

乙丙共聚物接枝马来酸酐反应机理的模拟研究

黄宏亮 姚占海 张建国 殷敬华*

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130022)

摘 要 在过氧化物引发剂作用下,用角鲨烷模拟乙丙共聚物与马来酸酐进行接枝反应.产物的质谱图显示产物中兼有马来酸酐自聚物和接枝产物,证明体系中存在马来酸酐自聚和马来酸酐在角鲨烷上接枝一对竞争反应,马来酸酐在本实验条件下并不存在一个自聚上限温度.核磁共振碳谱显示马来酸酐很大一部分是以单个分子接枝在角鲨烷上,并且没有固定的接枝点,可以接在次甲基上,也可以接在亚甲基上,但接在次甲基上的概率要大于接在亚甲基上.

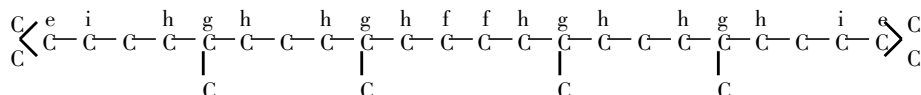
关键词 乙丙共聚物,接枝反应,角鲨烷,马来酸酐,模拟研究

中图分类号: 0631

乙丙橡胶常用作通用工程塑料的增韧材料,但乙丙橡胶分子链中不含极性和反应性基团,因此与聚酰胺、聚酯等有极性的工程塑料相容性较差,作为增韧剂的乙丙橡胶必须进行官能化.用于官能化的小分子单体有马来酸酐(MAH)^[1,2]、甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA)等^[3,4],利用这些小分子上的极性或反应性基团来改善乙丙橡胶与其它聚合物的相容性.

尽管很多实验证明极性分子已经接到乙丙橡胶分子链上,但接枝产物的链结构和接枝反应历程很难确定,主要原因是接枝点占整个分子链的相对含量较少。为解决这一问题, Russell 用正长链烷烃和带支链的长链烷烃来模拟聚乙烯和乙丙橡胶与小分子单体进行反应^[5]。

本工作的目的及与文献报道的不同之处是: 采用更接近于乙丙共聚物结构的角鲨烷作为模型化合物来研究 MAH在角鲨烷上的接枝点、MAH是单个还是多聚接枝以及反应机理等, 从而推论乙丙共聚物接枝马来酸酐的反应机理。角鲨烷的结构式如下:



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

角鲨烷,色谱纯,英国进口,上海试剂公司分装;引发剂,2,5-二甲基-2,5-叔丁基过氧基己烷,化学纯,荷兰 Akzo Nobel化学试剂公司生产;马来酸酐、氯仿,均为分析纯,北京化学试剂公司生产;正己烷,分析纯,北京益利精细化学品有限公司生产。Finnigan TM型电喷雾质谱仪,溶剂是甲醇;FTS-1型 FTIR红外光谱仪,KBr粉末压片,分辨率为 4 cm^{-1} ;Unity 400NM R型核磁共振碳谱仪。角鲨烷的溶剂为氘代氯仿,接枝产物用丙酮- d_6 作为溶剂。

1.2 接枝物的合成

在平底两口烧瓶中加入 5 mL 角鲨烷, N_2 气保护下加热到 $170^\circ C$, 边加热边搅拌, 恒温 10 min 后加入单体及引发剂. 采用分步加料法, 每次加入 100 mg 马来酸酐, 10 mg 引发剂

($V(\text{角鲨烷}) : m(\text{马来酸酐}) : m(\text{引发剂}) = 100 : 2 : 0.2$), 每次间隔 20 min (2 倍于引发剂在该温度下的半衰期). 分 10 次共加入 1000 mg 马来酸酐和 100 mg 引发剂. 每次加料后即把反应器密封. 在瓶底不断有不透明的棕色沉淀生成. 反应完成后, 在 N_2 气中自然冷却. 将上层未反应的角鲨烷倾倒出来, 棕色产物移入单口烧瓶中, 倒入 20 mL 氯仿, 加热回流 30 min, 趁热将溶液滤入盛有 50 mL 正己烷的烧杯中. 将析出的浅黄色沉淀用正己烷洗涤 3 次, 将析出的沉淀放入 90°C 的真空烘箱中烘 3 h (0.08 MPa), 得到浅黄色粉末状产物.

2 结果与讨论

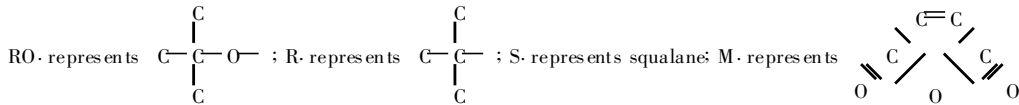
2.1 质谱结果分析

质谱图显示, 产物中没有角鲨烷和马来酸酐单体, 从分子量可以推断产物中含有马来酸酐自聚物, 即结构式为 ROM_xOR 型的分子 (RO 代表引发剂基团, M 代表马来酸酐), 从产物的相对丰度来看 (表 1), 马来酸酐自聚物主要是五、六、七、八聚体, 并且以六聚体最多. 这一结果说明马来酸酐在较高温度 (170°C)、较低浓度下 [$m(\text{马来酸酐}) : V(\text{角鲨烷}) = 2\%$] 可以发生自聚, 而并非象 Gaylord^[6] 提出的马来酸酐在 5 mol/L 苯溶液中有个自聚上限温度 150°C .

Tab. 1 MW, relative abundance and structure of squalane-g-MAH and MAH oligomer*

Unhydrolyzed segment				Hydrolyzed segment			
Actual MW	Calculated MW	Relative abundance	structure	Actual MW	Calculated MW	Relative abundance	Structure
636.9	636.5	17	ROM_5OR				
734.9	734.6	32	ROM_6OR	752.9	752.6	100	$\text{ROM}_6\text{OR} + \text{H}_2\text{O}$
				770.7	770.6	16	$\text{ROM}_6\text{OR} + 2\text{H}_2\text{O}$
833.1	832.6	24	ROM_7OR	850.7	850.6	44	$\text{ROM}_7\text{OR} + \text{H}_2\text{O}$
				868.7	868.6	36	$\text{ROM}_7\text{OR} + 2\text{H}_2\text{O}$
				966.6	966.6	28	$\text{ROM}_8\text{OR} + 2\text{H}_2\text{O}$
				984.6	984.6	14	$\text{ROM}_8\text{OR} + 3\text{H}_2\text{O}$
592.9	593.0	27	SMOR				
691.1	691.1	5	SM_2OR				
790.7	789.1	15	SM_3OR	808.8	808.7	17	$\text{SM}_3\text{OR} + \text{H}_2\text{O}$
888.0	887.2	10	SM_4OR	906.7	906.8	40	$\text{SM}_4\text{OR} + \text{H}_2\text{O}$
984.6	985.2	13	SM_5OR	1004.5	1002.6	14	$\text{SM}_5\text{OR} + \text{H}_2\text{O}$
				1022.5	1020.6	20	$\text{SM}_5\text{OR} + 2\text{H}_2\text{O}$
1080.4	1083.3	4	SM_6OR	1100.3	1101.3	5	$\text{SM}_6\text{OR} + \text{H}_2\text{O}$

* The relative abundance of the segment having MW of 752.9 and structure of $\text{ROM}_6\text{OR} + \text{H}_2\text{O}$ was defined as 100.



马来酸酐很容易发生水解, 无论是马来酸酐自聚物还是接枝在角鲨烷上, 都会发生水解, 所以质谱图上显示很多水解产物的峰. 当马来酸酐达到八聚体时, 已很难找到未水解的产物.

质谱图上显示的分子量说明只有 ROM_xOR 结构的产物, 没有 ROM_x , 所以马来酸酐自聚时链终止方式是 ROM_x 自由基与相对较活泼的引发剂自由基 $\text{RO}^\cdot$ 发生碰撞而终止, 也有可能是 2 个 ROM_x 自由基相撞结合而终止, 但不太容易从角鲨烷上吸氢终止.

产物中除了 ROM_xOR 外, 还有角鲨烷与马来酸酐的接枝产物, 即结构式为 SM_xOR 型分子 (S 代表角鲨烷). 说明在本体系中存在马来酸酐自聚和马来酸酐在角鲨烷上接枝一对竞争反应. 从产物的相对丰度可以看出, 马来酸酐自聚物要多于接枝产物 (表 1). 这主要是由于马来酸酐中含有双键, 引发剂自由基 $\text{RO}^\cdot$ 容易进攻马来酸酐, 生成 $\text{ROM}^\cdot$ 自由基. 而 $\text{RO}^\cdot$ 自由

基从角鲨烷上脱氢生成角鲨烷自由基相对较难. 质谱显示其中很多主要的峰为双峰, 两峰之间的分子量差值为 2, 说明产物中既有饱和结构, 也有不饱和结构.

2.2 红外光谱结果分析

产物的红外光谱上, $1861\ 1782\text{ cm}^{-1}$ 为酸酐羰基的伸缩振动特征峰, 在 1782 cm^{-1} 峰的边上有 1 个 1729 cm^{-1} 小峰, 这是马来酸酐水解后生成羧酸的羰基伸缩振动特征峰. $2955\ 2930\text{ cm}^{-1}$ 分别是角鲨烷上甲基和亚甲基伸缩振动特征峰. 1636 cm^{-1} 是双键的特征峰, 说明产物中有双键, 而且不可能是马来酸酐单体上的双键, 因为马来酸酐单体在产物的提纯过程中已除去. 由此可以推断引发剂从角鲨烷上脱氢生成角鲨烷自由基后, 2 个角鲨烷自由基发生歧化反应生成双键, 引发剂再从双键旁边的 C 上脱氢生成烯丙基自由基.

2.3 核磁共振碳谱结果分析

因为 C 上接枝马来酸酐后, 接枝点 C 的化学位移将向低场移动大约 10, 因此 W42.04 37.82 处的 2 个小峰分别是角鲨烷的 g 位和 e 位 (都是次甲基 C) 接枝马来酸酐后接枝点的特征峰, 而 W38.50 49.2 和 48.2 (W48.1 边上的肩峰) 分别是角鲨烷上的 f 位、i 位和 h 位 (都是亚甲基 C) 接枝马来酸酐后接枝点的特征峰. 但 g 位和 e 位接枝点的峰面积要大于 f 位、i 位和 h 位接枝点的峰面积. 由此判断马来酸酐在次甲基上接枝的概率要大于亚甲基.

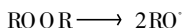
W48.1 处的宽峰是马来酸酐低聚物中主链 C 的特征峰, 由于聚合度不一样, 各个 C 所处的化学环境略有区别, 所以是 1 个宽峰. W30.732 31.751 处 2 个峰分别是单个马来酸酐接在亚甲基和次甲基上, 末端亚甲基 C 的特征峰.

由于 1 个角鲨烷上接 1~6 个马来酸酐, 并且核磁谱显示有较多接枝在角鲨烷上的马来酸酐末端 C, 由此判断马来酸酐有很大一部分是单个接枝在角鲨烷上. 如果接上 1 个马来酸酐就与引发剂自由基碰撞而使链终止, 然后再由引发剂自由基进行引发, 那么应该有 $\text{SM}_x(\text{OR})_y$ ($y > 1$) 构型产物, 但在质谱图上只观测到 SM_xOR 构型产物, 并没有观测到 $\text{SM}_x(\text{OR})_y$ ($y > 1$) 构型产物. 说明在接枝反应过程中存在链转移反应.

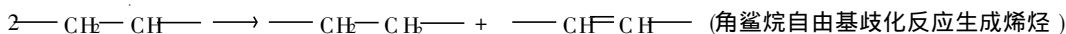
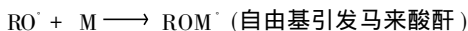
W131.5 处的峰是双键特征峰, 这与红外 1635 cm^{-1} 双键特征峰和质谱上出现 2 个分子量相差 2 的双峰相吻合, 因为马来酸酐的双键 C 化学位移是 137.1, 如果双键是在马来酸酐上的话, 那么应该在 W137.1 的低场出现新峰, 而不应该在 W131.4 处出现双键峰, 所以这应该是角鲨烷上的双键峰, 是由角鲨烷自由基歧化所产生.

根据上面的讨论, 我们可以推出如下的接枝反应历程:

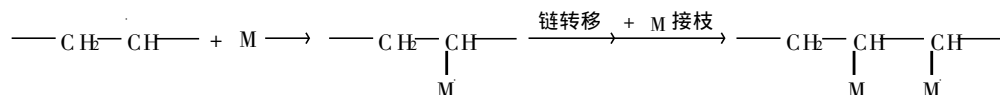
I 链引发:

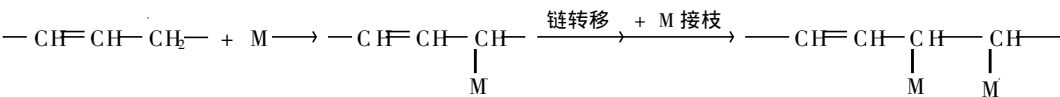


$\text{RO}^\cdot + \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \longrightarrow \text{ROH} + \text{---CH}_2\text{---CH}^\cdot\text{---}$ (引发剂自由基在角鲨烷上脱氢生成角鲨烷自由基)

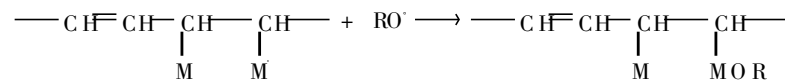
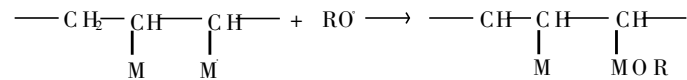
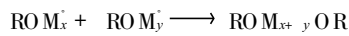
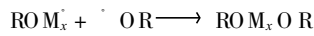


II 链增长:





III 链终止:



参 考 文 献

1 Ide F, Hasegawa A. *J Appl Polym Sci*, 1974, **18** 963
2 Wu C H, Su A C. *Polym Eng Sci*, 1991, **31**: 1629
3 Chen L F, Wong B, Baker W E. *Polym Eng Sci*, 1996, **36**(12): 1594
4 Cartier H. *Polym Eng Sci*, 1998, **38** 177
5 Russell K E. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 1988, **26** 2273; 1995, **33** 555
6 Gaylord N G. USP 3 708 555, 1973

Investigation of Reaction Mechanism of Maleic Anhydride Grafted onto Ethylene-Propylene Copolymer

HUANG Hong-Liang, YAO Zhan-Hai, ZHANG Jian-Guo, YIN Jing-Hua*
(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Squalane has been used as a simulated substrate to investigate the reaction mechanism of maleic anhydride in grafting onto ethylene-propylene copolymer in the presence of a peroxide initiator. Mass spectrometric analysis shows the products contain both poly (maleic anhydride) and squalane grafted maleic anhydride. This result indicates that instead of 150℃, the ceiling polymerization temperature of maleic anhydride as suggested by Gaylord, maleic anhydride can form short chain homopolymer even at 170℃, the reaction temperature used in this paper, in case of $V(\text{sq}) : W(\text{MA}) : W(\text{init}) = 100 : 2 : 0.2$. ^{13}C NMR study shows that maleic anhydride can be grafted onto both methine carbons and methylene carbons of squalane, but the amount of maleic anhydride grafted onto methine carbons is greater than that onto methylene carbons. Most maleic anhydride are grafted onto squalane in form of single unit due to the inter- and intramolecular hydrogen transfer.

Keywords ethylene-propylene copolymer, grafting reaction, squalane, maleic anhydride, simulation investigation