

• 研究论文 •

苯乙烯-间戊二烯交替共聚物环氧化研究

古卓玮^{1†}, 杨帅^{1†}, 彭承俊¹, 陈豪¹, 刘文强¹, 陈仕兵¹, 张琦¹, 熊巧巧¹, 谢锋历^{1,2}, 龚林林²,
余振银², 肖哲², 夏金魁², 许俊东^{1*}, 李安¹, 刘坤^{1*}

(1. 湖南理工学院化学化工学院, 岳阳 414000; 2. 中石化巴陵石油化工有限公司, 岳阳 414000)

摘要: 苯乙烯(ST)-间戊二烯(PD)通过阴离子聚合可以合成交替序列共聚物 SP, 基于此序列的嵌段共聚物在抗冲击高透明树脂、增韧树脂等领域有极大应用价值, 同时极性改性聚烯烃材料对提升产品相容性、耐氧化、耐热性及透明性有重要意义。本文以间氯过氧化苯甲酸(*m*-CPBA)为环氧化试剂对 SP 进行环氧化改性研究, 考察了反应温度、溶剂、SP 分子量及环氧化剂类型对环氧化反应的影响。通过核磁共振(¹H-NMR)和傅里叶红外光谱(FTIR)对环氧化 SP 产物(eSP)进行了结构表征。同时建立了不同环氧化度 eSP 的定量分析方法, 并通过正交实验确定了本实验所采用实验条件的最优反应条件: 四氢呋喃(THF)/环己烷(CH)混合溶剂、温度 343 K、C=C/*m*-CPBA 摩尔比为 1 : 1.25、反应时间 60 min, 可以实现 SP 的完全环氧化。最后利用示差扫描热量仪(DSC)分析了不同环氧化度 eSP 的玻璃化转变温度(*T_g*), 证明环氧化改性改善产品极性的同时也能显著提升聚烯烃使用温度。

关键词: 间戊二烯; 苯乙烯; 阴离子聚合; 交替序列; 间氯过氧化苯甲酸; 环氧化

The Study of Epoxidation of Styrene/1,3-Pentadiene Alternating Copolymer

GU Zhuo-wei^{1†}, YANG Shuai^{1†}, PENG Cheng-jun¹, CHEN Hao¹, LIU Wen-qiang¹, CHEN Shi-bing¹,
ZHANG Qi¹, XIONG Qiao-qiao¹, XIE Feng-li^{1,2}, GONG Lin-lin², SHE Zhen-yin², XIAO Zhe²,
XIA Jin-kui², XU Jun-dong^{1*}, LI An¹, LIU Kun^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414000, China;

2. China Petroleum and Chemical Corporation Baling Branch, Yueyang 414000, China)

Abstract: Styrene (ST)/1,3-pentadiene (PD) can undergo anionic polymerization to synthesize a special alternating sequence copolymer (SP) with BuLi as initiator. Interestingly, the multi-block copolymer based on this unique alternating sequence has great application value in the fields of high impact resistant, high transparent and toughened resin and so on. Furthermore, the polarity-modification of unsaturated polyolefin materials is of great research significance, for example, improving the compatibility and heat/weather resistance as well as transparent characteristics. In this paper, *m*-CPBA was used as the epoxidation reagent to study the epoxidation modification of SP. The effects of reaction temperature, solvent, SP molecular weight and epoxidation reagent on the epoxidation reaction were investigated in detail. The resultant epoxidation product (eSP) was characterized by proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) and Fourier transform infrared spectrometry (FTIR). In addition, the quantitative analysis method of eSP with different epoxidation degrees was well established, and the optimal reaction conditions were determined through orthogonal experiments: tetrahydrofuran (THF)/

收稿: 2022-08-09; 修回: 2022-08-28

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(21901070), 湖南省自然科学基金青年项目(2019JJ50213), 湖南省教育厅重点项目(20B263), 中石化巴陵石油化工有限公司博士后课题项目和湖南省自然科学基金/创新群体项目(2020JJ1004)资助

[†] 共同第一作者

*** 通讯联系人:** 许俊东(1990-), 男, 安徽人, 博士, 讲师。E-mail: xujundai@126.com; 刘坤(1986-), 男, 湖南益阳县人, 博士, 副教授。Tel: 13975028920, E-mail: liukun328@126.com

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.06.009

cyclohexane (CH) as solvent, $T=343\text{ K}$, $n(\text{C}=\text{C})/n(m\text{-CPBA})=1:1.25$, $t=60\text{ min}$, which can realize the complete epoxidation of SP. Finally, T_g s of eSPs with different epoxidation degrees were analyzed by differential scanning calorimeter (DSC), which proved that epoxidation could significantly improve the polarity of products and the service temperature of polyolefins.

Keywords: 1,3-Pentadiene; Styrene; Anionic polymerization; Alternating sequence; *m*-Chloroperoxide benzoic acid; Epoxidation

高分子材料的发展对民生经济产生了巨大推动力,不同结构序列的聚合物是高分子材料多样化的表现,这些结构序列排布迥异的高分子材料也有着多样性的性质和特点,与人们日常生活息息相关^[1]。高分子材料的结构对其性能及应用范围起着决定性的作用,其序列分布是高分子材料最基础且最重要的性质^[2]。因此合成特殊序列分布的高分子材料一直是高分子化学的研究热点。活性阴离子聚合对于调控聚合物的分子量、微观序列结构、分子量分布等方面有着得天独厚的优势,可以说在可控序列分布聚合物的合成中,阴离子聚合方法的应用十分广泛^[2~6]。

通过阴离子聚合合成的苯乙烯类热塑性弹性体、丁苯类橡胶和丁苯树脂等产品中含有二烯烃结构单元,双键功能化改性的研究较多。在众多改性方法中,环氧化是通过在聚合物双键上引入环氧基来实现的,环氧官能团的引入使聚合物极性改善效果显著,并且操作易于实施,已经成为了一种重要的改性手段^[7]。橡胶及树脂环氧化方法主要有以下三种:一是直接加入过氧酸与底物进行反应;二是原位法制备环氧化酸与底物反应;三是通过过渡金属催化进行环氧化反应^[7,8]。余谋发等以过氧甲酸为环氧化剂对苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)进行环氧化,发现添加少量季铵盐不仅可以避免凝胶,还可提升环氧化速率。加水会产生明显水解反应,不能增加环氧化度,但会导致羟值显著上升。聚合物的环氧化改性一般采用过氧化物,过氧酸与其中不饱和双键反应,改性后的二烯烃类橡胶、弹性体或树脂不仅可以保留几乎所有原有的序列结构与性质,还可以拓宽其应用范围^[9]。吴君等以环己烷为溶剂,间氯过氧苯甲酸为环氧化试剂,对丁基橡胶进行改性研究,研究表明该方法无明显副反应,同时确定了最佳反应条件,改性后的丁基橡胶玻璃化转变温度与热分解温度均有所上升^[10]。武晓妹等以过氧酸原位环氧化法对 SIS(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物)弹性体进行了改性研究,发现环氧

基的引入使其水接触角显著下降,极性增强,且两嵌段含量对玻璃化转变温度没有明显影响^[11]。

课题组前期研究中发现苯乙烯(ST)和间戊二烯(PD)可通过活性阴离子共聚成交替序列共聚物 SP^[12~14]。SP 属于非极性聚合物,与极性物质的相容性及黏附性不好,并且由于聚合物链中间戊二烯结构单元 $\text{C}=\text{C}$ 双键的存在,其耐老化、耐热性也较差,为了拓宽其用途,本论文采用间氯过氧苯甲酸(*m*-CPBA)为环氧化试剂对 SP 进行环氧化改性研究,合成了不同环氧化程度共聚物 eSP。同时基于 SP 原有的交替序列排布,100%环氧化的共聚物 eSP 环氧基团也呈现特殊的交替排布,这类特殊改性产物对于合成精确序列结构梳型共聚物有重要的研究价值^[15]。

1 实验部分

1.1 试剂

间戊二烯(PD,聚合级),自制,其中有害杂质低于 50 mg/kg ;苯乙烯(ST,聚合级)来自中石化巴陵石油化工有限公司炼油事业部,正丁基锂(*n*-BuLi, 2.5 mol/L ,环己烷作溶剂)、间氯过氧苯甲酸(*m*-CPBA,分析纯 85%)、环戊基甲醚(CPME,分析纯)、过氧化氢对孟烷(PMHP,分析纯 50%)、环己烷(CH,聚合级)和四氢呋喃(THF,分析纯)来自中石化巴陵石油化工有限公司橡胶事业部,THF 使用前分子筛浸泡 48 h 脱水,密封保存;甲醇(MeOH,分析纯)终止剂使用前氮气吹扫,防止氧气及二氧化碳偶联活性产物;氘代氯仿(CDCl_3)等其它试剂均从阿拉丁试剂公司采购,无需处理直接使用。

1.2 实验方法

1.2.1 聚合及改性实验部分

本实验所有聚合反应均为无水无氧聚合反应,均在手套箱内(水氧指数低于 10 ppm)加料。具体操作步骤如下:(1)将 Schlenk tube 反应管洗净烘干后趁热转移至小过渡舱内,连续抽真空和氩气置换数次以控制水氧指标合格;(2)先将反应

管按顺序编号,加入磁力搅拌子并开动搅拌器,用移液枪移取 10 mL 环己烷,再用移液枪移取 2~3 g 的间戊二烯/苯乙烯混合单体,同时加入调节剂摩尔比 THF/Li=1,最后加入 *n*-BuLi 引发并转移至恒温 IKA 反应器中引发聚合反应;(3)反应预定时间后取出并加入脱气甲醇以终止反应,用吸管转移反应液至离心管内,用甲醇反复沉析 3~5 次以脱除残余单体和溶剂,待聚合物完全沉降后加入防老剂,将离心管转移至 40 °C 真空干燥箱内,抽真空(-0.1 MPa)干燥 48 h 以上,待聚合产物完全干燥后采用差量称重法测定转化率 x ;(4)将完全干燥的 SP 交替聚合物移入三口烧瓶,加入溶剂进行溶解,配制一定浓度的胶液,加入一定量的 *m*-CPBA,将 IKA 磁力搅拌器预热至所需温度,500 r/min 搅拌下进行反应,反应至预定时间后加入少量氨水终止环氧化反应,将反应后的胶液用去离子水反复洗涤至胶液呈中性,胶液用甲醇絮凝,得到的 eSP 产物置于 40 °C 真空干燥箱内烘干至恒重。

1.2.2 分析方法

气相色谱分析仪,安捷伦 6890,氢火焰离子检测器。气相色谱分析条件:非极性石英毛细管色谱柱(DB-1,100 m×0.32 mm×0.25 μm),载气:氮气,流速:0.6 mL/min,分流比为 100:1,进样温度为 200 °C,检测器温度为 280 °C。气相色谱分析聚合级间戊二烯单体表明单体纯度 98%,其他为饱和烃类,环戊二烯和炔烃杂质含量低于 10 mg/kg,不影响阴离子聚合反应。

核磁共振仪,美国 Varian 公司,型号 INOVA-400,400 MHz,配备自动进样器,核磁分析聚烯烃合物微观结构采用 CDCl₃ 为氘代试剂,TMS 为标记物,氢谱主要用于分析二烯烃 1,4-和 1,2-结构,苯乙烯及间戊二烯单体组成。

凝胶渗透色谱仪,英国 PL 公司,型号 GPC-220,聚苯乙烯 PS 为内标,流动相为色谱纯 THF。主要用于分析共聚物分子量和分子量分布。

差示扫描热量仪,美国 TA 差示扫描热量仪,型号 DSC25,测试方法:用电子秤称取 10 mg 左右的样品,均匀铺在坩埚底部(减少热阻)盖上坩埚盖压制成品,放入对应样品槽待测,启动仪器后,在氮气氛围下,由 -20 °C 以 20 °C/min 的速率升温至 150 °C,接着以同样的速度降温至 -20 °C,最后以 10 °C/min 二次升温至 150 °C。此测试主要

用于分析共聚物的玻璃化转变温度。

2 结果与讨论

2.1 SP 交替共聚物的制备

图 1(a)为温度 298~333 K 范围内 ST 与 PD 在摩尔比保持 1/1 前提下,在环己烷体系中共聚合转化率 x 随反应时间 t 的变化关系,从图中可以看到随着反应温度升高,SP 聚合速率增加。而到聚合后期,由于聚合体系粘度增大,导致单体传质受阻,聚合速率明显下降,尤其随着反应温度降低,反应速率下降更为明显。SP 整体聚合速率较快,在温度 ≥313 K 时,在该实验条件下,60 min 内单体均可转化完全,即使在室温下,共聚合反应也可以在 120 min 内完成。图 1(b)是与 SP 共聚合反应对应的 $-\ln(1-x)$ 与 t 关系图,其中 x 为图 1(a)中反应时间 t 对应的单体转化率。在反应温度为 298~333 K 范围内,转化率较低情况下($x < 60\%$),两者呈较好的线性关系,证明该反应为动力学一级反应的假设是正确的,而且随着反应温度的升高,聚合速率明显增加。值得注意的是,由于引发剂正丁基锂在非极性溶剂中的缔合效应,在共聚合反应初期存在着一段时间的诱导期。

图 2(a)为 SP 交替共聚物的分子结构氢谱信息。从核磁 ¹H-NMR 谱图可以明显观察到,δ=0.5~1.0 处特征峰对应聚间戊二烯的特征甲基峰(积分面积 I_a),聚间戊二烯烯氢化学位移分为两部分,δ=4.6~5.2 处特征峰对应聚间戊二烯交替结构烯氢结构(积分面积 I_b),δ=5.2~5.4 处特征峰对应聚间戊二烯微嵌段结构烯氢结构(积分面积 I_c);δ=6.5~7.3 处多重特征峰对应聚苯乙烯单体芳环上氢原子,其中 δ=6.2~6.6 处为聚苯乙烯微嵌段芳环氢原子(积分面积 I_d),而 δ=6.6~7.3 对应的则是交替和微嵌段聚苯乙烯单元结构(积分面积 I_e)。对于本实验共聚样品(f_{PD} mol%=50%),在 CDCl₃ 氘代试剂中 δ=5.0 左右的烯氢位移均对应着间戊二烯交替序列结构,δ=6.2~6.6 处无聚苯乙烯类单体的微嵌段序列结构特征峰,进一步证明了 SP 共聚结构中的交替程度极高(交替度可以利用 $I_b/(I_b+I_c)$ 计算),微嵌段部分几乎不存在。通过不同比例共聚单体产物核磁分析表明,可以利用核磁方法方便计算苯乙烯-间戊二烯共聚物的 1,4-结构含量和交替程度。本论文合成的二元交替度极高,间戊二烯主要以高

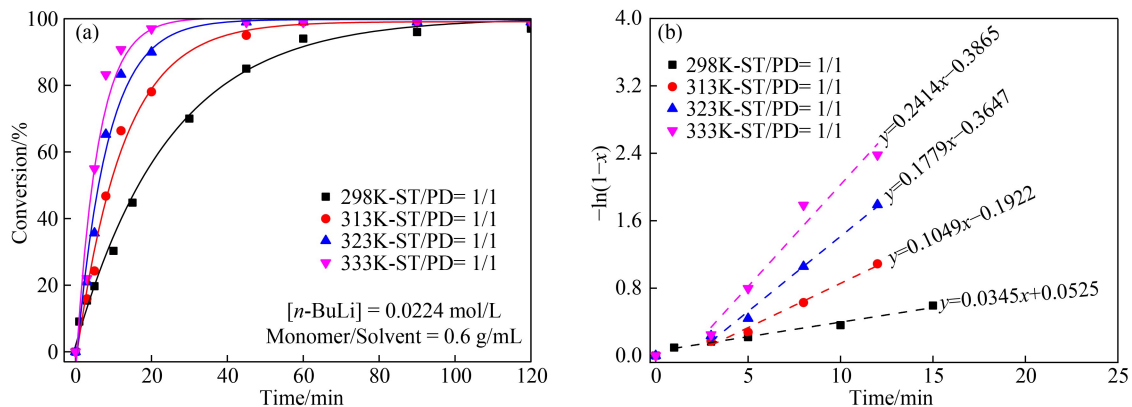


图 1 PD/ST=1/1 共聚合 $x-t$ 曲线(a);PD/ST=1/1 共聚合 $-\ln(1-x)-t$ 曲线(b)

Figure 1 PD/ST=1/1 copolymerization $x-t$ curves (a); PD/ST=1/1 copolymerization $-\ln(1-x)-t$ curves (b)

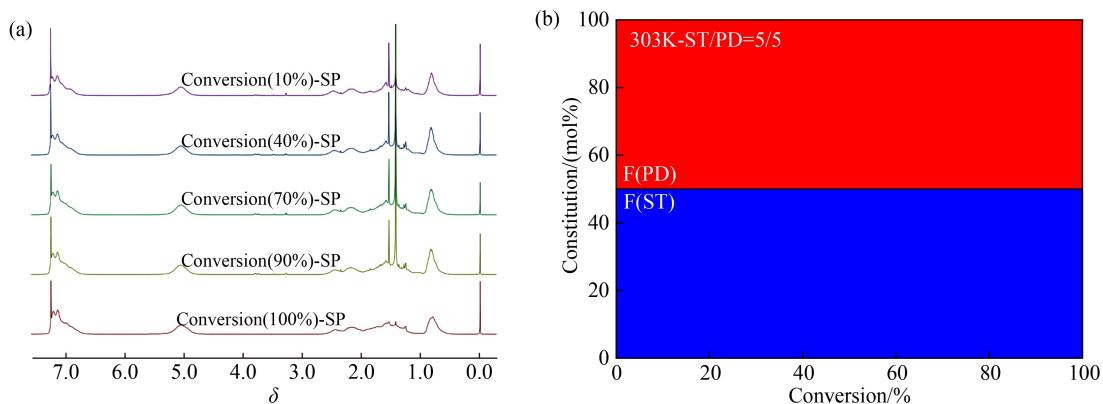


图 2 不同转化率下 SP 共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(a);不同转化率下共聚单体组成变化图(b)

Figure 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of SP copolymers at different conversions (a) and comonomer constitutions copolymer at different conversions (b)

1,4-结构存在(线性 1,4-结构比例高于 90%)。图 2(b)为 SP 共聚物在不同转化率下共聚单体组成分布图,由图可知,在整个聚合过程中,ST 的组成都高度接近 50 mol%,结合核磁结果可知 SP 共聚接近完全交替。

2.2 eSP 的合成

SP 交替共聚物与 $m\text{-CPBA}$ 的反应方程式如图 3 所示;其中 SP 共聚物中 PD 主要以反 1,4-结构为主, $m\text{-CPBA}$ 反应后转变为间氯苯甲酸,为避免酸对环氧基团进攻导致开环等副反应的发生,应及时将酸从体系中除去。有趣的是,无色透明的 SP 原料环氧化后产物透明度有一定程度提升,且仍保持无色透明。

2.3 反应条件对 SP 环氧化的影响

2.3.1 温度和反应时间对 SP 环氧化的影响

温度对环氧化反应有重要的影响,实验中固定胶液浓度为 0.1 g/mL ,溶剂为混合溶剂($V_{\text{THF}}/V_{\text{CH}} = 3/7$)及 $m\text{-CPBA}$ 与双键摩尔比为

1/1,在达到所需时间后加入少量氨水用以终止反应,用甲醇凝絮及后处理后,通过 $^1\text{H-NMR}$ 对不同反应时间下 SP 的环氧化进行核磁跟踪分析。

图 4(a)为 303 K 时不同反应时间下 eSP 产物对应的核磁氢谱图,可以明显观察到随着反应时间的延长, $\delta = 4.6 \sim 5.2$ 处聚间戊二烯烯氢特征峰强度明显减弱,与此同时 $\delta = 2.25 \sim 2.35$ 处与环氧基对应的饱和氢特征峰强度变大,表明 $\text{C}=\text{C}$ 键与 $m\text{-CPBA}$ 发生了反应,同时 $\delta = 2.18 \sim 2.20$ 对应与双键相连的亚甲基氢特征峰,其强度明显下降。值得注意的是, $\delta = 0.5 \sim 1.0$ 处 PD 的 1,4 结构的甲基峰会随着环氧度的增加而向 $\delta = 1.0 \sim 1.2$ 处偏移。由于环氧化反应主要发生在 SP 的 1,4-结构上,环氧基的引入使得相邻甲基的位移向低场移动。 $\delta = 7.25 \sim 8.25$ 处所对应的特征峰是 $m\text{-CPBA}$ 反应完后生成的间氯苯甲酸及残留的 $m\text{-CPBA}$ 苯环上氢的特征峰。由于 SP 交替共聚物环氧化后特征峰与聚合物链上亚甲基等特征峰

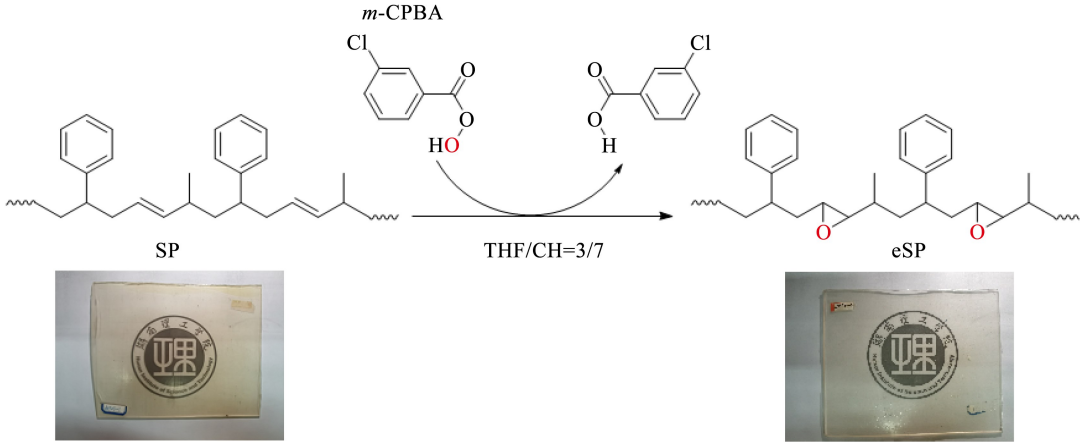


图 3 eSP 的合成方法

Figure 3 Synthesis method of eSP copolymer

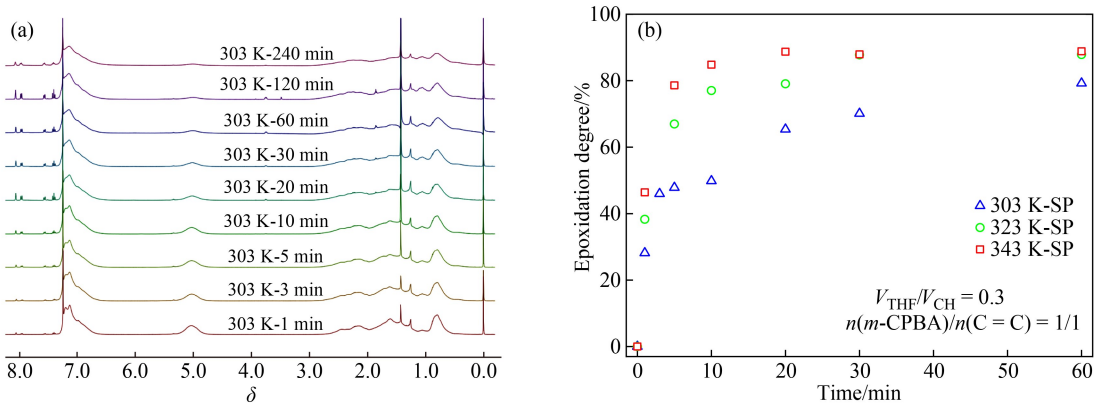


图 4 SP 不同时间环氧化产物¹H-NMR 谱图(a);不同温度 SP 环氧度-时间变化关系图(b)

Figure 4 ¹H-NMR spectra of SP epoxidation products at different time (a); the relationship of ED value with time at different temperatures (b)

有所重叠,造成对环氧度的计算有误差且相对困难,因此直接通过苯乙烯与双键比例对环氧度(ED)进行计算,具体计算公式如下:

$$\text{ED}\% = \left[1 - \frac{(I_b + I_c)/2}{(I_d + I_e)/5} \right] \times 100\% \quad (1)$$

由图 4(b)可知温度对 SP 的环氧度有着较大影响,故在保证反应体系为均相的前提下($V_{\text{THF}}/V_{\text{CH}}=3/7$),对不同温度下 SP 的环氧度进行了研究。由图可知随着温度的增加,SP 整体环氧度明显提高,当温度为 303 K 时,SP 环氧度 1 min 即可达到接近 30%,5 min 环氧度接近 50%,随着反应进行,环氧度不断增加,在后期由于体系中 *m*-CPBA 的消耗,其相对浓度降低,与双键的有效碰撞次数减少,故反应后期环氧度的增加率明显低于反应前期,在 60 min 达到最大环氧度 80%。随着温度的升高,*m*-CPBA 在反应体系中溶解性更佳,同时高温有利于活化分子碰撞,相同时间下环氧度明

显提升。温度 323 K 时,在 30 min 时环氧度达到最大值 90%,温度 343 K 时,在 20 min 环氧度即可达到最大值 90%,由此可知,温度对 SP 环氧度有较大影响,高温有利于提高环氧化速率,同时也可以提高 SP 最大环氧度。

2.3.2 THF/CH 加入量对 SP 环氧化的影响

由于 *m*-CPBA 难溶于非极性溶剂 CH 中,直接在非极性溶剂中进行环氧化反应体系会呈现非均相,导致影响环氧度及产物后续处理困难等问题。实验探究了不同 THF 加入量对 SP 环氧度的影响,结果如图 5 所示。由图 5(a)可知,温度 303 K 下,即使在没有 THF 存在的前提下,反应进行 2 h 环氧度也可以达到接近 70%,表明 *m*-CPBA 是对 SP 非常高效的环氧化剂,在体系为非均相时对 SP 也有较好的环氧化效果。随着 THF 的加入,由于 *m*-CPBA 溶解性的增加,SP 环氧度也缓慢增加,当 THF 体积占比处于 0.25~0.5 时,环氧度达到

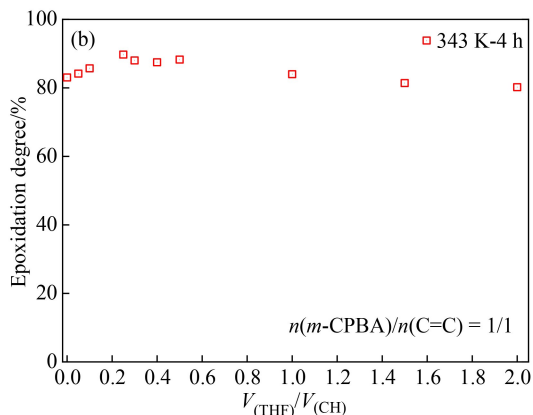
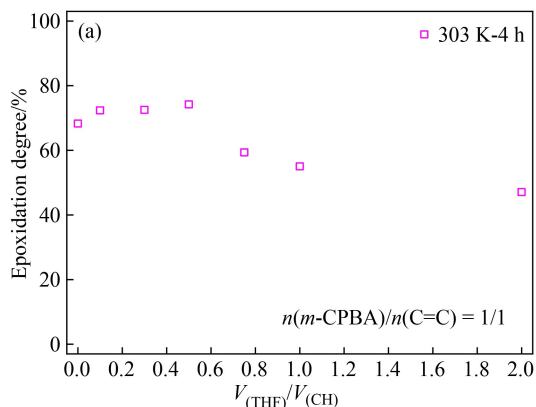


图 5 THF/CH 体积比对 SP 环氧度的影响:303 K(a), 343 K(b)

Figure 5 Effect of THF/CH volume ratios on SP epoxidation degree at 303 K (a), 343 K (b), respectively

最优区间,相对于不加 THF 时环氧度提高约 8%。当 THF 含量大于 0.5 时,随着 THF 的增加,环氧度明显呈现下降趋势,排除单浓变化的影响,可能原因在于 THF 除水除杂难度大且自身易生成过氧化物,当 THF 含量较高时,*m*-CPBA 可能会被 THF 消耗一部分,从而导致环氧度越来越低。为了验证这一观点,在 343 K 下对 SP 环氧度进行进一步研究,如图 5(b)所示。当温度较高时,由于 *m*-CPBA 溶解性增加,SP 的整体环氧度要大于 303 K 时环氧度,与 303 K 类似,当 THF 体积占比达到 0.5 时,环氧度达到最大,当 THF 体积比大于 0.5 时,SP 环氧度会略微下降,当 THF/CH 体积比为 2 时,SP 环氧度要略低于不加 THF 时非均相 SP 的环氧度。总体而言,一定范围内 THF 的加入可以有效提高 SP 的环氧度,当 THF 含量大于 0.5 时,由于部分 *m*-CPBA 被 THF 消耗会导致环氧度下降,低温影响相对更显著。

2.3.3 *m*-CPBA 用量对 SP 环氧化的影响

为进一步了解 *m*-CPBA 对 C=C 双键的环氧化效率,对 343 K 下反应 4 h 的环氧化效率进行了探究($V_{\text{THF}}/V_{\text{CH}}=3/7$),结果如图 6 所示。由图可知,在设计环氧度 20% 以下时,环氧度可以达到 100%,此时体系中双键远远过量,*m*-CPBA 更容易与双键发生反应进行环氧化。在设计环氧化率 20% 至 100% 时,SP 环氧效率随着 *m*-CPBA 用量的增加反而降低,但环氧化效率仍可以达到 87% 以上,此时大量的双键已经发生环氧化,反应体系中剩余少量的 *m*-CPBA 及双键的反应由于浓度过小难以接触,导致环氧化会比较困难。进一步提高 *m*-CPBA 用量,当加入量为双键的 1.25~1.5 倍时,环氧化程度均可达到 100%。由此可知,

m-CPBA 是一种对 SP 环氧化高效的环氧化剂,总体而言,混合溶剂体系下 SP 环氧化效率均大于 87%,且在设计环氧化度较低($\leq 20\%$)时,混合溶剂中 SP 的环氧化效率可以达到 100%。

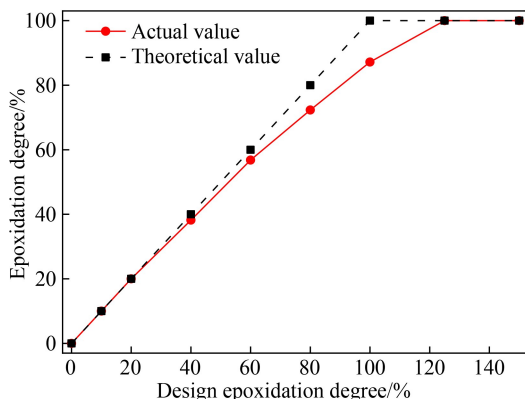


图 6 THF/CH 混合溶剂下的 SP 环氧化效率变化趋势

Figure 6 The tendency chart of SP epoxidation efficiency in THF/CH mixed solvent

2.3.4 分子量对 SP 环氧化反应的影响

聚合物的分子量对聚合物的性状、溶解性、热性能等方面具有重要影响,采用阴离子聚合可以得到分子量分布极窄,规整序列高和分子量可控的聚合物。本文分别合成了分子量 2×10^4 、 6.5×10^4 、 14.5×10^4 的 SP,并对其进行了环氧化研究,目的是为了确认分子量对环氧化反应是否有影响。具体结果如图 7 所示,控制其他条件不变的前提下,在 343 K 下对不同分子量的 SP 进行了环氧化实验。在反应前期随着分子量的增加,环氧化速率会相对变慢,分子量为 2×10^4 时,343 K 下环氧化 1 min 就可达到 65% 左右,远远大于 6.5×10^4 与 14.5×10^4 ;环氧化反应后期不同分子量 SP 最大环氧度大致相同,均为接近 90%,由于分子量

较小的 SP 在溶剂中的溶解性及分子链的分散性相对较好, 因此环氧化反应初期分子量较小的 SP 更容易进行环氧化反应。

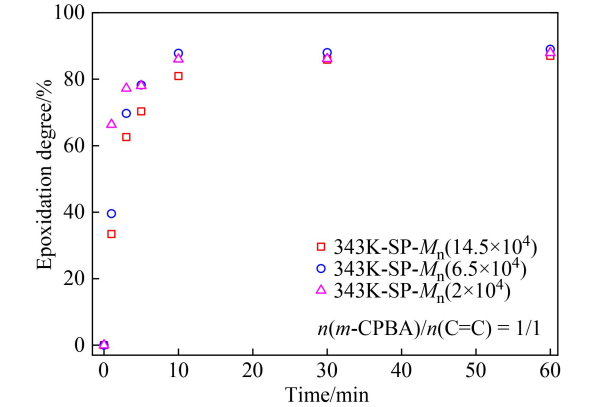


图 7 不同分子量 SP 环氧化动力学图

Figure 7 Epoxidation kinetics of SP with different molecular weights

2.3.5 不同类型环氧化剂对 SP 环氧化反应的影响

为了探究不同类型环氧化剂对 SP 环氧化反应的影响, 分别以 *m*-CPBA、PMHP 对 SP 进行环氧化实验, 保证其他条件不变的前提下 (单体浓度 0.1 g/mL, 温度 343 K, $n_{\text{环氧化剂}}/n_{\text{C}=\text{C}}=1/1$), 所得结果如图 8 所示。由图可知, 以 *m*-CPBA 为环氧化剂, 在 30 min 环氧化度即可达到 80% 以上, 随着反应时间的增加, 最大环氧化度可达 90%, 以 PMHP 为环氧化剂, 环氧化速率较慢且最大环氧化度不超过 10%, 实验结果表明过氧酸较烷基过氧化物更容易进行环氧化反应。

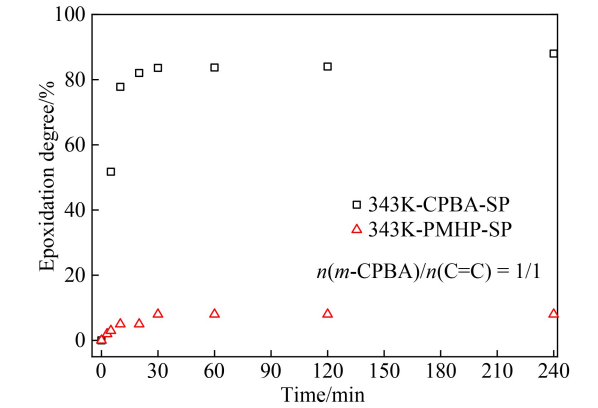


图 8 不同环氧化剂 SP 环氧化动力学图

Figure 8 Epoxidation kinetics of SP with different epoxidators

2.3.6 CPME 为环氧化溶剂对 SP 环氧化的影响

CPME 是一种新型的“绿色”醚类溶剂, 具有较弱的极性且不易形成过氧化物, 耐酸碱, 易于除

水等等, 最重要的是易于回收 (高沸点及高疏水性), 具有实现“绿色”可持续工艺的前景。由于 THF 除水困难且易于形成过氧化物, 可能会对环氧化剂 *m*-CPBA 产生不利影响, 在这种情况下, 寻找一种新的溶剂作为替代是非常有必要的。环戊基甲醚 (CPME) 优势明显, 故选用 CPME 作为反应溶剂对 *m*-CPBA 环氧化 SP 继续进行探究。

图 9 为 CPME 为溶剂, *m*-CPBA 为环氧化剂, 303 K、323 K 及 343 K 温度下不同时间 SP 的环氧化度图, 由图可知, 随着时间的增加, SP 的环氧化度在不断增加, 60 min 之前, 随着温度的升高, 同时时间下 SP 环氧化度也较高。温度为 303 K 及 323 K 时, 反应 4 h 环氧化度可达到接近 80%, 反应温度为 343 K 时, 4 h SP 的环氧化度可达到接近 90%。相对于混合溶剂来说, 由于极性的差异 (CPME 较 THF 极性较弱), CPME 整体环氧化速率会有所下降, 但最大环氧化度无明显差异, 实验结果表明 CPME 可以成为 SP 环氧化可替代的绿色溶剂。

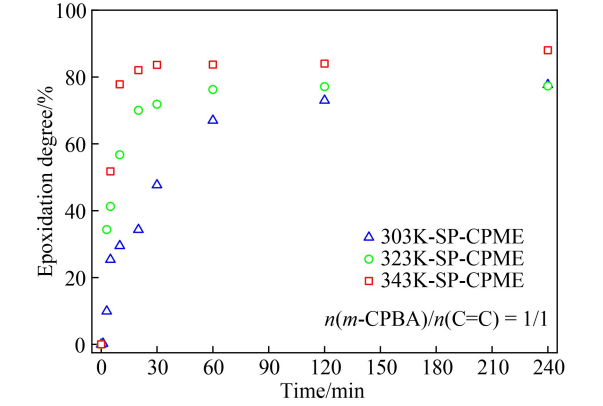


图 9 CPME 为溶剂 SP 环氧化效率图

Figure 9 The SP epoxidation efficiency in CPME solvent

2.4 环氧化 SP 的正交试验

为了进一步确认 SP 环氧化的最佳实验条件, 根据上述单因素试验结果, 选取反应温度、溶剂种类、环氧化剂用量及反应时间 4 个因素为考察对象, 4 因素与 3 水平设计的 $L_9(3^4)$ 表正交试验结果见表 1。由表可知: 极值 *R* 反映了 4 个因素对环氧值影响的大小: A 温度 > C 环氧化剂用量 > D 时间 > B 溶剂, 并且可以得出本实验所采用的实验条件的正交试验最佳组合为 (AK₃BK₃CK₃DK₃): 温度 343 K, 溶剂 $V_{\text{THF}}/V_{\text{CH}}=3/7$, 环氧化剂用量 125%, 时间 60 min。按照正交试验获得的最佳反应条件: 溶剂 $V_{\text{THF}}/V_{\text{CH}}=3/7$, SP=0.1 g/mL, 反应温度为 70 °C, 反应时间 60 min, *m*-CPBA 用量

表 1 SP 环氧化正交试验表
Table 1 Orthogonal test table of SP epoxidation

实验号	A 温度 (℃)	B 溶剂	C 环氧化剂用量 (%)	D 时间 (min)	E 环氧化度 (%)
1	1(30)	1(THF)	1(100)	1(10)	33.3
2	1(30)	2(CPME)	2(110)	2(30)	79.9
3	1(30)	3(THF/CH) ^a	3(125)	3(60)	93.1
4	2(50)	1(THF)	2(110)	3(60)	93.0
5	2(50)	2(CPME)	3(125)	1(10)	91.4
6	2(50)	3(THF/CH) ^a	1(100)	2(30)	91.3
7	3(70)	1(THF)	3(125)	2(30)	100
8	3(70)	2(CPME)	1(100)	3(60)	87.0
9	3(70)	3(THF/CH) ^a	2(110)	1(10)	94.2
K ₁	206.3	226.3	211.6	218.9	
K ₂	275.7	258.3	267.1	271.2	
K ₃	281.2	278.6	284.5	273.1	
R	24.97	17.43	24.3	18.07	

^a 混合溶剂($V_{\text{THF}}/V_{\text{CH}}=3/7$)。

125%进行验证试验。在此工艺条件下得到 SP 环氧化度为 100%。

2.5 环氧化 SP 的 FTIR 及 DSC 分析

采用 FTIR 对 SP 和不同环氧度的 eSP 进行了分析,结果如图 10 所示。与原料 SP 相比较,在环氧化度为 40% 及 100% 的 eSP 红外谱图中,968 cm^{-1} 处高反式双键吸收峰强度明显逐渐减弱至消失,884 cm^{-1} 处环氧基对应的吸收峰强度明显增大,结合核磁结果表明 eSP 的成功合成。

图 11(a)为不同环氧度的 eSP 的 DSC 曲线,可以明显看出原料 SP 交替聚合物的 T_g 为 11.1 $^{\circ}\text{C}$,当环氧化程度达到 10% 时, T_g 明显上升,eSP 在

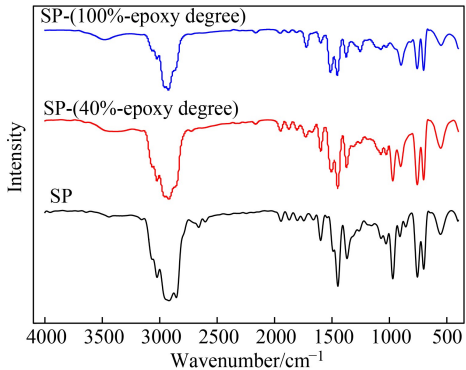


图 10 不同环氧度 eSP 产物的 FTIR 谱图

Figure 10 FTIR spectra of eSP with different epoxidation degrees

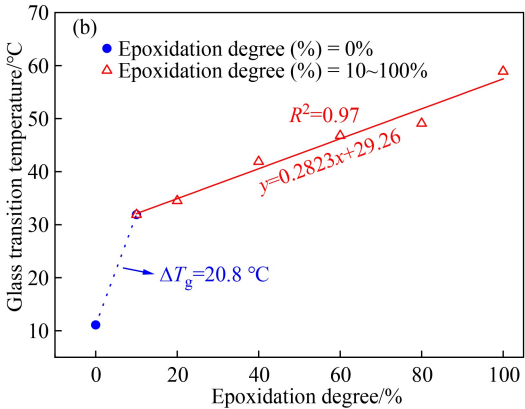
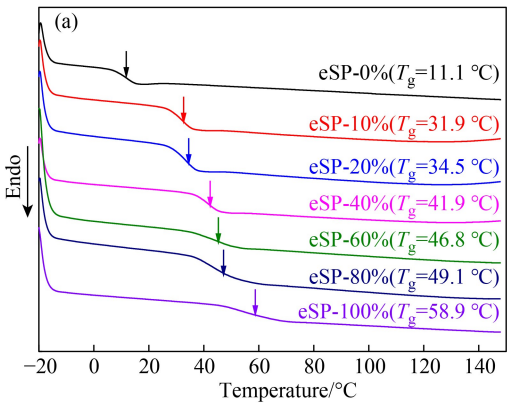


图 11 不同环氧度产物 eSP 的 DSC 谱图(a)和 T_g 对 ED 线性相关图(b)

Figure 11 DSC curves of eSP with different epoxidation degrees (a) and the linear relationship of T_g with ED value (b)

31.9 °C 左右有明显的玻璃化转变平台,这明显是聚合物内部形成刚性环氧基团,导致 eSP 聚合物链间作用力增加,链段运动更为困难,激发分子链运动需要更高的温度。随着环氧度的进一步提高, T_g 呈缓慢上升趋势,在环氧度达到 100% 时,eSP 的 T_g 可以达到 58.9 °C (升高幅度达 47.8 °C)。在环氧化后 SP 会逐渐从初始的弹性态转变为脆性玻璃态材料,故 SP 对应的 T_g 在环氧化后,增加趋势远远小于未环氧化之前,环氧度由 0% 上升至 10% 时, T_g 上升 20.8 °C,环氧化后 eSP 对应的 T_g 增加趋势如图 11(b) 所示,对其进行线性拟合,基本符合线性增长,增长趋势可由一次函数方程进行表示: $y=0.2823x+29.26$ ($R^2=0.97$)。

3 结论

(1) 环己烷中苯乙烯与间戊二烯摩尔比投料可以实现阴离子交替共聚物的制备,动力学反应符合一级反应,温度对转化率的影响符合经典阿伦尼乌斯规律。核磁跟踪分析结果表明共聚模式为特殊交替模式。

(2) 利用核磁氢谱建立环氧定量计算方法,同时跟踪分析了不同 m -CPBA 用量下的环氧化效率,证明在合适条件下环氧化效率接近 100%,是一类优异的环氧化试剂。

(3) m -CPBA 对 SP 进行环氧化,利用单因素条件和正交实验进一步确定了本实验所采用实验条件的最佳反应条件:反应温度 70 °C,溶剂 $V_{\text{THF}}/V_{\text{CH}}=3/7$,环氧化剂用量 125%,反应时间 60 min。

(4) FTIR 和核磁结果表明环氧化 SP 的成功合成,同时 DSC 分析结果表明环氧化改性能显著提升 SP 的玻璃化转变温度,升温幅度 47.8 °C。

参考文献:

[1] 郝丽娜,张文广,李莹莹. 功能高分子材料在工业领域中的应用及展望. 天津化工, **2021**, 35(5), 16-17.

[2] 董承威. DPE-SiH/异戊二烯的活性阴离子交替共聚研究. 大连: 大连理工大学, **2021**.

[3] ten Brummelhuis, N.; Weck, M. Orthogonal multifunctionalization of random and alternating copolymers. *ACS Macro Lett.*, **2012**, 1(10), 1216-1218.

[4] Grune, E.; Appold, M.; Müller, A. H. E.; Gallei, M.; Frey, H. Anionic copolymerization enables the scalable synthesis of alternating (AB) $_n$ multiblock copolymers with high molecular weight in $n/2$ steps. *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7(7), 807-810.

[5] Nishimori, K.; Ouchi, M. AB-alternating copolymers via chain-growth polymerization: synthesis, characterization, self-assembly, and functions. *Chem. Commun.*, **2020**, 56(24), 3473-3483.

[6] Peng, C.; Joy, A. Alternating and random-sequence polyesters with distinct physical properties. *Polym. Chem.*, **2017**, 8(15), 2397-2404.

[7] 吴君,陈泓旭,石艳. 弹性体的环氧化改性研究进展. 弹性体, **2021**, 31(4), 58-64.

[8] Bradbury, J. H.; Perera, M. C. S. Advances in the epoxidation of unsaturated polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, 27(12), 2196-2203.

[9] 余谋发. 环氧化 SBS 制备及其改性环氧树脂性能的研究. 厦门: 厦门大学, **2009**.

[10] 吴君,崔百川,王岩,石艳,任学斌,徐宏德,刘振学,郝福兰,张立群. 环氧化丁基橡胶的合成与表征. 高分子学报, **2022**, 53(2), 185-192.

[11] 武晓妹. SIS 热塑性弹性体的极性化方法及其性能研究. 大连: 大连理工大学, **2021**.

[12] Liu, K.; He, Q.; Ren, L.; Gong, L. J.; Hu, J. L.; Ou, E. C.; Xu, W. J. Synthesis and characterization of the well-defined polypentadiene via living anionic polymerization of (E)-1, 3-pentadiene. *Polymer*, **2016**, 89, 28-40.

[13] Liu, K.; Zhang, F.; Sun, M.; Xie, F. L.; Ying, S. H.; Yang, Z.; Zhou, C. S.; Xia, J. K.; Li, A. Thermally stable and well-defined pentadiene-derived copolymers prepared by anionic alternating copolymerization and subsequent controlled postmodification. *Macromol. Chem. Phys.*, **2020**, 221(16), 2000161.

[14] Liu, K.; Li, A.; Yang, Z.; Li, S.; Jiang, A. L.; Xie, F. L.; Xia, J. K.; She, Z. Y.; Tang, K. W.; Zhou, C. S. Synthesis of strictly alternating copolymers by living carbanionic copolymerization of diphenylethylene with 1, 3-pentadiene isomers. *Polym. Chem.*, **2019**, 10(5), 1787-1794.

[15] 梁瑞雪,张东恒,陈鑫瑜,田云鹏. 一种梳型接枝共聚物的合成. 辽宁化工, **2017**, 46(1), 1-4.