

开环共聚法合成热可逆共价交联聚醚橡胶*

陈晓农 焦书科**

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 以烷基铝为催化剂,双环戊二烯二甲酸双缩水甘油酯为交联单体,与环氧氯丙烷、环氧乙烷、环氧丙烷进行离子型开环共聚,制得了热可逆共价交联的聚醚橡胶.研究了聚合方法、聚合配方和工艺条件对单体转化率、共聚物组成的影响.通过 IR 和 DSC 测定及反应溶解性和高温成型实验,证明了共聚物的结构及共价交联的热可逆转化特性.

关键词 开环共聚,热可逆共价交联,聚醚,合成

环戊二烯(CPD)类化合物常温二聚成双环戊二烯(DCPD)、高温解二聚的特性,可用于热可逆共价交联(TRCC)结构^[1-6],将丙烯酸环戊二烯基乙酯进行自由基共聚制备热可逆交联聚合物已有报道^[1-4],文献曾指出 CPD 环对自由基引发很敏感,导致交联的聚合物中存在相当量的热不可逆永久交联(7%~46.7%)^[4].为克服双重引发,宜采用聚合基团和 CPD 引发聚合互不干扰的共聚反应和方法.本文以双环戊二烯二甲酸双缩水甘油酯(DGDCA)作为交联单体,与环氧氯丙烷(ECH)等环醚进行离子开环共聚,抑制了不可逆永久交联,制得了聚醚型热可逆共价交联型热塑性弹性体.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

1.1.1 单体 环氧氯丙烷聚合级,齐鲁石化公司产;环氧乙烷工业品,北京化工三厂产;KOH 共沸 1h 后收集 9~11℃ 馏分;环氧丙烷 CP 级,北京旭东化工厂产,常压分馏,收集 33~35.5℃ 馏分.单体经 4nm 分子筛干燥 48h 以上备用.

双环戊二烯二甲酸双缩水甘油酯(DGDCA)由双环戊二烯二甲酸钾(DCPD(COOK)₂)与 ECH 反应制备,纯度≥80%,有效量按纯度进行校正.

1.1.2 催化剂 三异丁基铝($\text{Al}(\text{iBu})_3$)聚合级,北京燕山石化公司合成橡胶厂产,浓度为 85g/l(己烷溶液);乙酰丙酮(acac)CP,瑞士进口; $\text{H}_3\text{PO}_4\text{AR}$,北京化工厂产,纯度≥85.0%,用 P_2O_5 制成 100% H_3PO_4 ;三乙胺(NEt_3)AR,宜兴市钮家化学试剂厂产,KOH 干燥 72h 以上;乙醚 AR,天津市化学试剂二厂产, CaH_2 干燥 48h 以上使用.

1.1.3 其它 双环戊二烯(DCPD)德国进口,纯度≥93%;甲苯(Tol)、正己烷(n-Hex)、环己烷(c-Hex)、四氢呋喃(THF)均为 AR 级,使用前经 CaH_2 干燥 48h 以上.

1.2 聚合方法

1.2.1 催化剂配制 $\text{Al}(\text{iBu})_3\text{-H}_2\text{O-acac}$ -乙醚催化剂, $\text{Al}(\text{iBu})_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NEt}_3$ 催化剂分别按文

* 1998-07-02 收稿,1999-02-20 修稿;国家自然科学基金(No 59773003)和中石化总公司基础研究基金的资助;

** 通讯联系人

献[5],[6]方法配制。

1.2.2 溶液聚合 体系进行高温充 N_2 抽排、脱水、脱氧后,依次顺序加入溶剂,于一定温度聚合一定时间后,加入 2,6-二叔丁基苯酚(264)乙醇溶液凝聚、洗涤,减压干燥。

1.2.3 沉淀聚合 以正己烷或环己烷为聚合介质,聚合后用含 1%264 的乙醇溶液洗涤、浸泡聚合物颗粒,过滤后减压干燥。

1.3 分析测试

1.3.1 特性粘度 $[\eta]$ 与室温不溶物含量 ECH 均聚物配成 0.3g/100mL 的 THF 溶液,用 G2 砂芯漏斗过滤后,用乌氏粘度计于 $25 \pm 0.1^\circ C$ 下测定粘度,按一点法计算 $[\eta]$ 值。由 G2 漏斗的增重量计算均聚物在室温下的不溶物的含量。

1.3.2 IR 光谱 美国 Nicolet Instrument 公司 5DXC 型付立叶 IR 光谱仪。均聚物采用 KBr 盐片涂膜法测定,共聚物采用 KBr 共研磨压片法制样。测定条件为室温,扫描 30 次。共聚物中 DGDCA 结构单元含量由光密度比值计算。首先配制若干个比例不同的 DGDCA 与 ECH 均聚物的 THF 溶液,测定溶液的 IR 图谱,以 $1712cm^{-1}$ ($C=O$) 和 $750cm^{-1}$ (CH_2-Cl) 作为定量计算基准峰,然后把光密度比值 D_{1712}/D_{750} 与 DGDCA/PECH 重量配比回归成如下方程(线性相关系数为 0.9996):

$$D_{1712}/D_{750} = 0.0209 + 0.0664(DGDCA/PECH)$$

由共聚物的 D_{1712}/D_{750} 比值通过该方程求出共聚物中 DGDCA 结构单元的含量。

1.3.3 反应溶解性实验 分别将 1g 交联聚合物放入二个磨口锥形瓶中,加入 0.1g 防老剂 264 和适量溶剂,其中一个加入适量马来酸酐类化合物。室温溶胀后将二份试样同时加热回流 2h,冷却后用 200 目不锈钢网过滤,将不溶物烘干,由滤网的增重量计算不溶物含量。加马来酸酐类化合物者所得不溶物含量视为永久性交联产物含量,该数值越大说明不可逆交联结构越多。

1.3.4 DSC 测定 采用美国 Perkin-Elmer 公司 DSC-2C 型差示扫描量热计。测试条件为室温 $\sim 250^\circ C$, N_2 气氛,升温速度 $20^\circ C/min$ 。

2 结果与讨论

DGDCA 与环醚的共聚虽尚文献报道较少,但甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)与 ECH 的共聚已是成熟的工艺,本文中 DGDCA 与 ECH、EO 或 PO 的共聚采用了 ECH 与 EO 或 PO 共聚的相同催化剂^[6~9]。

2.1 催化体系的选择

本文以 $Al i Bu_3-acac$ -乙醚- H_2O (简称 Al-acac)^[5] 和 $Al i Bu_3-H_3PO_4-NEt_3$ (简称 Al-P)^[6] 均可作为 ECH 均聚和 ECH-DGDCA 共聚的催化剂。聚合结果见表 1、表 2。

Table 1 The polymerization results of Al-acac-EtOEt- H_2O catalyst

No.	Feeding order	DGDCA/ECH ^a (wt/wt)	Conversion (%)	$[\eta]$ (dL/g)	Insoluble (%)
1	Tol+ Cat + ECH	0	57.8	3.55	33.0
2	Tol+ Cat + ECH + DGDCA ^a	4.39/100	53.0	-	-

a) DGDCA was used in the form of ECH solution; b) polymerization condition: $Al = 0.875mmol/100g$ monomer; $Al:acac:EtOEt:H_2O = 1:0.37:9.6:0.4$ (mole ratio); $[M] = 10g/100mL$; $T_p = 70^\circ C$; $t_p = 7h$

Table 2 The polymerization results of $\text{Al-H}_3\text{PO}_4\text{-NEt}_3$ catalyst^a

No.	Feeding order ^b	DGDCA/ECH	Conversion	$[\eta]$	Insoluble ^d
		(wt/wt)	(%)	(dL/g)	(%)
3	Tol + ECH + Cat	0	97.04	4.48	4.59
4	Tol + ECH + DGDCA + Cat	4.39/100	98.59		0
5	Tol + ECH + Cat + DGDCA	4.39/100	88.84		
6 ^c	Tol + ECH + DGDCA + Cat	2.19/100	93.00		

a) polymerization condition; $\text{Al} = 2.3\text{g}/100\text{g}$ monomer; $\text{Al}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{NEt}_3 = 1:0.17:0.13$ (mole ratio); $[\text{M}] = 10\text{g}/100\text{mL}$; $T = 70^\circ\text{C}$; $t = 4\text{h}$; b) DGDCA was used in the same way as in Table 1; c) $[\text{Al}] = 1.15\text{g}/100\text{g}$ monomer; d) in boiling (153°C) N,N -dimethyl formamide(DMF)

对照表 1、表 2 可以看出,在相同温度下 Al-acac 体系的单体转化率明显低于 Al-P 体系;ECH 均聚物的特性粘度 $[\eta]$ 差别不大,但 Al-acac 体系的不溶物含量明显多于 Al-P 体系,不溶物于 DMF 中加热后可基本溶解,说明不溶物为结晶所致^[7];对 Al-P 体系而言,加料方式和催化剂用量对转化率均影响甚小,说明 Al-P 体系对 DGDCA/ECH 共聚的催化效率基本不低于对 ECH 均聚的效率(催化剂为单体总量的 1%^[7]).

2.2 沉淀聚合

在溶液法共聚中,因 DGDCA 不溶于甲苯而出现沉淀,从而有可能造成交联密度很不均匀,影响共聚物的力学性能.同时 DGDCA 是双官能团单体,与 ECH 共聚之后形成交联高分子,转化率不高即为凝聚状,这样会给传质传热乃至出料、凝聚、洗涤、干燥等造成困难.因此以正己烷和环己烷作稀释剂进行沉淀聚合.

2.2.1 聚合反应介质的确定 将甲苯改成正己烷或环己烷后进行聚合,发现聚合速率明显加快,单体与催化剂一经接触即有大量聚合物颗粒形成,依搅拌强度的不同,颗粒直径可在零点几毫米至毫米之间变化.表 3 是不同介质中的聚合结果.对均聚而言,介质为正己烷时,产物的特性粘度 $[\eta]$ 明显下降,采用环己烷时,转化率与 ECH 均聚差别不大,而采用正己烷时,转化率较 ECH 均聚物约低 30%.从共聚物中 DGDCA 含量来看,,沉淀聚合更有利于共聚反应,从分子量、共聚转化率综合考虑,分散介质宜取环己烷.

Table 3 Polymerization results in different media^a

No	Media and feeding order ^b	DGDCA/ECH	P(DGDCA)/P(ECH)	Conversion	$[\eta]$	Insoluble
		(wt/wt)	(wt/wt) ^c	(%)	(dL/g)	(%)
7	Tol + ECH + Cat	0/100		92.3	4.39	2.60
8	Tol + ECH + DGDCA + Cat	4.39/100	1.22/100(27.8%)	98.6		
9	n-Hex + ECH + Cat	0/100		91.5	0.954	0
10	n-Hex + ECH + DGDCA + Cat	5.26/100	2.92/100(55.5%)	62.8		
11	c-Hex + ECH + Cat	0/100		76.3	5.11	2.97
12	c-Hex + ECH + DGDCA + Cat	5.13/100	1.95/100(38.0%)	72.8		

a) polymerization condition; $\text{Al}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{NEt}_3 = 1:0.17:0.13$ (mole ratio); $[\text{M}] = 10\text{g}/100\text{mL}$; $T = 70^\circ\text{C}$; $[\text{Al}] = 2.3\text{g}/100\text{g}$ monomer in No. 7 and No. 8, but 1.2g in No. 9~12; $t = 4\text{h}$ in No. 7 and No. 8, $t = 1.5\text{h}$ in No. 9~12; b) DGDCA was used in the form of ECH solution; c) the value in bracket is the ratio of $[\text{P}(\text{DGDCA}/\text{P}(\text{ECH}))]/[\text{DGDCA}/\text{ECH}]$

2.2.2 加料方式和聚合时间对转化率和组成的影响 从表 4 可以看出:先加单体还是先加催化剂对转化率影响不大,聚合 1h,转化率均高于 90%,No. 13 和 No. 16 的对照表明,共聚物中 DGDCA 的含量并不随加料方式和聚合时间的延长而呈现规律性的增减,变化

量亦较小. 该聚合体系反应速率极快, 共聚物组成的制约因素可能是单体的扩散.

Table 4 The effects of feeding order and polymerization time on conversion and the composition of copolymer^a

No	Feeding order ^b	P(DGDCA)/P(ECH) ^c (wt/wt)	Time	Conversion (%)
13	c-Hex + M + Cat	2.84/100(37.8%)	1h	90.1
14	c-Hex + Cat + M	2.33/100(31.0%)	10min	74.9
15	c-Hex + Cat + M	3.78/100(50.3%)	30min	78.2
16	c-Hex + Cat + M	3.03/100(40.4%)	1h	91.1
17	c-Hex + Cat + M	3.33/100(44.3%)	2h	93.1
18	c-Hex + Cat + M	2.37/100(31.6%)	4h	93.0
19 ^d	c-Hex + Cat + M	2.50/100(33.3%)	1 + 3h	94.7

a) polymerization condition; Al: H₃PO₄: NEt₃ = 1: 0.17: 0.13 (mole ratio); [M] = 10g/100mL; T = 80℃; [Al] = 1.2g/100g monomer; DGDCA/ECH = 7.51/100(wt/wt); b) M was the mixture of ECH and DGDCA; c) the value in bracket is the ratio of [P(DGDCA/P(ECH))]/[DGDCA/ECH]; d) adding 20% catalyst solution and 20% monomer mixture every 15min in the first hour

无论何种加料方式, 共聚物中 DGDCA 的含量均低于单体中 DGDCA 的含量, 其原因可能是 DGDCA 分子量大(332.26)难以向网络中的活性中心扩散所致, 聚合形成的网状大分子进一步阻碍了 DGDCA 向活性中心扩散所致.

2.2.3 聚合温度影响 对比表 3、表 4 的数据发现, 聚合温度从 70℃ 提高到 80℃, 以环己烷为介质时聚合转化率显著提高.

2.2.4 单体比对聚合转化率的影响(表 5) 从表 5 可以看出, 无论聚合介质是环己烷还是甲苯, 交联单体用量加大, 转化率均呈下降趋势, 在沉淀聚合中加料顺序和温度的改变也不能改变这种趋势. 其原因主要有二, 其一, 交联单体用量加大, 交联密度上升, 活性中心可能被网状聚合物包埋, 难以继续聚合, 导致虽聚合时间相同, 但转化率下降; 其二, 交联单体中存在有害杂质, 可导致活性中心失活. 但从表 3 的数据可以看出, DGDCA 不超过 10% 时, 转化率基本不受影响.

Table 5 The copolymerization results of different monomer weight ratio^a

No	Media and feeding order	DGDCA/ECH (wt/wt)	T (℃)	t (h)	Conversion (%)
20	c-Hex + M + Cat	5.13/100	70	1.5	72.8
21	c-Hex + M + Cat	19.12/100	70	1.5	46.0
22	c-Hex + Cat + M	19.2/100	70	2.0	38.7
23	c-Hex + Cat + M	7.51/100	80	1.0	91.1
24	c-Hex + Cat + M	12.98/100	80	1.0	65.8
25	Tol + Cat + M	11.60/100	70	4.0	83.2
26	Tol + Cat + M	16.00/100	70	4.0	51.4

a) polymerization condition; Al: H₃PO₄: NEt₃ = 1: 0.17: 0.13 (mole ratio); [Al] = 1.2g/100g monomer in No. 20 ~ 24; 2.3gAl/100 monomer in No. 25 and No. 26

2.3 DGDCA 与 EO、PO 的共聚

从表 6 看出, DGDCA 可以同 EO 或 PO 共聚, 由于 EO 或 PO 的沸点较低, 导致液相单体浓度较小, 从而共聚时转化率较低.

Table 6 Copolymerization of EO or PO with DGDCA^a

No.	Media and feeding order ^b	DGDCA/M ^c (wt/wt)	T (°C)	Conversion (%)
27	c-Hex + Cat + M(DGDCA/EO)	4.6/100	50	25.3
28	c-Hex + Cat + M(DGDCA/PO)	5.7/100	70	29.4

a) the polymerization catalyst was the same as in the table 4; $t = 4\text{h}$; b) M was the mixture of DGDCA with EO or PO; c) M was EO or PO

DGDCA 可与 ECH、EO 及 PO 共聚, 说明以 DGDCA 为交联单体, 通过共聚可制得一元、二元和三元的氯醇胶 (TRCCTPE).

2.4 共聚物的结构和性能

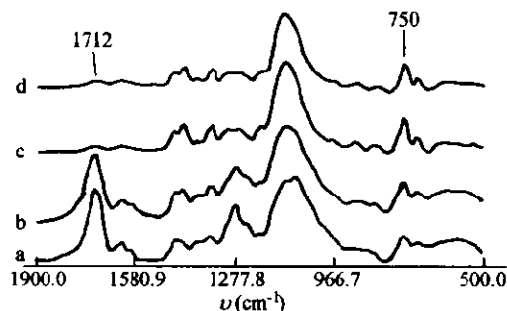


Fig. 1 IR spectra of DGDCA/ECH copolymer

The monomer weight ratio of DGDCA/ECH in a, b, c and d were 19.20/100, 19.12/100, 5.13/100, and 5.26/100 respectively

2.4.1 结构 图 1 是 DGDCA/ECH 共聚物的 IR 谱图. 从图 1 可看出, 随着 DGDCA 用量的增加, DGDCA/ECH 共聚物的羰基峰 (1712cm^{-1}) 和 $\text{C}=\text{C}$ 双键峰 ($1590 \sim 1630\text{cm}^{-1}$) 显著增强, DGDCA/EO 共聚物谱图中也有这两个吸收峰, 说明共聚物中均含有 DGDCA 结构单元. 溶液共聚时凝胶化现象和共聚物在纯溶剂中只溶胀不溶解的性质, 说明 DGDCA 双端环氧基均参与了开环聚合. 共聚物中的 DGDCA 组成不随聚合转化率的提高而改变, 分批加料和一次性投料所得共聚物组成几乎相同, 说明 DGDCA 是以随机的方

式进入分子链, 而且呈无规分布.

2.4.2 热可逆交联特性 研究表明, 以 DCPD 结构为交联点的交联聚合物可在加热时与马来酸酐 (MA) 反应而溶解, 其溶解过程是, 加热条件下交联聚合物中的 DCPD 环发生解二聚反应, 它可与解二聚生成的 CPD 与 MA 发生不可逆 Diels-Alder 环化加成反应, 最终导致交联网络结构解体, 聚合物得以溶解. 通过这种反应溶解性可证明交联结构的热可逆特性^[2,8]. DGDCA/ECH 共聚物的反应溶解性结果见表 7.

从表 7 可以看出, 共聚物在 153°C 的 DMF 中只能溶胀不能溶解, 而在含有 MA' 的 DMF 中可完全溶解或仅有少量不溶物, 不溶物含量随共聚物中 DGDCA 含量的增加而略有增加, 这可能是 DGDCA 含量较高时, DCPD 环之间发生高温 Diels-Alder 三聚或多聚的机会增加, 导致了不可逆交联结构的生成所致. 溶解性实验结果进一步证明共聚物的交联点确为 DCPD 结构, 该结构可以发生热可逆转化.

Table 7 Solubility of DGDCA/ECH copolymer^a

Sample	P(DGDCA)/P(ECH) (wt/wt)	Insoluble (%)	
		DMF	DMF + MA'
A	1.95/100	Swollen	0
B	5.33/100	Swollen	6.1
C	34.38/100	Swollen	10.2

a) MA' = monoethyl maleate

共聚物的热可逆交联特性得到高温流动性和 DSC 测试结果的进一步证实. 首先将适量 DGDCA/ECH 共聚物颗粒(粒度 2~3mm)置于模具中加压升温至 215℃, 冷却后得到表面光滑的完整薄膜片(厚度 1mm), 经拉伸发现试片具有良好的弹性, 扯断后将试片对接, 其外观形状可以复原. 这说明共聚物在高温下可以解交联而熔化并发生塑性流动, 降温后因侧基 CPD 环之间的 Diels-Alder 加成反应, 又促使共聚物形成弹性交联网络.

将上述扯断的薄片进行 DSC 测试(图 2). 从图 2 可见, 在 461K(188℃)以上的区域出现了吸热峰, 说明试样在第二次升温时(扯断之前于 215℃ 模压成型为第一次升温)仍可发生 DCPD 环的解二聚而呈现吸热效应. 另外, 在 334K(61℃)和 373K(100℃)出现强吸热峰, 这些热效应是共聚物中 ECH 链节结晶熔化的吸热效应. 它也可作为共聚物中存在结晶链段的旁证.

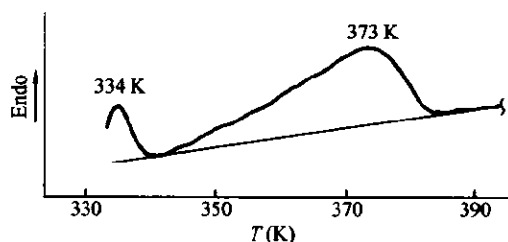


Fig. 2 DSC curve of DGDCA/ECH copolymer

REFERENCES

- 1 Japan Pat. 48-36293, 1973-11-02; Yasuhiro Takeshita. US Pat. 3826760, 1974-07-03
- 2 Jiao Shuke(焦书科). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1993, 16(3): 172~175
- 3 Bing Juanlin(邴涓林), Jiao Shuke(焦书科). Journal of Beijing Int. of Chem. Tech, 1994, 17(3): 149~151
- 4 Jiao Shuke(焦书科), Bing Juanlin(邴涓林), Li Xiaoyu(李效玉). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1994, 6: 702~705
- 5 Shi Hailun(师海伦), Jiao Shuke(焦书科). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1994, 17(2): 84~87
- 6 Chen Xiaonong(陈晓农). Ph. D thesis of BUCT(北京化工大学博士论文), 1996
- 7 Luo Chunqiao(罗春樵). Technique of Petroleum Chemical Industry(石油化工技术), 1978, 1(5): 21~23
- 8 Xie Hongquan(谢洪泉), Yu Guangquan(余光泉). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1978, 1(5): 21~24
- 9 Liu Dahua Edited(刘大华主编). Hand Book of Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业手册). First Edited(第一版), Beijing(北京): Chemical Industry Press(化工出版社), 1991. 1094~1098

SYNTHESIS OF THERMALLY REVERSIBLE COVALENT CROSSLINKED POLYETHER RUBBER BY RING-OPENING POLYMERIZATION

CHEN Xiaonong, JIAO Shuke

(College of Materials Science & Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Diglycidyl dicyclopentadienedicarboxylic acid ester (DGDCA) was used as a crosslinking monomer and was copolymerized with epoxide monomers, such as epichlorohydrin(ECH), by ring-opening polymerization catalyzed by alkyl aluminum system. The effects of polymerization procedure, feed ratio and reaction conditions on the monomer conversion and structure of the copolymer were studied in detail. It has been found that the catalytic activity of $\text{AlBu}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NEt}_3$ system was higher than $\text{Al}(\text{iBu})_3\text{-acac-EtOEt-H}_2\text{O}$ catalyst both in homopolymerization of ECH and in copolymerization of DGDCA/ECH, the properties of reaction media have influence both on molecular weight of polymer and on the conversion of copolymerized monomer, such as in homopolymerization of ECH, the $[\eta]$ of the polymer have reached 4.9(dL/g) in toluene and only 0.954(dL/g) in n-hexane under same conditions, but in copolymerization of DGDCA/ECH in n-hexane, the $[\eta]$ of copolymer was 5.11(dL/g). And the conversion was lower down to 76.3%. In addition the feeding order of monomer and catalyst were almost haven't influence on conversion and composition of copolymer, when the weight ratio of comonomer DGDCA/ECH was controlled in 31 ~ 40, the conversion of most feeding order were higher than 90% in cyclohexane as diluent and when EO or PO was used instead of ECH in copolymerization with DGDCA similar results and rules as above has been obtained. The structure and thermally reversible covalent crosslinking properties of the obtained copolymers were confirmed by IR analysis and the tests of reacting solubility, DSC and pyrofluxibility.

Key words Ring-opening copolymerization, Thermally reversible covalent crosslinking, Polyether synthesis