

丙烯酸乙酯/烯丙基缩水甘油醚共聚物的 热可逆共价交联*

焦书科** 殷 红 夏宇正

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 研究了双环戊二烯基二羧酸及其铵盐对丙烯酸乙酯/烯丙基缩水甘油醚共聚物的交联反应,对比了二者的交联速度.用 DSC 评价了它们的热可逆转化行为.制得了热可逆部分达 79.7% 的共价交联环氧型丙烯酸酯橡胶.

关键词 环氧型丙烯酸酯橡胶,热可逆共价交联剂,共价键的热可逆转化

丙烯酸酯橡胶(ACM)是一类兼具耐热、耐油、耐臭氧老化特性且性能/价格比相对优越的特种合成橡胶.就其可发生硫化的活性侧基常分为含活性氯型和环氧型两类,本文所述的丙烯酸乙酯(EA)/烯丙基缩水甘油醚(AGE)共聚物就是以乳聚法制得、以 AGE 作硫化点单体的环氧型 ACM(E_p -ACM).由于这类橡胶的硫化一是需特殊的硫化体系(如胺或铵盐),二是必须要经高能耗二次硫化才能获得良好的综合物性.因此将其转化为热塑性弹性体(TPE)是竞相研究的课题,Coran 等^[1]曾用动态硫化法将其转化成热塑性弹性体(TPE),由于这种方法是在挤出机中加入硫化剂使部分 ACM 硫化,因而不仅交联度和可塑性很难控制,而且由于形成的硫化胶是—C—O—N—C—或—O—C—热不可逆的共价交联,因而必将有损于其热塑性.本文在研究热可逆共价交联反应的基础上^[2]采用两种热可逆共价交联剂,研究了 EA/AGE 共聚物的热可逆交联进程,并评价了—C—C—共价交联键的热可逆转化行为.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

EA/AGE 共聚物 按常规乳聚法合成,配方中 EA/AGE 分别为 97.5/2.5,97/3(W/W),共聚物 $ML_{1+4}^{100} = 38$,凝胶含量分别为 0.3% 和 0.7%,环氧值分别为 0.020mol/100g 和 0.025mol/100g.

交联剂 DCPD($COOH$)₂ 参照文献方法合成^[3], $T_m = 206^\circ C$,白色粉末;双环戊二烯基二羧

酸铵 [DCPD($COONH_4$)₂],白色粉末, $T_d = 197^\circ C$.

试剂四氢呋喃(THF),AR,bp 66 $^\circ C$,北京化工厂产;N-甲基-2-吡咯烷酮(MPK),AR,bp 202 $^\circ C$,中国医药上海试剂公司经销;N,N'-二甲基甲酰胺(DMF),AR,bp 153 $^\circ C$,北京益利精细化学品有限公司产;己二酸(APA),AR,北京化工厂产;1,4-二氧六环(DO),AR,bp 101 $^\circ C$,北京化工厂产.

1.2 交联反应和凝胶含量的测定

将 5g E_p -ACM 溶于 100mL THF 中,经 120 目不锈钢网过滤后,加入适量的交联剂,于 66 $^\circ C$ 回流 6h,使交联剂与环氧基充分反应,冷却至室温,再用 120 目不锈钢网过滤,将不溶物干燥至恒重,按增重法计算交联物百分含量.

1.3 解交联反应和不溶物含量测定

取交联物 2~3g 放入 50mL DMF 中,加热至 DMF 沸点(153 $^\circ C$),回流 6h,使 DCPD 解聚,趁热用 120 目不锈钢网过滤,将不溶物干燥至恒重,钢网增重部分为永久交联物,解交联物百分含量按减重法计算.

1.4 结构物性表征

交联剂和共聚物(交联前后)结构表征.采用 KBr 压片,于 Nicolet-DXC FTIR 上测定,热分析采用 Perkin-Elmer 公司 DSC-2C 型差示扫描量热仪,条件为 100~250 $^\circ C$, N_2 气氛,升降温速度 10 $^\circ C/min$.

2 结果与讨论

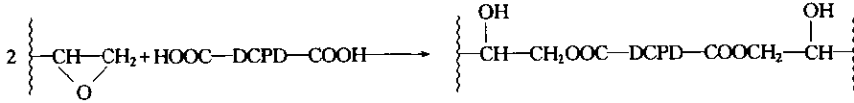
2.1 热可逆共价交联剂和交联反应

本文所用的交联剂 DCPD(COOH)₂ 和 DCPD(COONH₄)₂ 均为含双环戊二烯环的衍生物,已经证明衍生物中 DCPD 的解聚(形成 CPD)温度都在 160~220℃ 之间^[4],而且解聚的 CPD 在常温

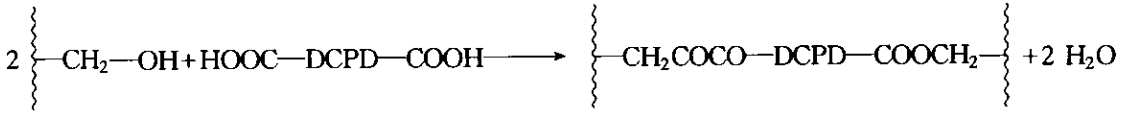
下又可自动形成 DCPD 共价交联,故称为热可逆共价交联剂^[2].而交联反应则是人们通常熟知的酸或氨等的活泼氢对环氧基的开环酯化(或醚化)、胺基化来实现的.其可能的反应途径可列举如下:

以 DCPD(COOH)₂ 作交联剂:

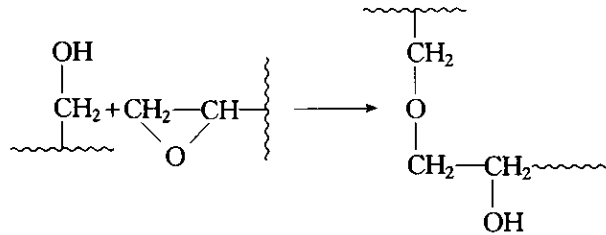
I 酸-环氧基开环酯化



II 酸与反应 I 产物形成的羟基酯化



III 环氧-羟基醚化反应

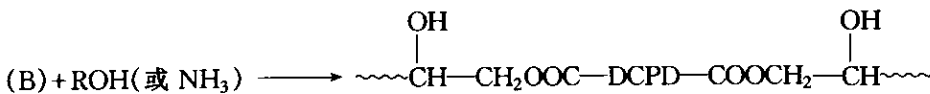
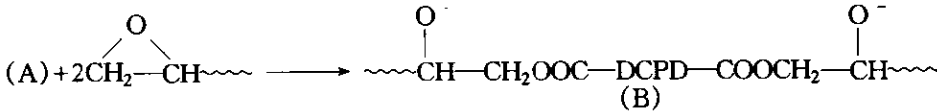
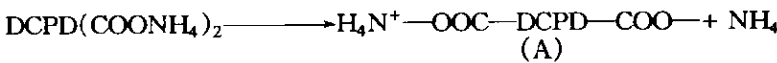


显然若发生 I、II 交联反应,则交联键中存有 DCPD 环,理应可发生热可逆转化,由于反应 III 形成的交联为不含 DCPD 环的醚键,则不可能发生热可逆转化(为永久交联).模型化合物的实验已证明^[5],当有碱或无催化剂时,反应 I 比反应 II、

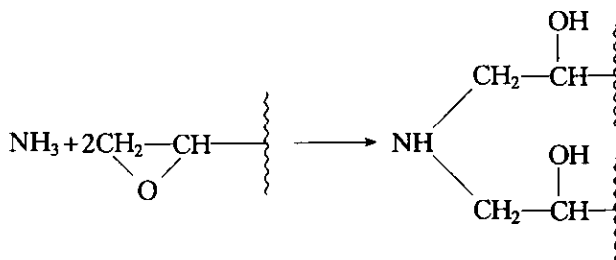
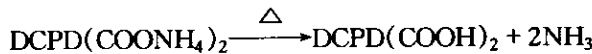
III 快两倍,当有醇存在时却是反应 II、III 占优势.

以 DCPD(COONH₄)₂ 作交联剂时,除发生与上面类似的交联反应外,由于 DCPD(COONH₄)₂ 的解离和热分解,还会发生 IV、V 的交联反应.

IV DCPD(COONH₄)₂ 的解离和交联



V DCPD(COONH₄)₂ 的分解反应和交联



从以上的交联反应可以看出,无论采用哪种交联剂,形成不含 DCPD 环的热不可逆交联是不可避免的。

2.2 DCPD(COONH₄)₂ 用量对交联进程的影响

将不同 AGE 结合量(结合量分别为 0.02mol/100g 和 0.025mol/100g)的 ACM 分别溶于 THF 中,然后加入不同量的交联剂,反应 6h 后所得交联产物的百分含量如图 1 所示:

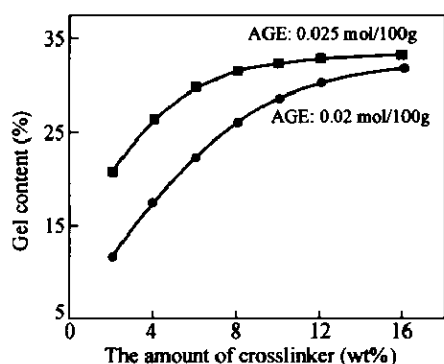


Fig. 1 Relationship between the amount (wt%) of DCPD(COOH)₂ and the percentage of crosslinkage

图 1 的数据表明:(1) ACM 的交联百分率随 ACM 中的环氧基含量的增多而增大,符合酸-环氧开环酯化的一般规律;(2) ACM 的凝胶(交联)含量随交联剂用量的增加而增大,当 DCPD(COOH)₂ 的用量达 16% 时,两种 ACM 的交联均趋于定值(33%),这似乎有悖于按等摩尔比计算的用量为 2%~3% 就应达到 100% 交联的理论值,这可能是由于处于 ACM 侧基的环氧基被高分子链包埋和不易扩散所致,因为改用 4% 的己二酸作同样实验,交联百分率也只能达到 47%。

2.3 不同交联剂对交联进程的影响

将环氧基结合量为 0.025mol/100g 胶、ML₁₊₄¹⁰⁰ = 38 的 ACM 溶于 THF 中,分别加入不同量的 DCPD(COOH)₂ 和 DCPD(COONH₄)₂,于 66℃ 回流反应 6h,所得交联产率示于图 2。

从图 2 可以看出,(1)当交联剂用量较少(< 8%)时,DCPD(COONH₄)₂ 的形成凝胶的百分率低于 DCPD(COOH)₂,这可能是由于 DCPD(COONH₄)₂ 按摩尔计的实际用量比 DCPD(COOH)₂ 少,且反应温度较低[DCPD(COONH₄)₂ 的分解温度为 197℃],由热分解形成的羧基量也较少所致;(2)当用量 > 8% 后,交联剂的离子浓度不再是制约因素,此时由于

DCPD(COONH₄)₂ 可同时进行 2.2 节中 1→IV 的交联反应,致使其最终形成凝胶的百分率远大于 DCPD(COOH)₂。

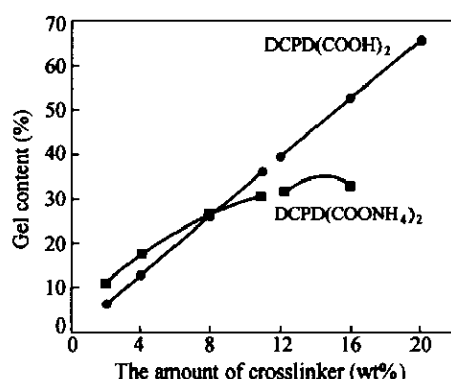


Fig. 2 Relationship between different crosslinkers and their percent of crosslinking

2.4 温度对交联反应和解交联反应的影响

按实验部分的交联和解交联反应条件,采用不同沸点的反应介质(THF 66℃, THF-DO 混合物介质 72~85℃, DO 101℃, DMF 153℃),研究了 DCPD(COOH)₂ 对环氧结合量为 0.025mol/100g 胶、ML₁₊₄¹⁰⁰ = 38 的 ACM 的交联和解交联进程的影响,得到了表 1 和图 3 的实验结果。

Table 1 The effect of crosslinking temperature (T) on percentage of crosslinked ACM

Reaction medium	T(°C)	Percentage of crosslinked ACM(%)
THF	66	18
THF-Dioxane mix.	72	33
	85	14

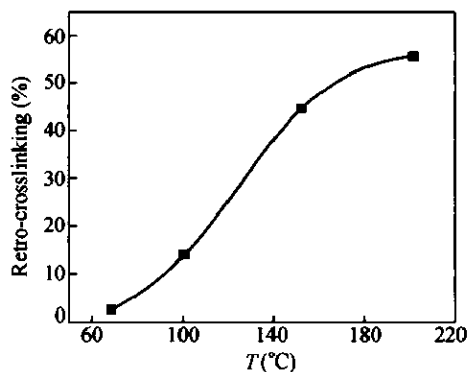


Fig. 3 Relationship between crosslinking temperature and retro-crosslinking

图 3 的数据表明,DCPD(COOH)₂ 的解聚百分率几乎随反应介质温度的升高而呈线性增大,

这显然是由 DCPD 环的热敏特性所决定的,正是由于温度高对于解二聚和促进交联反应均有利,且 CPD 二聚的速度又较慢,故得出表 1 中适于交联反应的温度有一个最佳值(70℃左右)。

2.5 交联产物的解聚反应程度的对比

以不同量的两种交联剂使环氧结合量为 0.025mol/100g 胶的 ACM 在相同的温度下(70℃)交联,所得交联产物分别于相同的温度(153℃)下解交联,所得结果列于表 2。

Table 2 The comparison of tetra-crosslinking degree between DCPD(COOH)₂ and DCPD(COONH₄)₂

Crosslinker	Amount of crosslinker (phr)	Crosslinked ACM(%)	Retro-crosslinking (wt%)
DCPD(COOH) ₂	4	18.6	6.9
	8	26.2	10.1
	16	33.9	15.0
	20	34.2	21.9
DCPD(COONH ₄) ₂	4	12.8	5.8
	8	29.3	23.4
	12	36.8	27.4
	20	64.0	29.0

从表 2 的数据可以看出,(1) ACM 的交联和解聚百分率均随交联剂用量的增多而增大;(2) 当交联剂用量相同或相近时,DCPD(COONH₄)₂ 的交联、解交联百分率均高于 DCPD(COOH)₂。DCPD(COONH₄)₂ 的解交联百分率最高可达 79.7% (依据表 2 中交联剂用量为 8phr 的数据算出)。这显然是由于 DCPD(COONH₄)₂ 除了与 DCPD(COOH)₂ 发生类似的 I~III 的交联反应外,还会发生本身特定的 IV 交联反应,且二者均可发生类似的 DCPD 环解聚反应所致;(3) 二者均有相当量的(DCPD(COONH₄)₂ 为 20.3%,DCPD(COOH)₂ 为 25.5%)不能解聚的永久性交联,且前者低于后者。导致这一结果的可能原因是,(1) 解聚温度不够高(DSC 测定的吸热峰为 160~220℃),反应时间尚短,解聚反应不充分;(2) 体系中产生了由羧基与环氧基反应(2.1 中的 III)形成的共价醚键交联;(3) 由高温解聚形成的 CPD 发生自由基型热聚合,导致形成如下结构的热不可逆共价交联聚合物:



2.6 交联产物和解二聚反应的 IR、DSC 分析

图 4 是 E_p-ACM 交联前后的 IR 谱图。图中

吸收谱线 1 是未交联 E_p-ACM,谱线 2 是用 DCPD(COOH)₂ 交联的样品,谱线 3 是 1、2 的示差。从谱线 3 可以看出,在丙烯酸酯原有的羰基峰(1730cm⁻¹)的高场又出现了一个表征交联剂中羧基的 1747cm⁻¹特征峰,由于环戊二烯与羧基的共轭使峰位向高场移动,据此证明,交联剂确与 E_p-ACM 发生了交联。

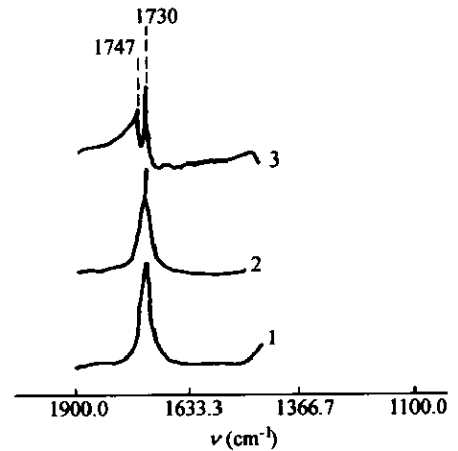


Fig. 4 IR of E_p-ACM before and after crosslinking
1) Before crosslinking of E_p-ACM; 2) Crosslinked with DCPD(COOH)₂; 3) Differential absorb peak

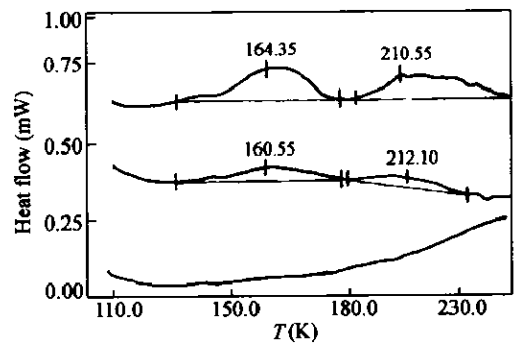


Fig. 5 DSC curves of E_p-ACM crosslinking by different crosslinking agents (scanning rate 10℃/min)

图 5 是以 DCPD(COONH₄)₂ (1)、DCPD(COOH)₂ (2) 为交联剂和以己二酸作交联剂 (3) 交联 E_p-ACM 的 DSC 分析结果,从中可以看出,(1) 和 (2) 均在 160~220℃ 出现了两个明显的吸热峰,其相应的焓变 $\Delta H_1 = 5.32\text{J/g}$, $\Delta H_2 = 1.97\text{J/g}$,与 (3) 无此吸热峰相比,这两个吸热峰显然是由 DCPD 环吸热解聚所致; $\Delta H_1 > \Delta H_2$ 表明 DCPD(COONH₄)₂ 的共价交联的 DCPD 更易解聚,且解聚更完全。这一结果不仅证明交联剂的

DCPD 环确可热解,而且也揭示出铵盐的解聚百分率高于 DCPD(COOH)₂ 的内在原因.

REFERENCES

- 1 Coran A Y, Patel R. Rubber Chem Technol, 1980, 53: 781~785
- 2 Jiao Shuke(焦书科). China Synthetic Rubber Industry (合成橡胶工业), 1995, 18(6): 321~324
- 3 Chen Xiaonong(陈晓农), Li Ning(李宁), Jiao Shuke(焦书科). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1996, 19(3): 159~161
- 4 Chen Xiaonong(陈晓农), Jiao Shuke(焦书科). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1997, 20(1): 344~347
- 5 Shechter, Wynstra. Industrial & Engineering Chemistry, 1956, 48: 86~93

STUDY ON THE THERMALLY REVERSIBLE COVALENT CROSSLINKING OF ETHYL ACRYLATE/ALLYL GLYCIDYL ETHER COPOLYMER

JIAO Shuke, YIN Hong, XIA Yuzheng

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

Abstract The thermally reversible covalent crosslinking of epoxy acrylate rubber (E_p -ACM) which is a copolymer of ethyl acrylate/allyl glycidyl ether was studied by using two thermally reversible covalent crosslinking agents, i.e. dicyclopentadienyl dicarboxylic acid and diammonium dicyclopentadienyl carboxylate. The effects of the crosslinker amount, crosslinking and retro-crosslinking temperatures on the crosslinking rate, yield of crosslinking and retro-crosslinking were investigated in detail. It has been found that both the crosslinking and the retro-crosslinking rates increase with the increasing of crosslinker amount. The highest yield of crosslinked polymer was beyond 60% and the efficiency of retro-crosslinking was as high as 79.7% when DCPD (COONH₄)₂ was used as crosslinker. It could be concluded that diammonium dicyclopentadienyl carboxylate was a more efficient crosslinking agent than its carboxylic acid. But for the effect of temperature on the yield of crosslinked polymers the best optimum temperature was only around 70°C. In spite of what kind of crosslinking agent was used, the thermal irreversible covalent crosslinkage was present (20% ~ 25%) in the crosslinked copolymer. The possible reasons for this were: (1) the retro-crosslinking was not high enough because the reaction temperature was lower than 160~220°C (detn. by DSC); (2) there was thermal irreversible covalent ether bond formed in the course of the E_p -ACM crosslinking with the crosslinker; (3) free radical polymerization of CPD which formed under the retro-crosslinking conditions could happen. The analysis data by FTIR and DSC confirmed that the crosslinkage provided by crosslinking agent and the gained covalent crosslinked copolymer exhibits thermally reversible conversion behavior.

Key words Epoxy acrylate rubber, Thermally reversible covalent crosslinking, Thermally reversible conversion of covalent crosslinkage