

环氧氯丙烷与环氧乙烷及 环氧丙烷的三元共聚*

谢洪泉 朱江 刘秀湘

(湖北省化学研究所)

摘 要

研究了用三异丁基铝-磷酸-含氮含硫给电子化合物作为催化剂使环氧氯丙烷、环氧乙烷及环氧丙烷三元共聚的行为。结果指出,作为催化剂第三组分以二甲基苯胺的效果最好。催化体系中存在与磷酸相等克分子的水时催化活性较高。酸铝比在 0.25 及胺铝比在 0.2 时活性最高。三异丁基铝用量占总单体重量的 2.5%, 70℃, 4 小时聚合转化率可达 95% 左右, 共聚物的 η_i 达到 2 附近。通过共聚物氯含量的测定及利用核磁共振波谱仪测定环氧丙烷链节含量, 求得共聚过程中各单体组分的变化。固定单体中环氧氯丙烷配比, 改变环氧丙烷及环氧乙烷配比, 则随环氧丙烷比例增加, 所得共聚物 η_i 下降, T_g 呈现最小值的变化。

环氧氯丙烷用烷基铝-水^[1]或烷基铝-磷酸-含氮给电子化合物^[2]作为催化剂可聚合成分子量相当高的弹性体——氯醇橡胶。它具有耐油、耐臭氧、耐热老化及气密性好等特性。环氧氯丙烷与环氧乙烷共聚而成的弹性体还具有耐寒及弹性好的特点。本工作试图通过环氧氯丙烷与环氧乙烷及环氧丙烷的三元共聚, 进一步提高氯醇橡胶的耐寒性。

Ossefort 等^[3]报道了用烷基铝-水催化体系使环氧氯丙烷、环氧乙烷、环氧丙烷及烯丙基缩水甘油醚进行四元共聚, 指出所得共聚物的耐低温性质较环氧氯丙烷及环氧乙烷的二元共聚物为好, 但聚合转化率很低。Kuntz 等^[4]则研究了用二异丁基铝乙酰基丙酮-水-二乙基锌催化体系使环氧氯丙烷、环氧丙烷、烯丙基缩水甘油醚三元共聚中转化率及共聚物组成的关系。Hsieh^[5]用烷基铝-乙酰基丙酮-水催化体系研究了环氧氯丙烷、环氧乙烷及烯丙基缩水甘油醚的三元共聚, 并报道^[6]了所得弹性体的性质。国内曾报道^[7]过环氧氯丙烷、环氧乙烷及环氧丙烷三元共聚物的物理机械性质, 但未报道共聚方面的内容。

实 验 部 分

溶剂及单体均经纯制及干燥, 聚合及催化剂配制均在纯氮保护下于干燥器皿中进行。方法基本上同前所报道的资料^[28]。环氧丙烷用实验室试剂, 经氢氧化钾回流 3 小时, 并在

* 1978 年 12 月 18 日收到。

氢氧化钾上蒸馏, 取沸程 34—35℃, 再用分子筛浸泡过夜。共聚物的玻璃化温度用等速升温的简易型热机械曲线仪测得^[9]。共聚物中环氧丙烷链节含量用国产 EM-360 型 60 兆周核磁共振波谱仪求得。共聚物配成苯溶液测定, 内标用四甲基硅烷。测得 $\delta_{1.05-1.15}$ 及 $\delta_{3.41-3.57}$ 处的峰面积 (A) 根据以下式子算得环氧丙烷链节重量% ($\delta_{1.05-1.15}$ 处代表环氧丙烷中甲基的质子所贡献的量, $\delta_{3.41-3.57}$ 处代表三种单体中非甲基的质子所贡献的量):

$$\frac{A_{1.05-1.15}}{A_{3.41-3.57}} = \frac{5.16 W_{PO}}{908 - 9.58 W_{Cl} - 3.92 W_{PO}}$$

其中 W_{PO} 代表共聚物中环氧丙烷链节重量%, W_{Cl} 代表氯含量%。此式由以下三式推导而得:

$$\begin{aligned} \frac{A_{1.05-1.15}}{A_{3.41-3.57}} &= \frac{3M_{PO}}{5M_{ECH} + 3M_{PO} + 4(100 - M_{ECH} - M_{PO})} \\ M_{PO} &= \frac{\frac{W_{PO}}{58} \times 100}{\frac{W_{Cl}}{35.5} + \frac{W_{PO}}{58} + \frac{100 - \frac{92.5}{35.5} W_{Cl} - W_{PO}}{44}} \\ M_{ECH} &= \frac{\frac{W_{Cl}}{35.5} \times 100}{\frac{W_{Cl}}{35.5} + \frac{W_{PO}}{58} + \frac{100 - \frac{92.5}{35.5} W_{Cl} - W_{PO}}{44}} \end{aligned}$$

其中 M_{PO} 、 M_{ECH} 分别代表环氧丙烷及环氧氯丙烷链节的克分子%。

结 果 和 讨 论

催化剂第三组分的影响

当三种单体的配比为 1:1:1 克分子比时, 研究三异丁基铝-磷酸-含氮给电子化合物催化体系中不同的含氮第三组分对共聚的效果, 结果列于表 1。由表可见, 硫醇基苯并噻唑或苯并噻唑亚磺酰胺的效果较差, 吡啶所得产物的 η_i 较低, 二硫化四甲基秋兰姆或三

表 1 不同的催化剂第三组分对三元共聚*的效果

第 三 组 分	第三组分/三异丁基铝(克分子比)	聚合温度(℃)	聚合转化率(%)	共聚物 η_i
吡啶	0.10	70	63	0.56
吡啶	0.15	70	85	—
三乙胺	0.15	90	95	1.20
三乙胺	0.20	90	96	1.75
二硫化四甲基秋兰姆	0.15	70	81	1.45
二硫化四甲基秋兰姆	0.15	90	95	—
硫醇基苯并噻唑	0.15	90	63	—
苯并噻唑亚磺酰胺	0.20	90	59	—
二甲基苯胺	0.15	90	99	2.10
二甲基苯胺	0.20	70	98	2.16

* 三异丁基铝/总单体=2.5 重量%, 总单体浓度=20 克/100 毫升甲苯, 三异丁基铝:磷酸:水=1:0.25:0.25。

乙胺的效果较好,二甲基苯胺的效果最好,不仅聚合转化率最高,而且产物的 η_i 也最大。所得共聚物不溶于水,在石油醚中完全溶解,前者说明无环氧乙烷均聚物,后者说明其中不存在环氧氯丙烷均聚物或环氧氯丙烷与环氧乙烷的共聚物。

催化剂中磷酸含水量的影响

以二甲基苯胺为催化剂第三组分时,不论聚合转化率或共聚物的 η_i ,85% 浓度磷酸的场合都比 100% 磷酸及 75% 磷酸的要高些(见表 2)。可见催化剂中适当水的存在对三元共聚是有利的,水与磷酸的比例以 1:1 克分子比(即 85% 磷酸)最合适。

表 2 催化剂中磷酸含水量对三元共聚*的影响

磷酸含水量(%)	聚合转化率(%)	共聚物的 η_i
0	78	1.77
15	94	2.14
25	77	1.61

* 聚合条件:总单体浓度=20克/100毫升甲苯,三异丁基铝/总单体=2.5重量%,磷酸及水/三异丁基铝=12.5重量%,二甲基苯胺/三异丁基铝=0.15克分子比,70℃,4小时。

催化剂中各组分配比的影响

催化剂中磷酸与三异丁基铝的克分子比(简称酸铝比)或二甲基苯胺与三异丁基铝的克分子比(简称胺铝比)对聚合的影响列于图 1 及 2。可以看到酸铝比以 0.25 左右较合适。在酸铝比为 0.25 时,胺铝比以 0.15—0.20 的范围活性最高(见图 2),产物的 η_i 也较高。

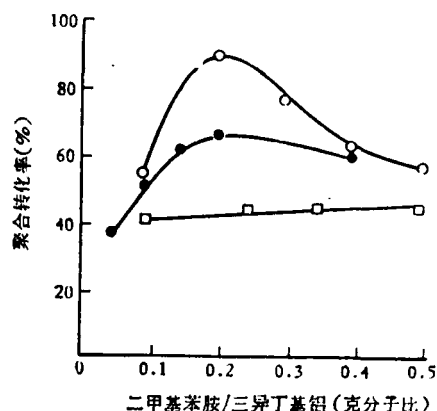


图 1 磷酸与三异丁基铝的克分子比不同对三元共聚的影响

聚合条件:三异丁基铝/单体=2%;
磷酸/水=1:1克分子比;
总单体浓度=20克/100毫升;70℃,4小时;
磷酸/三异丁基铝:
●—0.17; ○—0.33; □—0.42克分子比

催化剂用量的影响

催化剂用量对三元共聚的影响很大(参看图 3),三异丁基铝用量低于总单体重量的

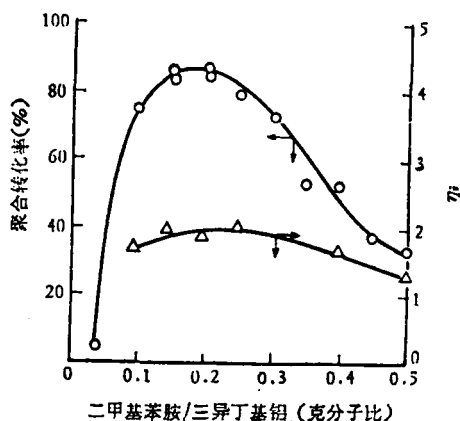


图 2 胺铝比对三元共聚的影响

聚合条件:三异丁基铝:
磷酸:水=1:0.25:0.25;
三异丁基铝/单体=2%;
单体浓度=20克/100毫升;
70℃,4小时

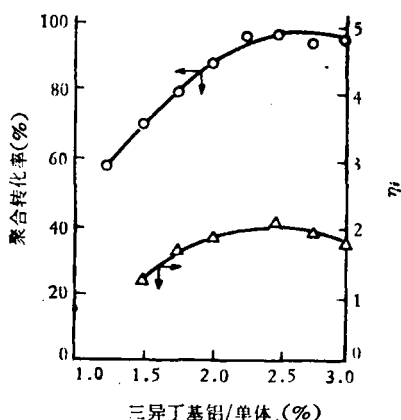


图3 催化剂用量对聚合的影响
聚合条件: 三异丁基铝:磷酸:水:
二甲基苯胺=1:0.25:0.25:0.20;
70℃; 4 小时

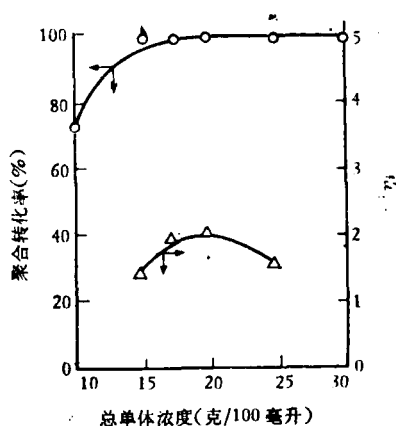


图4 总单体浓度对聚合的影响
聚合条件: 三异丁基铝:磷酸:水:
二甲基苯胺=1:0.25:0.25:0.15;
三异丁基铝/单体=2.5%; 90℃;
4 小时

2% 时, 在 70℃ 聚合 4 小时的转化率及产物的比浓对数粘度均较低, 三异丁基铝用量在 2.5% 时, 4 小时聚合转化率已达 95% 以上, 共聚物的 η_i 也较高。进一步增加用量, 共聚物的 η_i 有下降的趋势。

单体浓度的影响

图 4 表示三种单体在甲苯溶液中的总浓度对聚合的影响, 可见当总单体浓度达 20 克/100 毫升甲苯时, 聚合转化率及产物 η_i 最高。进一步提高单体浓度, 则共聚物的 η_i 下降。可能由于单体浓度增加环氧丙烷的链转移作用较显著而造成的。在环氧乙烷与环氧

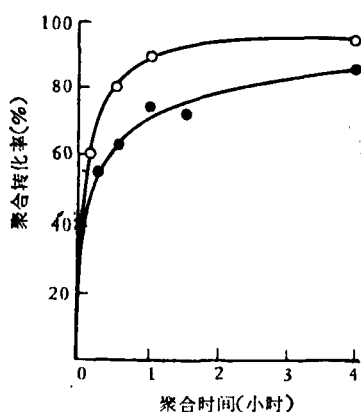


图5 聚合温度对三元共聚速度的影响
聚合条件: 三异丁基铝:磷酸:水:
二甲基苯胺=1:0.25:0.25:0.20;
单体浓度 20 克/100 毫升甲苯;
三异丁基铝/单体=2%;
○—90℃; ●—70℃

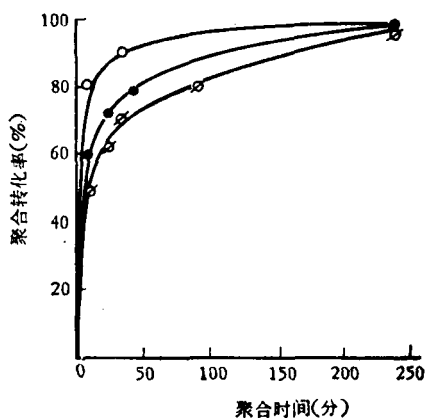


图6 环氧丙烷均聚速度与二元共聚三元共聚速度的比较
○—环氧丙烷均聚;
●—三元共聚;
φ—环氧丙烷与环氧氯丙烷共聚;
三异丁基铝/单体=2.5%; 70℃

氯丙烷二元共聚时增加单体浓度至 20% 以上所引起的共聚物 η_i 的降低没有如此明显。

单体浓度为 10 克/100 毫升甲苯, 催化剂三异丁基铝用量必须增加到单体总量的 2.75% 时, 才能使 4 小时聚合转化率达到 95% 左右。

聚合温度的影响

聚合温度对聚合速度有明显的影响。图 5 表示温度为 70℃ 及 90℃ 时聚合时间与转化率的关系。聚合速度起始很快, 图中所列的聚合条件下, 在 70℃ 聚合半小时的转化率达 60%, 4 小时接近 90%; 在 90℃ 聚合则半小时转化率已高达 80%, 1 小时已达 90% 左右。共聚物的 η_i 则随聚合温度增加而降低。

三种单体聚合速度的比较

在相同聚合条件下环氧氯丙烷、环氧乙烷、环氧丙烷三种单体各自的均聚速度以环氧乙烷最快, 环氧丙烷其次, 环氧氯丙烷最慢。而在相同聚合条件下环氧丙烷的均聚速度较 1:1 克分子比的环氧丙烷与环氧氯丙烷的二元共聚速度为快, 而 1:1:1 克分子比的三元共聚速度则介乎二者之间 (见图 6)。这说明环氧氯丙烷的参与会降低共聚速度, 而环氧乙烷的参与能提高共聚速度。

我们还测定了三元共聚过程中共聚物组成的变化, 如图 7 所示。环氧氯丙烷链节含量由测定共聚物的氯含量而得, 环氧丙烷链节含量由核磁共振波谱仪测得 (见图 8), 环氧乙烷链节含量由差值得求。由图可见, 聚合一开始共聚物中环氧乙烷及环氧丙烷链节较多, 随着聚合的进行, 环氧氯丙烷链节逐步增加, 而另二种链节相对减少。可见由于竞聚率的不同, 开始环氧乙烷及环氧丙烷聚合较快, 随着环氧乙烷及环氧丙烷浓度的降低, 环氧氯丙烷的聚合比例逐步增多, 直至三者聚合至原配比为止 (1:1:1 克分子比相当重量 % 为 22.6、29.8 及 47.6)。

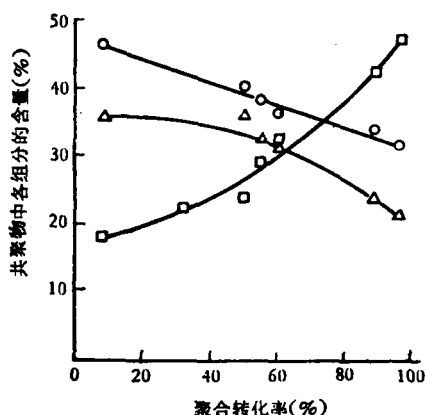


图 7 三元共聚物中各组分含量随聚合转化率的变化

聚合条件: 三异丁基铝: 磷酸: 水: 二甲基苯胺
= 1:0.25:0.25:0.15; 单体浓度 20 克/100 毫
升甲苯; 三异丁基铝/单体 = 2%; 70℃; 三单
体克分子比 = 1:1:1;

○—环氧丙烷链节; △—环氧乙烷链节;

□—环氧氯丙烷链节

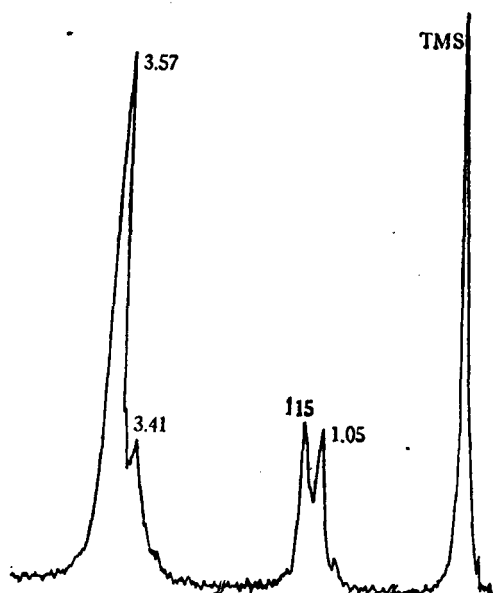


图 8 三元共聚物的核磁共振波谱图

共聚单体配比的影响

图 9 表示固定环氧氯丙烷比例, 改变环氧丙烷及环氧乙烷比例对聚合转化率、共聚物的 η_i 及玻璃化温度的影响。可见单体中环氧丙烷的比例增加时, 共聚物的 η_i 下降, 产物变软, 而共聚物的玻璃化温度则呈现出最小值的变化。当环氧氯丙烷:环氧丙烷:环氧乙烷为 1:0.75:0.25 或 1:1.5:0.5 或 1:1.75:0.75 克分子比时玻璃化温度呈现最小值。这说明适当配比的三元共聚物较二元共聚物的玻璃化温度要低, 但较环氧丙烷均聚物的玻璃化温度(-70°C)要高。

在测定所有三元共聚物的玻璃化温度时只出现一个转折点, 进一步证明三元共聚物中无均聚物或二元共聚物的存在。

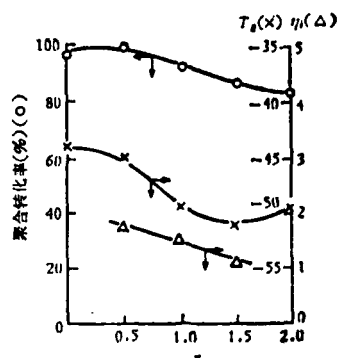


图 9 共聚单体组成的变化对聚合的影响

环氧氯丙烷:环氧丙烷:环氧乙烷=1:
x:2-x; 三异丁基铝:磷酸:水:二甲基
苯胺=1:0.19:0.35:0.10; 三异丁基
铝/单体=2.5%; 80°C; 6 小时

参 考 文 献

- [1] Vandenberg, E. J., *U. S. Pat.*, 3,158, 580(1964); *Rubber Plast. Age*, 46, 1139(1964).
- [2] 湖北省化学研究所, 化学通报 1976 (5), 27; 化学通报 1977 (3), 20.
- [3] Ossefort, Z. T., Freeman, R. R., et al., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 7, 17 (1968).
- [4] Kuntz, L., Cozewith, C., et al., *Macromolecules*, 4, 4(1971).
- [5] Hsieh, H. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 2425 (1971).
- [6] Hsieh, H. L., Wright, R. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 2417 (1971).
- [7] 四川省化学研究所 301 组, 化学通报, 1978 (1), 19.
- [8] 谢洪泉、余光泉, 合成橡胶工业, 1978 (5), 21.
- [9] 湖北省化学研究所朱江, 合成橡胶工业, 1978 (4), 5.

TERPOLYMERIZATION OF EPICHLOROHYDRIN, ETHYLENE OXIDE AND PROPYLENE OXIDE

Xie Hongquan, Zhu Jiang and Liu Xiuxiang

(Institute of Chemistry, Hubei Province)

ABSTRACT

The terpolymerization of epichlorohydrin, ethylene oxide and propylene oxide with triisobutylaluminum-phosphoric acid-nitrogen-containing electron donor as catalyst has been studied. It is shown that as the third component of the catalyst dimethylaniline is the best, tetramethylthiuram disulfide or triethylamine the next, and benzothiazole the worst. While pyridine is used as the third component of the catalyst, the inherent viscosity of the terpolymer obtained is low. The catalytic activity is higher when water is present in equal moles to phosphoric acid. It is indicated that at the beginning of the terpolymerization ethylene oxide and propylene oxide polymerize more quickly and epichlorohydrin polymerizes slowly. With increase of propylene oxide in the monomer mixture, the inherent viscosity of the terpolymer decreases and the glass transition temperature passes through a minimum value.