

热可逆共价交联反应及其研究进展

焦书科 陈晓农

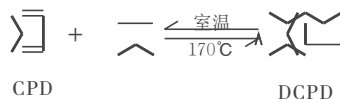
(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京, 100029)

提要 梗概评述了环戊二烯(CPD)与双环戊二烯(DCPD)之间发生 Diels-Alder 反应的特点, 以及将其引作大分子间交联键的思路; 以此为基础详细讨论了热可逆共价交联聚合物的分析方法、制备路线, 以及利用这一反应目前所达到的研究水平和成就。

关键词 环戊二烯的 Diels-Alder 反应, 热可逆共价交联, 热塑性弹性体

前言

共轭双键和含双键化合物之间发生环 1,4 加成形成环状加成物的反应是有机化学中得到充分研究的狄尔斯-阿德尔(Diels-Alder)反应, 该反应的特征是反应速度快、产率高(一般达 100%)、且大都为自由基历程^[1]。当所用的反应物为环戊二烯(CPD)时, 它的一个分子充当共轭双键, 而另一个分子就是含双键的化合物, 二者只是在温度的影响下就可发生二聚和解二聚反应:



这个反应除了具备上述 Diels-Alder 反应特征外, 还具有室温自动二聚、高温则解二聚的热可逆平衡特性, 且两个 CPD 之间的结合显然是共价键合。所谓热可逆共价交联反应就是一类利用 CPD 与 DCPD 的热可逆转化特性, 将含 CPD 或 DCPD 环的衍生物引作含活性基团线型聚合物分子的交联键, 使之转化为含 -C-C- 共价交联("硫化")的热塑性弹性体(TPE)或交联聚合物的反应, 由这类反应制得的弹性体称作热可逆共价交联热塑性弹性体(Thermally Reversible Covalent Crosslinked Thermoplastic Elastomers, 简称 TRTPE)。理论上, 含有这种交联键的聚合物, 在高温下($\geq 170^{\circ}\text{C}$)均可通过 DCPD 的解聚形成 CPD 以实现塑性流动, 进行可塑加工; 冷却后又可恢复到原来的 DCPD- C-C- 交联, 因而这类弹性体理应兼具常规硫化胶(热固性硫磺交联)的物性和典型 TPE 的可重复加工性、成为新一类共价交联的耐热 TPE。

1 研发背景和构思

自 1839 年 Goodyear 发明了橡胶硫化技术以来, 迄今橡胶加硫磺硫化一直是制造硫化胶制品的主要方法。众所周知, 橡胶硫化由于其加工工序繁多、成型与硫化需分步进行, 且硫化又需在高温下进行, 致使橡胶的加工硫化成为合成材料中能耗最高、生产效率最低、手工劳动最重、且难以实现自动化连续生产的行业, 但是由于橡胶和硫磺是共价键合, 加工工艺已成熟、配套, 所得硫化胶的强伸性能高, 所以目前各种橡胶制品的生产, 加硫磺硫化仍占统治地位。

1953 年出现了第一个热塑性聚氨酯橡胶之后, 陆续开发出 SBS、聚酯型、含离子微区的 TPE^[2]以及由动态硫化 and 互穿网络法制得的共价交联 TPE(简称 TPV)等多种 TPE^[3]。由于它们都可用塑料加工成型方法来生产"硫化胶", 且节能、高产、利于边角料回收, 故发展很快, 目前研究新的 TPE 制备方法和开发新型 TPE 品种已成为当今合成橡胶领域研发的主流。到 1997 年, 各种 TPE 产品已占领橡胶制品 25% 的市场。但是纵观新出现的各种 TPE, 或是由于它们是物理交联(SBS、聚酯型 TPE 等)或是由于它们是不可逆共价交联(如 TPV 等), 因而它们在加工难度, 特别是制品的综合性能(如强度低、耐热性差、易蠕变、永变大等)上都难以达到传统硫化胶的水平。因此, 寻求一种既可保持传统硫化胶结构和物性(共价交联), 又能进行可塑性流动加工的交联剂和交联反应, 将是实

现兼具硫化胶物性和可重复加工性的理想途径,实际上这正是利用 CPD 的 Diels-Alder 反应研发新一代热塑性弹性体构思的由来。

2 热可逆交联反应及研究方法

CPD 和 DCPD 之间的二聚和解二聚反应是人们早已熟知的温敏可逆反应,但是将这一反应通过其衍生物的官能团反应引作线型聚合物的热可逆共价交联却是高分子化学家的巧妙构思和创造。1973 年 Harumi 等最先实现了这种设想^[4],他们通过 CPD-Na 或 CPD-Li 与含氯聚合物如 PVC、CR 等反应制得了含 CPD 结构的交联聚合物;1979 年 Kennedy 等^[5]用二甲基环戊二烯基铝(Me_2AlCPD)同氯化乙丙橡胶(Cl-EPR)进行氯-环戊二烯基交换,制得了含 CPD 侧基的相应聚合物,通过加热反应性溶解实验(在六氯丁二烯中加热至 210°C ,使解二聚的 CPD 与马来酸酐(MAH)发生 Diels-Alder 反应而溶解)证实交联确由 CPD 二聚所致。1985 年, Masatoshi 等^[6]在金属钠存在下使 CPD 与氯甲基聚苯乙烯反应,制得了在高温下(230°C)可完全溶解于硝基苯的热可逆共价交联聚合物。1988 年 Salamone 等^[7]以 CPD- $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{ONa}$ 直接与聚二氯磷氮烯上的氯起反应,制得了带 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CPD}$ 侧基的聚磷氮烯交联聚合物,并用示差扫描仪法(DSC)来评价 CPD 和 DCPD 的热可逆转化行为和转化温度。

纵观上述制备方法,所用的原料基本上都是含活性氯的聚合物,采用的反应不外乎是直接反应法或基团交换、消除取代法,从其实验结果看,直接反应法和取代法均存在反应不完全和 CPD 基 1,4 加成聚合形成不可逆永久交联()问题;而基团交换法,一是 Me_2AlCPD 很难制备并易水解,二是同样存在交换不完全和 CPD 的聚合等困难,显然若想使这种设想切实可行、并显示出其技术开发前景,必须研究出更为有效的技术路线和实施方式。

上述研究虽未制得有使用价值的 TRTPE,但却为交联反应的研究和交联聚合物的解析表征提供了可行的基本研究方法,例如:将交联的 DCPD 热解后与马来酸酐(MAH)发生 Diels-Alder 反应变为可溶性的所谓反应性溶解法,以 DSC 来表征热可逆转化行为和转化温度,及用反复加工性来直接反映 TPE 特性等,同时这些研究在理论上也确认了合成这类新型 TPE 的可行性。

3 热可逆共价交联反应研究新进展

鉴于热可逆共价交联反应是一类新型交联反应^[8],所得聚合物又是新一代热塑性弹性体,作者及其研究小组从 1991 年开始对含 CPD 基的单体及其聚合反应、含 CPD 和 DCPD 衍生物的制备、交联反应的性质和所得聚合物的结构、性能、乃至在加有各种配合剂体系中直接用作交联剂等进行了较为系统的研究,取得了如下主要结果。

3.1 含 CPD 基单体和 CPD、DCPD 衍生物的合成^[9~12]

欲将 CPD 或 DCPD 环引作线型聚合物的交联键,最方便可行的方法是通过它们之间的官能团反应。为此目的,针对各种含活性官能团的需要,合成了十几种带有 $-\text{Na}(\text{K})$ 、 $-\text{ONa}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOM}(\text{Na 或 K})$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 等的 CPD 或 DCPD 衍生物。合成反应虽属典型的有机官能团反应,但是由

于所用原料、中间体和产物中或含有 $\text{C}=\text{C}$ 不饱和键,或含有 CPD、DCPD 共轭双烯环,它们在反应条件下极易导致原料与原料、原料与中间体(或产物)、产物与产物之间的 Diels-Alder 反应,致使产物分离困难,收率较低($20\% \sim 50\%$),且结构复杂^[9~13],为此曾采用多种方法纯化,并用多种手段表征了它们的结构。实验发现:(1)所合成含 CPD 基(或 DCPD)的单体均能按适宜的聚合(或共聚)反应(自由基或离子型)引入聚合物链,并可发生预期的二聚和解二聚反应;(2)合成的带官能团的 CPD 或 DCPD 衍生物也可按预期的反应方式发生热可逆共价交联反应;(3)不同的异构体有不同的解二聚温度(T_d),且 T_d 随环上取代基吸电子能力的增大而提高^[13](见表 1)。

由表 1 可见,各种 DCPD 衍生物的 T_d 在 $170^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ 之间,该温度范围不仅适合于常规挤出或注射成型的工艺温标,而且可通过改变交联剂种类来提高弹性体的耐热性。

3.2 以直接反应法制取共价交联聚合物^[14]

以 CPD-Na 的四氢呋喃溶液与 ECR(环氧乙烷与环氧氯丙烷的共聚橡胶)反应,主要实验结果列入表 2。

表 1 一些 DCPD 衍生物的解二聚温度

DCPD 衍生物	开始解二聚温度(T_{db} , $^{\circ}\text{C}$)	完全解二聚温度(T_{dc} , $^{\circ}\text{C}$)
DCPD	120	170
DCPD($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ₂	139	218
DCPD($\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)	142	217
DCPD[(CH_2) _n COOH] ₂	149	232
DCPD[(CH_2) _n COOM] ₂	—	220

表 2 Na/Cl 比与不溶性交联物之间的关系

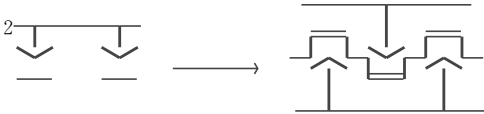
Na/Cl (重量比)	交联产物, %		
	DMF(156 $^{\circ}\text{C}$)	DMF(156 $^{\circ}\text{C}$) + MAH	
		可溶物, 重量%	不溶物, 重量%
0 .025	99 .39	28 .93	70 .46
0 .050	98 .91	35 .04	63 .89
0 .100	91 .96	40 .06	51 .55
0 .250	85 .05	48 .76	36 .29

DMF 为二甲基甲酰胺

这一反应在常温下即可迅速形成凝胶,并证明交联结构是由 CPD 二聚形成 DCPD 构成,且具有热可逆特性。但是依据表 2 的数据明显可见,这种具备热可逆特性的交联物仅占 28 .9%~48 .76%,而热不可逆的交联却达 36 .29%~70 .46%之多。认为这是由于 CPD-Na 碱性很强,导致分子内脱 HCl 形成的 C=C 双键又参与了与 CPD 之间的 Diels-Alder 反应导致热不可逆的共价交联所致。

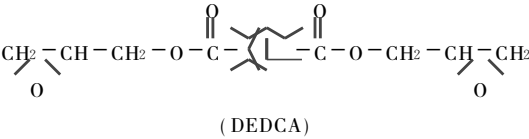
3 3 自由基乳液共聚法制备共价交联聚合物^[15]

以合成的丙烯酸环戊二烯基乙酯、烯丙基环戊二烯作共聚单体分别与丙烯酸乙酯进行常规自由基乳液共聚,制得了转化率达 90%以上的含 DCPD 共价交联的聚丙烯酸乙酯橡胶。所得交联产物的 DSC 曲线上 167 $^{\circ}\text{C}$ 和 245 $^{\circ}\text{C}$ 的吸热峰,以及它在沸腾 DMF 中不溶物的质量分数达 97%以上、但在相同条件下加入 MAH 后不溶物降至 6 .46%~46 .7%,证明处于丙烯酸酯橡胶侧链上的 CPD 在低温下可自动二聚形成 DCPD 共价交联,而在高温下 DCPD 又可解聚为 CPD,二者的相互转化是热可逆的,并认为在高温与 MAH 存在下的不溶物是由自由基或热引发导致的 CPD 均聚形成热不可逆性永久交联(如下示意图),这种解释与实测数据和 CPD 易被自由基引发聚合的基本规律相符。



3 4 以离子开环共聚法制取共价交联橡胶^[16, 17]

依据 3 .1 和 3 .2 的实验结果和推测,设法避免自由基和热的共同引发导致的 CPD 均聚,并克服由 CPD-Na 碱性过强引起脱 HCl 后产生的 Diels-Alder 反应而交联,是制取不含 -C-C- 永久交联的 TRTPE 的有效途径,为此作者首先制备了如下结构的双环戊二烯双环氧化合物:



在铝系催化剂 (Al i Bu_3 _ H_3PO_4 _ NEt_3) 存在下,分别以溶液聚合、沉淀聚合法,使之与环氧氯丙烷、环氧乙烷和环氧丙烷进行离子型开环共聚,结果表明,无论是二元还是三元共聚,均可获得转化率达 90%~100%,聚合物粒子为

0.3mm~0.5mm 的共价交联聚合物, DSC 和反应性溶解实验证明, 这种共聚物具有几乎完全的热可逆转化行为(永久交联为 0%~6%)、热塑成型温度为 188℃~190℃(处于正常塑料加工温度)。这些结果不仅意味着依据反应性质的判断而采取的分子设计思路是合理的, 而且也表明已找到了基本不含永久性交联的热可逆共价交联聚合物的制备方法。

3.5 以 CPD 或 DCPD 的衍生物直接用于含活性基聚合物的交联

依据典型的有机官能团反应, 采用 3.1 节合成的各种 CPD 或 DCPD 衍生物直接用于含氯聚合物如 PVC、氯化聚乙烯(CPE)、氯化丁基橡胶(CIR)、氯丁橡胶(CR)、氯醇橡胶(CER)和丙烯酸酯橡胶(ACM), 以及含羧基的聚合物如羧基丁苯胶、含侧羟基的聚合物(如丙烯酸乙酯-丙烯酸羟乙酯共聚物)等的交联剂, 反应和结构测定表明, 上述聚合物均可形成热可逆共价交联键, 其中大部分聚合物都不同程度的存在不可逆共价交联, 其永久交联的比例随交联剂碱性的增大、官能团活性的降低、及聚合物中双键含量的增多而增大, 直至形成无热可逆特性的硫化胶^[8]。

3.6 以 CPD 或 DCPD 衍生物直接参与橡胶-配合剂体系的“硫化”

选择适宜的 CPD、DCPD 衍生物作交联剂, 采用相同的常规硫化配方(加入炭黑等配合剂、但不加硫化剂)和工艺, 对丙烯酸酯橡胶(ACM)、氯化丁基橡胶(CIR)和氯丁橡胶(CR)生胶进行共混交联制得“硫化”胶片, 将其再次塑化成型, 分别测定它们的力学性能并与常规硫化胶的物性进行对比, 得到表 3 的结果。

表 3 TRTPE 及 CR 硫化胶的特性^[8]

试 样	σ /MPa	E_{300} /MPa	E /%	ϵ /%	S /KN·m ⁻¹	H /度	
CIR 常规硫化胶	11.4	5.2	520	—	—	56	
CIR-TRTPE-1 {	一次成型	8.5	4.3	526	23	27.8	52
	二次成型	7.4	4.2	488	16	34.1	49
CIR-TRTPE-2 {	一次成型	7.7	5.4	485	16	25.5	52
	二次成型	8.2	5.1	454	12	23.7	48
ACM 常规硫化胶	13.7	5.2	243	9	31.5	75	
ACM-TRTPE-1 {	一次成型	13.6	4.2	340	10	30.4	75
	二次成型	13.6	4.8	240	7	30.6	70
ACM-TRTPE-2 {	一次成型	10.8	5.7	226	6	26.6	72
	二次成型	12.3	5.9	236	4	28.3	75
	三次成型	11.9	6.6	230	5	18.6	79
CR(ZnO 常规硫化胶)	7.8	2.2	805	5	25.5	64	
CR(本交联剂硫化)	8.8	1.9	684	12	27.5	51	

注 σ —拉伸强度; E_{300} —300%定伸; E —断裂伸长率; ϵ —永久变形; S —撕裂强度; H —Shore 硬度。

表 3 的数据表明, 由 CIR 和 ACM 加入热可逆共价交联剂, 按常规配合剂体系和工艺制得的 TRTPE, 经 2~3 次重复加工后的力学性能与常规硫化胶相近; 这种交联剂在复杂的共混体系中也可实现预期设想。而 CR 经本法共混硫化后, 其力学性能虽也达到了常规硫化胶的指标, 但它不具备热可逆特性(由于主链中双键较多), 但可作为另一种硫化剂使用。

3.7 PVC 的热可逆交联

鉴于普通的 PVC 产品均含有少量烯丙基氯单元(每 1000 个链节中约含 0.4~4.3 个烯丙基氯链节), 消除这种活性氯会显著提高 PVC 的热稳定性^[9], 因此作者在硬 PVC 配方中加入 0.5phr 的交联剂进行挤出加工, 结果表明, 与不加交联剂的空白试样相比, 拉伸强度提高了 23%, 断裂伸长率提高了 80%, 热分解温度提高了 16℃, 若将上述交联剂用于软 PVC 配方(加入增塑剂和稳定剂等), 则强伸性能提高更大(表 4)。

上述两种配方于 180℃~190℃挤出加工后, 所得试样的交联物含量可达 52%~74%, 用反应溶解法测定永久性交联只有 18.2%, 但它在 190℃几乎和未加交联剂的试样具有相同的剪切速率-剪切应变行为, 表明这种共价交

- 11 陈晓农,焦书科·合成橡胶工业,1996,19(3):156
- 12 陈晓农,焦书科·合成橡胶工业,1998,21(6):336
- 13 陈晓农,焦书科·合成橡胶工业,1997,20(1):344
- 14 师海伦,焦书科·合成橡胶工业,1994,17(2):84
- 15 邴涓林,焦书科·高分子学报,1994,6:702
- 16 陈晓农,焦书科·高分子学报,1999,印刷中
- 17 陈晓农,焦书科·北京化工大学学报,1998,25(4):37
- 18 陈晓农·北京化工大学高分子材料学位论文,1996
- 19 Lindenschmidt G·Angew Makromol Chem,1975,47(741):79
- 20 李五斌·北京化工大学高分子材料硕士论文,1999 年
- 21 Buckner E G,Briggs G J,Wei Y K,et al·Rubber Chem Technol,1978,51:872

Progress in Thermally Reversible Covalent Crosslinking Reaction

Jiao Shuke, Chen Xiaonong

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

Summary Thermally reversible covalent crosslinking is a new kind of crosslinking reaction, by which a novel thermoplastic elastomers both with the properties of thermosetting rubber and the plasticate processability would be obtained. In this paper, the Diels-Alder reaction between the cyclopentadiene (CPD) and dicyclopentadiene (DCPD) was introduced briefly. The reaction and method of introduce it into linear polymer as a thermally reversible covalent crosslinkage were discussed in detail. Progress in this field was reviewed with 21 references.

Key words Diels-Alder reaction of CPD, Thermally reversible covalent crosslinking, Thermoplastic elastomer

(上接第 74 页)

Conformational Elasticity Theory of Polymers

Yang Xiaozhen

(Polymer Physics Laboratory, Center for molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Summary The theory proposed here can predict the behavior and the contributions of the energy term and the entropy term during the elongation of polymers. This proves that the change in chain conformations is physically able to make the upward curvature at larger elongation. The energy contribution of 13% calculated in the present study is coincided with the observation for natural rubber.

Key words Polymer, Conformational elasticity, Theory