

热可逆性共价交联热塑性弹性体的研究*

焦书科 邴涓林 李效玉 余鼎声

(北京化工学院高分子系, 北京, 100029)

摘 要

本文以丙烯酸环戊二烯基乙酯 (CPDEA)、烯丙基环戊二烯 (A-CPD) 与丙烯酸乙酯 (EA) 进行乳液共聚, 制得了含环戊二烯侧基的共聚物. 研究了工艺条件对转化率的影响, 测定了共聚物的溶解性能和热转化行为.

关键词 丙烯酸环戊二烯基乙酯、烯丙基环戊二烯、丙烯酸酯共聚物、Diels-Alder 反应

目前生产和研究的热塑性弹性体 (TPE) 大都是以物理交联微区为基础的共聚物或共混物 (如聚苯乙烯类、聚氨酯和聚酰胺等)^[1]. 它们在高温下依靠塑料相的熔融实现塑性流动, 而在低温下借助玻璃化或结晶微区形成物理交联使橡胶相显示“硫化胶”弹性. 近期报道的动态硫化^[2]和动态全硫化^[3]技术 (又称热塑性硫化胶 TPV), 它们是在实现塑料与橡胶共混加工的同时使橡胶部分硫化或全硫化, 这种 TPE 制造方法的实质虽仍是由线型高分子来提供塑性流动, 但其橡胶弹性却是通过橡胶分子的共价键化学交联来实现的, 显然这种处于分散相中硫化胶的共价交联键不具备热可逆特性. 现有 TPE 的耐热温度不高、强度偏低和永久变形较大等缺点都可能与上述两类 TPE 中的交联键型有关.

1979 年 Kennedy^[4]等报道了一种利用环戊二烯 (CPD) 的 Diels-Alder 反应制取热可逆性共价交联热塑性弹性体 (RC-TPE) 的新方法. 他们用含活性氯的聚合物 (氯化丁基橡胶 Cl-IIR 和氯化乙丙橡胶 Cl-EPR) 与 $(\text{CH}_3)_2\text{AlCPD}$ 反应, 通过 Cl-CPD 基交换, 把 CPD 引作 IIR 或 EPR 的侧基, CPD 再经 Diels-Alder 和 retro-Diels-Alder 反应来实现共价键交联的热可逆转化; 后来 Salamone 等^[5]又以聚二氯代磷嗪与环戊二烯基乙醇钠 (CPDE-Na) 反应, 把 CPD 引作聚磷嗪的侧基, 并研究了产物的热可逆转化行为.

本文首先通过典型的有机反应, 合成了两种含 CPD 基团的烯类单体, 然后采用常规的乳液共聚方法, 使之与丙烯酸乙酯共聚, 制得了含 CPD 侧基的丙烯酸酯共聚物, 并考察了所得产物的溶解性能和热可逆转化行为.

* 1993 年 9 月 2 日收到; 国家自然科学基金资助课题

实 验 部 分

1. 原料及规格

环戊二烯, 由工业级双环戊二烯裂解制得, 沸点 $41-42\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_D^{19}=1.4446$, 比重 0.8021; 环戊二烯基乙醇 (CPDE), 丙烯酸环戊二烯基乙酯 (CPDEA) 均为本实验室自制^[6,7]; 烯丙基溴, 化学纯, 北京化工厂, 经 3A 分子筛干燥 24h; 丙烯酸乙酯 (EA), 聚合级, 北京东方化工厂, 经碱、水洗后干燥蒸馏, 沸点 $39-40\text{ }^{\circ}\text{C}/332.8\text{ Pa}$ 四氢呋喃 (THF), 二甲基甲酰胺 (DMF), 过硫酸钾 (KPS), 亚硫酸氢钠, 均为分析纯, 未处理直接使用; 十二烷基硫酸钠 (SDS), 化学纯, 天津助剂厂; 对苯二酚, 化学纯, 北京北郊农场化工厂; 马来酸酐 (MA), 化学纯, 北京防化研究院化工厂. 其它酸、碱试剂均为分析纯.

2. 合成及聚合方法

(1) 环戊二烯基乙醇 (CPDE) 参照文献^[6]方法合成. 无色液体, 沸点 $37\text{ }^{\circ}\text{C}/1332.8\text{ Pa}$ $n_D^{20}=1.4972$, 比重 0.9803.

(2) 丙烯酸环戊二烯基乙酯 (CPDEA), 参照文献方法^[7]由丙烯酰氯 (AC) 与 CPDE 反应制得, 沸点 $40-43\text{ }^{\circ}\text{C}/1733.186\text{ Pa}$, $n_D^{20}=1.4536$.

(3) 烯丙基环戊二烯 (A-CPD), 在装有电磁搅拌的 250ml 反应瓶中, 在 N_2 保护下加入 35ml (0.4mol) 烯丙基溴, 于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 滴加环戊二烯基钠的 THF 溶液 (浓度为 2.4 mol/l), 在该温度下反应 1h 后, 用布氏漏斗抽滤除去生成的 NaBr, 滤液经减压蒸馏, 沸点 $65-68\text{ }^{\circ}\text{C}/5332.88\text{ Pa}$, 得 A-CPD 22g, 收率 52%, 有特殊气味的无色液体, $n_D^{20}=1.4744$, 比重 0.8917 ($19\text{ }^{\circ}\text{C}$).

(4) 乳液共聚合 向装有搅拌器、温度计、冷凝器、恒压滴液漏斗和 N_2 导管的四颈瓶中, 依次加入去离子水、乳化剂和 $1/4$ 的单体, 搅拌乳化后, 用 N_2 吹扫 5 分钟, 再加入引发剂 (KPS), 搅拌均匀后升温至 $60\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 然后滴加剩余单体, 进行聚合. 共聚配方为: 水 (50g), SDS (0.5g), OP-10 (0.5g), KPS (0.025g), NaHSO_3 (0.025g), EA (25-xg), A-CPD 或 CPDEA (xg). 反应过程中采用干物重法测定单体转化率. 聚合结束后加入 CH_3OH 析出聚合物, 经水洗后置于真空烘箱中, 于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥至恒重, 为测试胶样.

3. 结构物性测定

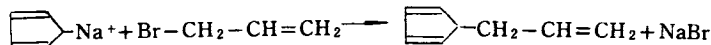
产物结构采用美国 Nicolet 605XB 型 FTIR, 紫外光谱 (UV) 采用日本岛津公司 UV-260 测定; 差热分析 (DSC) 采用 PE 公司 DSC-2 型测定仪, 升温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

交联不溶物含量 取一定重量的干燥胶样, 用 200 目钢网包好, 置于索氏萃取器中, 以 DMF 加热回流萃取至不溶物重量恒定 (约 48h), 取出胶样, 干燥至恒重, 按减重法确定不溶物 (即交联物) 含量. 胶样加入 DMF 和 MA 于 DMF 沸腾温度约 ($150-155\text{ }^{\circ}\text{C}$) 回流溶解, 不溶部分按如上相同方法确定交联物含量.

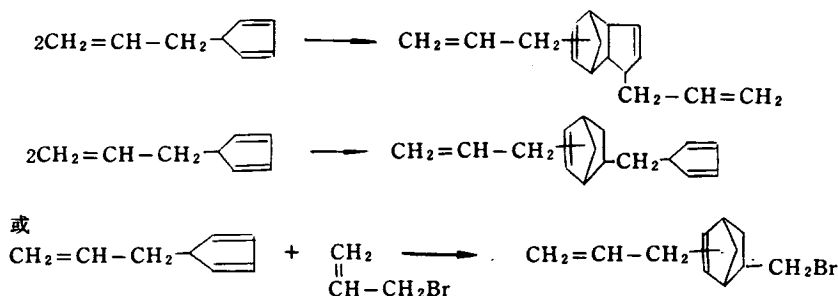
结 果 与 讨 论

1. A-CPD 的合成和性质

由于烯丙基环戊二烯的合成和性质报道甚少, 且收率很低. 我们参照专利方法^[8] 按如下典型反应合成了烯丙基环戊二烯 (A-CPD):



研究了反应温度、时间和产物处理时间对 A-CPD 收率的影响. 所得数据表明, A-CPD 收率随反应温度的升高和反应时间的延长而降低, (从 0 °C 的 52% 下降至 20 °C 的 25%, 从 40 min 的 52% 下降至 180 min 的 26%). 这似乎有悖于化学反应的一般规律. 事实上这种现象恰好说明, 环戊二烯钠和烯丙基溴之间的脱 NaBr 极易进行 (0 °C, 10 min), 提高反应温度和延长反应时间都会使产物之间及产物和烯丙基溴之间发生 Diels-Alder 环化加成反应:



等, 形成高分子量产物, 滞留在反应瓶中, 导致 A-CPD 收率显著下降. 图 1 的数据也明显地反映出这种性质, 当反应完成后, 将其在室温下停放一段时间, 然后再进行蒸馏提纯, 从 NaBr 得率看, 反应物的反应程度始终 (10—180 min) 在 80% 以上, 但延长处理时间后 A-CPD 的收率却迅速下降.

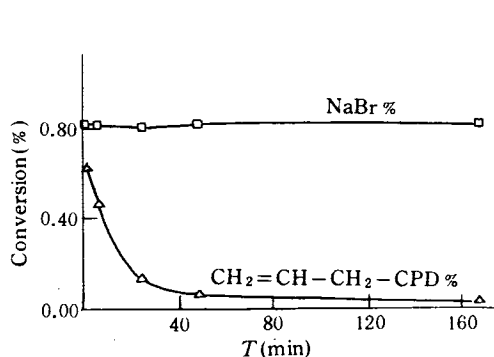


Fig.1 The effect of product stored time at room temperature on yield of A-CPD

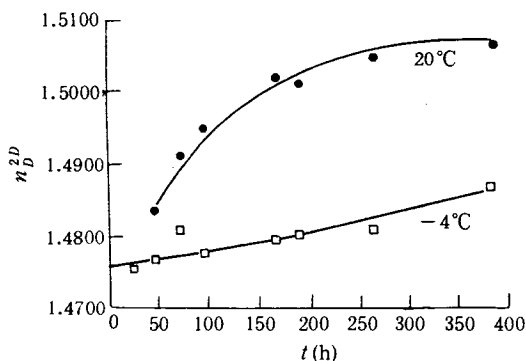


Fig.2 Refractive index of A-CPD changes with stored time

产物 (A-CPD) 的不稳定性, 还可从精制后 A-CPD 于不同温度下贮存, 其折光率随时间的变化 (图 2) 看出。

因此, 提高 A-CPD 收率和纯度的关键步骤是: 低温短时间反应, 低温精制和贮存。

2. 乳液共聚合

(1) A-CPD 用量对转化率和共聚物 $[\eta]$ 的影响

采用相同配方和聚合条件 (见实验部分) 于 60 °C 进行乳液共聚, 对比了 EA 均聚和 A-CPD 参与共聚的转化率-时间关系 (图 3) 和最终转化率- $[\eta]$ 关系 (表 1)。

Tab.1 The effect of A-CPD on $[\eta]$ of copolymer

A-CPD used (%)	0	2.5	8.0	10.0
Conversion*, (%)	99.6	80.2	53.0	30.1
$[\eta]$ of copolymer, (dl/g)	3.35	2.99	1.86	—

* Copolyn. temperature 60 °C, Copolyn. time 800 min

图 2 和表 1 的数据表明, 与 EA 均聚相比, 随着 A-CPD 用量的增加, 共聚速率明显降低, 且所得共聚物的 $[\eta]$ 也显著下降, 说明 A-CPD 有缓聚作用。这可能是 A-CPD 中的烯丙基发生退化链转移所致。

(2) 聚合温度的影响 (表 2)

Tab.2 The effect of copolymerization temperature on yield of copolymer and gel

Copolyn. temp. (°C)	30	40	50	60
Yield of copolymer ^a (%)	trace	53.8	64	80.2 (75) ^c
Amount of gel ^b (g)	non	0.4492	0.7860	1.3670 (7.12) ^c

a: In all case the amount of A-CPD are all 2.5%; b: Gel floating on the surface of latex in polyn. process; c: The yield on copolymer and amount of gel in copolymerization of EA/CPDEA (CPDEA used 8%). Other conditions are the same as Fig.3

从表 2 的数据可以看出, 共聚物收率和聚合过程中产生的凝胶量均随聚合温度的提高而增大。聚合温度的升高不仅加速了引发剂 (KPS) 的分解而产生自由基的速度, 而且也有利于提高烯丙基自由基 (退化链转移产生的 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CPD}$) 的引发活性, 因此共聚物收率的提高是容易理解的。至于凝胶量的增大, 可能是 CPD 基的 Diels-Alder 反应或其参与聚合所引起。

(3) 共聚物的结构测定

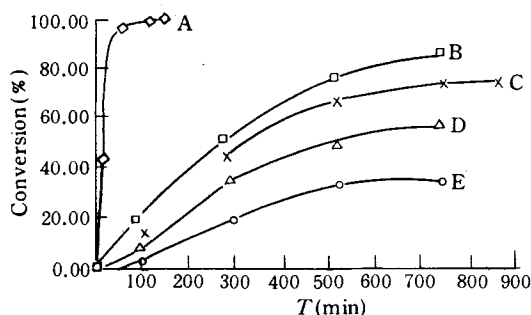


Fig.3 Conversion-time relations of EA homopolymerization and EA/A-CPD copolymerization

- A: EA homopolymerization
- B: EA/A-CPD copolymerization (A-CPD used 2.5%)
- C: EA/A-CPD copolymerization (A-CPD used 5.0%)
- D: EA/A-CPD copolymerization (A-CPD used 8.0%)
- E: EA/A-CPD copolymerization (A-CPD used 10.0%)

由于 UV 对共轭双键很敏感, 故本测试所用的试样是胶样在加入 DMF 和 MA 后, 加热回流, 取其可溶部分配成 5% 的 THF 溶液, 进行 UV 测定 (图 4A, B), 并以 EA 均聚物的 THF 溶液 (5%) 作为参比物进行对照 (图 4C)。

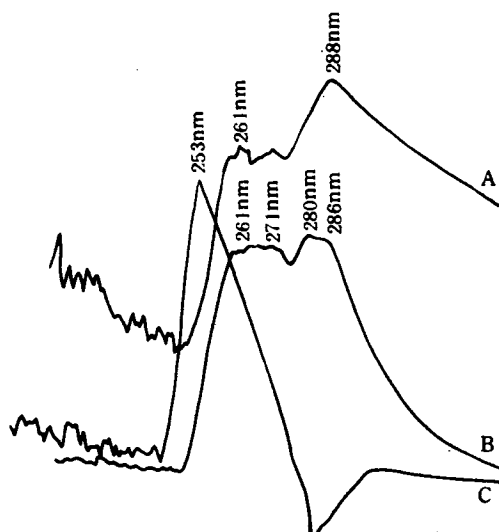


Fig.4 The UV spectrum of EA homopolymer and EA/A-CPD copolymer

A: THF solution of 5% EA/CPDEA copolymer (CPDEA used 8%) B: THF solution of 5% EA/A-CPD copolymer (A-CPD used 2.5%) C: 5% THF solution of EA homopolymer

从图 4 可以看到, EA 均聚物 (C) 的羰基峰出现在 253 nm 处, 而 A、B 两种共聚物均出现两个峰, 261 nm 吸收峰可视为 EA 中羰基峰的兰移, 288—286 nm 是环戊二烯基共轭双键的吸收峰。由此证明, A、B 两种 EA 共聚物均含有 CPD 侧基。

(4) 共聚物的溶解性

EA 均聚物在 DMF、THF 和甲苯等溶剂中微热短时间 (约 20 min) 即可全部溶解。而含 CPD 的 EA 共聚物在 DMF、THF 或甲苯中即使加热到 120 °C, 24hr. 只溶胀不溶解。可见共聚物发生了某种程度的交联。为此我们称取一定量的共聚物, 分别用 200 目的钢网包好置于索氏萃取器中, 用 DMF 回流萃取 48hr., 测得不溶于 DMF 的交联聚合物含量; 同时将一定量的共聚物加入 DMF 和马来酸酐 (MA) 后加热回流 (150—155 °C) 48hr., 取出不溶物,

再次干燥称重, 所得溶解性和反应溶解性实验结果一并列在表 3 中。

Tab.3 The solubility of EA copolymer in DMF before and after reaction with maleic anhydride

Copolymer	Amount of A-CPD or CPDEA (%)	Insolubles in DMF (%)	
		DMF	DMF + MA
EA + A-CPD	8	97.52	6.46
EA + A-CPD	2.5	92.09	32.46
EA + CPDEA	10	90.17	46.77
EA + CPDEA	8	99.31	9.99
Gel of EA + CPDEA copolymer	8	79.62	30.47

从表 3 的数据可以看出: ①所有共聚物均不溶于 DMF, 不溶物含量高达 90% 以上 (除凝胶物外), 据理推测这些不溶物应是 CPD 发生 Diels-Alder 二聚形成 DCP 共价交联或是 CPD 聚合形成“永久性”共价交联聚合物所致。

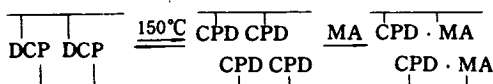
CPD 之间二聚形成 DCP 共价交联:



CPD 聚合形成“永久性”共价交联:



② 共聚物于 DMF 中加入 MA 于 150—155 °C 回流后, 不溶物含量大大减少, 但均未减少至零. 不溶物的减少可归因于高温下解聚的 CPD 与 MA 之间发生如下的 Diels-Alder 竞争反应:



由于 MA 含有极性共轭双键, 故优先和 CPD 发生环化加成反应, 使交联聚合物转变为可溶性线型分子. 这一结果不仅表明了 DCP 共价交联的热可逆性, 而且也证明了 CPD 与 MA 的 Diels-Alder 反应占主导地位 (环化加成能力大于 CPD 之间的二聚化). 至于尚有一定比例的不溶物, 可能的原因有二: 一是裂解温度不够高 (因 CPD 的裂解温度约为 170 °C)、时间不够长, 致使 DCP 未能全部裂解为 CPD; 二是在共聚或加热处理过程中部分 CPD 发生了聚合形成如前所述的“永久性”热不可逆交联聚合物. ③ 共聚过程中形成的凝胶, 不论在 DMF 中还是与 DMF、MA 共热, 其可溶部分的比例特别小, 可能是某些 CPD 在加热共聚时本身聚合形成永久性交联聚合物所致.

(5) 共聚物的热转变行为

取两个 A-CPD 用量不同的 EA 共聚物进行 DSC 分析, 得到的结果列在图 5 中. 试样在 DSC 分析中吸热或放热峰的宽度和峰高, 与升温速度、试样重量及交联成分的比例有关. 由图 5 可以看出, 试样 A 的吸热峰在 177 °C, 试样 B 的吸热峰在 154 °C, 二者均处于 DCP 裂解温度范围 (150—170 °C). 这些数据又一次说明, 共聚物的 CPD 侧基可以发生 Diels-Alder 反应, 形成的 DCP 共价交联键是热可逆性的.

综上所述, 本文以烯丙基环戊二烯、丙烯酸环戊二烯基乙酯分别与丙

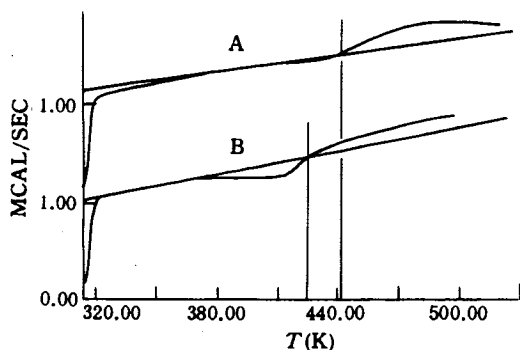


Fig.5 DSC pattern of EA/A-CPD copolymer
A-EA/A-CPD copolymer (A-CPD used 2.5%)
B-EA/A-CPD copolymer (A-CPD used 8.0%)

烯酸乙酯进行乳液共聚, 制得了含环戊二烯侧基的共聚物; 结构分析、反应溶解性和热转变行为证明, 所得共聚物为新型热可逆性共价交联热塑性弹性体。

参 考 文 献

- [1] 谢洪泉, 合成橡胶工业, 1988, 11 (1), 45
- [2] 谢忠麟, 合成橡胶工业, 1990, 13 (3), 151
- [3] 孙文远, 刘彦殉, 弹性体, 1991, 1 (4), 56; Coran A. Y., et al., *Rubb. Chem. Technol.*, 1982, 55 (2), 116; *U. S. pat.*, 4, 104, 210 (1978)
- [4] Kennedy J. P., and Castner K. F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1979, 17, 2055; *U. S. pat.*, 4, 138, 441
- [5] Salamone J. C., Chung Y., Clough D. B., and Watterson A. C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1988, 26, 2923
- [6] 邴涓林, 李效玉, 焦书科, 北京化工学院学报, 1994, 21 (1), 41
- [7] 邴涓林, 李效玉, 焦书科, 合成橡胶工业, 1994, 17 (3), 149
- [8] *U. S. pat.*, 3, 287, 395; *Ital. pat.*, 722, 246

A STUDY ON THERMOPLASTIC ELASTOMERS WITH THERMALLY REVERSIBLE COVALENT CROSSLINKS

JIAO Shuke, BING Juanlin, LI Xiaoyu, YU Dingsheng

(Department of Polymer Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029)

ABSTRACT

Through the emulsion copolymerization of cyclopentadienyl-ethyl acrylate, allyl cyclopentadiene and ethyl acrylate, a copolymer with substituted cyclopentadiene group was prepared. The effect of polymerization conditions on yields of copolymer, the solubility in solvents and the behaviour of thermal-conversion of copolymer were also studied. The conclusion is that a novel thermoplastic elastomer with thermally reversible covalent crosslinks was obtained.

Key words Cyclopentadienyl ethyl acrylate, Allyl-cyclopentdiene, Copolymer of ethyl acrylate, Diels-Alder reaction