

膨胀聚合反应研究的进展

罗 炎, 李善君

(复旦大学高分子科学系, 聚合物分子工程教育部重点实验室, 上海 200433)

摘要:着重介绍膨胀聚合反应的类型和机理, 讨论膨胀聚合反应研究中存在的问题及今后的研究方向。

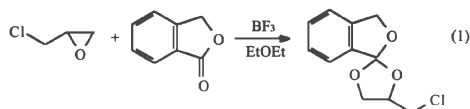
关键词:膨胀聚合; 螺环化合物; 苯并噁嗪; 开环聚合

对大多数聚合反应, 随着聚合反应的进行, 或多或少地要产生体积收缩。其中一个重要原因是液态单体分子之间距离为范德华作用力距离, 而在聚合物中结构单元之间距离为共价键距离。显然共价键距离小于范德华作用力距离, 所以液态单体转变成为聚合物时体积收缩。在某些纤维补强复合材料中, 当单体聚合成高分子化合物时, 热固性树脂会发生固化收缩, 这种收缩可能会产生一些有害的内应力, 造成内部变形、纤维变形、基材树脂过早老化和纤维-树脂脱胶等等问题^[1,2]。目前, 常用的热固性树脂固化时, 体积会收缩 3%~15%, 即便收缩率最小的环氧树脂仍有 2%~7% 的固化收缩率。粘合剂的固化收缩可能会引起残留应力并造成树脂基材与填充材料脱离; 残留应力也引起聚合物光学性能异变, 对被粘合的光学器材极为不利; 甲基丙烯酸封端的双酚 A 二缩水甘油醚被用作补牙材料, 材料收缩是牙医颇为头痛的问题; 体积收缩也给聚合物模塑成型带来很多麻烦, 例如工件尺寸不稳定, 所以需要加入碳酸钙、木粉等填料到酚醛树脂中, 加填料是为了降低体积收缩率, 可是填料又会损害模具的工作面, 另外填料的加入可能会影响树脂固化速率和固化物整体性能。大量的研究工作证明树脂收缩会影响聚合物乃至其复合材料最终的机械、电气和热性能。为了克服树脂固化时体积收缩带来的缺陷, 许多化学家作了多种努力, 仍不能完全消除体积收缩, 而只能降低它。自从 1972 年以来, Bailey^[3~6]等人开发了一系列螺环化合物, 发现这些化合物固化时伴随着体积膨胀的过程, 引起了不少科学家寻找膨胀型聚合反应的兴趣。到目前为止, 已发现的膨胀型聚合反应类型为数不多, 仅限于脂环型、螺环型和苯并噁嗪型开环聚合反应等。下面对膨胀型聚合反应的原理和最新进展作简单的介绍。

1 膨胀聚合反应的原理

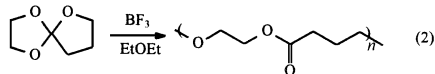
1.1 膨胀型聚合反应的发现

1959 年 Bodenbenner^[7,8]报道了一种螺环原酸酯的合成方法, 在三氟化硼/乙醚催化下, 环氧氯丙烷与邻羟甲基苯甲酸内酯反应生成 2-氯甲基-8, 9-苯并-1, 4, 6-三氧螺(4, 4)壬烷, 见式(1)。



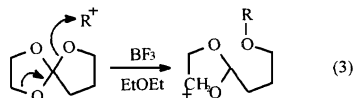
作者简介:罗 炎 (1961-), 男, 高级工程师, 从事高压电器用环氧浇注绝缘研究和环氧树脂材料剖析、改性、开发及其应用研究。现已发表学术论文 10 余篇。1998 年进入复旦大学高分子科学系攻读博士学位。

1972年 Bailey^[9]研究了 1,4,6-三氧螺(4,4)壬烷的聚合反应,将该化合物与引发剂三氟化硼/乙醚置于膨胀计中聚合,发现聚合物的密度小于单体的密度,也就是说,该体系聚合时未发生体积收缩,相反却发生体积膨胀,见式(2)。



1.2 膨胀聚合原理

一般认为,螺环单体开环聚合时,多个相关的化学键发生了变化^[10,11]。当阳离子 R 和氧原子接近并生成一个单键时,其范德华力作用距离转变为共价键距离,另外一个碳氧单键转变成一个羰基双键,引起体积收缩。但是,开环过程中还伴随有两个碳-氧键的断裂,两个碳-氧共价键距离转变为范德华作用力距离,引起体积膨胀。收缩和膨胀相互抵消,于是聚合时体积基本不变,见式(3)。



从聚合反应体系的密度-温度关系图中(如图1),可以探讨各种可能发生的膨胀聚合反应的机理和途径。图中横坐标代表温度,纵坐标代表单位重量体积,假设 t_1 温度下,单体 A 的单位重量体积为 v_0 ,在等温条件下,聚合为聚合物 B,其单位重量体积为 v_1 ,显然 $v_1 < v_0$,这是室温下常见的聚合反应,伴随着体积收缩过程,简单记为 A-B。同样, A-D-B 和 A-D-E-B 均是升温后的聚合反应,其中 A-D-B 为高温下等体积聚合反应,而 A-D-E-B 为高温下体积收缩的聚合反应。A-D 代表单体升温时体积膨胀过程,单位重量体积变大, D-E 代表单体在高温 t_2 下体积收缩的聚合过程,随反应进行聚合物单位重量体积变小, E-B 代表聚合物降温时体积收缩过程, D-E 加上 E-B 的体积收缩大于 A-D 的体积膨胀,所以 A-D-E-B 的全过程表现出体积收缩。

如果从 A 出发,在等温条件下,膨胀聚合为聚合物 C,其单位重量体积为 v_2 ,显然 $v_2 > v_0$,这是室温下的膨胀聚合反应,其过程简单记为 A-C。同样, A-D-C 和 A-D-F-C 应该均是升温后的膨胀聚合反应。按理, A-D-C 的技术路线不一定能实现,因为单体在高温条件下聚合后,依靠降温时较小的收缩率实现膨胀聚合的可能性不大。所以,今后寻找和实现膨胀聚合的途径仍应该是 A-C 和 A-D-F-C。A-C 过程是低温或室温下的等温膨胀聚合。而 A-D-F-C 过程是高温下等温膨胀聚合,假设 D-F 聚合过程中膨胀较明显, F-C 过程中降温收缩率和 A-D 过程中升温膨胀率近似,则有可能实现膨胀聚合。当然,这都依赖于能发现理想的膨胀型聚合单体。所以说, A-D 或 D-F 过程是实现膨胀聚合反应的关键。

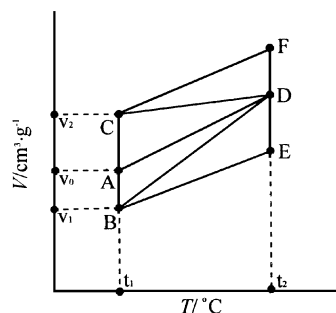


图1 聚合反应体系的单位重量体积-温度关系图

2 螺环酯的膨胀聚合反应

2.1 螺环酯单体分类

Bailey 的发现开辟了一个新的研究方向——寻找新的膨胀型聚合单体和反应。经过近 30 年的开发研究,合成了近百种螺环型单体,它们的结构大致可分为三种类型,即螺环原酸酯(SOE),双环

原酸酯(BOE)和螺环原碳酸酯(SOC)^[12,13],见图2。

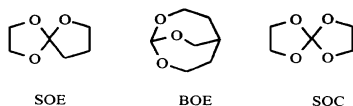
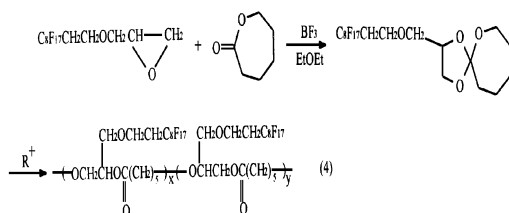


图2 螺环原酸酯、双环原酸酯和螺环原碳酸酯结构示意图

根据 Endo^[13]报道,上述三种单体中,SOC 的应用前景最为看好,它的体积膨胀效应比 SOE 和 BOE 大。SOE 聚合时略有收缩,体积变化约-3%,BOE 聚合时略有膨胀,体积变化约 3%,而 SOC 聚合时,膨胀效应最为明显,体积变化大约为 5%~20%。螺环原酸酯(SOE)、双环原酸酯(BOE)和螺环原碳酸酯(SOC)单体可以按阳离子、阴离子和自由基等多种反应机理聚合,但体积膨胀率有所差异。

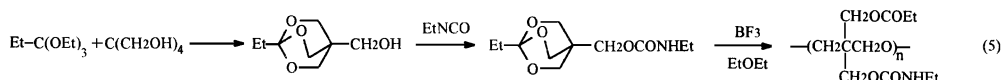
2.2 SOE 的合成和聚合反应

通常从内酯和环氧化合物合成 SOE。例如,在酸催化条件下,多氟化合物和内酯反应生成 SOE。在阳离子催化下,SOE 可以开环聚合,成为伸展的链状聚合物,聚合过程中体积膨胀率为 2.7%^[13,14],见式 4。



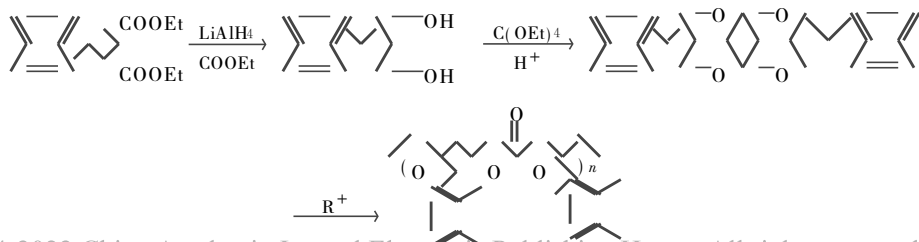
2.3 BOE 的合成和聚合反应

1987 年前曾报道过 BOE 单体的合成和聚合反应,以后便没有关于这方面的报道。例如,在对甲苯磺酸催化下,将三乙氧基丙烷和季戊四醇升温至 140℃,进行交换反应,生成双环原酸酯(BOE)。在阳离子催化下,BOE 双开环膨胀聚合,得到类似聚丙二醇的链状衍生物,体积膨胀率为 2.8%^[15],见式 5。



2.4 SOC 的合成和聚合反应

通常 SOC 单体遇水分解^[16],最近人们合成出一种对水不敏感的 SOC 单体,在空气中暴露一个月不会分解。例如,从茱基丙二酸二乙酯制备的 SOC,在阳离子催化下,开环聚合成链状聚合物,膨胀率为+1.4%^[17],见式(6)。



周本濂、王长松^[18,19]等合成了一种新的双螺环单体(3, 9-二羟甲基-3', 9'-二辛基-1, 5, 7, 11-四氧杂螺环[5, 5] 十一烷, 见图 3。将该单体和 E-51 环氧树脂配成不同质量分数的混合树脂, 再加入三氟化硼/乙胺催化剂(混合树脂质量的 3%), 在室温下搅拌均匀, 真空脱气, 140℃ 下固化 4 h, 跟踪测量混合树脂的体积变化, 发现随着螺环单体加入量的增加, 固化收缩率降低, 固化物粘接强度增加, 见表 1。最近, 潘才元、袁金颖^[20]等也报道了类似的实验结果。

表 1 螺环单体含量对改性环氧树脂粘接强度的影响

螺环单体含量/%	体积变化率/%	抗拉强度/M Pa	剪切强度/M Pa
0	-3.3	41.05	12.98
5	-2.9	42.60	14.26
10	-2.6	43.92	15.82
15	-2.2	45.80	17.04
20	-1.9	46.08	17.83
25	-1.7	46.96	18.71

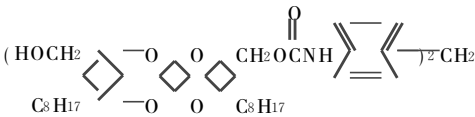
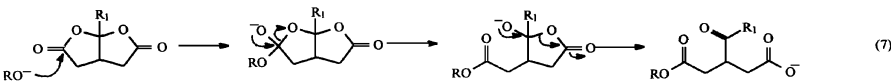


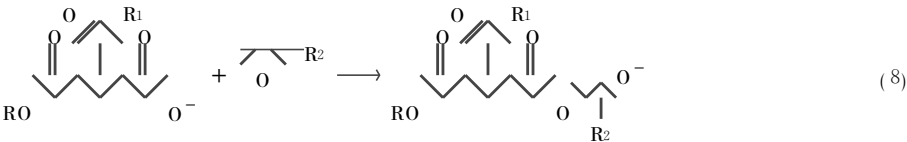
图 3 (3, 9-二羟甲基-3', 9'-二辛基-1, 5, 7, 11-四氧杂螺环[5, 5] 十一烷

3 双环酯的膨胀聚合反应

Endo^[12]等最近报道了双环(Ⅳ丁内酯) 在阴离子催化下的双开环反应。Endo 认为, 亲核试剂首先进攻双环(Ⅳ丁内酯) 的羰基碳原子, 经过双开环和异构化过程, 生成的羧基负离子可进一步参与反应, 如式(7) 所示。Endo 认为, 环状结构伸展为直链结构的双开环机理是导致体积膨胀的重要因素。



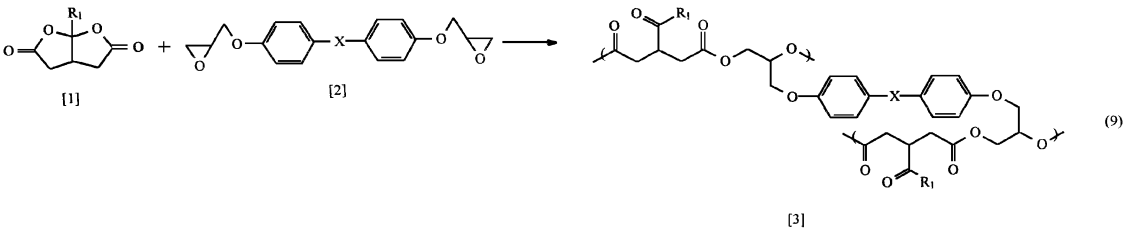
羧基负离子继续进攻单环氧化合物, 打开三元环, 生成氧负离子。象亲核试剂一样, 新的氧负离子继续进攻双环(Ⅳ丁内酯), 见式(8) 。



为了研究取代基对聚合反应体积变化和聚合物 T_g 的影响, Endo 等人在双环(Ⅳ丁内酯) 上引入了一系列取代基, 并将这些改性单体与双酚 A 或双酚 S 环氧树脂进行聚合反应, 如式(9) 。从表 2 可以看到, 在双环(Ⅳ丁内酯) 和环氧树脂的聚合反应中, 随着双环(Ⅳ丁内酯) 的加入量增多, 聚合反应体积收缩率降低, T_g 增高。另外, 当双环(Ⅳ丁内酯) 的侧基为三(甲氧基) 苯基时, T_g 较高。

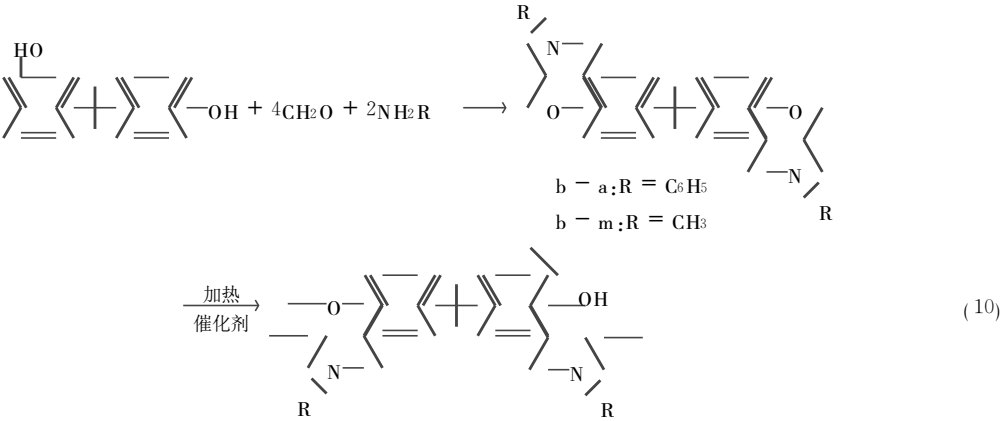
表 2 双环(γ丁内酯)聚合时的体积变化和固化物 T_g

双环(γ丁内酯) ($R_1 =$)	环氧树脂 ($X =$)	摩尔比 (内酯/环氧)	密度变化 /%	$T_g/^\circ\text{C}$
甲基	卞基	0.27	-30.8	31 甲基
甲基	甲基	0.33	-2.4	42
甲基	甲基	0.50	-1.4	51
甲基	甲基	0.75	-1.8	52
甲基	甲基	1.17	-1.7	51
甲基	乙基	0.50	+1.4	60
乙基	甲基	0.50	-0.9	75
乙基	乙基	0.50	+1.4	68
三(甲氧基)苯基	甲基	0.50	-0.2	103
三(甲氧基)苯基	乙基	0.50	-1.8	120



4 苯并𫓉啉的膨胀聚合反应

Ishida^[21,22]在研究苯并𫓉啉的高温聚合反应时,发现其体积收缩接近于零,而且固化物的综合性能优于传统的酚醛和环氧树脂(见表 3),也优于聚螺环酯。另外,苯并𫓉啉的合成原料易得,合成路线简单,例如在碱催化下,双酚 A、甲醛和甲胺反应可制得苯并𫓉啉单体。顾宜、裴顶峰^[23,24]等认为苯并𫓉啉的化学合成反应和催化热聚合反应如式(10)所示。



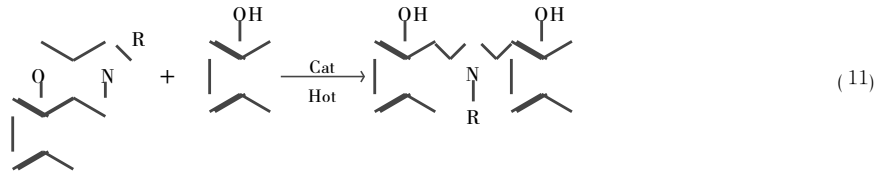
Ishida 合成了两种苯并𫓉啉单体,二(苯基)双苯并𫓉啉和二(甲基)双苯并𫓉啉,见式(10),在

加压、加热的条件下固化,所得固化物的 T_g 和收缩率列于表 3。与酚醛和环氧树脂固化物相比,聚苯并咪唑固化物也具有较好的机械强度和较高的 T_g 。根据苯并咪唑固化前后的密度变化计算,二(苯基)双苯并咪唑聚合收缩率为 0.4%,而二(甲基)双苯并咪唑聚合收缩率为 3.3%^[21]。

表 3 二(苯基)双苯并咪唑,二(甲基)双苯并咪唑,酚醛树脂和环氧树脂固化物的物理性能比较

性能	二(苯基)双苯并咪唑	二(甲基)双苯并咪唑	酚醛树脂	环氧树脂
密度(g/cm ³)				
单体	1.200	1.159	—	1.16
固化物	1.195	1.122	1.28	1.26
密度变化/%	−0.4	−3.3	—	—
热胀系数				
$\alpha/10^4\text{ cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$	1.7	2.1	—	2.3
$\beta/10^6\text{ cm}\cdot\text{cm}^{-1}$	58	69	68	65
$T_g/^{\circ}\text{C}$	150	180	170	165
收缩率/%	0~2.9	0~2.9	—	4.5

为了研究苯并咪唑的膨胀聚合反应机理,Ishida 在单官能度的苯并咪唑单体分子上引入多种取代基,再与苯酚反应,合成了一系列二聚体,合成方法见式(11)。Ishida 认为双开环反应过程中,环状结构展开为直链结构是导致体积膨胀的重要因素。



Ishida^[21,22,25]用红外光谱和 X 射线技术测试了这些二聚体的立体空间结构,提出了一种氢键包络空穴模型,解释苯并咪唑单体聚合时发生的近零收缩现象。首先,Ishida 用 X 射线技术测定(3,9-二羟甲基-3',9'-二辛基-1,5,7,11-四氧杂螺环(5,5))十一烷的晶胞参数,认为苯并咪唑二聚体有两种可能的空间立体结构,如图 4 所示。Ishida 提出,在苯并咪唑二聚体中,可能存在有近程 N—H 氢键和远程 O—H 氢键,六元环 N—H 氢键围拢一个小空穴,十元环 O—H 氢键围拢一个大空穴,这些受阻空穴的形成导致苯并咪唑聚合时的体积基本不变。其次,Ishida 用红外光谱证实了近程和远程氢键的存在。

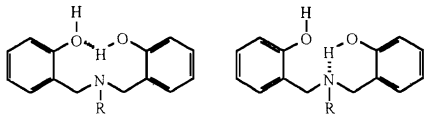


图 4 模型化合物苯并咪唑二聚体的两种氢键

Ishida 认为当取代基 R 分别为甲基、乙基、丙基和丁基时,取代基给电子性按顺序逐渐增强,N 原子电子云密度增高,形成氢键的能力增强,有利于形成 N—H 氢键,围成的受阻空穴逐渐变小,聚合时表现出的收缩性则逐渐增大,见表 4。

当取代基 R 分别为甲基和环己基时, N 原子会分别受共轭效应和诱导效应影响, N 原子电负性和电子云密度会随之改变, N 原子形成氢键的能力会改变, 也会影响苯并咪唑聚合时的体积变化, 见表 4。

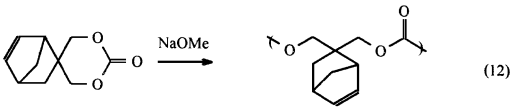
表 4 取代基对苯并咪唑聚合时体积变化的影响

取代基	单体密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	聚合物密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	体积变化率/%
甲基	1.200	1.195	+0.40
环己基	1.123	1.118	+0.43
甲基	1.159	1.122	+3.20
乙基	1.109	1.104	+0.41
丙基	1.076	1.084	-0.76
丁基	1.067	1.076	-0.82
异丙基	1.063	1.071	-0.72
特丁基	1.078	1.061	+1.58

顾宜、裴顶峰^[23,24]等合成了多种苯并咪唑单体, 并测试了其性能和固化物性能。尽管文献中没有列出有关降低固化收缩率的数据, 他们认为苯并咪唑开环聚合时生成类似于酚醛树脂的结构, 固化时无低分子挥发物放出, 可以减少材料收缩, 降低内应力, 具有较好的应用前景。

5 环状碳酸酯的膨胀聚合反应

Endo^[26,27]等人还报道另一类环状碳酸酯, 在阴离子催化下, 也能发生膨胀聚合反应, 见式 (12)。



其他的环状碳酸酯单体也具有膨胀聚合的特性, 图 5 列出了几种环状碳酸酯单体及其聚合反应膨胀率。尽管其反应机理还不清楚, 但是 Endo^[28,29,30]认为环碳酸酯单体的应用前景相当看好。

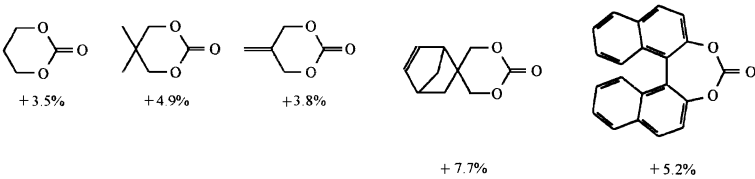


图 5 几种环碳酸酯单体

6 结束语

在众多的膨胀聚合反应研究工作中, 人们取得了许多进展, 但是还有一些问题需要引起注意。首先, 苯并咪唑单体的合成较容易且成本低廉, 从表 4 可以看出, 聚苯并咪唑的物理性能明显优于

聚螺环原酸酯,可以满足某些工程需要,具有一定的实用价值。相比之下,螺环类单体的合成较难,成本太高,而且聚合后的产物多为聚醚和聚酯类化合物,其中的醚键和酯键决定了它们的 T_g 都较低,如表3所示,平均 T_g 值在 50°C 左右,其应用范围受到限制。所以应该注意开发机械强度和 T_g 较高的膨胀型聚合物材料。只有这样做,膨胀聚合反应才能在市场 and 工程中充分发挥作用。

其次,在一些文献报道中,有些作者并没有真实测量聚合反应全过程的体积变化,而仅仅简单测量了单体密度和聚合物密度,比较聚合反应前后密度变化,以此判断聚合反应是膨胀或收缩。对于室温固化的聚合反应,这种方式可能合理。但是,从低温升到高温,单体的体积会膨胀,单体在高温下聚合,体积可能膨胀、不变和收缩,从高温降至低温,聚合物体积必定要收缩。换句话说,作者只是简单地、静态地考虑了聚合物对单体的收缩或膨胀,而没有考虑聚合物对环境(如模具和被粘结工件)的收缩或膨胀。在实际应用工作中,粘合剂和浇注胶通常在高温下聚合,此时观察不到聚合物的收缩和膨胀,当聚合物降至室温后,很容易观察到聚合物的收缩。因此要注意研究聚合反应对环境的膨胀或收缩,而不局限于对单体的膨胀或收缩。

最后,在文献中 Ishida^[9]提到,用密度计测量单体的密度,而用排水法测量聚合物的密度,显然两种方法有区别,有系统误差,尽管不知道这种误差有多大,恐怕与测量到的百分之一或百分之零点的膨胀和收缩率相比,这种误差是不能忽略的。在评估聚合反应体积变化时,应当尽量采用一致的体积测量方法,这样测试数据才有可比性。

无论是螺环类、苯并噁嗪单体还是其他单体聚合,都属开环聚合反应机理,在聚合过程中环状结构转变成直链结构,伴随体积膨胀。到目前为止,这是人们发现的唯一的膨胀聚合反应机理,至今还没有发现其他类型的膨胀聚合单体和聚合反应。由于自由基聚合反应和缩聚反应的体积收缩太大,今后膨胀聚合反应的研究方向可能仍须遵循开环聚合反应的技术路线。

参考文献:

- [1] Piggot M R, Pyshnov T. Polym Mater Sci Eng, 1986, 54: 18.
- [2] Piggot M R, Mater J Sci, 1978, 13: 1709.
- [3] Bailey W J, Katsuki H. ACS Div Polym Chem, 1973, 14: 1169.
- [4] Bailey W J. ACS Div Polym Chem, 1977, 18: 17.
- [5] Bailey W J, Katsuki H, Endo T. ACS Div Polym Chem 1974, 15: 445.
- [6] Bailey W J, Amone M J. J Polym Mater Sci Eng 1986, 54: 23.
- [7] Bodenbenner K. Ann, 1959, 623: 183.
- [8] Bodenbenner K. Chemistry Abstract, 1960, 54: 14237.
- [9] Bailey W J. Am Chem Soc. Div Polym Chem. Polym Prepr, 1972, 13(1): 281.
- [10] 潘才元. 膨胀聚合反应及其应用, 成都: 四川教育出版社, 1988.
- [11] Endo T, Okawara M. J Polym Sci. Polym Chem Ed, 1981, 19: 1283.
- [12] Chung K, Takata T, Endo T. Macromolecules, 1995, 28: 3048.
- [13] Takata T, Endo T. Prog Polym Sci, 1993, 18: 839.
- [14] Yokozawa T, Sato M, Endo T. J Polym Sci. Polym Chem Ed, 1990, 28: 1841.
- [15] Endo T, Okawaka M. Polym J, 1981, (13) 7: 715.
- [16] Tagoshi H, Endo T. Bull Chem Soc Jap, 1989, 62: 945.
- [17] Endo T, Sato H, Takata T. Macromolecules, 1987, 20: 1416.
- [18] 王长松, 周本濂. 高分子学报, 1998, 2: 214.
- [19] 王长松, 周本濂. 应用化学, 1998, (15) 4: 77.
- [20] 潘才元. 化学与粘合, 1998, 4: 234.

- [21] Ishida H, Allen D J. *J Polym Sci, Part B, Polym Phys*, 1996, 34, 1019.
- [22] Ishida H, Low H Y. *Macromolecules*, 1997, 30, 1099.
- [23] 裴丁峰, 顾宜. *高分子材料科学与工程*, 1997, (13) 3, 41.
- [24] 裴丁峰, 顾宜. *热固性树脂*, 1998, 3, 39.
- [25] Dunkers J, Zarate A, Ishita H. *J Phys Chem*, 1996, 100, 13514.
- [26] Nemoto H, Takata T, Endo T. *Polym Prepr Jpn* 1990, 39, 284.
- [27] Takata T, Matsuoka H, Endo T. *Chem Lett*, 1991, 12, 2091.
- [28] Takata T, Tariga T, Nemoto H, Endo T. *Polym Prepr Jpn* 1991, 40, 1867.
- [29] Keul H, Baecher R, Hocker H. *Makromolek Chem*, 1986, 187, 2579.
- [30] Kuhling S, Keul H, Hocker H. *Macromolecules*, 1991, 24, 4229.

The Progress on Expansion Polymerization

LUO Yan, LI Shan-jun

(*Department of Macromolecular Science and the Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

Abstract: This article reviews the classifications, mechanisms and progress of expansive polymerization. The existing problems and the research methods of expansion polymerization are discussed.

Key words: Expansion polymerization; Ring-opening polymerization; Benzoxazines; Spiro-ortho compounds