

氯化聚乙烯的热可逆共价交联*

董永强 陈晓农 夏宇正 焦书科**

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 采用新型热可逆共价交联剂,以溶液反应法使氯化聚乙烯(CPE)交联制得了凝胶量在80%左右的共价交联CPE,研究了不同牌号CPE、催化剂及其用量、反应温度、反应时间及交联剂用量对CPE交联程度的影响,并测定了共价交联CPE的热可逆转化特性。

关键词 热可逆共价交联剂,氯化聚乙烯(CPE),凝胶量(G%)

氯化聚乙烯(CPE)通常用作耐油耐腐蚀粘合剂或耐油弹性体,由于CPE线形大分子上有不稳定的叔氯或烯丙基氯故容易受热脱HCl,为提高其耐热性及力学性能,常采用硫化法将其交联。常用的硫化剂为硫脲、多胺、三巯基均三嗪和过氧化物等^[1]。CPE经“硫化”交联后,耐热性和强度虽有提高,但由于交联键的热不可逆,导致丧失了宝贵的热塑性。1991年以来,焦书科等利用环戊二烯(CPD)/双环戊二烯(DCPD)的可逆转化特性,用CPD或DCPD的衍生物作含氯聚合物(如含活性氯的丙烯酸酯橡胶和聚氯乙烯)的共价交联制得了多种热可逆共价交联的热塑性弹性体(TPE),并测定了所得TPE的热可逆转化行为^[2-6]。

本文是在已有研究的基础上,以DCPD-(COOK)₂为交联剂、CPE为含活性氯线型聚合物,通过溶液反应法使CPE交联,藉以制取兼具CPE硫化胶物性、且又能保持反复加工的可塑性共价交联氯化聚乙烯热塑性弹性体(CPE-TPE)。

1 实验部分

1.1 原料

氯化聚乙烯牌号为135A、135B、130B、140B(含氯量分别为34%~36%、34%~36%、29%~30%、39%~41%),山东维坊亚星集团有限公司提供;双环戊二烯二甲酸钾(DCPD(COOK)₂)实验室自制,纯度>99%;四甲基溴化铵(TMAB)为北京市化学试剂研究产品,分析纯;四丁基溴化铵(TBAB)为北京大兴兴福精细化学研究所产品,分

析纯;四丁基碘化铵(TBAI)为防化学院实验工厂产品,分析纯;聚乙二醇(PEG-400)为苏州正兴化工研究产品,分析纯;十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB)为北京化学试剂公司产品,分析纯;工业酒精为北京兴盛化工有限公司产品,工业纯;2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(防老剂264)为工业纯;己二酸钾(KAA)为实验室自制。

1.2 交联实验

在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计的三口烧瓶中,依次加入DCPD(COOK)₂,催化剂后迅速加入25 mL二甲基甲酰胺及(DMF)75 mL甲苯,开动搅拌,缓缓加入CPE(5 g)与264(0.2 g)的混合物(基本配方为:CPE 5 g,DCPD(COOK)₂0.7 g,TBAB 0.4 g,以下实验除另有注明者外均采用该配方),充N₂1 min,搅拌15 min后开始加热。于100℃反应一定时间,反应结束后在搅拌下向烧瓶中加入一定量的工业酒精使CPE凝聚,将产物切碎后用酒精洗涤两次,用去离子水洗涤两次并浸泡过夜,取出后于60℃真空干燥至恒重。

1.3 分析测试

1.3.1 凝胶量 取0.4 g左右的交联产物,用120目不锈钢滤网包裹后置于索氏抽提器中,以甲苯为溶剂于100℃萃取24 h,取出于60℃真空干燥至恒重,根据滤网的增重计算凝胶含量。

1.3.2 IR测定 采用美国Nicolet 5DXC型FTIR仪。测试条件为室温;扫描10次;凝胶含量为0的试样采用KBr盐片涂膜法,凝胶含量高的试样采用溶胀-KBr共研磨-烘干-压片法。

* 2001-02-05 收稿,2001-03-16 修稿;国家自然科学基金(基金号 2007400)、北京市自然科学基金(基金号 2002015)和中国石化集团公司技术开发中心资助项目; ** 通讯联系人

1.3.3 交联产物的反应溶解性实验 取 0.1 g 左右的交联 CPE,置于 10 mL 的梨形瓶中,加入 10 mL 的邻二氯苯,及 3% 的马来酸酐(MA)、1% 的 264,浸泡 12 h 后将反应液加热至 190℃并保持 5 h 冷却后将产物用 120 目不锈钢滤网过滤,不溶部分放入索氏抽提器用甲苯萃取 24 h.萃取剩余物于 60℃真空干燥至恒重,计算不溶物含量(该不溶物为永久交联 CPE).

2 结果与讨论

2.1 影响交联反应的因素

2.1.1 不同牌号 CPE 的凝胶形成量 不同牌号 CPE 由于其原料 PE 的分子量、氯含量及结晶度不同,它们均会影响 CPE 的交联反应,实验所得 4 种 CPE 的凝胶形成量列入表 1.

Table 1 The crosslinking reaction of different kinds of CPE with DCPD(COOK)₂ *

No	Kinds of CPE	M _n of PE (× 10 ⁴)	Content of Cl (%)	Gel content (%)
1	130B	8	29 ~ 30	67.00
2	135B	8	34 ~ 36	70.84
3	140B	8	39 ~ 41	71.72
4	135A	12	34 ~ 36	81.79

* Reaction time 4 h, temperature 100℃

由表 1 的实验数据可见,在相同反应条件下 B 类 3 种 CPE 凝胶形成量随氯含量的增加变化不大.尽管其氯含量约差 10%,但它们的活性氯(烯丙基氯或叔氯)的含量却大致相同.与 135B 对比,135A 的凝胶形成量要高于 135B 型 CPE(约高 10%).尽管二者的含氯量相近,但由于 135A 型 CPE 的原料 PE 分子量高,可能其活性氯含量高、最终导致其与交联剂的反应点较多所致(为此以下实验均采用 135A 型 CPE).

2.1.2 反应时间及反应温度对凝胶形成量的影响 CPE 长时间受热会脱 HCl 降解而导致性能变坏.为了尽可能避免 CPE 降解或变色,因此研究了反应时间和温度对凝胶形成量的影响(表 2).

表 2 的数据表明,凝胶形成量随反应时间的延长有很大提高,但是反应时间由 2 h 延长到 4 h 增长幅度远没有 0~2 h 的增长幅度大.这显然是由于交联剂与 CPE 的反应是脱除 KCl 的反应,速度较慢,需较长时间才可完成(故以下实验均取反

应时间为 4 h);反应 2 h 后,CPE 大分子上的活性氯趋向反应完全,剩下活性氯很少导致凝胶量增长较慢;凝胶含量随反应温度的提高而增大(No 8,9,4).反应在 60℃进行时凝胶形成量极少,当反应温度提高到 75℃,凝胶量可达到 43.76%;反应温度提高到 100℃后,凝胶含量几乎又增长一倍.考虑到反应温度过高会导致 CPE 的分解,且为溶剂甲苯的沸点(110℃)所限,故以下的实验反应温度均取 100℃.

Table 2 Effect of reaction time and temperature on crosslinking of CPE

No	Reaction time (h)	Temperature(℃)	Gel content(%)
5	0	21*	0.00
6	2	100	64.25
7	3	100	74.64
4	4	100	81.79
8	4	60	2.05
9	4	75	43.76
10	4	80	63.69
11	4	90	67.46

* At room temperature

2.1.3 催化剂种类及其用量对凝胶形成量的影响 由于 DCPD(COOK)₂ 是羧酸盐难溶于有机溶剂,为此研究了几种相转移催化剂对凝胶形成量的影响(表 3).

Table 3 Effect of catalyst and their dosage on crosslinking of CPE *

No	Catalyst	Dosage of catalyst (g)	Reaction time (h)	Gel content (%)
12	No catalyst	0.0	4	0.00
13	PEG-400	0.5	4	4.10
14	HDTMAB	0.4	4	58.26
15	TMAB	0.2	4	1.80
16	TBAI	0.4	4	66.94
4	TBAB	0.4	4	81.79
17	TBAB	0.4	2	67.96
18	TBAB	0.8	0.75	64.25

* Temperature 100℃

表 3 的数据表明,在该实验条件下不加催化剂于 100℃反应 4 h 后,12 号样的凝胶含量为 0;催化剂对反应速度影响很大,几种催化剂的效果也明显不同,增大催化剂的用量也可加快反应速度.这正说明了只有使用适当的相转移催化剂才可以使交联反应顺利发生,其中以 TBAB 的效果最好.

2.1.4 交联剂用量对凝胶形成量的影响 不同交联剂用量与 CPE 反应的实验结果列在表 4 中.

Table 4 Effect of the dosage of DCPD (COOK)₂ on crosslinking of CPE^{*}

No	Dosage of DCPD(COOK) ₂ (g)	COOK/Cl (mole ratio)	Gel content (%)
19	0.0	0	0.21
20	0.2	0.027	2.33
21	0.25	0.034	9.85
22	0.31	0.042	63.42
4	0.7	0.094	81.79

^{*} Reaction time 4 h, temperature 100℃

由表 4 可知,凝胶含量随交联剂用量的增加而增大.在上述反应条件下 CPE 与 DCPD(COOK)₂ 反应最高凝胶形成量可达 81.79%.

2.1.5 羧酸盐种类对 CPE 凝胶形成量的影响

表 5 的数据表明,CH₃COOK 虽可与 CPE 反应(见图 1 中 1724 cm⁻¹ 酯基吸收峰),由于它是单官能羧酸盐,故不能形成交联凝胶;DCPD(COOK)₂ 和 KAA 均属双官能羧酸盐,在相同条件下二者均可形成 >60% 的凝胶,二者不同之处是前者的凝胶由于存在 DCPD 环而具有热可逆转化特性,而后者则形成热不可逆的永久交联凝胶.

Table 5 Effect of different kinds of crosslinker on crosslinking of CPE^{*}

No	Crosslinker	Dosage of crosslinker(g)	Reaction time(h)	Gel content (%)
23	CH ₃ COOK	0.2	4	0.00
6	DCPD(COOK) ₂	0.7	2	64.25
24	KAA	0.5	4	61.32

^{*} Temperature 100℃

2.2 IR 分析

由 IR 谱图(图 1)可见,6 号样(经 DCPD(COOK)₂ 交联, G% = 64.25)和 23 号样(与

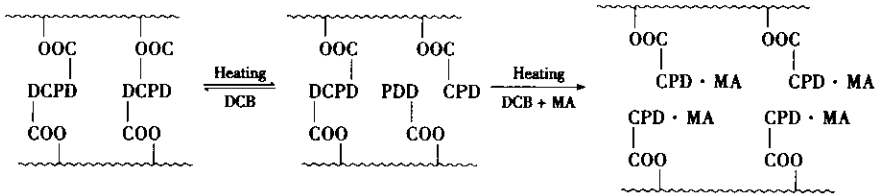


Fig. 1 IR spectra of Sample 6, 23 (crosslinked CPE) (CPE reacted with CH₃COOK)

CH₃COOK 反应, G% = 0),二者在 1724 cm⁻¹ 处均有吸收峰(酯键),表明二者均与 CPE 发生了酯化反应.由于 DCPD(COOK)₂ 的双官能性导致形成了交联凝胶,而 CH₃COOK 是单官能羧酸盐,只发生反应,不能导致交联.并且 6 号样在 1648 cm⁻¹ 处有吸收峰,是 DCPD 的双键振动峰,也说明交联是由 DCPD(COOK)₂ 与 CPE 双端酯化所致.

2.3 共价交联 CPE 的热可逆转化

2.3.1 反应溶解性试验及反应时间对永久交联形成的影响 将 DCPD(COOK)₂ 与 CPE 反应形成的凝胶置于邻二氯苯中加热到沸腾,由于交联键中的 DCPD 环受热解聚,生成 CPD,该 CPD 与 MA 发生不可逆的 Diels-Alder 加成反应,最终导致交联网状结构解体,形成线形 CPE 分子.反应过程如下:



由表 6 中数据可见,经交联的 CPE,其凝胶含量越高,热可逆部分越大;交联产物在甲苯中不溶物可高达 81.79,但该交联 CPE 在邻二氯苯中与 MA 沸腾反应 5 h 后再用甲苯萃取则不溶物大大降低.表明 DCPD 共价交联键在高温下可以解二聚,形成的 CPD 与 MA 反应后,形成线性大分子,导致可溶部分可达 44% ~ 54%,证明大部分交联

Table 6 Effect of reaction time on the solubility of crosslinked CPE based on DCPD linking bridges

No	Reaction time(h)	Gel content (%)	Insoluble (%)	Soluble (%) [*]
5	0	0.00	0.00	0.00
6	2	64.25	12.38	21.87
7	3	74.64	30.92	43.72
4	4	81.79	27.02	54.77

^{*} Treated with a maleic compound before being refluxed in tol

是由热可逆共价交联所引起,而不溶部分(12% ~ 31%)可能是由于解二聚形成的 CPD 在高温下热聚合或 CPE 分子间脱 HCl 或 Cl₂ 形成永久交联所致.

2.3.2 反应温度对永久交联形成的影响

反应温度是形成凝胶的主要影响因素之一,前已证实(表 2)反应温度过低交联反应不发生;而温度过高,又易导致 CPD 或 CPE 的副反应形成永久交联的 CPE.因此,研究了交联温度对热可逆转化行为的影响(表 7).

由表 7 数据可知,随着反应温度的提高,不可逆部分增大;这可能是由于 CPE 在较高温度下更易于分子间脱 HCl 或 Cl₂ 形成永久交联.当交联温度处于 75 ~ 100℃ 时,所形成的共价交联键绝大部分(永久交联 < 27%)可发生热可逆转化.

Table 7 Effect of temperature on the solubility of crosslinked CPE based on DCPD linking bridges

No	Temperature (℃)	Gel content (%)	Insoluble (%)	Soluble (%)
6	75	43.76	1.04	42.72
7	80	63.69	1.46	62.23
8	90	67.46	4.78	62.68
4	100	81.79	27.02	54.77
24	100	61.32	48.16	13.16

综上所述,双环戊二烯二羧酸盐可使氯化聚乙烯交联,反应形成的交联键具有热可逆转化特性;选用季铵盐相转移催化剂可以显著提高反应速度;CPE 的交联程度随反应温度的升高和反应时间延长而提高,但是交联键的热不可逆部分增多.

REFERENCES

1 Liu Dahua. (刘大华). 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. 1 129 ~ 1 132

2 Jiao shuke(焦书科). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1993, 16(3): 172 ~ 175

3 Jiao Shuke(焦书科), Bing Juanlin(郇涓林), Li Xiaoyu(李效玉). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1994, (6): 702 ~ 705

4 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

5 Chen Xiaonong(陈晓农), Jiao Shuke(焦书科). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (5): 564 ~ 572

6 Chen Xiaonong(陈晓农). Study on Thermally Reversible Covalent Crosslinked TPE(热可逆共价交联的热塑性弹性体研究). Ph D Thesis. College of Materials Science & Engineering of BUCT(北京化工大学材料科学与工程学院), 1996

THERMALLY REVERSIBLE COVALENT CROSSLINKING OF CHLORINATED POLYETHYLENE

DONG Yongqiang, CHEN Xiaonong, XIA Yuzheng, JIAO Shuke

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

Abstract A new type of thermally reversible covalent crosslinker was applied to chlorinated polyethylene(CPE) in order to get a thermally reversible covalent crosslinked CPE and a crosslinked product with 81.79% gel content was obtained by means of solution reaction. The effects of CPE grades, catalysts and their dosage, reaction temperature and time and the dosage of crosslinker on the gel content were studied. It was proved by IR that the gel was generated through esterification between the chlorine on carbon of CPE and the carboxylic salt groups of the crosslinker. The gel content increases with the extension of reaction time and enhancement of temperature and also increases with the increased dosage of crosslinker. It was found that no gel was generated if the phase transfer catalyst was not applied to the reaction system. The crosslinked CPE exhibited thermally reversible behavior due to the dimer/monomer(cyclopentadiene) conversion of -DCPD- moieties via reversible Diels-Alder cycloaddition.

Key words Thermally reversible crosslinker, Chlorinated polyethylene, Gel