

可逆交联聚合物的制备及研究进展

余庆彦, 陈晓农, 张立群

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 可逆交联聚合物通过可逆交联反应实现了高分子链的交联和解交联, 使得其网络体系具有可重复加工性, 大大拓宽其应用领域。介绍了不同种类可逆交联聚合物的制备方法、可逆交联机理和研究进展, 并对其发展前景进行了展望。

关键词: 可逆交联; 聚合物; 制备方法

中图分类号: TQ317

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0076-04

Preparation and progress of reversible crosslinked polymer

SHE Qing-yan, CHEN Xiao-nong, ZHANG Li-qun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Reversible crosslinked polymer can crosslink and de-crosslink through its reversible crosslink reaction and can be processed repeatedly, which will broaden its application fields. In this paper, the preparation technology, reversible crosslink mechanism and progress of six reversible crosslinked polymer systems are introduced. Finally, the development prospect in the reversible crosslinked polymer is previewed.

Key words: reversible crosslink; polymer; preparation method

对聚合物交联后, 可显著提高其热稳定性、模量、变形可恢复性等。交联对橡胶材料而言, 更是一项必不可少的技术手段。但是, 聚合物交联后很难变回线型状态, 从而大大限制了其循环利用。可逆交联的出现为上述问题的解决提供了思路。可逆交联是指在一定条件下通过化学键或其他相互作用使得聚合物大分子链间发生交联形成网状体型结构, 而在温度、溶剂、射线等作用下交联结构又可发生破裂, 在不破坏聚合物大分子链结构情况下重新得到线型大分子的方法。随着石油等不可再生资源的日益枯竭, 制备可二次和多次加工的、环境友好的高性能可逆交联聚合物受到研究者的广泛关注。本文将对不同可逆交联聚合物体系进行介绍和评述。

1 可逆交联聚合物体系

1.1 原酸酯型可逆交联聚合物

Chikaoka 等^[1-3]在研究双环原酸酯(BOEs)和螺环原酸酯(SOEs)单环开环聚合时发现, 它们的聚合物在阳离子催化作用下在稀溶液中可发生解聚得到原酸酯单体, 其可逆反应如图 1 所示。

受上述可逆反应的启发, 他们在双环原酸酯上引入甲基丙烯酸酯基或苯乙烯基, 然后分别与甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯单体共聚, 合成出带有原酸酯

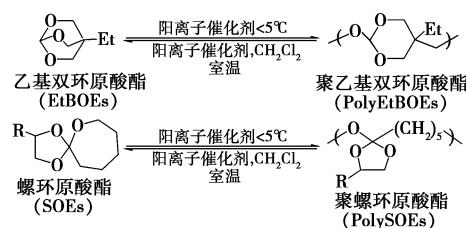


图 1 原酸酯聚合-解聚可逆反应

侧基的线型聚合物, 通过原酸酯可逆反应实现了聚合物的可逆交联, 其交联-解交联反应如图 2 所示^[4]。研究发现, 共聚物交联、解交联百分率都在 90% 以上, 而采用带有双键的原酸酯单体进行均聚时, 聚合物的解交联百分率很低, 这是因为高含量的 BOEs 侧基使得高交联密度聚合物的解交联效率下降。

当然, 也可采用同样的方法制备出带有螺环原酸酯侧基的可逆交联聚合物材料(反应机理如图 3 所示)^[5]。研究表明, 该聚合物体系在 CH_2Cl_2 溶液中只有当浓度达到某一值后, 才能出现有效交联, 且交联密度随聚合物浓度的增大而增加。此外, 温度对交联密度也有一定的影响: 当温度小于 0°C 时, 交联密度随温度的提高而增大, 这是因为低温下三氟醋酸(TFA)分解产生的质子浓度较低的缘故; 当温度大于 0°C 时, 尽管交联密度进一步提高, 但也开始出现侧基原酸酯双环开环反应现象, 得到不可逆的交联结构。

收稿日期: 2005-11-14; 修回日期: 2006-04-07

作者简介: 余庆彦(1975-), 男, 博士生, sheqy@eyou.com; 张立群(1969-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子材料的研究, 通讯联系人, 010-64421186, zhanglq@mail.buct.edu.cn。

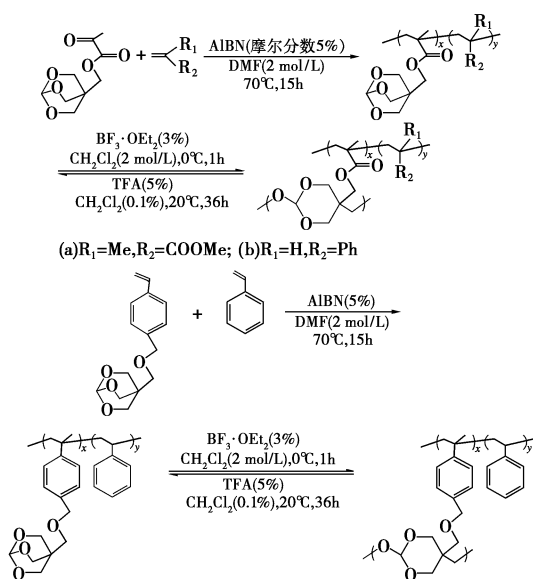


图2 带有双环原酸酯侧基聚合物的可逆交联-解交联反应

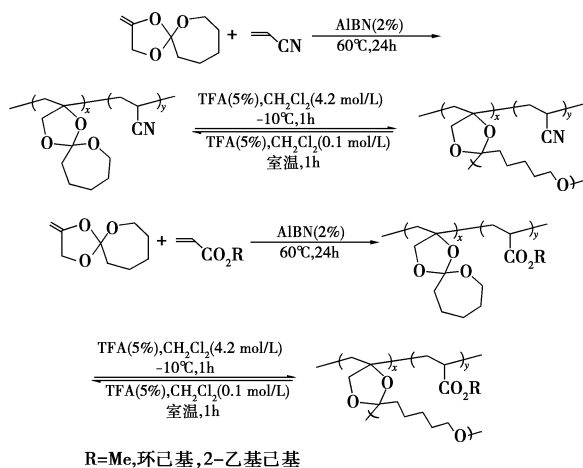


图3 带有螺环原酸酯侧基聚合物的可逆交联-解交联反应

1.2 吡内酯型可逆交联聚合物

吡内酯(■唑啉酮)是一种含有 C=N 双键结构的五元环内酯,其开环反应具有热可逆特点。以 2-异丙基-4,4-二甲基-2-■唑啉-5-酮和 3 种不同的亲核试剂(对硝基苯酚、苯酚、对甲氧基苯酚)作为模型,对吡内酯的亲核开环反应机理的研究表明^[6],取代苯酚的亲核能力是反应进行的关键,开环反应分吡内酯的质子化和开环反应 2 步进行。得到的加成物的热可逆行为取决于苯酚对位取代基的吸电子能力,吸电子能力越强,加成物在较低温度(250℃)下的热可逆能力越强。

基于上面的研究,将吡内酯引入线型聚合物的侧基,采用双酚作为交联剂,即可实现聚合物的热可

逆共价交联。Wagener 等^[7-8]研究了聚(2-乙烯基-4,4-二甲基-2-■唑啉-5-酮)与多种取代双酚的可逆交联反应,其反应机理如图 4 所示。室温下聚合物通过吡内酯的开环反应实现交联,当加热到 160~200℃时体系可发生解交联反应。研究发现,当双酚 A 中对位为异亚丙基推电子基时,不能使聚合物发生交联;对其他 3 种交联剂,交联反应速率随着对位取代基吸电子能力的增强而升高;产生凝胶的时间随交联剂浓度的增加而变短,发生凝胶时交联剂存在最小浓度值。对交联聚合物的循环加工性能考察发现,该材料可反复加工 20 次以上。

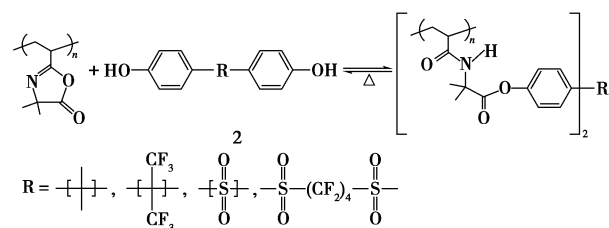


图4 聚(2-乙烯基-4,4-二甲基-2-■唑啉-5-酮)与取代双酚的热可逆交联反应

1.3 酸酐酯化型可逆交联聚合物

将马来酸酐(MA)与苯乙烯共聚,采用二元醇作热可逆交联剂,在有机强酸或强碱催化作用下,于 260℃下注射成型可制得热可逆交联聚合物材料^[9],其交联机理是依靠酸酐与醇的酯化反应来实现的(见图 5)。高温下交联产物在甲乙酮中能全部溶解,随着注射成型温度的降低,不溶物的量逐渐增加。当降温至 177℃时,材料由于流动性太差而无法进行加工;降温至 120℃时,材料加热 15 h 仍不变形,在甲乙酮中只能溶胀,而不能溶解,这说明随着温度的降低,材料的交联程度逐渐增大。也有专利报道采用马来酸酐接枝聚丙烯(PP),用多元醇作为交联剂,制备出热可逆交联温度为 150℃的聚合物体系^[10]。

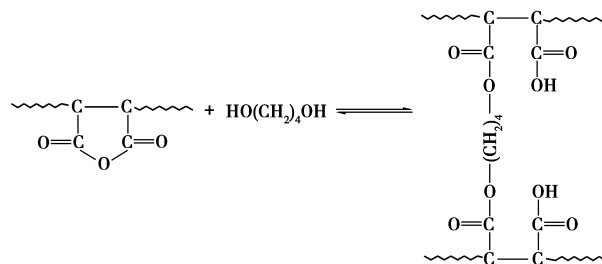


图5 含马来酸酐共聚物的可逆交联反应

1.4 门秀金反应型可逆交联聚合物

受离子交联键可逆思想的启发,Chen 等^[11-12]

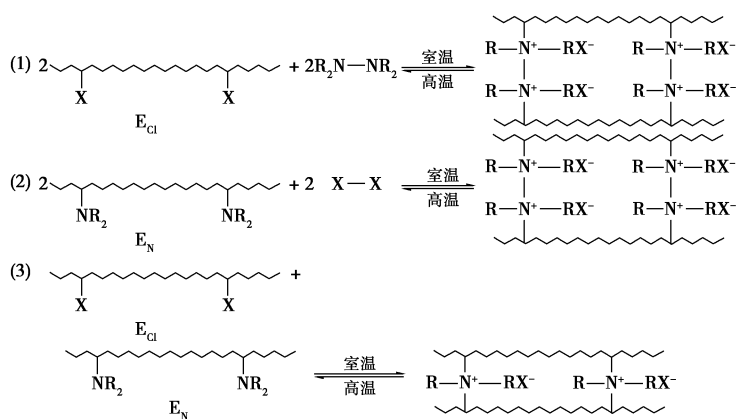


图 6 由门秀金反应实现的聚合物热可逆交联反应

通过门秀金反应实现了聚合物的可逆交联,即通过活性卤和叔胺的季铵化作用,得到了热可逆交联的聚合物。该聚合物热可逆交联体系通常分为以下 3 种:带氯官能团的聚合物(E_{Cl})与二胺类交联剂体系、带侧基胺官能团的聚合物(E_N)与二卤类交联剂体系、带氯官能团的聚合物和带侧基胺官能团的聚合物相互交联的体系,其作用机理如图 6 所示。

首先,他们采用乳液聚合法分别合成出了 E_{Cl} [如丙烯酸丁酯-苯乙烯-氯甲基苯乙烯共聚物(PB-SC)、苯乙烯-氯甲基苯乙烯共聚物(PSC)、丙烯酸丁酯-氯甲基苯乙烯共聚物(PBC)]及 E_N [如丙烯酸丁酯-丙烯酸二甲基氨基乙酯共聚物(PBN)、苯乙烯-丙烯酸二甲基氨基乙酯共聚物(PSN)、丙烯酸丁酯-苯乙烯-乙烯基吡啶共聚物(PBSVP)]。然后采用交联剂 1,4-二溴丁烷、二氯(溴)对甲苯或 N,N,N',N' -四甲基乙基二铵、4,4'-亚丙基二吡啶分别对上述 2 类聚合物实现交联,或者将 2 种不同侧基官能团的聚合物体系共混实现交联。研究发现,该交联体系在 215℃ 时呈流体流动特性。该类交联体系的优点是:可直接将聚合物和交联剂或 2 种聚合物直接在聚合物乳液中实现交联,而不需按通常制备热可逆交联聚合物时将聚合物溶解在有机溶剂中实现交联,所以制备工艺得到大大简化,方法简便易行。

1.5 光可逆型交联聚合物

香豆素(氧杂萘邻酮)及其衍生物在波长大于 300 nm 的紫外光作用下可以发生二聚,且该二聚体在 245 nm 波长光作用时可光致断裂为反应物。利用香豆素的这种特性,可制备出具有光可逆交联的聚合物。如自由基聚合制备的 7-丙烯酰氧基-4-甲基香豆素和丙烯酸酯(如 MMA、MA、EA、BA)共聚物,在波长为 300 nm 或 350 nm 的紫外光作用下可发生光交联,而在 254 nm 波长的紫外光作用下则发

生光致断裂得到线型聚合物,表现为可逆交联特征,其可逆反应如图 7 所示^[13-14]。研究发现,聚合物的交联速率与其玻璃化温度(T_g)有一定的关系,当聚合物的 T_g 远远高于室温(光交联操作温度)时,交联速率主要由具有光学反应活性的 4-甲基香豆素侧基浓度决定;当聚合物的 T_g 接近于室温时,丙烯酸酯共聚单体的含量对交联速率的影响较小,表明交联速率主要由共聚物的链移动能力控制;当聚合物 T_g 远低于室温时,共聚物的

链移动能力大大增强,此时 4-甲基香豆素侧基的含量又成为控制光交联速率的主要因素。此外,少量光敏剂二苯酮的加入,可提高聚合物的光交联速率。

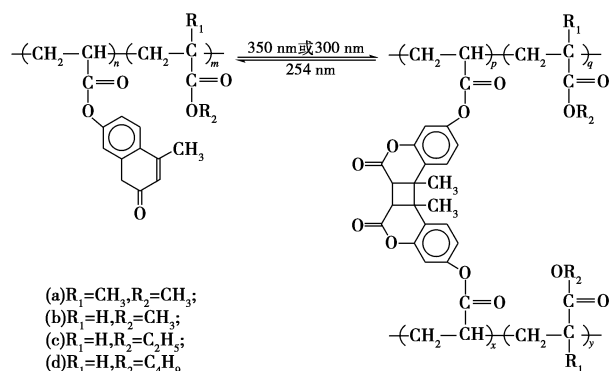


图 7 由香豆素侧基实现的聚合物光可逆交联反应

1.6 狄尔斯-阿德尔反应型可逆交联聚合物

狄尔斯-阿德尔(Diels-Alder)反应是指共轭双键和含双键化合物之间发生 1,4 加成形成环状加成物的反应,该反应具有反应速度快、产率高(一般达 100%)的特点^[15]。当所用的反应物为环戊二烯(CPD)时,反应除具有 Diels-Alder 反应的特征外,还具有室温自动二聚,高温解二聚的热可逆特性(见图 8)。利用 CPD 的这一特点,可将 CPD 引入高分子链来制备热可逆共价交联聚合物,这是迄今研究最为广泛的热可逆共价交联反应。

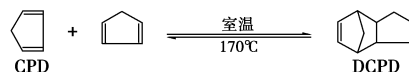


图 8 环戊二烯的 Diels-Alder 反应

Kennedy 等^[16-17]首先采用阳离子聚合制备出带 CPD 端基的聚丁烯(PIB-CPD),其反应历程如图 9 所示,并对其阳离子反应机理进行了系统研究。研究发现,当体系中 t -BuCl 与甲基环戊二烯基

铝(Me_2AlCPD)物质的量之比小于 0.4 时,不能发生有效聚合,原因是低温下 $t\text{-Bu}^\oplus$ 形成较慢,且 $t\text{-Bu}^\oplus\text{Me}_2\text{Al}(\text{CPD})\text{Cl}^-$ 离子对极易破坏, $t\text{-Bu}^\oplus$ 易发生环戊二烯化形成 $t\text{-BuCPD}$ 。进行有效阳离子聚合的条件为:在 -20°C 时, $n(t\text{-BuCl})/n(\text{Me}_2\text{AlCPD}) \geq 0.8$; 在 -41°C 时, $n(t\text{-BuCl})/n(\text{Me}_2\text{AlCPD}) \geq 1.2$; 此时,聚合物产率可达 90% 以上。但是,该聚合物通过 CPD 二聚交联的效果并不好,因为 CPD 只存在于 PIB 的端基,在大分子链中的含量较低。

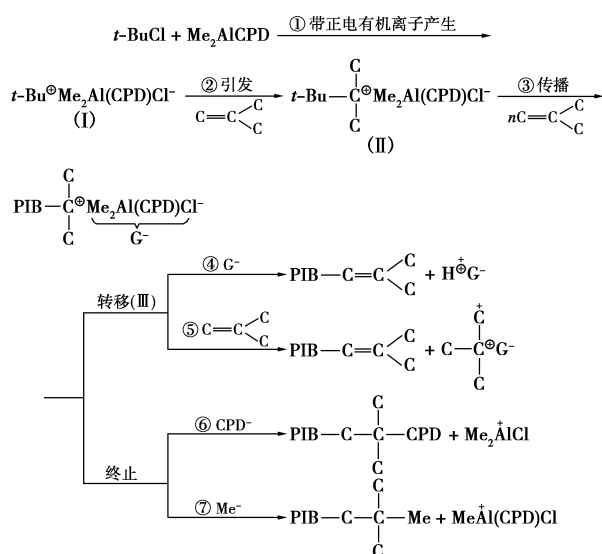


图 9 阳离子聚合制备 PIB-CPD 反应历程

邴涓林等^[18-20]采用丙烯酸环戊二烯基乙酯(CPDEA)、烯丙基环戊二烯(A-CPD)为单体,通过自由基乳液聚合分别与丙烯酸乙酯(EA)共聚,制备出含 DCPD 共价交联的聚丙烯酸酯类聚合物。研究发现,聚合物侧链上的 CPD 在低温下可自动二聚实现交联,在高温下又可发生解聚反应,二者的相互转化是热可逆的。为了避免自由基和热引发导致 CPD 均聚形成不可逆永久共价交联,可采用双环戊二烯二甲酸双缩水甘油酯(DGDCA)作为交联单体,分别与环氧氯丙烷(ECH)、环氧丙烷、环氧乙烷等环醚进行离子开环共聚,制备出热可逆交联行为更为优良的聚醚型热塑性弹性体^[21]。该共聚物基本可完全实现热可逆共价交联行为,在 190°C 下可进行多次加工。最近,研究人员^[22-25]采用 CPD 或 DCPD 衍生物直接作为交联剂,与带有活性官能团的聚合物直接进行反应实现聚合物交联,可大大简便交联工艺,降低生产成本。目前,研究主要集中在含氯聚合物、含羧基聚合物及含侧羟基聚合物的可逆交联领域。

2 结语

可逆交联聚合物材料的合成及应用研究目前已经取得了一系列的重要成果,但是有效的可逆交联手段和简便的制备工艺作为该领域研究的重点,目前还存在着许多缺陷,这也是制约可逆交联聚合物应用的主要因素。为此,一方面,需要探索新的可逆反应并将其用于聚合物交联领域,合成出高效可逆的聚合物交联体系。另一方面,需简化可逆交联聚合物的制备工艺,加速实验结果向实用生产技术的转化,为研究者们提供广阔的研究空间。

参考文献

- [1] Chikaoka S, Takata T, *et al.* A novel polymerization behavior of spiroorthoester: An equilibrium polymerization[J]. *Macromolecules*, 1991, 24(1): 331 - 332.
- [2] Hitomi M, Sanda F, Endo T. First observation of the cationic equilibrium polymerization of a bicyclo orthoester[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1998, 36(15): 2823 - 2825.
- [3] Yoshida K, Sanda F, Endo T. Synthesis and cationic ring-opening polymerization of mono- and bifunctional spiro orthoesters containing ester groups and depolymerization of the obtained polymers: An approach to chemical recycling for polyesters as a model system[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37(14): 2551 - 2558.
- [4] Hitomi M, Sanda F, Endo T. Reversible crosslinking-decrosslinking of polymers having bicyclo orthoester moieties in the side chains[J]. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200(6): 1268 - 1273.
- [5] Endo T, Suzuki T, Sanda F, *et al.* A novel crosslinking-decrosslinking system of polymers having spiro orthoester moieties in the side chains[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1997, 70(5): 1205 - 1210.
- [6] Wagener K B, Engle L P, Woodard M H. Thermally reversible polymer linkages: 1. Model studies of the azlactone ring[J]. *Macromolecules*, 1991, 24(6): 1225 - 1230.
- [7] Wagener K B, Engle L P. Thermally reversible polymer linkages: 3. Covalently crosslinked poly (azlactone) [J]. *Macromolecules*, 1991, 24(26): 6809 - 6815.
- [8] Wagener K B, Engle L P. Thermally reversible polymer linkages: III. Covalently crosslinked poly (azlactone) [J]. *Polym Prepr*, 1991, 32(1): 623 - 624.
- [9] Dow Chemical Co. Fabrication of shaped articles cross-linked by chemical addition reactions: US, 3678016A[P]. 1972 - 07 - 18.
- [10] Sanyo Chem Ind Ltd. Binding agent for inorganic fiber: JP, 033537991 [P]. 1994 - 04 - 19.
- [11] Chen X N, Ruckenstein E. Emulsion procedures for thermally reversible covalent crosslinking of polymers[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38(24): 4373 - 4384.
- [12] Ruckenstein E, Chen X N. An ambient self-curable latex based on colloidal dispersions in water of two functionalized polymers and the thermally reversible crosslinked films generated[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001, 39(3): 389 - 397.

(下转第 83 页)

- 2004-06-18.
- [7] Fischer Karl Ind GmbH. Process for producing polyesters using titanium-containing catalyst-inhibitor combinations: US, 6013756 [P]. 2000-01-11.
- [8] Eastman Chem Co. Production of particular polyesters using a novel catalyst system: US, 5886133 [P]. 1999-03-23.
- [9] Futura Polymers. A process for the preparation of polyethylene terephthalate (PET): EP, 1535946 [P]. 2005-06-01.
- [10] Putzig Donald Edward. Titanium-containing catalyst composition and processes therefor and therewith: MXPA, 01010421 [P]. 2002-05-06.
- [11] Mitsui Chemicals Inc. Method for producing polyethylene terephthalate: JP, 2004307597 [P]. 2004-11-04.
- [12] 杨焕兴, 尤其婉, 黄智全, 等. 聚酯纤维的试制 (第一报) 聚对苯二甲酸乙二醇酯的制造 [M] // 聚酯化学·物理·工艺, 广州: 中山大学出版社, 1995.
- [13] Tomita K, Lda H. Studies on the formation of poly-(ethylene terephthalate): 2. Rate of transesterification of dimethyl terephthalate with ethylene glycol [J]. Polymer, 1973, 14(2): 55-60.
- [14] Du Zhiping, Yao Jie, Wang Gongying. Transesterification of ethylene carbonate and dimethyl terephthalate over various catalysts [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2005, 26(8): 637-638.
- [15] Teijin Ltd. Production of dialkyl carbonate: JP, 2000143585 [P]. 2000-05-23.
- [16] 韩晓丽. 聚酯聚合过程技术进展 [J]. 山东化工, 2000, 29(1): 27-30.
- [17] 冯德新, 张鸿志, 林其棱, 等. 饱和聚酯与缩聚反应 [M]. 北京: 科学出版社, 1986.
- [18] 曹善文, 李朝晖, 付乐军. PET 缩聚催化剂的发展及展望 [J]. 聚酯工业, 2004, 17(5): 5-9.
- [19] 胥荣, 龚钧, 魏高富, 等. 国产 PET 催化剂 $\text{Sb}(\text{AC})_3$ 的应用评述 [J]. 合成纤维工业, 1990, 13(5): 53-56.
- [20] 徐燕, 杨波. 新型催化剂乙二醇锑的试用 [J]. 聚酯工业, 2004, 17(1): 38-40.
- [21] 郭灵通, 符强. 聚酯催化剂乙二醇锑的合成与应用进展 [J]. 聚酯工业, 2004, 13(2): 9-10.
- [22] 陈玉君, 杨始堃, 何国山. 三氧化二锑对缩聚反应的催化活性的评价 [J]. 聚酯工业, 2001, 14(1): 24-26.
- [23] 陈黎文. 锑催化剂在聚酯生产中的特殊性 [J]. 合成技术与应用, 1998, 13(3): 46-49.
- [24] 李志敏. PTA 法缩聚工艺中催化剂对 PET 色相的影响 [J]. 聚酯工业, 1996(1): 18-21.
- [25] 黄兴山. PET 非锑缩聚催化剂的现状和前景 [J]. 合成技术与应用, 2004, 19(1): 28-31.
- [26] 石铮. 聚酯生产中 Ti 系催化剂开发的新进展 [J]. 聚酯工业, 2003, 16(5): 1-4.
- [27] 武荣瑞. PET 合成化学 [J]. 合成纤维工业, 1984, 7(5): 55-61.
- [28] Wedle M. Inorganic highly-efficient Ti catalyst for today's and future challenges in PET manufacturing [J]. Chemical Fibers International, 2002, 52(6): 400-402.
- [29] Seidel U, Ecker T. New highly active PET catalyst commercially available on production scale [J]. Chemical Fibers International, 1996, 49(3): 27-29.
- [30] 陈锡荣, 张伟, 闫一凡, 等. 钛系聚酯催化剂的研究进展 [J]. 化工进展, 2005, 24(5): 480-482, 488.
- [31] 张瑜, 彭庆瑞. 聚酯缩聚反应催化剂的应用与研究进展 [J]. 金山油化纤, 2003, 23(4): 1-3.
- [32] 张天骄, 武荣瑞, 王继云. 稀土催化体系催化酯交换和缩聚反应 [J]. 合成纤维工业, 2001, 24(3): 5-8. ■

(上接第 79 页)

- [13] Chen Y, Geh J. Copolymers derived from 7-acryloyloxy-4-methylcoumarin and acrylates: 1. Copolymerizability and photocrosslinking behaviours [J]. Polymer, 1996, 37(20): 4473-4480.
- [14] Chen Y, Geh J. Copolymers derived from 7-acryloyloxy-4-methylcoumarin and acrylates: 2. Reversible photocrosslinking and photocleavage [J]. Polymer, 1996, 37(20): 4481-4486.
- [15] 徐寿昌. 有机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [16] Kennedy J P, Castner K F. Thermally reversible polymer systems by cyclopentadienylation: I. A model for termination by cyclopentadienylation of olefin polymerization [J]. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1979, 17(7): 2039-2054.
- [17] Kennedy J P, Castner K F. Thermally reversible polymer systems by cyclopentadienylation: II. The synthesis of cyclopentadiene-containing polymers [J]. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1979, 17(7): 2055-2070.
- [18] 邵涓林, 李效玉, 焦书科. 烯丙基环戊二烯的制备和结构表征 [J]. 合成橡胶工业, 1994, 17(3): 149-152.
- [19] 邵涓林, 李效玉, 焦书科. 含环戊二烯基的丙烯酸衍生物的合成和表征 [J]. 北京化工大学学报, 1994, 21(2): 43-48.
- [20] 焦书科, 邵涓林, 李效玉, 等. 热可逆性共价交联热塑性弹性体的研究 [J]. 高分子学报, 1994(6): 702-708.
- [21] 陈晓农, 焦书科. 开环共聚合合成热可逆共价交联聚醚橡胶 [J]. 高分子学报, 1999(5): 564-570.
- [22] Chen X N, Ruckenstein E. Thermally reversible linking of halide-containing polymers by potassium dicyclopentadienedicarboxylate [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1999, 37(23): 4390-4401.
- [23] Ruckenstein E, Chen X N. Crosslinking of chlorine-containing polymers by dicyclopentadiene dicarboxylic salts [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38(5): 818-825.
- [24] 董永强, 夏宇正, 陈晓农, 等. 环氧氯丙烷橡胶的热可逆共价交联 [J]. 高分子学报, 2002(5): 647-651.
- [25] 夏宇正, 刘文利, 石淑先, 等. 活性氯型丙烯酸酯橡胶的热可逆共价交联及力学性能 [J]. 合成橡胶工业, 2004, 27(2): 73-77. ■