

# 水溶性热塑性结晶高聚物聚环氧乙烷的合成及其性能的研究\*

谢洪泉 张继红

(湖北省化学研究所)

## 摘 要

环氧乙烷于双金属氧联醇盐或  $i\text{-Bu}_3\text{Al-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -二甲基苯胺 (DMA) 四元催化剂作用下在甲苯中呈均相聚合。二种催化剂均显示出高度活性,但前一体系的聚合速度较后一体系平缓。产物分子量可高达一百万。如用石油醇醚为溶剂,则转化率及分子量均下降。四元催化剂的最佳组成比为  $i\text{-Bu}_3\text{Al}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{DMA} = 1:0.17:0.17:0.10$ 。产物溶于水并能模压成型。扯断强度随分子量增加而增加,可达 100 公斤/厘米<sup>2</sup>。

Hill<sup>[1]</sup>、Miller<sup>[2]</sup>、Vandenberg<sup>[3]</sup>、Furukawa<sup>[4]</sup>、Kambara<sup>[5]</sup>、键谷勤<sup>[6]</sup>等相继用碱土金属碳酸盐、异丙醇铝-氯化锌、烷基铝-水-乙酰基丙酮、二乙基锌-氧化铝、烷基铝-镍络合物、烷基镁<sup>[7]</sup>等作为催化剂而获得了高分子量聚环氧乙烷。但这些催化剂有的不稳定、有的用量多、有的转化率或产物分子量不高。Teyssie 等<sup>[8]</sup>报道过双金属氧联醇盐可作为环氧烷烃的聚合催化剂。我们<sup>[9]</sup>曾报道用三异丁基铝-磷酸-水-叔胺四元催化剂聚合环氧氯丙烷的一些行为。本工作则研究了用双金属氧联醇盐及四元催化剂聚合环氧乙烷的一些规律及所得高聚物的某些物理机械性能。

## 实 验 部 分

### 1. 原料

单体、溶剂的处理以及四元催化剂的制备见文献<sup>[9]</sup>。双金属氧联醇盐催化剂由异丙醇铝及醋酸锌在十氢萘中反应制得<sup>[8]</sup>。用 EDTA 络合滴定法测得 Al/Zn 比在 2 左右。

### 2. 聚合

聚合在纯氮保护下于干燥器皿中进行,参见文献<sup>[9]</sup>。

### 3. 表征

环氧乙烷高聚物的比浓对数粘度  $\eta_i$  在 30°C 下以浓度为 0.1% 的水溶液测得。可用一点法根据  $[\eta] = \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)/c}$  算得  $[\eta]$ , 再按公式  $[\eta] = 1.25 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.78}$  算

\* 1982年5月24日收到。

成分子量。熔融指数系在 XRZ 熔融指数测定仪于 180℃ 及 5 公斤负荷的条件下测定。抗张强度在小型电子拉力机上测得。

## 结果和讨论

### 1. 双金属氧联醇盐作为聚合催化剂的效果

(1) 催化剂用量及单体浓度对聚合的影响 图 1 指出，双金属催化剂用量对聚合速度有较大的影响。催化剂用量增加，一定时间内的转化率上升，产物分子量下降。当单体浓度为 15 克/100 毫升，催化剂用量为 1.5% 时，在 50℃ 聚合 20 小时的转化率可达 90% 以上， $\eta_i$  在 5 左右，相当于分子量  $\sim 80$  万。当单体浓度在 10 克/100 毫升时，催化剂用量需增至 2.25% 以上，转化率才达 90% 以上， $\eta_i$  在 5 左右。图 2 表明，如固定催化剂用量，则随单体浓度减少，一定时间的转化率下降，产物分子量增大。

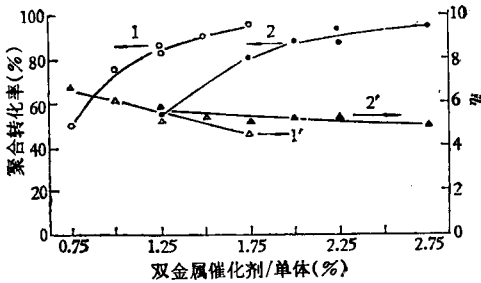


图 1 不同单体浓度下催化剂对聚合的影响  
1, 1'-15%M; 2, 2'-10%M; 50℃

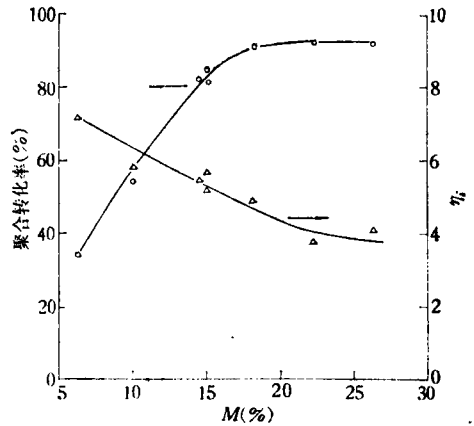


图 2 固定催化剂用量下单体浓度对聚合的影响  
双金属催化剂/单体 = 1.25%, 50℃

(2) 聚合温度及时间对聚合的影响 自图 3 可见，聚合速度随反应温度增加而增加。60℃ 时聚合物分子量的变化与 50℃ 类似(见图 3 及图 4)，一开始分子量较大，随聚合进行，分子量下降，直至稳定。而 40℃ 则分子量基本上保持不变。可以认为聚合温度大于 40℃ 时，聚合过程中单体及聚合物链中的氧与活性中心竞相反应，导致聚合物链断

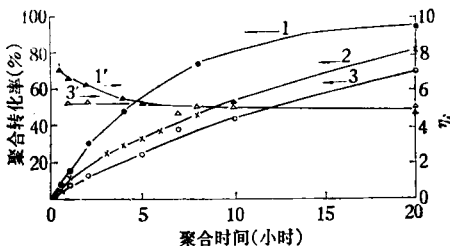


图 3 不同温度下聚合时间的影响  
双金属催化剂/单体 = 1.25%, 15%M,  
1, 1'-50℃; 2, 2'-50℃; 3, 3'-40℃

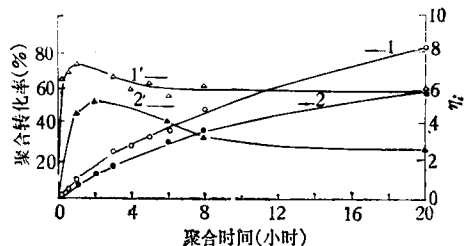


图 4 不同溶剂中聚合时间的影响  
双金属催化剂/单体 = 1.25%, 15%M,  
1, 1'-甲苯; 2, 2'-石油醚 50℃.

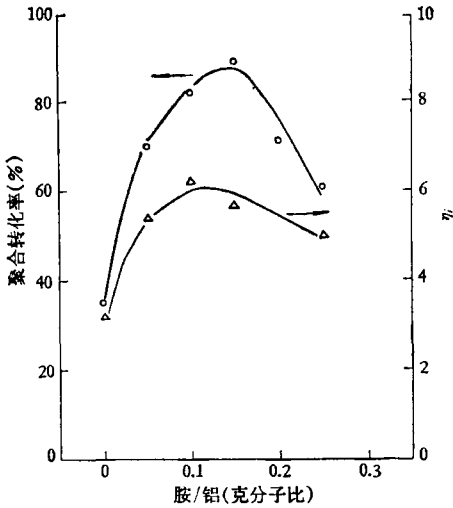


图5 酸/铝比为 0.17 时胺/铝比对聚合的影响  
 $i\text{-Bu}_3\text{Al}/M = 0.75\%$ ;  $20\%M$ ;  $50^\circ\text{C}$

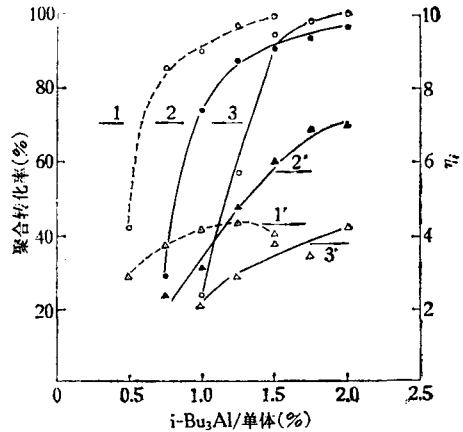


图6 四元催化剂对聚合的影响  
 $50^\circ\text{C}$ ;  $20\text{h}$ ; 胺/铝比 =  $0, 1'$ ;  $1, 1'$ — $15\%M$ , 酸/铝 =  $0.2$ ;  $2, 2'$ — $10\%M$ , 酸/铝 =  $0.17$ ;  $3, 3'$ — $10\%M$ , 酸/铝 =  $0.20$

裂。这一规律在用双金属催化剂聚合环氧丙烷<sup>[10]</sup>过程中已发现。不同的是聚环氧丙烷链的断裂在聚合温度大于  $60^\circ\text{C}$ ，而聚环氧乙烷链的断裂出现在聚合温度大于  $40^\circ\text{C}$ ，也可以认为聚环氧乙烷链的断裂活化能与增长活化能的差别较聚环氧丙烷链为小。

(3) 溶剂对聚合的影响 以上试验均用甲苯作为溶剂。环氧乙烷高聚物能溶于甲苯，因此呈现均相聚合。但当溶剂改为石油醚时，在聚合过程中可以见到，单体一开始聚合，即不断从溶液中沉淀出来。由于活性中心很可能被聚合物包裹在内，因此聚合活性降低。自图 4 可见，以石油醚为溶剂时，聚合速度较甲苯为溶剂时低，聚合物分子量也低，后期下降的幅度也显著。

## 2. 四元催化剂的催化聚合效果

(1) 催化剂组成对聚合的影响 四元催化剂由三异丁基铝、85% 磷酸及二甲基苯胺组成。由于 85% 磷酸中含有磷酸与水，其克分子比接近 1:1，因此改变 85% 磷酸的用量，即同时改变酸/铝比及水/铝比。图 5 表示酸/铝比为 0.17 的条件下胺/铝比对聚合的影响。可以看到最佳的胺/铝比在 0.1—0.15 范围内。酸/铝比减小，则最佳胺/铝比范围变狭，分子量下降。酸/铝比增大，则最佳胺/铝比范围增大。但产物分子量也下降。

(2) 催化剂用量及单体浓度对聚合的影响 由图 6 可见，当催化剂组成为酸/铝比 0.2、胺/铝比 0.1 的条件下，单体浓度为 15 克/100 毫升，催化剂用量为单体重量的 1% 时，在  $50^\circ\text{C}$  聚合 20 小时转化率可达 90% 以上；而当单体浓度为 10 克/100 毫升，催化剂用量需为单体重量的 1.5% 时，转化率才达 90% 以上。分子量随催化剂用量增加而增加。当酸/铝比由 0.20 降至 0.17 时，则催化剂用量小时，活性即显得较高，同时分子量大大增加， $\eta_i$  可达 7，即分子量达一百万以上。

(3) 聚合时间的影响 图 7 表明，用四元催化剂的聚合速度一开始较快，随后变慢。这与双金属催化剂不同，后者的聚合速度较平稳。产物的分子量在酸/铝比 0.17 时分子量逐步下降，而在酸/铝比为 0.20 的条件下基本保持不变。这可能是由于酸/铝比小

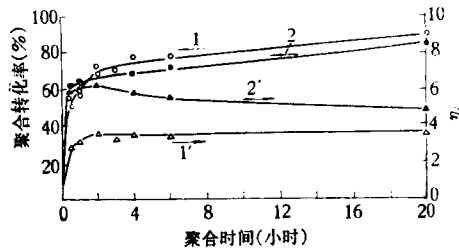


图7 不同酸/铝比条件下聚合过程中转化率及分子量的变化

1,1'-酸/铝=0.20, 胺/铝=0.1, 15%M,  $i\text{-Bu}_3\text{Al}/M = 1\%$ , 50°C;

2,2'-酸/铝=0.17, 胺/铝=0.1, 15%M,  $i\text{-Bu}_3\text{Al}/M = 1\%$ , 40°C

时,三异丁基铝过量,容易引起链转移。

### 3. 环氧高聚物的一些物性

环氧乙烷高聚物能溶于水、二氯甲烷、二氯乙烷、甲苯、四氢呋喃等。从二氯甲烷溶液制成的薄膜,其扯断强度与分子量有关(见表1)。当 $\eta_i$ 在3—4范围,扯断强度在50公斤/厘米<sup>2</sup>左右,伸长率低,永久变形在20—45%范围;当 $\eta_i$ 在5.5—6.3,扯断强度在70—85公斤/厘米<sup>2</sup>,伸长率在600%左右,永久变形很大,将近500%。后者的应力应变曲线呈现屈服点。以上强度均以试验的起始截面计算。表1还指出,如在150°C、100公斤/厘米<sup>2</sup>条件下热压成膜,则扯断强度有较大的提高;从二氯甲烷溶液制成的膜经热处理,也可提高强度。从水溶液

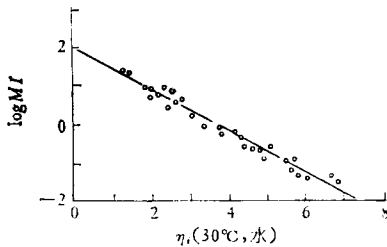


图8 环氧乙烷高聚物的熔融指数与 $\eta_i$ 的关系

成膜,经100°C处理15分钟,再自然冷却,薄膜呈现很大的球晶,肉眼也能见到。

该高聚物的熔融指数(180°C, 5公斤负荷的条件下)与其在30°C水中的比浓对数粘度 $\eta_i$ (0.1%浓度)的关系列于图8,或用公式表示如下:

$$\log MI = 2.01 - 0.554\eta_i$$

表1 不同条件下的环氧乙烷高聚物的物理机械性能

$\eta_i$	成膜处理	扯断强度 (公斤/厘米 <sup>2</sup> )	伸长率 (%)	永久变形 (%)
3.75	溶液成膜	49	90	46
3.23	溶液成膜	55	—	22
3.23	热压成膜	92	—	—
3.23	溶液成膜经热处理	77	60	32
5.60	溶液成膜	84	560	470
6.30	溶液成膜	71	648	492
6.30	溶液成膜经热处理	96	592	478

### 参 考 文 献

- [1] Hill, F. N., Bailey, F. E., Fitzpatrick, J. T., *Ind. Eng. Chem.*, 1958, 50, 5.  
 [2] Miller, R. A., Price, C. C., *J. Polymer. Sci.*, 1959, 34, 161.

- [3] Vandenberg, E. J., *J. Polymer, Sci.*, **1960**, 47, 486.
- [4] Furukawa, J., Saegusa, T., Tsuruta, T., Kakogawa, G., *Makromol. Chem.*, **1959**, 36, 25.
- [5] Kambara, S., Takahashi, A., *Makromol. Chem.* **1963**, 63, 89.
- [6] 键谷勤、八田正和、左纳武藏、清水刚夫、福井谦一, 工业化学杂志, **1963**. 66, 1152.
- [7] Vandenberg, E. J., U. S. 3,770,655, 1973.
- [8] Teysie, ph., et al., *physical chem. Ser. II, Macromol. Sci.*, **1975**, 8, 191.
- [9] 谢洪泉等, Proceedings of China-U. S. Bilateral Symp. on Polymer Chem. and Phys., Science press, Beijing, 1981, 370.
- [10] 李红, 谢洪泉, 合成橡胶工业, **1981**, 4(2), 97.

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF WATER-SOLUBLE THERMOPLASTIC CRYSTALLINE POLYMER OF ETHYLENE OXIDE

Xie Hongquan and Zhang Jihong

(Hubei Research Institute of Chemistry)

### ABSTRACT

Ethylene oxide was polymerized in toluene with bimetallic-loxo-alkoxide catalyst or  $i\text{-Bu}_3\text{Al-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -dimethylaniline (DMA) quaternary catalyst, polymerization proceeded homogeneously. Both catalysts show high activity. The molecular weight of the products obtained approaches one million. If petroleum ether was used instead of toluene as polymerization medium, both conversion and molecular weight of the polymer decreased. The optimum molar ratio of  $i\text{-Bu}_3\text{Al:H}_3\text{PO}_4\text{:H}_2\text{O:DMA}$  equal 1:0.17:0.17:0.10. The product obtained with these catalyst dissolves in water and can be molded.

The breaking strength increases with increase in molecular weight and can reach 100 kg/cm<sup>2</sup>.