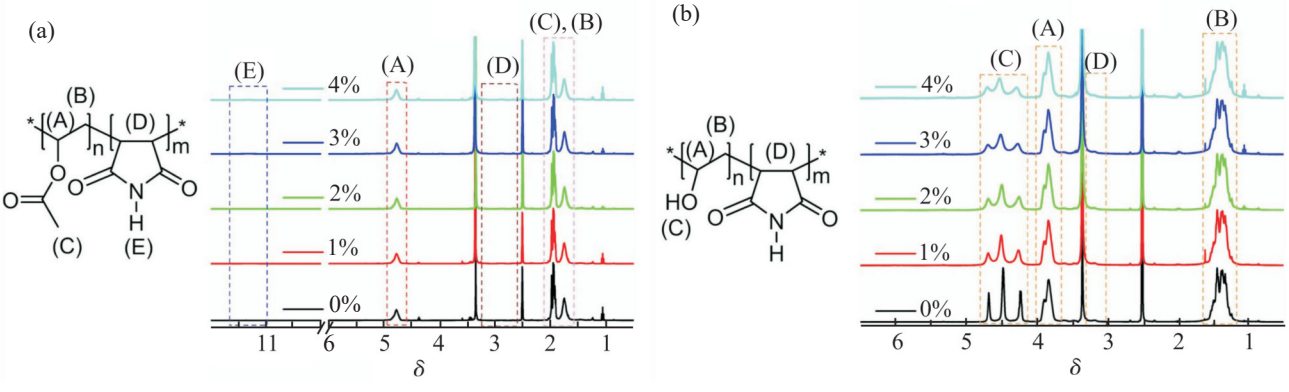


Fig. 4 ^{1}H-NMR of (a) PVAc/(0~4%) HMI and (b) PVA/(0~4%) HMI

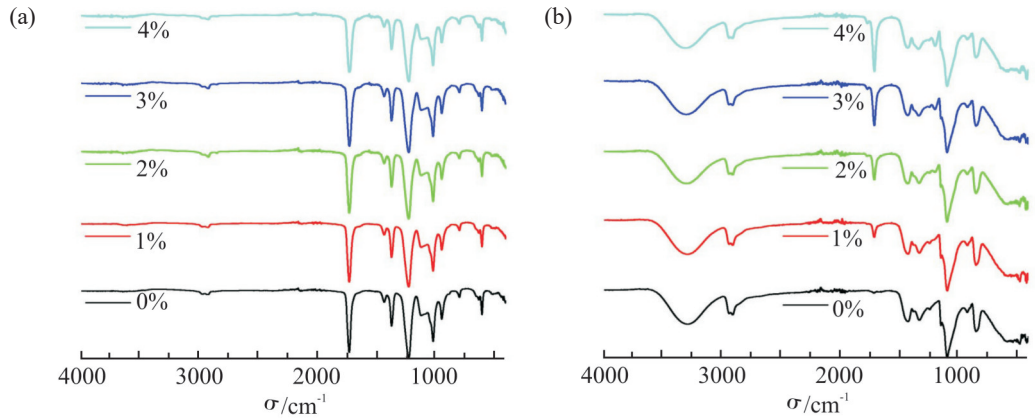


Fig. 5 FT-IR spectra of (a) PVAc/(0~4%) HMI and (b) PVA/(0~4%) HMI

Tab. 2 GPC results of PVAc/(0~4%) HMI

Sample	HMI addition ratio*/%	$M_n\times10^{-4}$	$M_w\times10^{-5}$	M_w/M_n
1	0	6.80	2.09	3.07
2	1	6.44	1.88	2.92
3	2	5.89	1.65	2.81
4	3	6.1	1.53	2.51
5	4	5.89	1.43	2.42

*: molar fraction

CH/CH_2的拉伸振动。PVA结构单元中次甲基的C—H弯曲振动表现在1417 cm^{-1}处,C—C拉伸振动吸收发生在1232 cm^{-1}处,1084 cm^{-1}处观察到C—O拉伸振动带。结合^{1}H-NMR图测得的醇解度结果,可以发现,VAc结构单元的酯基在醇解完成后基本转化成羟基,1705 cm^{-1}处为马来酰亚胺中的C=O吸收峰,1766 cm^{-1}则是马来酰亚胺环的吸收峰。

2.3 PVAc/(0~4%) HMI的GPC分析

将PVAc/(0~4%) HMI溶解在THF中进行GPC分析,结果如Tab.2所示。

GPC结果表明,随着HMI投料比的增加,PVAc/(0~4%) HMI的分子量分布逐渐变窄,可能的原因如下文所述。

共聚反应的链增长反应如式(5)~(8)所示[9],

$$HMI\cdot + HMI \xrightarrow{k_{11}} HMI-HMI\cdot \quad (5)$$

$$HMI\cdot + VAc \xrightarrow{k_{12}} HMI-VAc\cdot \quad (6)$$

$$VAc\cdot + VAc \xrightarrow{k_{22}} VAc-VAc\cdot \quad (7)$$

$$VAc\cdot + HMI \xrightarrow{k_{21}} VAc-HMI\cdot \quad (8)$$

当反应开始时,由于体系中含有大量的VAc单体,没有或只有少量HMI单体,此时主要进行的是VAc自由基与VAc单体的反应(式(7))。根据竞聚率的定义,$r_2=k_{22}/k_{21}=1.76\times10^{-3}$,即$k_{22}<k_{21}$。当有HMI单体加入时,VAc自由基优先与HMI单体反应,形成具有HMI自由基端基的聚合物(式(8))。由于HMI单体的反应活性高于VAc单体,HMI自由基的反应活性低于VAc自由基[10],因此随着HMI单体的加入,链增长反应得到了活性较低的自由基端基。而降低自由基的活性会削弱双基终止反应[11],最终导致分子量分布变窄。

2.4 热性能

2.4.1 DSC分析:从共聚物的DSC曲线(Fig.6)可以看出,随HMI投料比的增加,相应PVAc/HMI的玻璃化转变温度(T_g)也随之增高。其原因在于,HMI基团中含有马来酰亚胺五元环结构,能阻碍分子链段的旋转。因此,PVAc/HMI的T_g从47.17 ℃升高到56.83 ℃。基于同样的原因,当HMI投料比从0%增加至4%时,PVA/HMI的T_g从91.5 ℃升高到102.2 ℃。

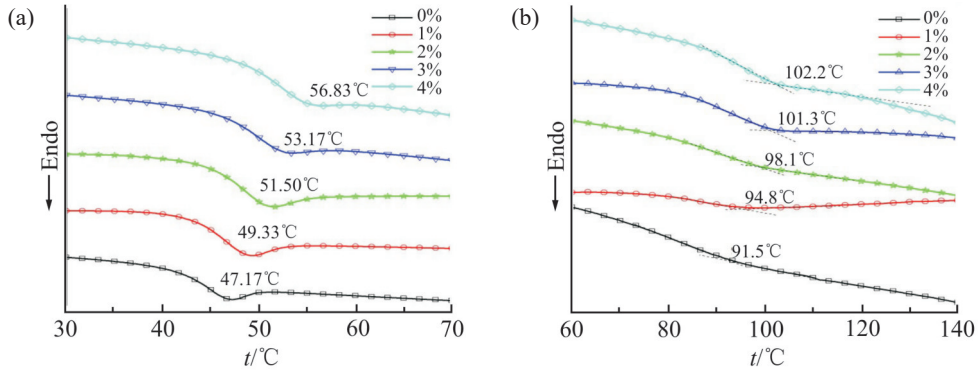


Fig. 6 DSC diagrams of (a) PVAc/HMI and (b) PVA/HMI

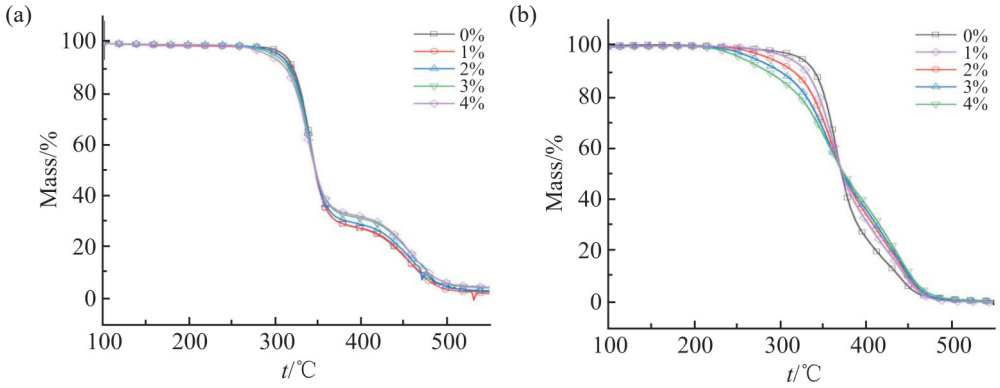


Fig. 7 TGA results of (a) PVAc/HMI and (b) PVA/HMI

Tab. 3 $T_{5\%}^{*}$ of PVAc/HMI and PVA/HMI

HMI addition amount/%**	0	1	2	3	4
PVAc/℃	307.6	302.6	302.6	295.1	287.6
PVA /℃	324.4	314.1	291.4	274.3	260.2

*: 5% mass loss temperature recorded as $T_{5\%}$; **: molar fraction

2.4.2 TGA分析：共聚物的热失重曲线如Fig.7所示，相关数据总结见Tab.3。与现有文献不同[12]，PVA/HMI的热失重曲线(Fig.7(b))未出现明显的分步降解，其原因是PVA/HMI经过溶解-沉淀等过程后，去除了聚合物中的乙酸钠等小分子物质，主要的官能团反应、分子链断裂等反应在短时间内同时发生所致。

从Tab.3数据可知，PVAc/HMI与PVA/HMI的热分解温度随HMI添加量的增加而下降。为探索其原因，本文使用TGA-FTIR-GC/MS测试了HMI投料比为3%的共聚聚乙酸乙烯酯（PVAc/3% HMI）及其醇解产物（PVA/3% HMI）的分解气体，并测试了共聚物经过不同温度处理后固体残留物的结构（先将共聚物以50 ℃/min的速率升温至指定温度，迅速冷却后进行FT-IR分析），结果如Fig.8和Fig.9所示。

需要特别指出的是，由于升温速率为50 ℃/min，PVAc/3% HMI (Fig.8(a))与PVA/3% HMI (Fig. 9(a))的热分解温度高于Fig.7中的对应值，曲线向高温方向漂移，出现温度滞后现象。Fig.8(b)是PVAc/3% HMI的400~425 ℃分解气体在GC/MS中的停留时间曲线，数据库对比结果显示分解气体可能是2-氨基-1-丙醇、乙酸、苯等。Fig.8(c)为PVAc/3% HMI分解气体的3D红外光谱图，分解温度为357 ℃（样品失重率为5%左右）时出现较明显的红外吸收峰。在

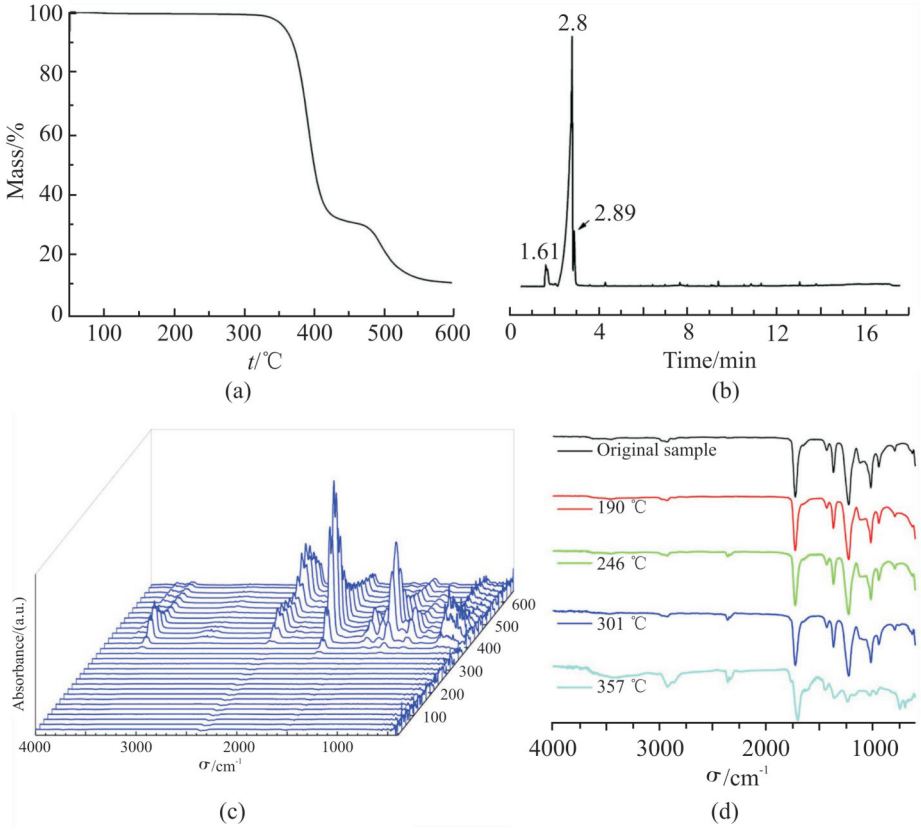


Fig. 8 (a) TGA diagrams of PVAc/3% HMI; (b) component residence time spectra for GC-MS; (c) 3D surface graph for FT-IR spectra of the evolved gases produced with PVAc/3% HMI pyrolysis; (d) FT-IR spectra of PVAc/3% HMI after different temperature treatment

357 ℃分解气体的红外光谱中,3580 cm^{-1},1775 cm^{-1}和1270 cm^{-1}的峰可归因于乙酸的存在。Fig.8(d)是PVAc/3% HMI经过不同温度处理后的红外光谱图,可以看到,经过357 ℃处理后,VAc结构单元酯基影响减弱,样品在1770 cm^{-1},1702 cm^{-1}出现明显的马来酰亚胺环的C=O对称和不对称伸缩吸收带,表明HMI结构单元在此温度下保持完整。从这些产物可以推断,PVAc/3% HMI在失重率为5%时主要发生乙酸酯侧基的脱除反应,之后发生分子链断裂、自由基重组等反应。

Fig.9(b)是PVA/3% HMI的402~427 ℃分解气体在GC/MS中的停留时间曲线。数据库对比结果显示,其可能是乙酸、苯、5-己烯醛、苯乙烯、苯甲醛、苯乙酮等。Fig.9(c)为PVA/3% HMI分解气体的3D红外光谱图,可以发现,代表H_2O的O—H伸缩振动吸收带(3400~4000 cm^{-1})从加热开始就存在于分解气体中,本文认为温度大于200 ℃的H_2O主要是PVA结构单元发生侧基消除反应生成。当温度继续升高,在338 ℃分解气体的红外光谱中出现CO_2的C=O伸缩振动吸收带(2357 cm^{-1})、乙酸的C=O吸收峰(1804 cm^{-1},1774 cm^{-1}),表明此时PVA结构单元可能同时发生侧基消除、分子链断裂等反应,导致PVA/3 mol% HMI未出现明显的分步降解现象。Fig.9(d)是PVA/3% HMI经过不同温度处理后的红外光谱图,可以发现样品经过394 ℃热处理后,代表PVA结构单元羟基的3000~3600 cm^{-1}区域的吸收带已基本消失,但代表C=O伸缩振动的1703 cm^{-1}吸收带依然存在。

结合PVAc与PVA热分解文献[12],本文提出Fig.10所示的假设:受马来酰亚胺环体积等因素的影响,HMI结构单元附近的基团在热处理过程中先发生侧基脱除反应,生成乙酸或水;生成的乙酸等进一步促使聚合物分解[13],出现马来酰亚胺环含量越多,分解温度越低的现象。

2.5　聚合物的折射率

2.5.1　*计算方法*:二元溶液的折射率与各组分的关

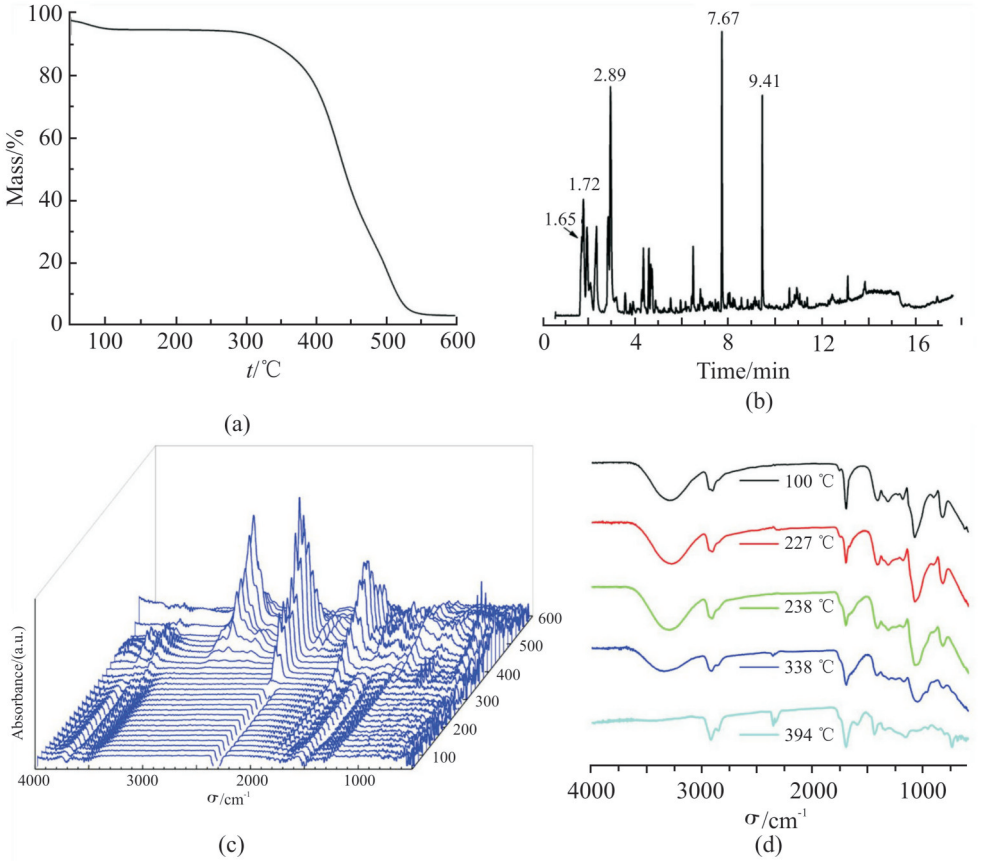


Fig. 9 (a) TGA diagram of PVA/3% HMI; (b) component residence time spectra for GC-MS; (c) 3D surface graph for FT-IR spectra of the evolved gases produced with PVA/3% HMI pyrolysis; (d) FT-IR spectra of PVA/3% HMI after different temperature treatment

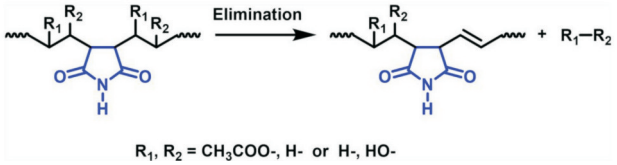


Fig. 10 Beginning stage of the thermal degradation of PVAc/HMI and PVA/HMI

系可以由洛仑兹-洛伦茨(LL)公式(式(9))计算[14]，

$$\frac{n_{12}^2-1}{n_{12}^2+2}=\varphi_1\left[\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\right]+\varphi_2\left[\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\right] \tag{9}$$

式中：n_{12}，n_1，n_2——分别为溶液的折射率、组分1、组分2的折射率；φ_1，φ_2——每种组分的体积分数。

根据体积分数(φ)的定义有[14]

$$\varphi_1\equiv\frac{C_1}{\rho_1}=\frac{w_1\rho_{12}}{\rho_1} \tag{10}$$

式中：C_1，ρ_1，w_1——分别为组分1的浓度、密度及质量分数；ρ_{12}——二元溶液的密度。

在同一溶液中，$\varphi_1+\varphi_2=1$，设置

$$\eta=\frac{n^2-1}{n^2+2} \tag{11}$$

则式(9)可简写为

$$\eta_{12}=(\eta_1-\eta_2)\varphi_1+\eta_2 \tag{12}$$

此时，如果知道不同浓度溶液的η值，利用线性拟合，根据其斜率、截距便可求出η_1和η_2，再由式(11)即可得n_1和n_2。

2.5.2 测试结果：将制得的PVAc/HMI用THF配制成不同浓度(0~80 mg/mL)的溶液，使用阿贝折射仪测溶液的折射率，之后通过比重瓶法测出聚合物及溶液的密度。按照上述相关公式，将计算所得的η值

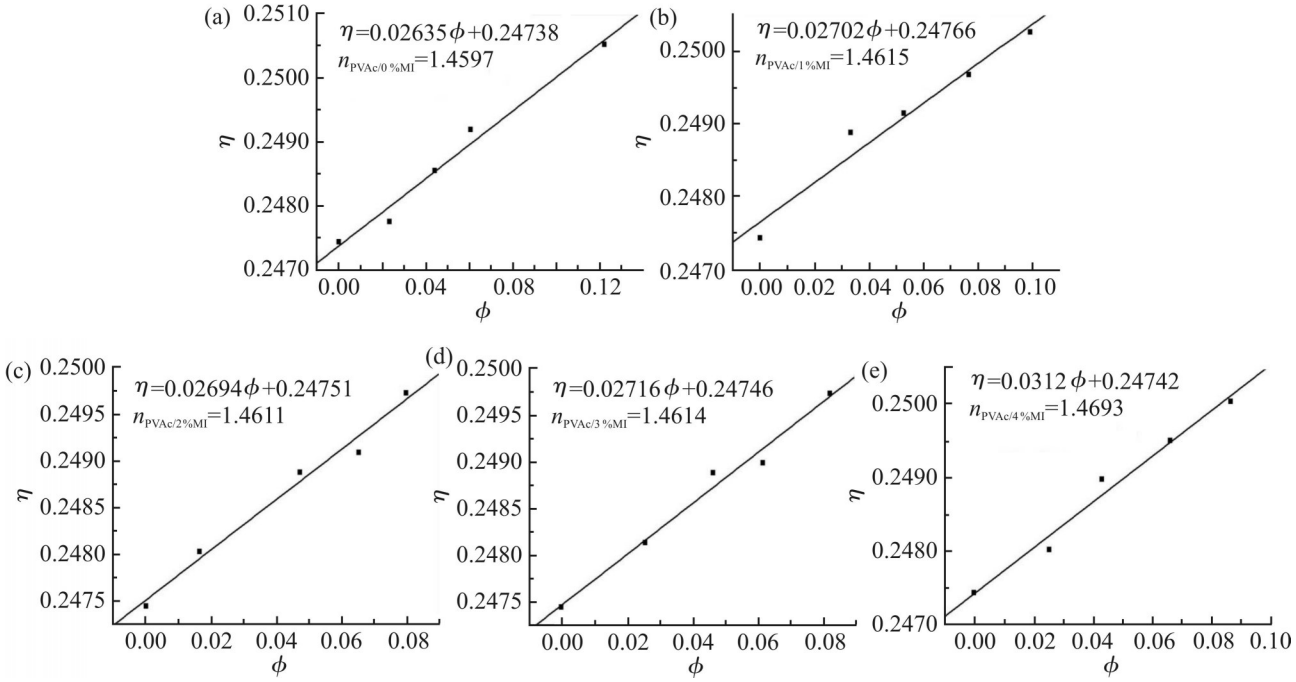


Fig. 11 Relationship between η and φ of PVAc/HMI

Tab. 4 Theoretical and experimental values of refractive indices

HMI addition /%*	0	1	2	3	4
Experimental values	1.4597	1.4615	1.4611	1.4614	1.4693
Calculated using Materials Studio	1.4814	1.4843	1.4866	1.4901	1.4913

*: molar fraction

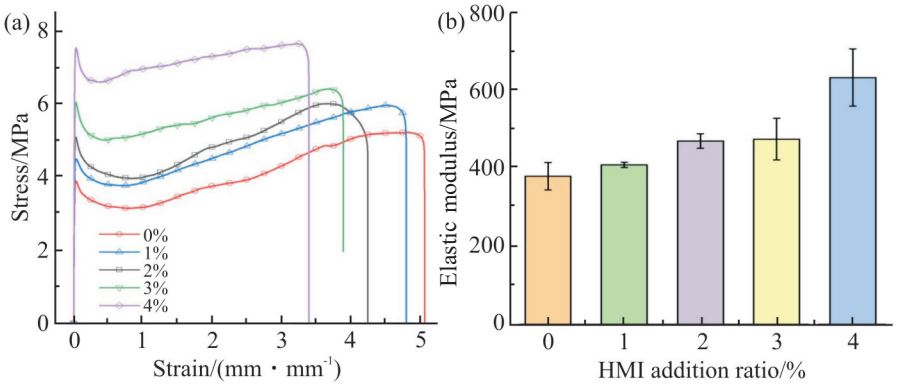


Fig. 12 (a) Strain-stress curves and (b) elastic modulus of PVAc/(0~4%) HMI

对φ作线性拟合曲线,如Fig.11所示。

此外,通过Materials Studio软件模拟,也可得到不同组成的共聚物的折射率,其理论计算值与实际测量值的比较如Tab.4所示。

由Tab.4可知,理论计算值与实际测量值相差不大(均小于2%),且当HMI投料比从0%增加至4%时,无论是实际测量值还是理论计算值,其折射率均略有上升。其原因是HMI聚合物的折射率为1.5618 g/cm[3][15],高于PVAc的折射率。因此,当PVAc中加入HMI结构单元后,共聚物的折射率随HMI结构单元含量的增加而增加。此外,由Tab.4还可以发现,实际测量值比理论计算值略偏小,其可能原因是

因为在操作过程中存在误差导致。

2.6 力学性能

PVAc/(0~4%) HMI的应力-应变曲线与弹性模量如Fig.12所示。

从Fig.12可以看出，随HMI添加量从0%增加到4%，弹性模量的平均值从379 MPa增加至632 MPa，增加了67%；断裂伸长率的平均值从472%降至359%，降低了24%。其原因在于，马来酰亚胺五元环增加了分子链的刚性，在使材料模量增加的同时，也使材料变脆，表现为断裂伸长率下降。

3 结论

本文首先采用Finemen-Ross方法计算了以甲醇作为溶剂时HMI与VAc的竞聚率（r_{HMI}=4.15，r_{VAc}=1.76×10^{-3}）；之后采用饥饿投料法，将不同含量的HMI与VAc共聚制得了低共聚比例的PVAc/HMI共聚物，醇解后制得相应的PVA/HMI。研究发现，由于HMI的反应活性高于VAc，在共聚物中HMI结构单元的比例高于其投料比。当HMI投料比从0%增加至4%时，所得PVAc/HMI的弹性模量增加了67%，PVAc/HMI和PVA/HMI的T_g上升了20%及12%，表明马来酰亚胺五元环可以增加分子链刚性，在一定程度上提高了PVAc/HMI与PVA/HMI的部分热学及力学性能。但受马来酰亚胺环体积、乙酸分解物等因素的影响，PVAc/HMI与PVA/HMI出现马来酰亚胺基团含量越多、分解温度越低的现象，显示少量马来酰亚胺基团的引入并未提高共聚物的热分解温度。研究结果为马来酰亚胺共聚物的制备、PVAc及PVA改性提供了有益参考。

参考文献：

[1] Zhang N, Liu P, Yi Y, *et al*. Application of polyvinyl acetate/lignin copolymer as bio-based coating material and its effects on paper properties[J]. Coatings, 2021, 11: 192.

[2] Mao J, Zhuang Q, Peng S, *et al.* Effect of modified phenolic resin on crosslinked network and performances of polyvinyl acetate blending emulsion[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135: 1-8.

[3] Chen C, Xu C, Zhai J, *et al.* Solvent-free preparation of uniform styrene/maleimide copolymer microspheres from solid poly (styrene- alt- maleic anhydride) microspheres[J]. Polymer Chemistry, 2022, 13: 684-692.

[4] 韦南君, 赵晶, 蔡雅娟, 等. 马来酰亚胺-丙烯酸酯共聚物的制备及在热纳米压印抗蚀剂的应用 [J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(6): 125-30.
Wei N J, Zhao J, Cai Y J, *et al*. Synthesis of maleimide-acrylate copolymer and its usage as thermal nanoimprint lithography resist [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(6): 125-30.

[5] Haas H C, MacDonald R L. Maleimide polymers. I. A polymeric color reaction [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1973, 11: 327-343.

[6] 郭霖. Origin软件在竞聚率计算教学及实践中的应用[J]. 高分子通报, 2021(8): 49-62.
Guo L. Application of Origin Software in Teaching and Practice of Reactivity Ratios Determination[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2021(8): 49-62.

[7] Autzen A A, Beuermann S, Drache M, *et al.* IUPAC recommended experimental methods and data evaluation procedures for the determination of radical copolymerization reactivity ratios from composition data[J]. Polymer Chemistry, 2024, 15: 1851-1861.

[8] Santos M P, Torraga M G F, Barbosa N B, *et al.* Estimation of reactivity ratios in the copolymerization of styrene and VeoVa-10 [J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2020, 14: 2000001.

[9] Fazakas-Anca I S, Modrea A, Vlase S. Determination of reactivity ratios from binary copolymerization using the k-nearest neighbor non-parametric regression [J]. Polymers, 2021, 13: 3811.

[10] Huang N J, Sundberg D C. Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerization. II. Grafting of styrene, acrylate, and methacrylate monomers onto cis-polybutadiene using AIBN initiator in solution polymerization [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1995, 33: 2551-2570.

[11] 王槐三, 江波, 王亚宁, 等. 高分子化学教程[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 126.

[12] 王双华, 王冬, 付少海. 类离子液体增塑改性聚乙烯醇的制备

及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(8): 48-55.
Wang S H, Wang D, Fu S M. Preparation and properties of polyvinyl alcohol plasticized by pseudo ionic liquids[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(8): 48-55.

[13] Peng Z, Kong L X. A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92: 1061-1071.

[14] Aminabhavi T M. Use of mixing rules in the analysis of data for binary liquid mixtures [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1984, 29: 54-55.

[15] Beppu S, Hotta H, Shafiee H, *et al*. Investigation of optical and thermal properties of N-(alkyl-substituted) maleimides for use in zero-zero-birefringence polymer [J]. Applied Optics, 2015, 54: 779-788.

Preparation of Vinyl Acetate/N-Maleimide Copolymer and Its Alcoholysis Product

Xiaohai Zhao[1], Junwei Bai[2], Junhua Zhang[3]

(*1. School of New Materials and Chemical Engineering, Guang'an Vocational & Technical College, Guang'an 638000, China; 2. China Bluestar Chengrand(Chengdu)Testing Technology Co., Ltd., Chengdu 610041, China; 3. Polymer Research Institute, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: The solution polymerization of vinyl acetate (VAc) is generally carried out using methanol as solvent, while there are currently few reports on the copolymerization of maleimide (HMI) and VAc using methanol as solvent. In this article, the reactivity ratio of HMI and VAc in methanol calculated according to Finemen-Ross method, is r_{HMI}=4.15 and r_{VAc}=1.76×10^{-3}. A series of vinyl acetate/N-maleimide copolymers (PVAc/HMI) with different HMI contents were prepared by starvation feeding method, and then the alcoholysis product PVA/HMI was obtained after alcoholysis. The test results show that, the T_g of PVAc/HMI and PVA/HMI is increased by 20% and 12% respectively, while the elastic modulus of PVAc/HMI is increased by 67%, as the HMI feed ratio increases from 0% to 4%.

Keywords: vinyl acetate; maleimide; copolymer