

环氧化合物以三异丁基铝-水-双(2,4-戊二酮基)锌水合物为催化剂的共聚*

邓先模 李予枝** 马光复 王国樑***

(中国科学院成都有机化学所)

摘 要

本文以 $i\text{-Bu}_3\text{Al-H}_2\text{O-Zn}(\text{acac})_2$ 为催化剂,对环氧氯丙烷、环氧乙烷和环氧丙烷的三元共聚进行了研究。结果表明,这种三元共聚橡胶具有良好的性能,其耐寒性可与丁腈-18相媲美,耐油性比丁腈-18为佳,而耐臭氧老化性是丁腈橡胶所不能比拟的。

环氧氯丙烷采用烷基铝-水或烷基锌-水这类催化体系聚合可得全同立构的聚合物^[1],它与环氧乙烷共聚,若控制不同的共聚组成则得水溶性的^[2,3]和无定形的共聚物^[4-6]。据报道后者是一种低温性能良好的耐油橡胶^[7,8]。为进一步改善其低温性能,Ossefort等^[9]曾合成了四元共聚物,但其体系过于繁复。近年来,有人曾采用三异丁基铝-水-双(2,4-戊二酮基)锌水合物^[10]或二烷基戊二酮铝-水-烷基锌^[11]催化体系,对环氧化合物进行三元共聚,均取得了显著的效果。

我们以三异丁基铝-水-双(2,4-戊二酮基)锌水合物为催化剂,对环氧氯丙烷、环氧乙烷和环氧丙烷进行了三元共聚,并测定了共聚橡胶的各种物理机械性能。

实 验 部 分

原料

所有单体和溶剂均按常规方法纯化,含水量 <100 ppm。

双(2,4-戊二酮基)锌水合物的合成

按文献方法^[12],熔点 $138-140^\circ$ 。

催化剂配制

于装有温度计和电磁搅拌器的配制瓶中,在氮气保护下顺次加入 14.7 毫升苯, 17.76 克乙醚和 4.95 克三异丁基铝,冷至 0°C 左右,在搅拌下缓慢滴加 0.32 克水,使反应维持在 $0-5^\circ\text{C}$ 间进行。加水后,在氮气保护下将反应物即刻转入盛有 0.71 克双(2,4-戊二酮基)锌水合物的陈化瓶中,于 40°C 陈化 4 小时,即得三异丁基铝的复合催化剂。

* 本文部份内容曾在 1975 年全国合成橡胶会议宣读,本刊于 1978 年 11 月 11 日收到。

** 现在中国科学院化学研究所。

*** 参加本工作的还有李明孝,李永芬,罗玢先。

环氧氯丙烷、环氧乙烷和环氧丙烷的共聚

在氮气保护下,于安培瓶中顺次加入 77.4 毫升苯,12 毫升三异丁基铝复合催化剂(含 1.19 克 $i\text{-Bu}_3\text{Al}$),3 克环氧氯丙烷,3 克环氧乙烷和 4 克环氧丙烷,令其在 80°C 进行聚合。待反应 9 小时后,以 1% 2,6-二叔丁基-4-甲酚的苯溶液终止,倾出反应物以石油醚洗涤三次,经 80°C 真空烘箱干燥,得 8.13 克琥珀色的共聚物,产率 81.3%, $[\eta] = 3.45^*$ 。

结 果 和 讨 论

共聚条件的选择

我们选定环氧氯丙烷:环氧乙烷:环氧丙烷 = 3:3:4, $\text{Et}_2\text{O}/\text{Al}$ 为 9.6, 聚合溶液浓度为 10%, 然后观察 Zn/Al , $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 和催化剂用量对共聚反应的影响, 这些结果分别列于图 1, 图 2 和图 3 中。

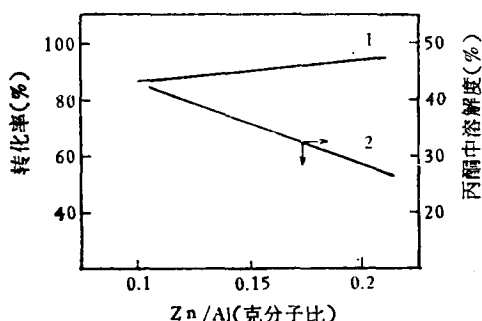


图 1 Zn/Al 与共聚转化率及其共聚物在丙酮中溶解度的关系

$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$: 0.8;

催化剂配制浓度: 1.5×10^{-3} 克分子/毫升;

催化剂用量: 7×10^{-4} 克分子/克(单体)

1——不同 Zn/Al 的共聚转化率曲线

2——共聚物在丙酮中溶解度曲线

如图 1 所示,随着 Zn/Al 的增大,共聚转化率无显著增加,而丙酮溶解度却急剧降低,无定形级份相应减小。由此可知 Zn/Al 以 0.1 为宜。

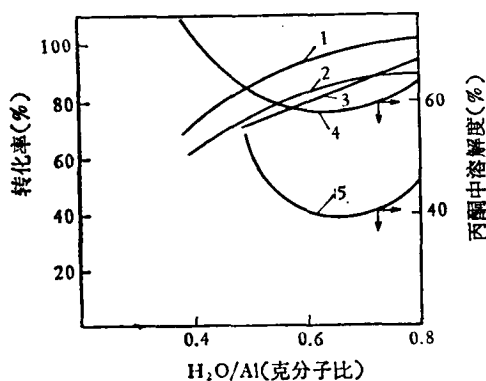


图 2 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 与共聚转化率及其共聚物在丙酮中溶解度的关系

Zn/Al : 0.1;

催化剂用量: 7×10^{-4} 克分子/克(单体)

1——催化剂配制浓度为 0.1×10^{-3} 克分子/毫升的共聚转化率曲线

2——催化剂配制浓度为 0.5×10^{-3} 克分子/毫升的共聚转化率曲线

3——催化剂配制浓度为 1.5×10^{-3} 克分子/毫升的共聚转化率曲线

4——配制浓度为 0.5×10^{-3} 克分子/毫升时, 共聚物在丙酮中溶解度曲线

5——配制浓度为 1.5×10^{-3} 克分子/毫升时, 共聚物在丙酮中溶解度曲线

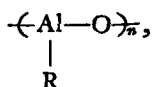
从图 2 可清楚看出,随着 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 的增大,共聚转化率明显增加,但丙酮溶解度却迅速下降,无定形级份相应减小。看来 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 选择 0.6—0.8 比较合适。由图 2 可知,共聚转化率随催化剂配制浓度的增大而减小,丙酮溶解度迅速下降,无定形级份随之降低。显然,烷基铝的水解与其催化活性是密切相关的。

* 于 30°C , 0.2% 的甲苯溶液中测定。

从图 3 可知, 共聚转化率随着催化剂的用量加大而增加, 而丙酮中溶解度却显著下降, 无定形级份相应减小, 因此催化剂用量选择 6×10^{-3} 克分子/克(单体)左右为宜。

烷基铝的水解条件对催化剂活性的影响

由于烷基铝的水解其酸度增加^[4], 所以像水这类亲核试剂对水解以后的活性中间体 $>Al-O-Al<$ 的进攻, 相形之下比对烷基铝本身的可能性要大得多, 这势必产生高级的缩合产物

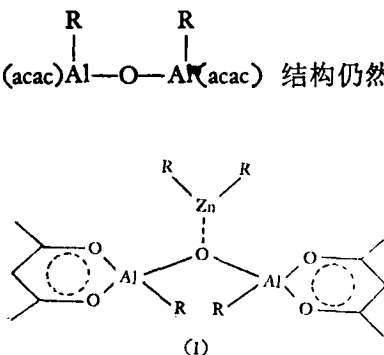


而得不到预期的活性催化剂成分。为此, 我们考察了几种催化剂的配制浓度对其催化活性的影响。如图 2, 随着催化剂配制浓度的减小, 而催化剂的活性提高, 共聚转化率增大, 丙酮中溶解度相应增大, 无定形级份亦随之增加。看来, 在催化剂的配制过程中, 烷基铝的水解, 在一定程度上应在稀释的介质中进行, 以保护活性催化剂成分。

催化剂的活性中心

Price 等^[5] 早期认为, 环氧化合物的开环聚合, 在活性的催化剂形式中必须包含两个以上的金属原子。Vandenberg^[6] 认为, 水解后的催化剂的活性成分为 $>Al-O-Al<$ 。Kuntz 等^[11] 曾发现, 在 $R_2Al(acac)-H_2O-Et_2Zn$ 催化

体系中活性催化剂的产生, $(acac)Al-O-Al(acac)$ 结构仍然是必要的前提, 而催化体系的活性结构形式为:



因此, 在环氧化合物的开环聚合中, H_2O/Al 比是决定的参数, 而与 R_2Zn 的用量无关。显然在活性催化剂的形式中, 锌原子的主要作用是进行单体的配位, 而铝原子则主要进行链的增长。我们以 $i-Bu_3Al-H_2O-Zn(acac)_2$ 为催化剂进行了环氧化合物的共聚。如图 2 所示, 随着 H_2O/Al 的增加, 共聚转化率迅速增大, 丙酮中溶解度随之下降; 从图 1 可知, 随着 $Zn(acac)_2/Al$ 的增加, 共聚转化率几乎不变化, 由此表明, H_2O/Al 比仍是决定的因素, 而与 $Zn(acac)_2/Al$ 比无关。这点与 Kuntz 的结果相符, 所不同者, 只是螯合环在锌原子上, 而不是在铝原子上。然而, 由于中心离子的离子势 e^2/r , 可作为衡量中心金属离子配位能力的量度, 按 Born 方程, 能量变化 ΔH 是和 e^2/r 有关的; 而螯合物的稳定常数又直接与能量

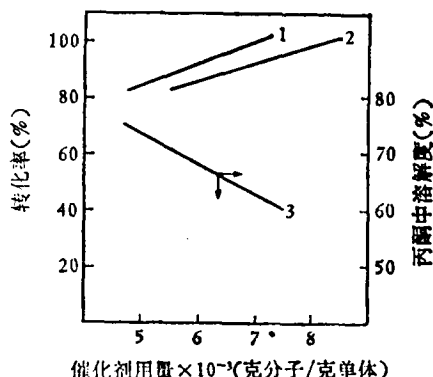


图 3 催化剂用量与共聚转化率及其共聚物在丙酮中溶解度的关系

$H_2O/Al:0.8; Zn/Al:0.1$

- 1—催化剂配制浓度为 0.5×10^{-3} 克分子/毫升的共聚转化率曲线
2—催化剂配制浓度为 1.5×10^{-3} 克分子/毫升的共聚转化率曲线
3—配制浓度为 0.5×10^{-3} 克分子/毫升时共聚物在丙酮中溶解度曲线

变化 ΔH 有关, 因此, 在比较螯合物稳定性大小时, 用 e^2/r 为尺度更为合适。据计算 Al 离子的 e^2/r 要比 Zn 离子的大得多, 推测有可能重新进行配位, 使螯合环从锌原子转移到铝原子上, 而成为式 (I) 结构, 这些均有待进一步工作来证实。

氯醚橡胶的性能

我们按以下条件进行了环氧氯丙烷、环氧乙烷和环氧丙烷共聚的 5 立升釜放大试验, 并将所得三元共聚物进行硫化, 其硫化橡胶的物理机械性能列于表 1。

聚合条件:

环氧氯丙烷: 环氧乙烷: 环氧丙烷 = 3:3:4; 复合催化剂配制浓度: 0.5×10^{-3} 克分子/毫升; 催化剂用量: 6.0×10^{-4} 克分子/克(单体); 聚合溶液浓度: 10%; 聚合温度: 80°C; 聚合时间: 9 小时。

硫化条件:

151°C × 50'; 三元共聚物: 100 份; NA-22: 1.5 份; Pb₂O₄: 5.0 份; Zn(SA)₂: 1.0 份; SRF: 50.0 份; NBC: 2.0 份。

如表 1 所示, 三个品种的氯醚橡胶均具有良好的综合性能。其中三元氯醚橡胶的耐寒性可与丁腈-18 相媲美, 其耐油性远比丁腈-18 为佳, 而耐臭氧老化性是丁腈橡胶所不能比拟的。显然, 我们所选择的三组分环氧化合物的共聚, 基本上已达到了预期的效果。

表 1 氯醚橡胶与丁腈橡胶的性能比较*

性 能 \ 胶 种	均聚氯醚胶	二元氯醚胶	三元氯醚胶	丁腈-18 胶	丁腈-26 胶
强力(公斤/厘米 ²)	130	149	115	213	349
伸长率(%)	466	456	449	358	757
永久变形(%)	10	7	7	13	28
硬度(邵氏)	65	73	69	76	73
老化系数 { 144小时 150°C	0.67	0.45	0.35	脆	脆
脆折温度(°C)	-23	-41	-56--58	-59	-46
压缩耐寒系数		-35°C 0.47-0.60	-45°C 0.58-0.64	-30°C 0.62	-20°C 0.61
120# 汽油+苯(3:1) 室温 24 小时 Δ克(%)	5.3	10.3	20.6	45.2	24.3
2# 煤油 130°C 24 小时 Δ克(%)	2.1	2.1	7.8	26.6	4.0
耐臭氧性预伸 20%		[O ₃] = 3.0×10^{-4}			
O ₃ 浓度 1.77×10^{-4} 开裂时间(分)		450	660	9	9

* 所列数据均由陕西橡胶厂测定

参 考 文 献

- [1] Saegusa, T., Ueshima, T., Tomita, S., *Макромол. Chem.*, 107, 131 (1967).
 [2] Куреньгина, Т. Н., Алферова, Л. В., Кропалев, В. А., *Высокомолек. Соед.*, А11, 1985 (1969).

- [3] Куреньгина, Т. Н., Алферова, Л. В., Кропалев, В. А., *Там же* B15, 885 (1973).
- [4] Vandenberg, E. J., *U. S. Pat.*, 3,158, 580 (1964).
- [5] Vandenberg, E. J., *ibid.*, 3,158,581 (1964).
- [6] Vandenberg, E. J., *ibid.*, 3,158,591 (1964).
- [7] Willis, W. D., Robinson, A. E., Amberg, L. O., Vandenberg, E. J., *Rubber World*, 153, 88 (1965).
- [8] Vandenberg, E. J., *Rubber Plast. Age*, 46 (10), 1139 (1965).
- [9] Ossefort, Z. T., Freeman, R. R., Testroet, F. B., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 7, 17 (1968).
- [10] Hsieh, H. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 2425 (1971).
- [11] Kuntz, I., Kroll, W. R., *J. Polym. Sci.*, A-1, 8, 1601 (1970).
- [12] 张观华等译, «无机合成», 第十卷, 科学出版社 p. 67 (1977).
- [13] Imai, H., Saegusa, T., Furukawa, J., *Makromol. Chem.*, 82, 25 (1965).
- [14] Imai, H., Saegusa, T., Furukawa, J., *ibid.*, 81, 92 (1965).
- [15] Price, C. C., Spector, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2069 (1965).
- [16] Vandenberg, E. J., *J. Polym. Sci.*, A-1, 7, 525 (1969).

COPOLYMERIZATION OF EPOXIDES WITH i-Bu₃Al-H₂O-Zn(acac)₂ SYSTEM

Deng Xian-mo Li Yu-zhi Ma Guang-fu and Wang Guo-liang

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The terpolymerization of epichlorohydrin, ethylene oxide and propylene oxide was studied by using i-Bu₃Al-H₂O-Zn(acac)₂ system as catalysts. The vulcanizates of the terpolymers have good properties in which low-temperature resistance is comparable to, while its oil resistance is superior to 18-nitrile, and its ozone resistance is much better than nitrile rubbers.