

聚双环戊二烯的共聚改性及其性能调控

郭松¹, 胡贵宝¹, 杨维成^{1,2,3*}, 段高坤¹,
乔拟春¹, 刘建¹, 罗勇^{2,3,4*}

[1. 上海化工研究院有限公司, 上海 200062; 2. 上海市聚烯烃催化技术重点实验室, 上海 200062; 3. 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室, 上海 200062; 4. 上海华谊(集团)公司, 上海 200040]

摘要: 2-甲基-2-丙烯酸-2[(2,3,3A,4,7,7A-六氢-4,7-亚甲基-1-氢-茛基)氧]乙酯(DCPEMA)与双环戊二烯(DCPD)经开环易位聚合反应制备了共聚物,对聚合工艺进行了考察,采用 FTIR 对其结构进行了表征,探讨了 $n(\text{DCPD}) : n(\text{DCPEMA})$ 对共聚物表面亲水性、力学性能及玻璃化转变温度(T_g)的影响。结果表明,DCPEMA 通过打开烯烃双键的方式与 DCPD 生成共聚物。随着 DCPEMA 用量的增加,共聚物的静态水接触角、拉伸强度和 T_g 逐渐降低,断裂伸长率和溶胀率呈先升高后下降的趋势。共聚物的静态水接触角、拉伸强度由聚双环戊二烯的 110° 和 (64.5 ± 2.3) MPa 下降至 43° 和 (9.1 ± 1.5) MPa。当 $n(\text{DCPD}) : n(\text{DCPEMA}) = 2 : 1$ 时,共聚物的断裂伸长率达到最大,为 $68\% \pm 2\%$, 拉伸强度为 (14.1 ± 3.4) MPa。

关键词: 聚双环戊二烯; 无规则共聚物; 表面改性; 亲水性; 功能材料

中图分类号: TQ322.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2022)03-0548-07

Copolymerization modification of polydicyclopentadiene and its property regulation

GUO Song¹, HU Guibao¹, YANG Weicheng^{1,2,3*}, DUAN Gaokun¹,
QIAO Nichun¹, LIU Jian¹, LUO Yong^{2,3,4*}

[1. Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China; 2. Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai 200062, China; 3. State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysis Materials, Shanghai 200062, China; 4. Shanghai Huayi (Group) Company, Shanghai 200040, China]

Abstract: A copolymer of 2-propenoic acid, 2-methyl-2-[(2,3,3A,4,7,7A-hexahydro-4,7-methano-1H-indenyl)oxy]ethyl ester (DCPEMA) with dicyclopentadiene (DCPD) was prepared by ring-opening translocation polymerization. The polymerization process was investigated. The structure was characterized by FTIR. The effects of molar ratio of DCPD to DCPEMA on hydrophilicity, mechanical properties and glass transition temperature (T_g) of copolymer were investigated. The results showed that DCPEMA formed copolymer with DCPD by opening the olefin double bond. With the increase of dosage of DCPEMA, the static water contact angle, tensile strength and T_g of copolymer decreased gradually, and the breaking elongation and swelling ratio increased first and then decreased. The static water contact angle and tensile strength of the copolymer decreased from 110° and (64.5 ± 2.3) MPa to 43° and (9.1 ± 1.5) MPa. The maximum breaking elongation and tensile strength of the copolymer with $n(\text{DCPD}) : n(\text{DCPEMA}) = 2 : 1$ were $68\% \pm 2\%$ and (14.1 ± 3.4) MPa, respectively.

Key words: polydicyclopentadiene; random copolymers; surface modification; hydrophilicity; functional materials

收稿日期: 2021-09-14; 定用日期: 2021-10-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210931

基金项目: 上海市科委自然科学基金(21ZR1480700)

作者简介: 郭松(1987—),男,博士, E-mail: gssrici@163.com。联系人: 杨维成(1982—),男,高级工程师, E-mail: ywcjc@163.com; 罗勇(1974—),男,教授级高工, E-mail: real-luoyong@hotmail.com。

聚双环戊二烯 (PDCPD) 是一种具有重要商业价值的热固性工程树脂,一般由双环戊二烯 (DCPD) 通过开环易位聚合反应 (ROMP) 制备得到^[1-4]。由于 PDCPD 兼具刚性和韧性,并且具有质轻的优点,目前,主要用于制作汽车外壳和其他大型工程应用制件^[5]。PDCPD 的工业生产工艺是反应注射成型,料液在催化剂的作用下,同时发生聚合反应和部分交联,最终成型得到树脂制件^[6-8]。此外, PDCPD 收缩率低 ($\leq 0.1\%$)、透光性好、生物毒性低,因此 PDCPD 制件在增材制造、智能穿戴、微流控芯片等领域具有良好的应用潜力。但是 PDCPD 性质稳定,固化成型后难以通过化学改性调控其性能,这也限制了 PDCPD 的应用推广^[9-10]。

因此,有必要开展 PDCPD 的改性研究,突破现有的材料性能限制。多组分共聚是聚合物改性的常用手段,通过将化学性质不同的分子引入聚合体系,能够制备具有新型交联结构的聚合物材料,并且可以通过调变共聚单体的分子结构等手段,设计共聚聚合物的性质^[11-13]。目前,已有学者针对 DCPD 的共聚改性开展了相关研究。SHIEH 等^[14]将 DCPD 与含硅的单体进行共聚,制备了力学性能接近于 PDCPD 的一类共聚物,通过溶剂等手段去除共聚网络中的硅氧烷基团,实现了聚合物的降解和循环使用。LIU 等^[15]将 DCPD 与环辛二烯共聚,得到了具有弹性体性质的共聚聚合物,通过改变环辛二烯的含量实现了材料力学性能的调控。表面亲疏水性是聚合物材料的重要性质之一^[16-17],尤其在聚合物广泛应用的智能穿戴和微流控芯片领域,疏水性聚合物表面会对蛋白质等生物大分子产生疏水性吸附,造成表面污染,降低器件性能和效率。因此,开展 PDCPD 的表面亲水改性研究是解决聚合物表面疏水性吸附的有效手段,有助于拓宽 PDCPD 的应用领域^[18],但是有关 PDCPD 亲水改性的研究很少。CUTHBERT 等^[19]通过合成的酯基取代改性双环戊二烯的开环易位聚合反应制备了功能化的 PDCPD。PDCPD 带有的酯基先经过皂化反应后水解,再经过酸处理得到羟基,采用这种方法可实现 PDCPD 的表面亲水改性,但是所用改性双环戊二烯单体需自行制备,并且 PDCPD 成型后仍需要经过两步过程才能得到羟基化的 PDCPD,流程复杂,不利于实际应用推广。

为了解决 PDCPD 亲水改性的问题,本文提出通过共聚改性的方式引入带有特定官能团的共聚单体,以调控 PDCPD 的亲水性能。选定 2-甲基-2-丙烯酸-2[(2,3,3A,4,7,7A-六氢-4,7-亚甲基-1 氢-茛菪基)氧]乙酯 (DCPEMA) 作为共聚单体,与 DCPD 经开环

易位聚合反应得到了双环戊二烯共聚物,并对其聚合工艺、共聚网络结构、力学性能和表面亲疏水性进行分析,探讨 DCPEMA 含量与共聚物网络密度之间的关系及其对聚合物力学性能和表面性质的影响。以期得到表面亲水,且力学性能可调的双环戊二烯共聚物,为其在微流控技术和增材制造领域的应用提供理论支撑。

1 实验部分

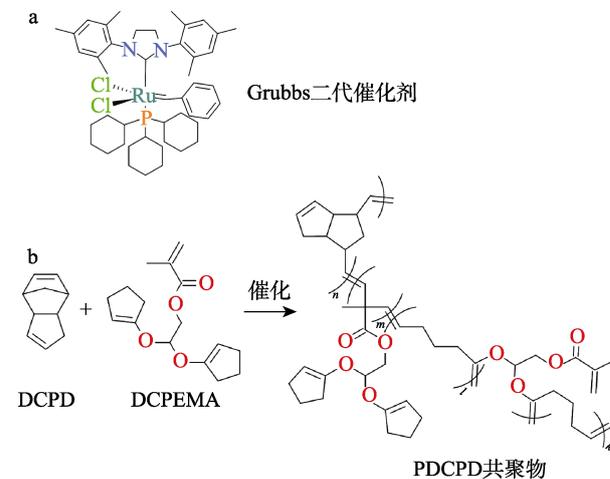
1.1 试剂与仪器

DCPD (工业级)、3S-D 固化剂 (工业级),上海化工研究院有限公司; DCPEMA (工业级),广东东莞涂源 UV 涂料有限公司; 甲苯、乙基乙醚,化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

GC 7890A 型气相色谱仪 [色谱柱 Agilent 19091J-413, HP-5 (5%-苯基)-甲基硅氧烷], 美国 Agilent 公司; CMT 6104 微机控制电子万能试验机,河北承德市金建检测仪器有限公司; Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Scientific 公司; Modulated DSC-2910 差示扫描量热仪,美国 TA 仪器公司; TG-209-F3 热重分析仪,美国 Netzsch 公司; SDC-200 接触角测量仪,广州东莞市晟鼎精密仪器。

1.2 PDCPD 共聚物的制备

3S-D 固化剂是由热潜伏型 Grubbs 二代催化剂复配得到的 DCPD 成型专用固化剂。其中 Grubbs 二代催化剂的合成方法参考文献[20],其结构如下所示。DCPD 通过打开环烯烃结构上的 C=C 双键,进行 ROMP 交联得到 PDCPD。DCPEMA 的分子结构中含有两个环戊烯 C=C 双键和一个烯炔 C=C 双键基团,分别可以参与开环易位聚合和开环复分解反应 (ROM) 与 DCPD 共聚成型。



PDCPD 共聚物通过注射成型工艺制备。一般地,在 15 °C 水浴下,将 47.5 g (0.36 mol) DCPD 与

50 g (0.18 mol) DCPEMA [$n(\text{DCPD}) : n(\text{DCPEMA}) = 2 : 1$] 在烧杯中混合后得到均匀的溶液, 然后滴加 1.95 g [$m(\text{DCPD} + \text{DCPEMA}) : m(3\text{S-D 固化剂}) = 50 : 1$] 3S-D 固化剂至烧杯中, 剧烈搅拌 90 s 后, 将树脂灌注至预先准备的模具中, 然后将模具转移至 70 °C 烘箱中, 静置 10 min 后, 取出模具, 自然冷却至室温, 开模得到成型样品。

1.3 结构表征与性能测试

单体转化率测试: 将 DCPEMA 溶于甲苯, 配制得到一系列已知浓度的溶液, 用气相色谱仪测得不同浓度溶液的特征峰面积, 绘制得到标准曲线。测试过程中, 称取 0.5 g 的 PDCPD 样品, 浸泡于 5 g 甲苯溶液(含质量分数 2% 乙烯基乙醚作为聚合淬灭剂), 室温下静置 24 h, 溶出样品中未反应的 DCPEMA 单体。然后取甲苯溶液, 测试 DCPEMA 的浓度可计算得到其单体转化率。

交联密度测试: 参照 HG/T 3870—2008 进行溶胀实验。制作内部空间厚度为 2 mm 的模具, 灌注树脂, 树脂成型后得到厚度为 2 mm 的平板, 将树脂平板切成质量为 0.2 g 的样品, 浸入甲苯中室温下溶胀 48 h, 取出并用滤纸吸干表面的溶剂, 记录溶胀前后样品的质量, 每种样品进行 3 组平行实验。

拉伸性能测试: 参照 GB/T 528—1998 制作内部为哑铃结构的模具, 灌注树脂制作成标准样条。用万能电子拉力试验机在 25 °C 下进行力学性能测试, 初始阶段拉伸速率为 0.1 mm/min, 1 min 后速度切换至 50 mm/min, 拉伸至试样断裂, 每种试样进行 5 组平行测试。

FTIR 测试: 制作厚度为 1 mm 的树脂平板, 方法同 1.2 节。然后将树脂平板裁剪成 20 mm×20 mm 大小的试样。由于 DCPEMA 不能完全参与聚合, 因此为了避免残留的单体对测试结果的影响, PDCPD 共聚物室温下在甲苯中浸泡 24 h, 然后 80 °C 干燥 1 h。样条用傅里叶变换红外光谱仪进行全反射(ATR)测试, 采用 TGS 检测器, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描 64 次。

DSC 测试: 采用差示扫描量热仪进行测试, 温度范围为 -60~200 °C, N_2 氛围, 升降温速率为 10 °C/min, 玻璃化转变温度(T_g)取二次升温曲线中热熔变化的中点。

静态水接触角测定: 制作厚度为 1 mm 树脂平板样品, 方法同上。样品成型后, 将模具自然冷却至室温, 取出样品, 切割成 5 cm×5 cm 大小的薄片, 置于接触角测量仪的实验平台, 静态法测定样品的静态水接触角。

老化测试: 分割后的样品放入 80 °C 烘箱中, 每隔 1 h 取出样品, 自然冷却至室温后测试静态水

接触角, 测试后的样品不再进行老化实验。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

通过 FTIR 表征了共聚单体聚合后主要基团的变化, 结果见图 1。

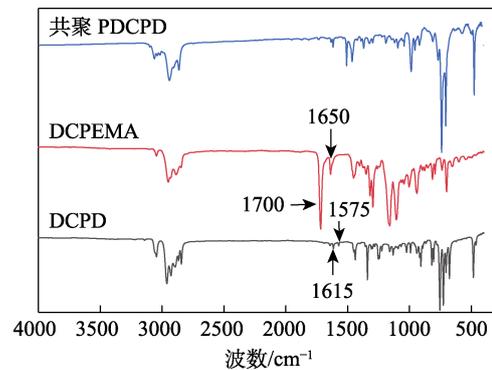


图 1 DCPD、DCPEMA 和共聚 PDCPD 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of DCPD, DCPEMA and PDCPD copolymer

由图 1 可知, DCPD 与 DCPEMA 波数变化主要集中在 3100~2800 以及 1700~1500 cm^{-1} 。3100~2800 cm^{-1} 处为 C—H 键的特征吸收峰。共聚 PDCPD 在 3100 cm^{-1} 附近有吸收峰, 说明共聚物中存在大量的=C—H 双键结构。DCPD 在 1700~1500 cm^{-1} 处主要有两个特征吸收峰, 分别为 1615 cm^{-1} 处环戊烯 C=C 键的伸缩振动吸收峰和 1575 cm^{-1} 处降冰片烯 C=C 键的伸缩振动吸收峰。DCPEMA 在 1700 和 1650 cm^{-1} 处的两个特征峰归属于 C=C 键的伸缩振动吸收峰, 分别代表了烯炔 C=C 和环戊烯结构中的 C=C 键的特征峰^[21-22]。与 DCPD 相比, DCPEMA 中的环戊烯双键的特征峰发生了蓝移, 这是由于分子结构中的环烯炔 C=C 键与氧原子相连, 氧原子的电负性大于氢原子, 诱导了环戊烯结构上的 C=C 键电子云移动, 导致键长变短, 从而发生了蓝移。共聚 PDCPD 在 1700 和 1575 cm^{-1} 处的特征峰几乎消失, 在 1650 cm^{-1} 处的特征峰的强度略有下降。可见, 在共聚反应中, DCPD 的降冰片烯 C=C 键主要参与反应, DCPEMA 参与开环易位聚合反应的方式包括烯炔 C=C 键和环戊烯的 C=C 键。其中, 烯炔 C=C 键的聚合占据主导, 环烯炔的聚合较少。这是由于 DCPEMA 分子结构中烯炔双键的反应活性更高, 而环烯炔的双键与氧原子相连, 由于氧原子较强的电负性, 环烯炔双键的化学键力常数提高, 导致双键更趋于稳定, 更难参与共聚反应。

2.2 聚合工艺条件的考察

3S-D 固化剂是上海化工研究院有限公司自主研发的温敏型固化剂, 用于催化 DCPD 的开环易位

聚合反应。本文通过精确控制聚合温度、反应时间和 3S-D 固化剂用量, 考察了 DCPD 与 DCPEMA 的共聚过程, 优化聚合工艺条件。

按 1.2 节实验方法, 首先, 固定 $n(\text{DCPD}) : n(\text{DCPEMA}) = 2 : 1$, 反应温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 考察了 3S-D 固化剂用量 [$m(\text{DCPD} + \text{DCPEMA}) : m(\text{3S-D 固化剂})$] 对 DCPEMA 单体转化率的影响, 结果如图 2a 所示。由图 2a 可知, 提高 3S-D 固化剂用量能够显著提升单体转化率。在聚合反应 5 min 后, 体系中参与共聚反应的 DCPEMA 单体转化率不再发生变化。进一步测试了聚合物机械性能随聚合反应时间的变化曲线, 分析聚合物网络交联度的变化, 结果如图 2b 所示。由图 2b 可知, 在反应时间 $< 20\text{ min}$ 时, 随着聚合时间的延长, 共聚 PDCPD 的拉伸强度出现显著提升; 聚合反应 20 min 后, 拉伸强度不再发生明显变化。综上选取 3S-D 固化剂用量为 $m(\text{DCPD} + \text{DCPEMA}) : m(\text{3S-D 固化剂}) = 50 : 2.5$ 。

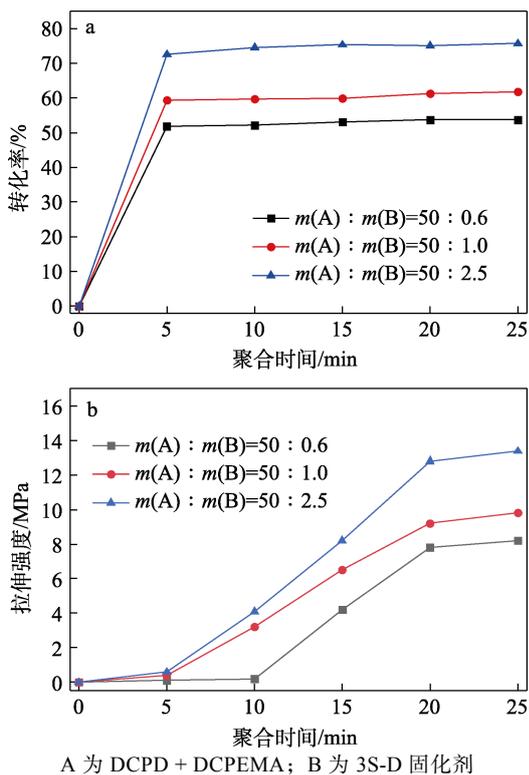


图 2 3S-D 固化剂用量对 DCPEMA 转化率 (a) 和共聚 PDCPD 力学性能 (b) 的影响
 Fig. 2 Effects of 3S-D curing agent content on conversion rate of DCPEMA (a) and mechanical property of PDCPD copolymer (b)

然后, 在 $n(\text{DCPD}) : n(\text{DCPEMA}) = 2 : 1$ 、 $m(\text{DCPD} + \text{DCPEMA}) : m(\text{3S-D 固化剂}) = 50 : 2.5$ 的条件下, 考察了反应温度对 DCPEMA 转化率的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 随着反应温度的升高, 单体转化率显著提升。当反应温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$

时, DCPEMA 转化率达到 84%。这是由于提高反应温度, 3S-D 固化剂在较短时间内释放出的活性位点更多, 因此引发更多单体聚合形成了更多的低聚物, 从而提高了单体的转化率。

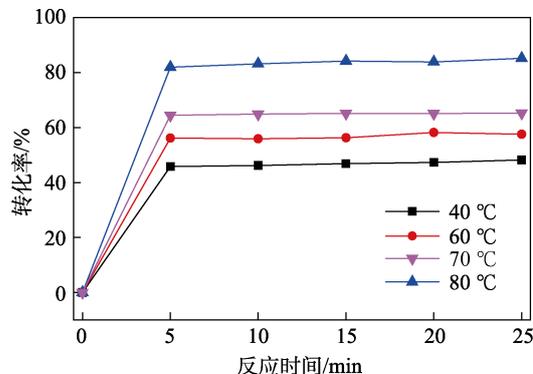


图 3 反应温度对 DCPEMA 转化率的影响
 Fig. 3 Effect of temperature on conversion rate of DCPEMA

可见, 提高 3S-D 固化剂用量和提升反应温度均能提高 DCPEMA 的转化率。由此得到将 3S-D 固化剂用于 DCPD/DCPEMA 共聚体系的优化工艺条件为 $m(\text{DCPD} + \text{DCPEMA}) : m(\text{3S-D 固化剂}) = 50 : 2.5$, 反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 20 min。

2.3 共聚物的表面亲水性

PDCPD 是聚烯烃类聚合物, 其表面呈现疏水性, 接触角约 110° 。本文所采用的共聚单体 DCPEMA 分子结构中带有较多的氧原子, 因此 DCPEMA 的引入可望改变共聚 PDCPD 表面的亲疏水性。通过静态水接触角测试表征了共聚 PDCPD 的表面性质, 结果如图 4 所示。由 $n(\text{DCPD}) : n(\text{DCPEMA}) = 1 : 0$ 、 $4 : 1$ 、 $2 : 1$ 、 $1 : 1$ 和 $1 : 2$ 、 $[m(\text{DCPD} + \text{DCPEMA}) : m(\text{3S-D 固化剂}) = 50 : 2.5]$ 、反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 25 min 后制备的样品分别命名为 D1、D2、D3、D4 和 D5。

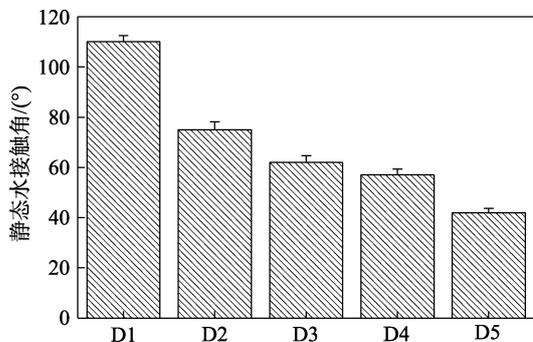


图 4 $n(\text{DCPD}) : n(\text{DCPEMA})$ 对共聚 PDCPD 静态水接触角的影响
 Fig. 4 Effect of $n(\text{DCPD}) : n(\text{DCPEMA})$ on static water contact angle of $n(\text{DCPD}) : n(\text{DCPEMA})$

由图 4 可知,随着 DCPEMA 用量的增加,样品的静态水接触角逐渐下降,样品 D2 静态水接触角下降至 75°; 进一步增加 DCPEMA 的用量,样品 D5 的静态水接触角降为 43°。结果表明,DCPEMA 的引入能够显著降低材料的表面静态水接触角,材料的亲水性大幅增加。因此,DCPEMA 的引入可以作为调变 PDCPD 表面亲疏水性的有效手段之一。

PDCPD 的分子结构中带有未反应的 C=C 双键,容易在空气中受热发生氧化, HUANG 等^[23-24]详细地分析了 PDCPD 的热老化机理,推测在氧化过程中生成了羰基化合物,并在表面形成氧化层。氧化层会改变材料的表面亲水性。为此,考察了热老化过程对共聚物 PDCPD 表面亲水性的影响,结果如图 5 所示。

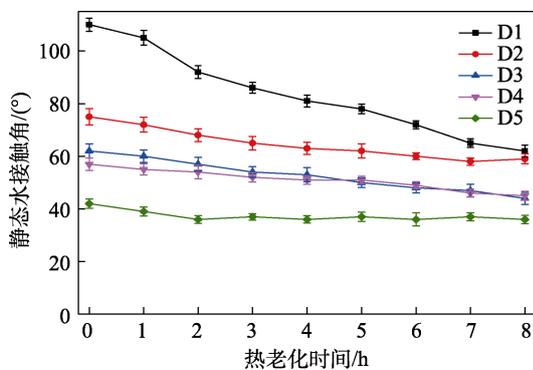


图 5 热老化时间对样品静态水接触角的影响

Fig. 5 Effect of aging time on static water contact angle of samples

由图 5 可知,随着热老化时间的延长,纯 PDCPD (样品 D1) 的静态水接触角从 112° 下降至 62°,说明表面亲水性显著增加。随着 DCPEMA 用量的增加,共聚物热老化后的静态水接触角的变化幅度变小。样品 D5 经过 8 h 热老化后,静态水接触角由 43° 下降至 36°,材料的亲水性提升不明显。说明热老化过程能够显著提升纯 PDCPD 的表面亲水性,但是对于共聚物的表面亲水性提升效果不明显。可见 DCPEMA 的共聚改性对亲水性的提升效果更明显,工艺也更简单。

2.4 共聚物的力学性能

考察了 DCPD 与 DCPEMA 物质的量比对共聚物力学性能的影响,通过注射成型工艺直接制备相应样条,结果如表 1 所示。由表 1 可知,PDCPD 的拉伸强度为(64.5±2.3) MPa,断裂伸长率为 3%±1%。随着共聚物中 DCPEMA 用量的增加,共聚物的拉伸强度显著下降。当 $n(\text{DCPD}) : n(\text{DCPEMA}) = 1 : 2$,样品 D5 的拉伸强度下降至 9.1 MPa 左右。与此同时,随着 DCPEMA 用量的增加,共聚物的断裂伸长率则呈现先上升后下降的趋势。当 $n(\text{DCPD}) :$

$n(\text{DCPEMA}) = 2 : 1$,样品 D3 的断裂伸长率达到最大,为 68%±2%。继续提高 DCPEMA 的用量,样品 D5 的断裂伸长率下降至 14%±2%。这是因为,DCPEMA 的引入导致聚合物网络转变为线性结构,从而提高了断裂伸长率,但聚合物的拉伸强度随之下降。由于 DCPEMA 分子链的强度较差,进一步提高其用量后,线性结构的聚合物网络变脆,导致断裂伸长率下降。

表 1 样品 D1~D5 的力学性能
Table 1 Mechanical properties of samples D1~D5

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/(%±%)
D1	64.5±2.3	3±1
D2	28.6±3.1	53±4
D3	14.1±3.4	68±2
D4	10.3±2.6	15±3
D5	9.1±1.5	14±2

注:聚合(时间 25 min)后室温放置 48 h 后进行测试。

通过对共聚物的溶胀性能测试,分析了共聚 PDCPD 的网络交联度。其中,聚合物溶胀率的计算按式(1)进行:

$$Q / \% = \frac{m' - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: Q 为溶胀率,%; m_0 为样品的质量, g; m' 为溶胀后的质量, g。

计算结果如图 6 所示。

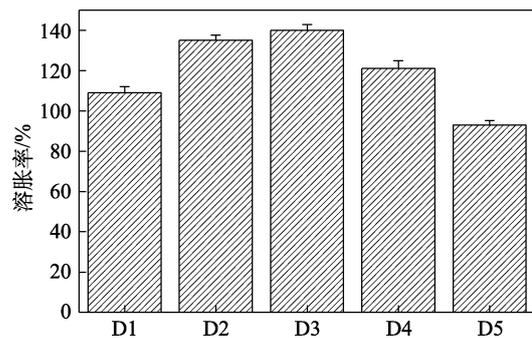


图 6 样品 D1~D5 的溶胀率

Fig. 6 Swelling ratio of samples D1~D5

由图 6 可知,样品 D1 在甲苯中的溶胀率为 109%±3.1%;随着 DCPEMA 用量的增加,样品 D3 的溶胀率增加至 140%±2.8%;而样品 D5 的溶胀率下降至 93%±2.1%。可见溶胀率的变化趋势与共聚 PDCPD 的断裂伸长率随 DCPEMA 用量增加的变化趋势相同。推测可能的原因如下,DCPEMA 参与共聚后,无论是烯烃双键还是环戊烯双键被打开,分子结构都呈现长链状,而且分子结构中的醚键会增加长链的扭转和拉伸能力。因此,DCPEMA 的引

入会显著降低共聚 PDCPD 的刚性。在 DCPEMA 用量较低 (D2, D3) 的条件下, DCPD 的交联网络结构依然存在, 因此, 断裂伸长率和溶胀率都会上升。随着 DCPEMA 用量的进一步增加, DCPD 的交联结构被 DCPEMA 形成的聚合物链结构打断, 无法形成完整的刚性网络结构, 因此拉伸强度显著下降。同时, DCPEMA 聚合形成的长链结构导致了整体聚合网络的交联度下降, 因此断裂伸长率和溶胀率也会出现明显下降。可见 DCPEMA 的引入能够调节共聚 PDCPD 的网络交联度和力学性能。

2.5 共聚物的 DSC 分析

为了进一步分析共聚物的聚合网络结构。通过 DSC 测试了共聚物的 T_g , 结果如图 7 所示。

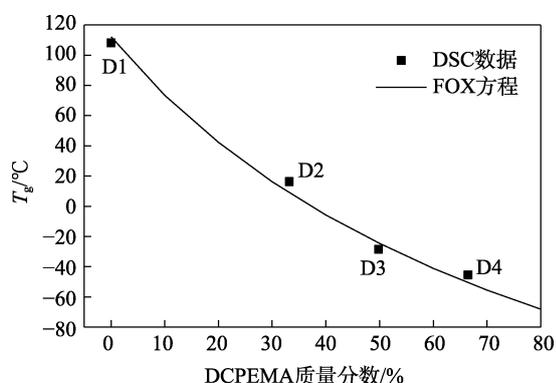


图 7 样品 D1~D4 的 T_g 测试结果及其 FOX 方程拟合结果
Fig. 7 T_g test results and FOX equation fitting results of samples D1~D4

作为参考, 文献中报道的 PDCPD 和线性交联 PDCPD 的 T_g 分别为 110 和 53 °C^[25]。随着 DCPEMA 的引入, 样品 D2 [$w(\text{DCPEMA})=33\%$] 的 T_g 下降至 14.2 °C。随着 DCPEMA 质量分数的增加, 共聚物的 T_g 继续下降。这也说明, 随着 DCPEMA 用量的升高, 共聚物的交联度逐渐下降, 从而导致共聚物的 T_g 下降。

另外通过数据拟合, 发现 T_g 的下降趋势更符合 FOX 方程, 如式 (2) 所示^[26]:

$$T_g = \frac{w(\text{DCPEMA})}{T_{g,\text{DCPEMA}}} + \frac{w(\text{DCPD})}{T_{g,\text{DCPD}}} \quad (2)$$

结果表明, DCPD 与 DCPEMA 形成的共聚物是无规则共聚物, 而不是嵌段共聚物。而且 DCPD 与 DCPEMA 聚合过程中未发生相分离过程^[13]。

3 结论

在 Grubbs 二代催化剂的作用下, DCPEMA 作为共聚单体与 DCPD 聚合得到了共聚物, 实现了对 PDCPD 的表面亲水改性和力学性能调控, 该方法工艺简单, 原料廉价易得。

DCPEMA 的引入能够显著降低材料的表面静态水接触角, 材料的亲水性大幅增加。当 $n(\text{DCPD}) : n(\text{DCPEMA}) = 1 : 2$ 时, 共聚物的静态水接触角低至 43°。

在 DCPD 的开环易位聚合过程中, DCPEMA 通过打开烯烃 $C=C$ 键和环戊烯 $C=C$ 键的方式参与聚合反应, 交联成型得到了无规则的共聚物。共聚 PDCPD 的拉伸强度随着 DCPEMA 用量的增加而降低, 但材料的断裂伸长率先呈增加后降低的趋势, 在 $n(\text{DCPD}) : n(\text{DCPEMA}) = 2 : 1$ 时, 共聚物的断裂伸长率达到最大, 为 $68\% \pm 2\%$ 。

PDCPD 成型精度高, 固化成型过程可控。本文合成的共聚物表面亲水, 且力学性能可调, 因此在微流控技术和增材制造领域具有潜在的应用价值, 可替代现有材料应用于生化分析、细胞检测和生物 3D 打印等。

参考文献:

- [1] BIELAWSKI C W, GRUBBS R H. Living ring-opening metathesis polymerization[J]. Prog Polym Sci, 2007, 32(1): 1-29.
- [2] KOVAČIĆ S, SLUGOVC C. Ring-opening metathesis polymerization derived poly(dicyclopentadiene) based materials[J]. Mater Chem Front, 2020, 4(8): 2235-2255.
- [3] RAPTOPOULOS G, ANYFANTIS G C, CHRITI D, et al. Synthesis and structural characterization of poly(dicyclopentadiene) gels obtained with a novel ditungsten versus conventional W and Ru mononuclear catalysts[J]. Inorg Chim Acta, 2017, 460: 69-76.
- [4] SANFORD M S, LOVE J A, GRUBBS R H. Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts[J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(27): 6543-6554.
- [5] VERVACKE D. An introduction to PDCPD[M]. Belgium: Product Rescue, 2008.
- [6] GUO J (郭敬), LIN D D (林定多). Recent advance on reaction injection molding of polydicyclopentadiene[J]. China Plastics Industry (塑料工业), 2007, 35(S1): 64-66.
- [7] KIM H G, SON H J, LEE D K, et al. Optimization and analysis of reaction injection molding of polydicyclopentadiene using response surface methodology[J]. Korean J Chem Eng, 2017, 34(7): 2099-2109.
- [8] YAO Z, ZHOU L W, DAI B B, et al. Ring-opening metathesis copolymerization of dicyclopentadiene and cyclopentene through reaction injection molding process[J]. J Appl Polym Sci, 2012, 125(4): 2489-2493.
- [9] KUANG J, ZHENG N, LIU C L, et al. Manipulating the thermal and dynamic mechanical properties of polydicyclopentadiene via tuning the stiffness of the incorporated monomers[J]. e-Polymers, 2019, 19(1): 355-364.
- [10] SAHA S, GINZBURG Y, ILIASHEVSKY O, et al. Cross-linked ROMP polymers based on odourless dicyclopentadiene derivatives [J]. Polym Chem, 2016, 7(18): 3071-3075.
- [11] MATEJKA L, HOUTMAN C, MACOSKO C W. Polymerization of dicyclopentadiene: A new reaction injection molding system [J]. J Appl Polym Sci, 1985, 30(7): 2787-2803.
- [12] JEONG W, KESSLER M. Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites[J]. Chem Mater, 2008, 20(22): 7060-7068.
- [13] LI T, WULFF J E. Copolymers of functionalized and nonfunctionalized polydicyclopentadiene[J]. ACS Appl Polym Mater, 2021, 3(1): 110-115.