

DMC 聚醚的降解研究*

颜再荣 吴立传 余爱芳 杨淑英 陈立班**

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

摘 要 研究 DMC 聚醚(双金属催化剂的聚环氧丙烷)的降解现象,讨论了各种因素对降解的影响,以及降解中不饱和度的变化情况.实验表明,DMC 聚醚的降解与自由基有关,降解在常温下 15 天后开始发生,在抗氧化剂存在下受到抑制.加入抗氧化剂 1010 和 618 可使聚醚得以稳定储存.

关键词 DMC 聚醚,降解,自由基,抗氧化剂

聚醚是一种大宗化工原料,广泛用于造纸、纺织、印染、合成革、粘合剂、涂料、润滑剂、冷却剂、弹性体、泡沫制品、密封胶及石油开发等工业部门,在高科技航空航天领域(如导弹推进剂)也得到应用^[1]. DMC 聚醚是国外近年来开发的新品种,它采用新型的双金属催化剂(DMC)制备^[1]. 各项技术指标明显优于传统的碱催化剂制得的聚醚,代表了当今聚醚发展的趋势,前景广阔.然而,由于结构的原因,各种聚醚在储存与使用过程中容易发生降解.有文献报道未经稳定化处理的聚环氧乙烷(环氧乙烷均聚醚,即 PEO)在常温下 18 天左右即开始降解^[2]. 这种降解是聚醚生产中必须关注的问题,不少人为寻求解决的方法做了努力,发现碱制聚醚因不饱和度高易于氧化降解^[3]; Affi-effat 对 PEO 的热降解机理进行过探讨^[4];还有人提出加抗氧化剂能提高 PEO 的热稳定性^[5,6]. 本文以环氧丙烷均聚物(即 PPO)为例,探讨 DMC 聚醚在使用和存放过程中出现的降解问题,并给出有效的抑制方法.

1 实验部分

1.1 原料

DMC 聚醚(PPO)和双金属催化剂(DMC),自制^[7];环氧丙烷(PO),工业级,以活化的 0.3 nm 分

子筛浸泡脱水使用.

1.2 PPO 的合成及储存

将一定量的 DMC(若要使用抗氧化剂,则与 DMC 一起加入)、PO 和其它试剂加入高压釜中,搅拌,控制温度和压力,反应一定的时间,经减压脱除挥发性物质得到 PPO.一般将 PPO 装入棕色试剂瓶,常温密封存放于避光的试剂柜中.

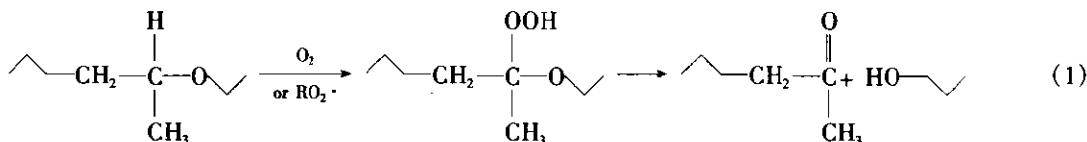
1.3 分析测试

PPO 本体粘度用上海天平仪器厂生产的 NDJ-1 型旋转粘度计在 25℃测定;其相对分子质量及其分布在 Waters991 型 GPC/LC 色谱仪上用凝胶渗透色谱法测定;其特性粘数用乌氏粘度计在 35℃苯溶液中测定.

2 结果与讨论

2.1 降解现象

已经知道聚醚降解与过氧化产物的形成有关^[4].生成的过氧基团可以分裂成过氧自由基,进而引起聚醚分子链的断裂.PPO 的重复单元中包含与醚氧原子相连的仲碳原子.该处的 C—H 键是容易受到自由基攻击的薄弱环节.因此更易发生连锁反应而降解.实验发现降解产物的红外光谱 1725 cm⁻¹处出现了清晰可辨的羰基吸收信号(见图 1).说明反应主要按式 1 所示方式进行.



实验发现 PPO 确实存在明显的降解现象.常

温密封存放的 PPO 样品随着时间的推移逐渐变

稀,测得本体粘度(如图2)和特性粘数逐渐降低(如图3和图4).其相对分子质量下降而相对分子质量分布加宽并出现双峰现象(见图5,注意图中横坐标是相对分子质量的对数,从左至右逐渐降低),说明样品中发生了大分子分解生成小分子的过程:除仲氢的过氧化(见式1)外,可能还有其它途径(如醚氧的过氧化等).从图2和图3可看出PPO经15天后,本体粘度和特性粘数开始明显降低,说明此时降解开始.从图4又可看出,PPO的降解在30天后逐渐减缓,100天以后没有明显变化;从图4还可看出,相对分子质量较大的PPO降解较快一些,这可能是因为长的分子链可发生断链的位置较多的缘故.

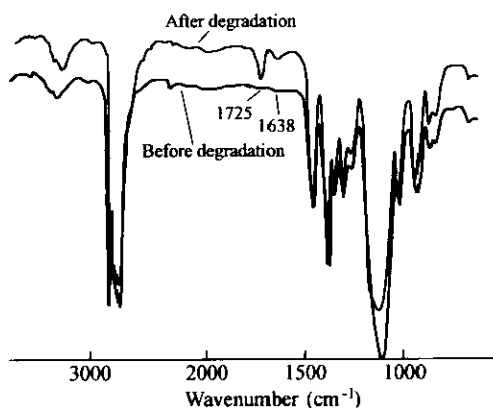


Fig. 1 IR spectrum before and after degradation

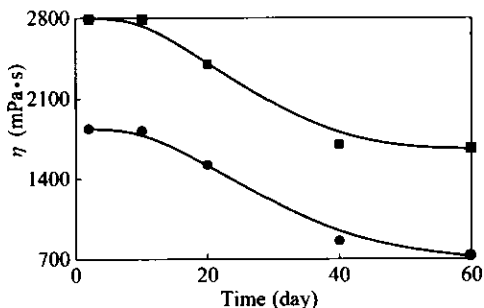


Fig. 2 Viscosity of PPO during degradation

2.2 存放环境对降解的影响

将同一个样品在不同环境中存放,测定其特性粘数随时间的变化,得到图6所示的结果.结果表明,在受到一定的光照和暴露在空气中,样品降解最快;在低温下保存,样品降解减缓;而适当地加入抗氧剂则能很好抑制降解.从该图的曲线c还可看出,用氮气保护后,降解有所减慢但并不停止.以上实验事实,说明PPO降解并非只是受到化

学计算量的氧气的氧化作用的结果,而是属于式1那类自由基引发的连锁反应.光照与升温可以提供所需的自由基,故起促进降解的作用;而加入的抗氧剂通过反应消除了体系的过氧自由基,使降解得以延缓或阻止.

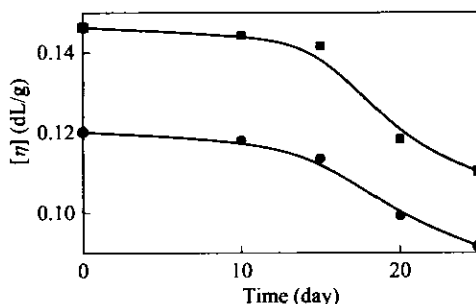


Fig. 3 Intrinsic viscosity of PPO during degradation

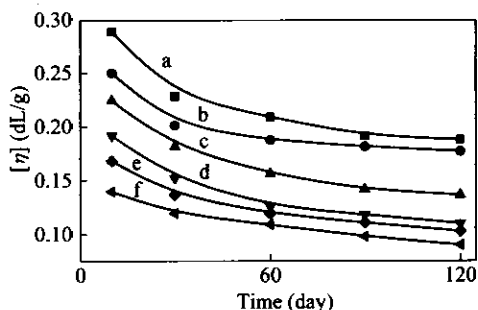


Fig. 4 Intrinsic viscosity variations of samples with different initial molecular weights during degradation

a) $\bar{M}_n = 2.65 \times 10^4$; b) $\bar{M}_n = 1.90 \times 10^4$; c) $\bar{M}_n = 8680$; d) $\bar{M}_n = 7540$; e) $\bar{M}_n = 6480$; f) $\bar{M}_n = 4339$

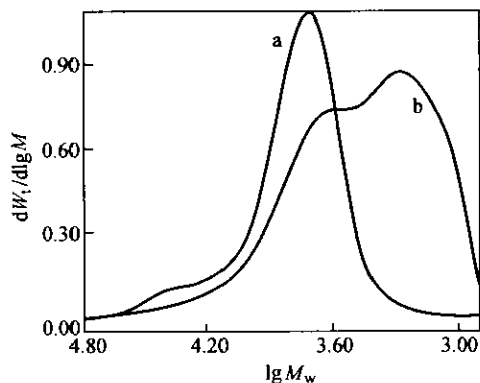


Fig. 5 GPC curves before and after degradation

a) First day sample; b) Sample after 120 days

2.3 聚醚降解中的不饱和度的变化

曾有人提出聚合物自由基降解可能形成不饱和端基^[8].为了验证PPO是否有这种可能性,对新制备的PPO样品进行直至175天的密闭存放试

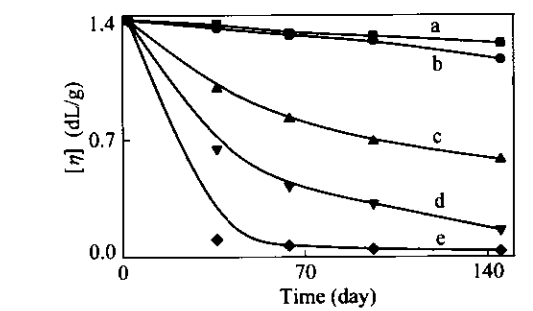


Fig. 6 Time dependence of intrinsic viscosity at different condition
a) Antioxidant 264; b) Under 4℃; c) Protected by N₂; d) Brown reagent bottle; e) Expose to light and air

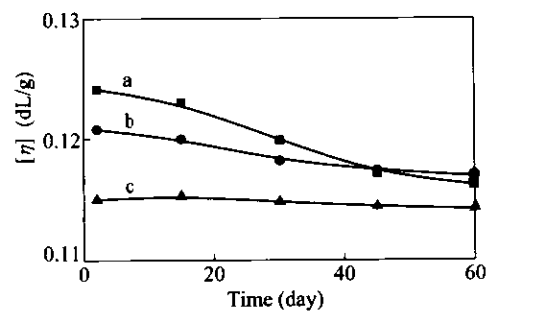


Fig. 7 Time dependence of intrinsic viscosity with different antioxidant
a) Antioxidant 264; b) Antioxidant 1010; c) Antioxidant 1010 and 618

Table 1 Observed unsaturation of PPO during degradation						
Time(days)		1	15	35	64	175
PPO1	Unsaturation(mol/kg)	0.00352	0.00376	0.00432	0.00467	0.00483 ^a
	MW	7316	—	—	—	3883
PPO2	Unsaturation(mol/kg)	0.00589	0.00604	0.00665	0.00696	0.00713 ^b
	MW	5045	—	—	—	3640

^a Note that this values < 0.1239, that was calculated assuming each break generate one C=C bond;

^b Note that this values < 0.1018, that was calculated assuming each break generate one C=C bond.

验.在不同时间测定不饱和度,得到表 1 所示结果.降解产物的红外光谱图中 1638cm⁻¹ 处仅只出现微弱的碳碳双键的吸收信号(见图 1).从这些结果可认为聚醚的降解主要不是采取生成不饱和键的断裂方式.因为如果采取这种方式,可以由降解前后相对分子质量的变化估计出降解后的不饱和度.实际测定结果是随着降解中相对分子质量的减小,不饱和度略有增加,但远没有达到假定每打断一个 PPO 分子链都生成一个不饱和端基而计算得到的估计值.(降解期间没发现不饱和度有明显的极大值,可基本排除不饱和键首先生成而后反应掉的降解方式.)

2.4 抗氧剂抑制降解的效果

在聚合前将抗氧剂与催化剂共同投入反应釜,因抗氧剂有捕捉自由基的作用,故对 PPO 的降解有抑制效果(图 5).使用不同的抗氧剂得到 3 个 PPO 样品(相对分子质量略有不同),在常温存放时显示不同的降解速率.它们特性粘数随存放时间的变化见图 7 的(a)、(b)和(c)曲线.实验数据表明,使用抗氧剂 264 抑制 PPO 降解的作用较小,抗氧剂 1010 则好得多,而抗氧剂 1010 和抗氧剂 618 配合使用时,基本上可以完全阻止 PPO 的降解.这里利用两种抗氧剂的协同效应,圆满地解决了聚醚的降解问题.

REFERENCES

1 Yan Zairong(颜再荣),Chen Liban(陈立班).Polymer Bulletin(高分子通报),2001,(5):1~6

2 Bortel E.Makromol Chem,1979,180:2491~2498

3 Liu Deyuan(刘德源),Di Chunyuan(翟春源).Polyurethane Industry(聚氨酯工业),1994,(4):33~35

4 Afifi-efiat A M,Hay J N.European Polymer Journal,1972,(8):289~297

5 Yang Qing(杨清),Lei Fangling(雷芳龄).China Plastics(中国塑料),1991,5(1):78~83

6 Wang Wei(王伟),Shang Bingkun(尚炳坤).Chemistry Advance Reagent and Polymer Material(化学推进剂与高分子材料),2000,76(4):30~31

7 Chen Liban(陈立班),Yan Zairong(颜再荣),Zhang Min(张敏),Yang Shuying(杨淑英),Yu Aifang(余爱芳),Wu Lichuan(吴立传),Liu Baohua(刘保华).CN Appl 02115068.0.2002-04-12

8 Schnabel W.Polymer Degradation Principles and Practical Applications.New York:Macmillan Publishing Co,Inc,1981.22~32

DEGRADATION OF DMC POLYETHER POLYOLS

YAN Zairong, WU Lichuan, YU Aifang, YANG Shuying, CHEN Liban

(*Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650*)

Abstract DMC polyether polyols, prepared by the polymerization of propylene oxid with dimetallic catalyot, have been found to suffer obvious degradation and decrease their viscosity and molecular weight during storage. The degradation was found to be influenced by free-radicals, temperature light, and oxygen. However, the degradation can not be stopped by isolation from air and may be eliminated by addition of anti-oxidants. This implies that the degradation is not an stoichiometric oxidation reaction with oxygen in air, but some kind of free-radical induced chain reaction.

Key words DMC polyether polyols, Degradation, Free-radical, Anti-oxidants