

·研究简报·

酰胺和酰亚胺改性聚乙烯的热分解行为*

黄俐研 史 焱 陈柳生 金熹高**

(中国科学院化学研究所分子科学中心高分子物理实验室 北京 100080)

LIU R.H. WINNIK M.A.

(Department of Chemistry and Erindale College, University of Toronto, Toronto, ON, Canada M5S 1A1)

关键词 改性聚乙烯, 酰胺, 酰亚胺, 热稳定性, 高分辨裂解气相色谱-质谱

聚乙烯(PE)的化学改性已得到广泛应用,它能使PE获得新的物理化学或功能特性,如改进其表面粘合、亲水及吸湿、染色和印刷性质等,尤其在增加它与其它聚合物的相容性,制备共混材料时常常是必不可少的^[1,2].目前最方便和有效的方法是通过马来化聚乙烯用不同基团接枝来实现化学改性,由于改性后的PE需经熔融加工成制品,化学改性基团必须在加工温度(170~200℃)和时间内具有足够的热稳定性,因此观察它们在热加工条件下的热稳定性和热分解行为显得十分重要.通常这种化学改性的程度(改性基团含量)很小,并且在加工温度下所涉及的热分解是十分有限的,因此需要发展一种高灵敏度和高分辨的方法.由于研究高分子热稳定性的传统方法(光谱、凝胶色谱和热重)的局限性,目前尚缺乏有效的研究手段,而高分辨裂解气相色谱-质谱(HR PyGC-MS)方法具有许多优点,样品用量少,灵敏

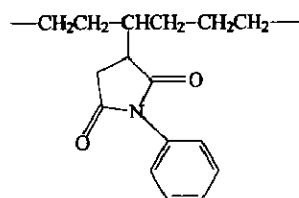
度高,裂解产物可通过GC-MS来直接分离鉴定,适用于聚合物的表征及热分解研究^[3~6].本工作用HR PyGC-MS方法研究了四种通过马来化PE制备的酰胺及酰亚胺改性PE(改性基团含量0.1~0.35mol/100PE单元)在160~315℃范围内的热分解行为.

1 样品

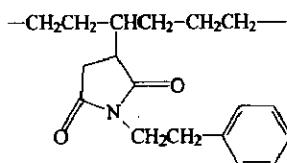
四种改性聚乙烯是由马来化PE(PE-226D, DuPont Fusabond™, $d = 0.921\text{g/cm}^3$; $M_w = 7.22 \times 10^4$, $M_n = 2.30 \times 10^4$)分别与N-甲基苯胺(NMA)、苯胺(AL)、苯乙胺(PEA)和9-菲甲胺(AMP)在氮气保护下于二甲苯中进行反应(其中NMA与马来化PE在110℃反应4h, AL, PEA, AMP分别与马来化PE在125℃反应14h),然后经甲醇沉淀,过滤,多次洗涤;再溶解,沉淀,在60℃真空干燥至恒重制得的.它们的结构式如下所示:



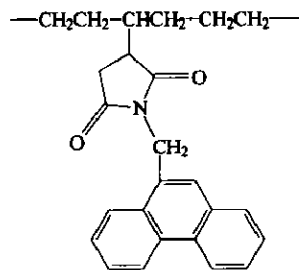
NMA-PE



AL-PE



PEA-PE



AMP-PE

2 样品中的酸酐和改性基团含量的测定

样品中的酸酐和改性基团的含量是用非水酸碱滴定法进行测定的^[7].原始马来化PE中琥珀酸酐的含量为0.45mol/100PE单元;NMA-PE, AL-PE, PEA-PE和AMP-PE中所接上的改性酰胺或酰亚胺的含量分别为0.10, 0.27, 0.34,

0.35mol/100PE单元.

3 热分解与产物的分离鉴定和定量测定

约1~8mg样品在JHP-3S居里点裂解器(Japan Anal. Ind. Corp.)中分别以160, 200, 255, 280及315℃裂解,裂解时间2min,裂解室保持150℃,裂解产物由与之直接相联的QP-5000 GC-

* 1999-04-29 收稿, 1999-06-14 修稿; 中国科学院高分子物理实验室资助项目(98-11); ** 通讯联系人

MS(Shimadzu)分离和鉴定,色谱条件为 CBP5 熔融烧结石英毛细柱(0.25mm i. d. $\times$ 25m),柱温为 50℃(5min)~250℃(20min),升温速率 5℃/min;氦气作载气,载气流量为 13mL/min,分流比 10:1;质谱条件为 EI 源,70eV,250℃.

裂解产物的定量测定用 JHP-3S 居里点裂解器直接与 VARIAN3420 气相色谱仪系统联结来进行;裂解温度分别为 160,200,255,280,315℃;色谱柱为 SE-54 熔融烧结石英毛细柱(0.25mm i. d. $\times$ 30m),FID 检测器,峰面积以积分值给出,裂解产物的产率用标准物或有效碳原子数^[8]校正,其它实验条件同上.

4 裂解谱图与产物鉴定

观察聚烯烃的改性基团在聚烯烃加工温度下的热稳定性是十分重要的,它能为选择合适的改性基团和加工条件提供有用的信息.为此,我们选择了 PE 骨架几乎不发生分解或很少分解的条件(即低温裂解,经 GPC 测量平均分子量未见明显变化)对四种改性的 PE 的热分解行为进行研究.

图 1~4 分别是 *N*-甲基苯胺-酰胺型改性聚乙烯(NMA-PE)、苯胺-酰亚胺(AL-PE)、苯乙胺-酰亚胺(PEA-PE)、菲甲胺-酰亚胺(AMP-PE)型改性聚乙烯在 160~315℃ 范围内裂解所得到的高分辨裂解总离子流色谱图(Total ion current chromatogram, TIC),谱图上主要峰用直接联接的质谱鉴定.

从图 1a 可以看出,酰胺型改性聚乙烯(NMA-PE)在 160℃ 加热 2min 时,其主要分解产物峰的保留时间为 15.1min,这个分解产物峰的拖尾性说明它是极性化合物,经质谱鉴定为 *N*-甲基苯胺,显然它是由 NMA-PE 侧链改性基团的断

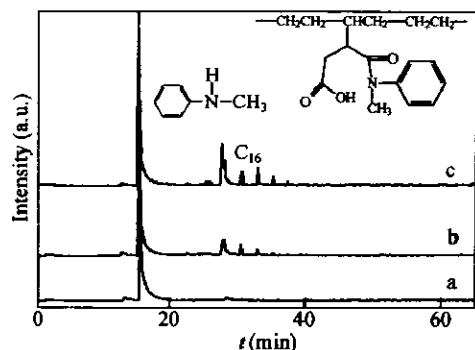


Fig. 1 High resolution TIC pyrograms of *N*-methylaniline modified polyethylene (NMA-PE) pyrolyzed at 160℃ (a); 200℃ (b); 255℃ (c) for 2 min

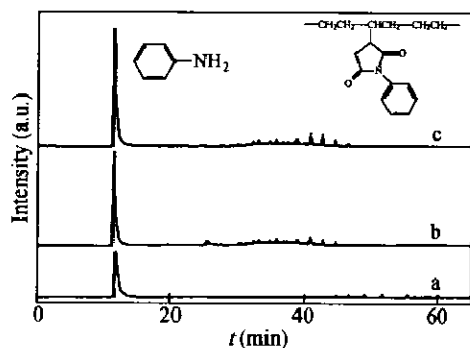


Fig. 2 High resolution TIC pyrograms of aniline modified polyethylene (AL-PE) pyrolyzed at 160℃ (a); 200℃ (b); 255℃ (c) for 2 min

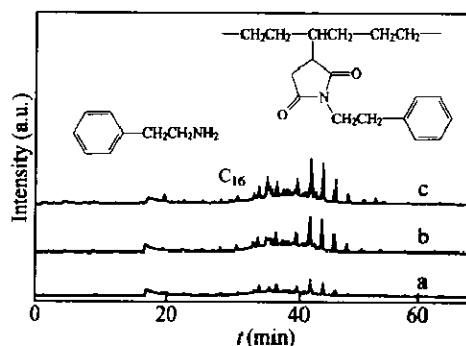


Fig. 3 High resolution TIC pyrograms of phenethylamine modified polyethylene (PEA-PE) pyrolyzed at 255℃ (a); 280℃ (b); 315℃ (c) for 2 min

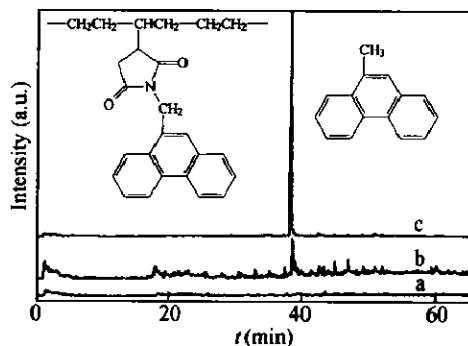


Fig. 4 High resolution TIC pyrograms of 9-aminomethylphenanthrene modified polyethylene (AMP-PE) pyrolyzed at 255℃ (a); 280℃ (b); 315℃ (c) for 2 min

裂得到;另外,在该温度下未检出 PE 骨架的分解产物.当裂解温度升至 200℃(图 1b)和 255℃(图 1c)时,NMA 峰的强度(即 NMA 的产率)随着温度的增加而增大,此外还可以观察到由于 PE 骨架的无规断裂而形成的一系列不同碳原子数的不

饱和烃及饱和烃的峰.

苯胺-酰亚胺型改性 PE(AL-PE) 的裂解谱图与酰胺型改性 PE(NMA-PE) 相类似. AL-PE 在 160℃, 200℃ 和 255℃ 加热 2min 时(图 2), 在保留时间为 12.2min 处都可检测到一个特征分解产物苯胺的峰, 其峰强度要低于同样温度下的 NMA-PE 的特征分解产物 NMA 峰的强度.

苯乙胺-酰亚胺型改性 PE(PEA-PE) 在 160℃, 200℃ 时是稳定的, 未检出改性基团的裂解产物, 当它在 255℃, 280℃ 和 315℃ 加热 2min 时(图 3), 在 16.8min 处可以观察到一个小的分解峰, 质谱鉴定为苯乙胺, 这反映了 PEA-PE 的侧链上的苯乙胺的轻微分解. 比较图 3 和图 4, 可以发现菲甲胺-酰亚胺型改性 PE(AMP-PE) 的热分解行为不同于苯乙胺-酰亚胺型改性(PEA-PE). AMP-PE 在 160℃, 200℃ 和 255℃ 是稳定的; 在 280℃ 由于侧链 C—N 键的断裂而发生轻微的分解(图 4b), 导致形成 9-甲菲(MPH)(保留时间为 38.2min); 当裂解温度升至 315℃ 时 MPH 的峰强明显增大(图 4c).

5 裂解程度的定量测定

为了确定在裂解时间内样品的分解程度, GC 分析中的裂解谱图的峰面积用已知标样校正. 选定 N-甲基苯胺、苯胺、苯乙胺作标样, 甲醇为溶

剂, 配成标准溶液(浓度 0.05~0.08mg/mL). 根据标准物和被测物的重量及其在谱图上相应的峰面积, 求出分解所得的 N-甲基苯胺、苯胺、苯乙胺的量. 另外, 还选择蒽作为标样来确定裂解产物甲菲的量, 即根据甲菲对蒽的相对强度(峰面积), 通过它们的有效碳原子数(蒽为 14, 甲菲为 15)换算来校正^[8]. 然后依据样品量和改性基团的含量可以计算出四种改性 PE 在不同的温度下加热 2min 时其主要裂解产物的产率和改性基团的分解率, 结果见表 1. 表 1 的结果证实, 在 160~255℃ 温度范围内, 酰胺型衍生物改性 PE(NMA-PE) 的侧基的分解程度比酰亚胺型改性 PE(AL-PE 除外) 的要大得多. 即使仅在 160℃ 加热 2min, 从 NMA-PE 失去的 NMA 为 11.8%; 温度为 255℃ 时, 分解率增高为 23.7%. 与此对比, 在 160~280℃ 温度范围内, 从 PEA-PE 失去的苯乙胺和从 AMP-PE 失去的 9-甲菲的量却相当少, 均低于 2%. 此外, AL-PE 在上述三种酰亚胺型改性 PE 中热稳定性是最差的, 在同一温度范围内, 从 AL-PE 分解出的苯胺的量大约是从 NMA-PE 中分解出的 NMA 的量的一半. 该方法可以很好地分离和鉴定各种裂解产物, 定量测定产物的分布, 最小检测量达 20μL·L⁻¹ 以下.

Table 1 The yields of decomposition products (NMA, AL, PEA and MPH) following heating at different temperatures for 2 min

Polymer	Product	Yield of main decomposition product (μL·L ⁻¹)					Derivative group lost from its modified PE (%)				
		T(℃)					T(℃)				
		160	200	255	280	315	160	200	255	280	315
NMA-PE	NMA	223.3	305.5	448.2	—	—	11.79	16.13	23.66	—	—
AL-PE	AL	590	973	982	—	—	6.87	11.33	11.43	—	—
PEA-PE	PEA	0	0	15	20.5	25.3	0	0	0.11	0.15	0.18
AMP-PE	MPH	0	0	0	20.0	1838	0	0	0	0.11	9.99

NMA: N-methylaniline; AL: aniline; PEA: phenethylamine; MPH: 9-methylphenanthrene; AMP: 9-aminomethylphenanthrene

6 分解产物的形成和不同改性基团对聚合物热稳定性的影响

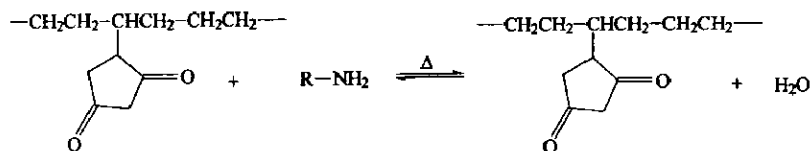
在四种不同的改性 PE 中, NMA-PE 属于“酰胺型”改性 PE; AL-PE, PEA-PE 和 AMP-PE 属于“酰亚胺型”改性 PE. 对于酰胺或酰亚胺, 它们受热分解, 一般易从酰氮键(SF²C—N)发生断裂. 因此 NMA-PE, AL-PE 和 PEA-PE 分解就分别得到 N-甲基苯胺, 苯胺和苯乙胺. 而 AMP-PE 是个例外, 由于菲甲基很稳定, 所以 AMP-PE 易从烷氮

键(SP³C—N)发生断裂生成 9-甲菲, 而不是从酰氮键(SP²C—N)发生断裂生成 9-菲甲胺.

从表 1 可知, 酰亚胺型改性 PE 的热稳定性高于酰胺型改性 PE, 这是由于改性 PE(如 NMA-PE, AL-PE)发生断裂脱去一个胺分子, 酰亚胺型衍生物(AL-PE)需要使酰亚胺环的两个 C—N 键断裂; 而酰胺型衍生物(NMA-PE)只需使酰胺键的一个 C—N 键断裂. 所以 AL-PE 比 NMA-PE 稳定.

对于酰亚胺型衍生物,从表 1 也已看出,PEA-PE 的热稳定性高于 AL-PE,这可以从两方面加以考虑.一方面,由 PEA-PE 中的苯环与 N 上的孤对电子不共轭,而 AL-PE 的苯环与 N 上的孤对电子共轭.因此,AL-PE 中的酰亚胺 N 上

的电子云密度相对较低,其酰氮键(SP^2C-N)受热相对容易断裂;而 PEA-PE 的酰亚胺 N 上的电子云密度较高,其酰氮键(SP^2C-N)受热相对不易断裂,热稳定性较好.另一方面它们的热稳定性也可以从水解难易角度来考虑(见式 A).



伯胺与酸酐的反应机理为,由亲核性胺的氮原子上的孤对电子进攻羰基碳原子,脱去水形成酰亚胺.此类酰化反应的难易,与胺类化合物的亲核能力有关,氮原子上的电子云密度越大,空间位阻越小,则反应活性愈强.因此,相对芳香胺(苯胺)而言,脂肪胺(苯乙胺)容易与酸酐反应生成酰亚胺,而其逆反应即 PEA-PE 的水解反应相对较难进行,也就是说,PEA-PE 的热稳定性应大于 AL-PE.另一个酰亚胺型改性 PE(AMP-PE)具有更大的热稳定性,它在 280℃ 仅发生轻微的分解,但它不是按照式(A)的逆反应进行断裂脱去 9-菲甲

胺,而是在烷氮键断裂失去 9-甲菲.

综上所述,NMA-PE 和 AL-PE 在 160℃ 已经发生了分解;而 PEA-PE 和 AMP-PE 则分别在 255℃,280℃ 才开始发生分解,后两者适合于用作为聚烯烃加工过程的化学改性.

据此,本文提出了用高分辨裂解色谱-质谱研究化学改性聚乙烯在加工温度范围热稳定性的方法,并用来探讨几种改性 PE 的热稳定性和热分解过程,可为该类聚合物的制备加工和应用提供有用的信息.

REFERENCES

- 1 Li L, Chen L, Bruin P, Winnik M A. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1997, 35: 979~991
- 2 Li L, Chen L, Bruin P, Winnik M A, Jao T-C. Acta Polymerica, 1996, 47: 407~410
- 3 Jin X, Oguri N, Onishi A, Uchino S. J High Res Chromatog, 1992, 15: 33~35
- 4 Jin X, Shi Y, Chen L, Feng J, Winnik M A. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1996, 34: 2405~2049
- 5 Jiang Z, Luo Y, Jin X, Lu F. J Anal Appl Pyrolysis, 1993, 26: 145~157
- 6 Luo Y, Huo R, Jin X, Karasz F. J Anal Appl Pyrolysis, 1995, 34: 299~242
- 7 Sclavons M, Carlier V, De Roover B, Franquinet P, Devaux J, Legras R. J Appl Polym Sci, 1996, 62: 1205~1210
- 8 Sternberg J C, Gallaway W S, Jones D T L. Gas Chromatography. Brenner N ed. New York: Academic Press, 1962. 231

THERMAL DECOMPOSITION BEHAVIOR OF CHEMICALLY MODIFIED POLYETHYLENE IN THE TEMPERATURE RANGE OF PROCESSING

HUANG Liyan, SHI Yi, CHEN Liusheng, JIN Xigao

(*Polymer Physics Laboratory, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Science, Beijing 100080*)

LIU R. H. WINNIK M. A.

(*Department of Chemistry and Erindale College, University of Toronto, Toronto, ON, Canada M5S 1A1*)

Abstract The thermal decomposition behaviors of four chemically modified polyethylene were investigated by high resolution pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (HR PyGC-MS). The results revealed that substituents attached to maleated polyethylene as amides formed from secondary amines are significantly less stable than imides formed from primary amines. *N*-methylaniline amide-derivatives of maleated polyethylene undergo significant decomposition at 160°C and substantial decomposition at 200°C. In contrast, the imides (except aniline imide) derivatives of maleated polyethylene are stable for long periods of time at 160°C, and the decomposition of phenethylamine imide-, 9-aminomethylphenanthrene imide-derivatives is initiated slowly at 255°C and 280°C, respectively. The effect of different modified groups on thermal stability of the polymers was discussed based on the qualitative and quantitative determination of the products. The thermal degradation pathways for the above chemically modified polyethylene were suggested.

Key words Modified polyethylene, Amide, Imide, Thermal Stability, High resolution pyrolysis GC-mass spectrometry