

环氧氯丙烷橡胶的热可逆共价交联*

董永强 夏宇正 陈晓农 石淑先 王淑华 焦书科**

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 以环戊二烯二羧酸钾[DCPD(COOK)₂]为交联剂,采用溶液反应法使环氧氯丙烷橡胶(环氧氯丙烷均聚物,CER)交联,制得了凝胶含量达88.75%的交联CER,研究了溶剂种类、反应温度、催化剂及交联剂用量对凝胶形成量的影响。IR谱证明,DCPD(COOK)₂与CER发生双端酯化而交联;反应溶解性试验表明,该共价交联聚合物具有热可逆转化特性,热可逆转化百分率随反应温度的提高、交联剂用量的增多而下降。

关键词 均聚氯醚橡胶,热可逆共价交联,双环戊二烯二羧酸钾交联剂

氯醚橡胶CER(包括环氧氯丙烷均聚物及其二元、三元共聚物)是一种耐高低温(-65~100℃)、耐油、耐臭氧及天候老化、气密性很好且回弹性酷似天然橡胶的特种橡胶,是制取冷冻机密封件和胶管、高速印刷辊和无内胎轮胎气密层的理想胶料。与其他橡胶一样,在制作制品时必须需要硫化,常用的硫化体系有:多胺类如己二胺甲酸盐、硫脲类如亚乙基硫脲和三硫醇基均三嗪等。由于橡胶分子中存在活性氯原子,易腐蚀模具、混炼胶容易焦烧,所用硫化体系均需添加酸吸收剂,且需高能耗的二次硫化才能获得综合物性好的制品;此外用二胺或硫脲硫化的形成的一C—N—或一C—S—共价交联键不具热可逆特性,导致它和大多数橡胶硫化一样,加工工序多、产效低和边角料难以回收利用等缺点。为了更好的利用氯醚橡胶的多种优良特性,并消除以上的加工硫化弊端,近年来曾提出^[1]用环氧化物(环氧丙烷或环氧氯丙烷)与苯乙烯进行嵌段共聚或使苯乙烯在均聚氯醚橡胶上接枝来制取耐老化的热塑性弹性体(TPE),笔者及其小组则提出,利用环戊二烯(DCP)和双环戊二烯(DCPD)之间的热可逆Diels-Alder反应,将DCPD引作线型聚合物的交联键,由于DCPD环在高温下(>155℃)可解二聚形成CPD,使交联聚合物重新具备热塑性,据此来制备热可逆共价交联的TPE^[2]。并以直接反应法^[3](氯醚橡胶与环戊二烯钠反应)、离子共聚交联法^[4](环氧氯丙烷、环氧乙烷与双环戊二烯二羧酸缩水甘油酯共聚)制得了热可逆共价交联的CER-TPE。本文则是用已含DCPD环的DCPD(COOK)₂作交联

剂,使之与氯醚橡胶分子上的活性氯反应,经双端酯化来制取既具共价交联硫化胶物性,又可热塑加工的热塑性弹性体。

1 实验部分

1.1 原料及规格

氯醚胶(环氧氯丙烷均聚物),含氯量38%,氧17%,武汉橡胶厂产;四丁基溴化铵(TBAB),分析纯,北京大兴兴福精细化学研究所产;2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(防老剂264),工业纯,北京助剂总厂;己二酸(AA),化学纯,北京化工厂;四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)、甲苯(Tol)、氢氧化钾(KOH)均为分析纯,北京益利精细化学品有限公司;双环戊二烯二羧酸钾(DCPD(COOK)₂),自制,白色固体,纯度>99%,解二聚温度≥175℃,分解温度≥275℃^[5]。

1.2 实验方法

1.2.1 溶液交联反应 在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的250 mL三口瓶中,依次加入DCPD(COOK)₂ 0.7 g、TBAB 0.4 g,迅速倾入DMF 100 mL,开动搅拌,缓缓加入CER 5 g、防老剂264 0.2 g,充N₂搅拌15 min开始加热至规定温度反应一定时间,反应结束后加入去离子水使CER凝聚,产物经切碎后用乙醇洗涤2次,再置于去离子水中浸泡过夜,取出后于60℃真空干燥至恒重。

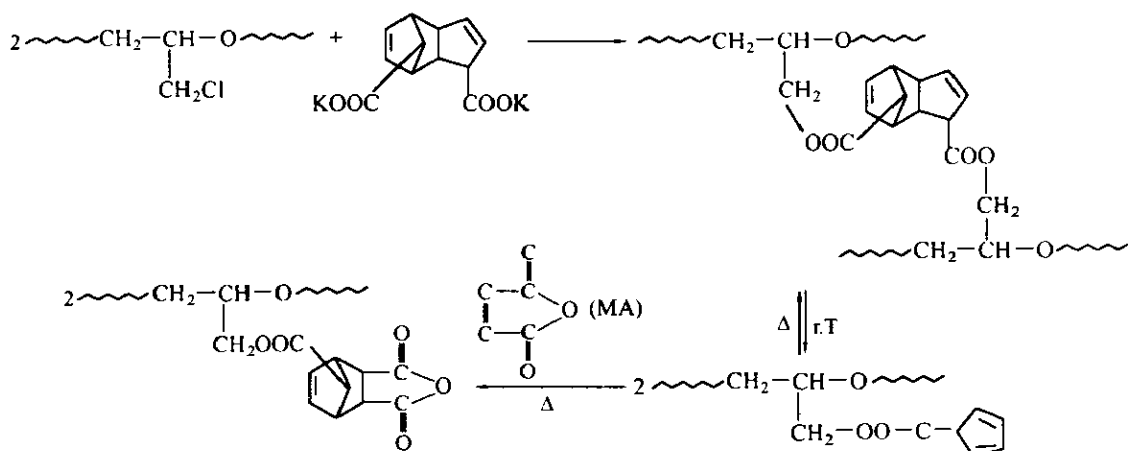
1.2.2 交联产物的反应溶解性^[6] 依据CPD和DCPD在室温和高温下(>155℃)可发生Diels-Alder热可逆转化原理,处于共价交联键中的

* 2001-11-02 收稿,2001-11-26 修稿;国家自然科学基金(基金号 20074003)及北京市自然科学基金(基金号 2002015)资助项目;

** 通讯联系人

DCPD 环受热解二聚形成 CPD, 它在马来酸酐 (MA) 存在下优先选择与 MA 反应形成加合物, 阻

止了 CPD 的二聚, 形成了带该侧基的 CER 线型分子导致交联聚合物溶解. 其反应如下:



实验时取 0.1 g 左右的交联 CER, 加入到盛有 10 mL 邻二氯苯 (热载体溶剂) 的锥形瓶中, 于室温下浸泡 12 h 后, 将反应液加热至 180℃ 并在该温度下保持 5 h, 冷却至室温后用 120 目不锈钢网过滤, 不溶物置于索氏萃取器中用甲苯沸腾萃取 24 h, 将该甲苯溶液与上述滤液合并, 加入甲醇析出聚合物, 干燥至恒重, 按减重法计算出解交联百分率; 将甲苯萃取剩余物干燥至恒重计算出不溶物百分含量, 即得永久交联 CER 的百分率.

1.3 测试表征

1.3.1 凝胶形成量 取 0.4 g 左右的交联 CER, 用 120 目不锈钢滤网包裹后置于索氏萃取器中, 用 THF 进行沸腾萃取 8 h 后, 取出交联聚合物于 60℃

真空干燥至恒重, 按减重法计算凝胶形成量.

1.3.2 IR 谱 用美国 Nicolet 5 DXC 型 FTIR 于室温下测定, 扫描 10 次. 不含凝胶的 CER 用涂膜法制样, CER 凝胶用溶胀-KBr 共研磨-烘干-压片法制样.

2 结果与讨论

2.1 溶剂和反应条件对凝胶形成量的影响

2.1.1 溶剂的选择 溶剂不仅影响反应物的溶解能力, 而且溶剂的极性也将决定着离子化反应速度的快慢, 表 1 是不同溶剂对 CER 与 DCPD(COOK)₂ 交联反应 (反应物配比除交联剂为变量外其它均按 1.2.1 的基本配方) 的影响数据.

Table 1 Effect of solvent on crosslinking of CER^{*}

No	Dosage of crosslinker(g)	Solvent	Temperature(℃)	Reaction time (h)	Gel formation(%)
1	0.7	THF	60	4	0.0
2	0.7	DMF	60	4	56.71
3	0.2	50 mL Tol + 50 mL DMF	100	2	78.37
4	0.2	25 mL Tol + 75 mL DMF	100	0.75	78.79
5	0.2	DMF	100	0.75	85.28

* The amount of TBAB catalyst is 0.4 g.

由表 1 数据可见, 当反应物配比、反应时间相同时, 于 60℃、100℃ 反应, 均以 DMF 作溶剂时的凝胶形成量最高, 说明溶剂的极性有利于离子化脱 KCl 反应的进行. CER 分子上的活性氯极易与 DCPD(COOK)₂ 发生双端脱 KCl 而交联.

2.1.2 反应温度的影响 由于环氧氯丙烷均聚物长时间承受高温会导致脱 HCl 而降解、变色, 使性能变劣, 为此研究了反应温度和反应时间对凝胶形成量的影响 (表 2).

从表 2 可以看出, 在配比、催化剂用量相同的

Table 2 Effect of reaction temperature on crosslinking of CER^{*}

No	Dosage of DCPD(COOK) ₂ (g)	Temperature (℃)	Reaction time (h)	Gel Content (G%)
2	0.7	60	4	56.71
6	0.7	80	4	84.27
7	0.7	100	0.75	88.75
8	0.7	120	0.75	87.94

* The amount of TBAB catalyst are all 0.4 g; Solvent DMF 100 mL

条件下, 于 60℃ 反应 4 h, 凝胶形成量为 56.7%, 而在 80℃ 反应 4 h, 即得到 84.27% 的凝胶, 于 100℃、120℃ 反应 0.75 h 就可得到凝胶量达 80%

以上交联 CER, 据此似可认为在所研究的温度和时间范围内, 延长反应时间几乎和提高温度等效.

2.1.3 交联剂用量的影响 交联剂的用量是决定交联反应速度的关键因素, 交联剂用量对凝胶形成量的影响如表 3 所示.

Table 3 Effect of the dosage of DCPD(COOK)₂ on crosslinking of CER^{*}

No	Dosage of DCPD(COOK) ₂ (g)	Dosage of TBAB(g)	Reaction time(h)	Gel content (G%)
9	0.0	0.4	4	0.00
5	0.2	0.2	0.75	85.28
10	0.5	0.4	0.75	88.20
7	0.7	0.4	0.75	88.75
11	0.9	0.4	0.5	85.28

^{*} Reaction temperature are all 100℃; Solvent DMF 100 mL.

表 3 的数据表明, 不加交联剂(No 9)于 100℃ 反应 4 h, 也不形成凝胶, 说明催化剂 TBAB 并不催化 CER 分子间的脱 HCl、Cl₂ 反应; 随着交联剂用量的增大, 在相同的反应时间内(No 5, 7, 10)凝胶形成量略有增加(85.28%→88.75%), 但增幅不大, 使用 0.2 g 交联剂在短时间内就可形成 85% 以上的凝胶, 这说明 CER 分子中存在的大量氯原子几乎是等活性的, 同时该交联剂量已超过按化学计量所需的最低交联剂分子数. 对于 No

11, 只是由于交联剂用量较大, 当反应进行到 0.5 h 时, 反应物已成为胶冻, 由此可见反应速度是随交联剂用量的增加而加快.

2.1.4 催化剂用量的影响 由于 DCPD(COOK)₂ 是羧酸盐, 它在 DMF 中的溶解度不大, 催化剂 TBAB 是表面活性剂, 它直接影响着羧酸盐进入有机溶剂相反应的浓度和速度. 催化剂用量对 CER 凝胶形成量的影响数据列在表 4 中.

Table 4 Effect of dosage of catalyst on crosslinking of CER^{*}

No	Dosage of TBAB(g)	Reaction time(min)	Gel content(G%)
12	0.2	45	87.91
7	0.4	45	88.75
13	0.6	25	83.87

^{*} Reaction temperature are all 100℃; the dosage of DCPD(COOK)₂ is 0.5 g; Solvent DMF 100 mL.

表 4 的数据表明, CER 凝胶形成量随催化剂用量的增加变化不大, 用量为 0.6 g 时对反应速度的促进体现在达到相近凝胶量所需的时间缩短.

2.1.5 羧酸盐种类对 CER 凝胶形成量的影响 为了证实 CER 的交联确由 DCPD(COOK)₂ 双端与氯醚胶分子上的氯反应而形成, 研究了不同结构的羧酸盐与 CER 反应形成的凝胶量(表 5)及产物 IR 谱(图 1).

Table 5 Effect of different kinds of carboxylate on crosslinking of CER^{*}

No	Carboxylate	Dosage of carboxylate(g)	Reaction time(h)	Gel formation(G%)
14	CH ₃ COOK(KAC)	0.2	4	0
7	DCPD(COOK) ₂ (KDCPD)	0.7	0.75	88.75
15	(CH ₂) ₄ (COOK) ₂ (KAA)	0.5	2	92.56

^{*} Reaction temperature are all 100℃; the dosage of TBAB is 0.4 g; Solvent DMF 100 mL.

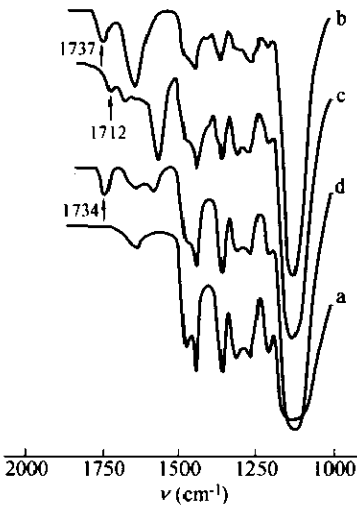


Fig. 1 IR spectra of CER(a), CER reacted with KAC(b), CER reacted with KAA(c), CER reacted with KDCPD(d)

由表 5 的数据和 IR 谱图 1 可以看出, 图 1 中未反应的 CER 吸收峰(a)在 1700~1750 cm⁻¹ 波数范围内无吸收峰, 而与 KAC、KAA 和 KDCPD 反应产物的相应谱线(b)、(c)、(d), 分别在 1737 cm⁻¹、1734 cm⁻¹、1712 cm⁻¹ 处的吸收峰是酯基的特征峰, 表明 KAC、KAA 和 KDCPD 均与 CER 发生了脱 KCl 的反应而形成了共价酯键, 所以表 1 中以 KAA 和 KDCPD 为交联剂与 CER 反应形成的凝胶量达 88% 以上; 而与 KAC 反应后虽然也形成了共价酯键, 但由于 CH₃COOK 是单官能羧酸盐, 故不能形成交联凝胶(G%=0).

二者不同之处是 KDCPD 形成的凝胶由于含有 DCPD 环从而使之具有热可逆转化特性(将在 2.2 节中证明), 而由 KAA 形成的交联酯键为热不可逆的永久交联.

2.2 交联 CER 的热可逆转化

热可逆转化百分率是按交联 CER 在 DMF 于 155℃ 与 MA 沸腾反应 5h 后反应物转变为可溶性

线型分子的百分率计算的, 反应溶解实验按 1.2.2 方法进行. 不同反应条件下所得可溶解部分的数据列在表 6 中.

Table 6 Effect of reaction temperature, time and dosage of KDCPD on the solubility of crosslinked CER based on DCPD linking bridge^{*}

No	Dosage of KDCPD(g)	Temperature (°C)	Reaction time (min)	Gel formation (G%)	Solubility in DMF + MA(155°C)		
					Insoluble(%)	Soluble(%)	Solu/Gel(%)
16	0.2	80	45	85.30	39.20	46.08	54.0
17	0.2	80	160	85.28	40.35	43.92	52.1
18	0.5	100	45	88.20	41.97	46.23	52.4
19	0.7	100	45	88.75	44.40	44.35	50.0
20	0.7	120	45	85.28	49.98	32.96	39.7

^{*} TBAB are all 0.4 g.

从表 6 可以看出, (1) 在本实验范围内, 所得交联 CER 的形成量均达 80% 以上, 所得交联 CER 均具热可逆转化特性; (2) 热可逆特性均由共价交联键中 DCPD 环的解二聚产生; (3) 热可逆程度随交联剂用量的增大、交联反应温度的提高而迅速下降, 若反应条件相同, 反应时间对热可逆程度的

影响较小, 不溶部分可能是由 DCPD 解二聚形成的 CPD 在高温下热聚合或 CER 分子间脱 HCl 或 Cl₂ 导致形成热不可逆的永久性交联所致; (4) 交联剂用量控制在 0.2 ~ 0.7 之间, 于 ≤ 100℃ 反应均可制得热可逆程度达 50% 以上的交联 CER.

REFERENCES

- 1 Xie Hongquan(谢洪泉). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1982, 5(1): 48
- 2 Jiao Shuke(焦书科). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1995, 18(6): 321
- 3 Shi Hailun(师海伦), Jiao Shuke(焦书科). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1994, 17(2): 84
- 4 Chen Xiaonong(陈晓农), Jiao Shuke(焦书科). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (5): 551
- 5 Chen Xiaonong(陈晓农), Jiao Shuke(焦书科). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1997, 20(1): 344
- 6 Bing Juanlin(邴涓林), Jiao Shuke(焦书科). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1994, (6): 702

THERMALLY REVERSIBLE COVALENT CROSSLINKING OF CHLOROPROPYLENE EPOXIDE RUBBER

DONG Yongqiang, XIA Yuzheng, CHEN Xiaonong, SHI Shuxian, WANG Shuhua, JIAO Shuke

(College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Chloropropylene epoxide homopolymer (CER) crosslinked by DCPD (COOK)₂ as crosslinker with 88.75% gel content was obtained by solution reaction, the effect of the kinds of solvent, the dosage of crosslinker and catalyst (TBAB), reaction temperature and time on the amount of polymer gel formation were studied. The results indicated that the crosslinking reaction accelerates with the ascension of the reaction temperature and time, increase of dosage of crosslinker and catalyst. Solvent affected the crosslinking reaction and the result indicated that the reaction was most efficient in DMF. It was proved by IR that the gel was generated through esterification between the chlorine on carbon of CER and the carboxylic salt group of the crosslinker by eliminate KCl. The test of reaction solubility of crosslinked CER react with maleic anhydride (MA) indicated that the crosslinked CER exhibits a thermally reversible behavior due to the dimmer (dicyclopentadiene)/monomer (cyclopentadiene) conversion of -DCPD- moieties in the crosslinkage of the copolymer, the percentage of thermally reversible conversion were decrease with the ascension of the reaction temperature, the amount of crosslinker increasing. Based on the crosslinking reaction, a novel thermoplastic elastomer of CER with higher heat-resistance and oil-resistance was obtained.

Key words Chloropropylene epoxide homopolymer, Thermally reversible covatent crosslinking, Potassium dicyclopentadienyl dicarboxylate crosslinker