

环氧树脂/丙烯酸酯互穿网络聚合物及其流变性能研究*

张建党¹ 陈宗宗¹ 王林峰¹ 段景宽^{1,2**}

(1. 宁波工程学院材料工程研究所, 宁波 315016; 2. 上海市电气绝缘与热老化重点实验室, 上海交通大学, 上海 200240)

摘要 采用甲基六氢邻苯二甲酸酐(MeHHPA)作为新型脂环族环氧树脂(CER)的固化剂,选用过氧化二异丙苯为三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)的引发剂,制备了一种新的CER/TMPTMA互穿网络聚合物(IPNs)。通过扫描电子显微镜表征并证实了IPNs的形成过程。研究发现,由于TMPTMA的自由基聚合反应先于CER-MeHHPA的阳离子聚合反应,得到了一种分步IPNs。利用平板转矩流变仪研究了CER、TMPTMA以及CER/TMPTMA体系固化过程中的动态流变性能。等温固化过程中的复合黏度以及弹性模量变化行为同样验证了CER/TMPTMA体系在固化过程中确实存在两个不同速度的交联反应。另外,氧化物引发剂和TMPTMA的加入缩短了CER的凝胶时间,提高了固化交联反应的表现活化能。

关键词 环氧树脂 互穿网络聚合物 丙烯酸酯 交联反应

互穿网络聚合物(IPNs)是近代多相聚合物的主要发展方向之一,它的出现拓宽了聚合物共混的方法及聚合物材料新的应用领域。所谓IPNs是指在聚合物中存在着两种或两种以上的聚合物网络,其中至少有一种聚合物网络经聚合或者交联而形成,这些聚合物网络相互贯穿而成为一种较为稳定的交织网聚合物^[1],它和一般的共混聚合物、接枝共聚物不同,并非分子水平上的相互贯穿,而是超分子水平上的相互贯穿。IPNs最早文献报道出现于1914年^[2]。自20世纪60~70年代以来,在L. H. Sperling^[3]及D. Klempner等^[4]工作推动下,IPNs的研究和开发已引起人们的极大兴趣,特别是发现了由于IPNs中互穿网络的强迫互容作用,使IPNs产生协同效应,可提高各种分子链的相容性,增加网络密度,使相组织微细化及提高相间结合力,使其性能比分别含单体网络的聚合物要优越。其商品化应用也是人们关注的重点。目前IPNs技术主要应用于塑料改性、制作新型阻尼材料、医学生物工程、汽车行业、航空航天及涂料等其它民用领域^[5]。笔者将脂环族环氧树脂(CER)和含有三功能基团的不饱和丙烯酸酯(TMPTMA)共混,然后经各自的固化反应,得到一种互穿网络结构的聚合物,希望把其应用于真空压力浸渍绝缘漆等材料领域。笔者在分析IPNs网络形成的机理上,利用了扫描电子显微镜(SEM)对IPNs进行验证和表征,结果显示,CER/TMPTMA体系在固化后形成了一种新的有序IPNs。采用平板转矩流变仪对其互穿网络的流变行为(复合黏度、弹性模量及固化表面活化能)

进行研究。同时还探讨了过氧化物引发剂对CER/TMPTMA体系固化过程中流变性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

3,4-环氧基环己烷甲酸-3',4'-环氧基环己烷甲酯(CER): UVR6105, 美国DOW化学公司;

甲基六氢邻苯二甲酸酐(MeHHPA): 上海理亿化工有限公司;

乙酰丙酮钕[Nd(III)acac]: 沁源天意化学有限公司;

三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA): 南京金陵石化科技公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 美国Aigma-Aldrich公司。

1.2 试样的制备

按表1的配方,首先把Nd(III)acac加入到CER中并于135℃下溶解,冷却到室温后加入酸酐固化剂均匀混合,再加入溶解有DCP的TMPTMA,混合均匀真空去泡后测试。

表1 CER和TMPTMA形成分步互穿网络的配方 质量份

CER	MeHHPA	Nd(III)acac	TMPTMA	DCP
100	90	0.5	0	0
100	90	0.5	20	
100	90	0.5	20	0.02
			100	

* 浙江省大学生科技创新计划项目(2010R422018)、上海市电气绝缘与热老化实验室开放基金项目(2010)、中国博士后基金项目(20100470755)

** 通讯作者

收稿日期: 2011-09-12

1.3 仪器

SEM: JEOL JSM 7401F 型, 日本 JEOL 公司;

平板转矩流变仪: Gemini 200 HR 型, 英国 Bohlin Instruments 公司。

1.4 性能测试

SEM 测试: 利用 SEM 观察刻蚀断面的微观结构并拍照;

用平板转矩流变仪测试流变性能, 采用直径 25 mm 的平板, 负荷频率为 0.2 Hz, 最大应力 0.18 kN。

2 结果与讨论

2.1 CER/TMPTMA IPNs 的化学反应

所研究的 IPNs 基材主要选用高纯度的 CER 和多功能基团的 TMPTMA, CER 的固化剂选择了 MeHHPA, 促进剂为 Nd(III)acac, CER 的固化反应按阳离子聚合反应生成三维聚合物网络(聚合物网络 I)。从 TMPTMA 分子结构上可以看到, TMPTMA 单体分子中含有三个 C=C 基团, 因此可以采用过氧化物引发剂来引发 TMPTMA 单体按自由基聚合生成三维交联网络(聚合物网络 II), 图 1 和图 2 分别给出了 CER-MeHHPA 和 TMPTMA 单体可能的化学反应。从图 1 和图 2 很明显地看出, 该互穿聚合物网络体系中

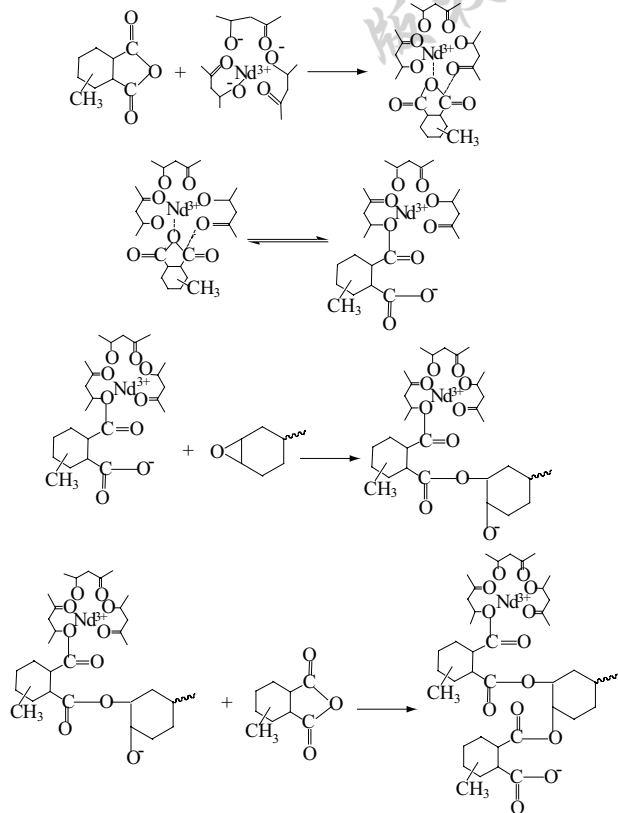


图1 MeHHPA 引发 CER 聚合时存在的化学反应过程

存在着两个不同类型的、互不干扰的交联反应过程。因过氧化物引发剂属于高温引发剂, TMPTMA 单体的自由基聚合速度可能先于 CER-MeHHPA 体系的阳离子固化反应^[6], 最后得到的混合体系有望生成分步互穿网络聚合物(SIPNs)。

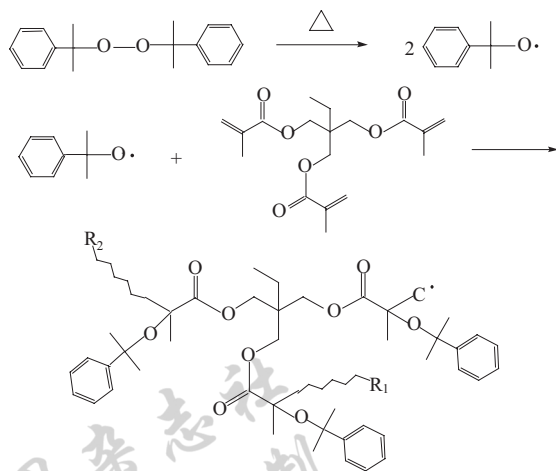


图2 TMPTMA 存在的化学反应过程

乙酰丙酮类潜伏性促进剂在 CER-MeHHPA 体系中的潜伏性促进作用的反应机理尚不完全清楚, 可能是由环绕在金属原子周围非常特别的电子结构引起的。Nd(III)acac 促进 CER-MeHHPA 体系固化反应的机理是^[7-8]: 首先金属螯合物在一定的温度下解离生成金属阳离子, 然后金属阳离子依靠电子转移酸酐形成复合过渡物, 该过渡物在一定条件下热解离, 导致酸酐引发环氧基按阳离子引发催化反应机理进行聚合反应, 生成聚酯型交联网络结构, 同时金属离子 Nd^{3+} 转变成 Nd^{2+} 。

TMPTMA 单体的聚合反应是典型的自由聚合反应。其反应历程为热引发 DCP 生成自由基反应种子, 自由基反应种子再引发 TMPTMA 单体中 C=C 基团发生反应, 生成自由基, TMPTMA 自由基再引发或者与其它自由基结合, 依次反应最后形成三维交联网络。

2.2 CER/TMPTMA IPNs 形成过程的表征

从 CER/TMPTMA 体系固化过程反应历程可以看出, CER/TMPTMA 体系存在着两个有先后顺序的反应, 即此体系可能形成分步 IPNs。为了能明显地观察到分步 IPNs 的存在, 通过控制第二网络的形成时间来证明分步网络的存在。具体做法是, 在 CER/TMPTMA 体系 160℃ 等温固化过程中, 根据固化时间来控制第二交联反应的进程, 当体系有凝胶出现时, 及时终止体系的固化反应, 然后利用二

甲苯对体系进行刻蚀,把没有反应的第二单体洗涤掉,再用 SEM 观察体系的微观结构。

图 3 为不同固化时间内 CER/TMPTMA (100/20) 体系的刻蚀 SEM 照片。从图 3 可以看出,在刻蚀以后试样表面形成了不同的“浮雕”。随着固化反应的进行,表面“浮雕”由空洞结构转变成颗粒结构,再由颗粒结构进化成均匀结构。很显然, CER/TMPTMA 体系固化 8 min 时,试样表面的骨架网络是 TMPTMA 单体交联的网络,而网络间的空洞形状、大小及多少与被蚀去的组分相同。随着固化时间的推移,被刻蚀掉的部分越来越少,即残留的空洞越来越少。固化 13 min 后试样表面刻蚀掉的部分很少,残留空洞消失,但体系中依然可见许多微小的 CER 凝胶微粒,这说明此时 CER 交联网络基本形成。当固化 15 min 后,试样表面平整,没有成分被溶剂刻蚀掉,并且体系中微胶颗粒基本消失,体系呈均相结构,这说明 CER 交联网络已经基本完成。刻蚀试样表面的形态变化真实地反映了 CER/TMPTMA 分步 IPNs 形成的过程。

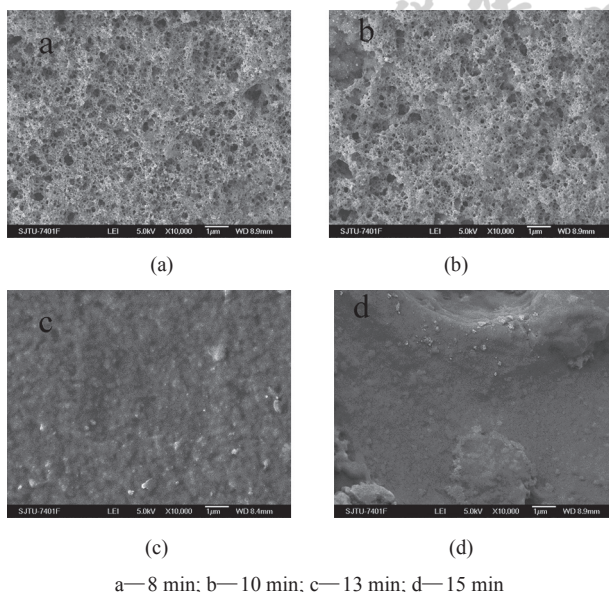
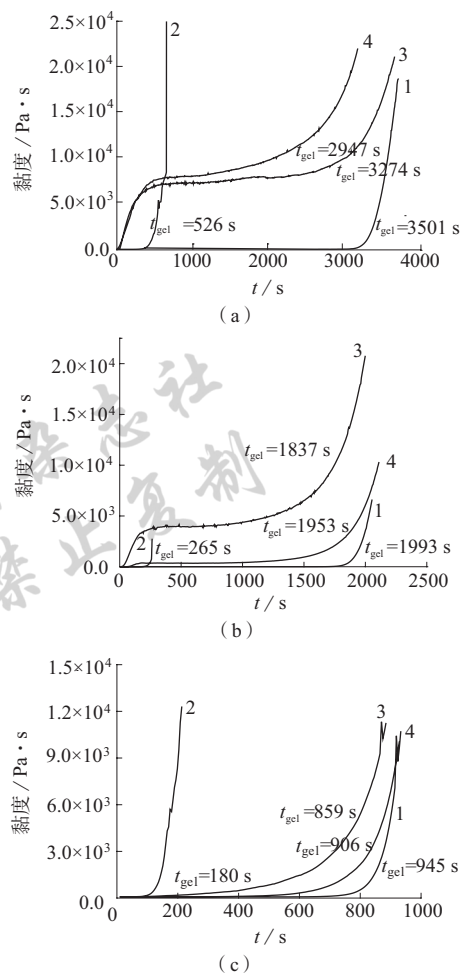


图 3 不同固化时间内 CER/TMPTMA (100/20) 体系的刻蚀 SEM 照片

由图 3 可以得出,①在 CER/TMPTMA 体系固化过程中确实存在着两个有先后顺序的化学反应;②在形成 CER/TMPTMA IPNs 过程中,第二种聚合物网络实际上是在微观非均相网络的基体中形成的。因此,所谓两种网络的相互贯穿,并非分子水平上的相互贯穿,而是超分子水平上的相互贯穿,是相区之间的相互贯穿。

2.3 CER/TMPTMA IPNs 的流变行为

图 4 给出 CER 和 TMPTMA、CER/TMPTMA、CER/TMPTMA/DCP 体系等温下复合黏度随时间的变化规律,其基本遵循热固性树脂固化过程的黏度变化情况(图中 t 为固化时间, t_{gel} 为凝胶时间)。



1—CER; 2—TMPTMA; 3—CER/TMPTMA/DCP=100/20/0.04;
4—CER/TMPTMA/DCP=100/20/0
固化温度:a—150℃; b—165℃; c—175℃

图 4 CER、TMPTMA、CER/TMPTMA 及 CER/TMPTMA/DCP 体系等温下复合黏度—时间曲线

从图 4 可以看出,在同一温度下,纯 CER 和 TMPTMA 的黏度在固化初期变化非常小,随着固化时间的增加,其黏度迅速增加。而且 TMPTMA 黏度快速增加的时间明显少于 CER。很显然,体系黏度迅速增加表明热固性树脂发生了交联反应, TMPTMA 的交联反应先于 CER 体系的交联反应,这一结果与 SEM 表征聚合物网络形成过程是非常吻合的。对于 CER/TMPTMA 和 CER/TMPTMA/DCP 体系来说在很短的固化时间内,黏度就明显增加,而且在固化温度为 150 和 165℃ 时,两个体系黏

度都呈现出两段增加的现象。这个变化趋势恰好反映出 CER/TMPTMA 体系存在着两个反应发生。它们分别属于 TMPTMA 和 CER 体系。当固化温度为 175 °C 时, CER/TMPTMA 和 CER/TMPTMA/DCP 体系的黏度就表现出一段增加趋势。很显然,由于固化温度过高, CER 体系的反应速度太快,致使 TMPTMA 的自由基固化反应与之重合。另外,在 CER/TMPTMA 体系中, TMPTMA 和 CER 的凝胶时间明显短于 CER 体系的凝胶时间,这说明在 CER/TMPTMA 体系中, CER 和 TMPTMA 的固化反应相互影响。同时,在 CER/TMPTMA 体系中加入 DCP 后体系黏度(无论是 TMPTMA 还是 CER 的黏度)增加的速度明显高于无 DCP 的体系。这是由于 DCP 优先引发 TMPTMA 自由基聚合所致。

在树脂固化过程中,物理(温度改变)和化学(化学反应)两种因素将导致体系黏度变化。整个过程的黏度变化可表示为^[9-10]:

$$\Delta\eta = \Delta\eta_p + \Delta\eta_c \quad (1)$$

式中: $\Delta\eta_p$ ——体系物理变化引起的黏度变化;

$\Delta\eta_c$ ——体系化学反应引起的黏度变化。

对于恒温树脂体系,温度变化引起的黏度可近似为 0,体系的黏度变化主要由化学反应引起,体系黏度:

$$\eta = \eta_0(T) + \Delta\eta_c \quad (2)$$

式中: η ——黏度;

$\eta_0(T)$ ——恒温温度时体系的初始黏度。

早在 1974 年 White 提出了预测固化过程中热固性树脂黏度变化的半经验数学模型:

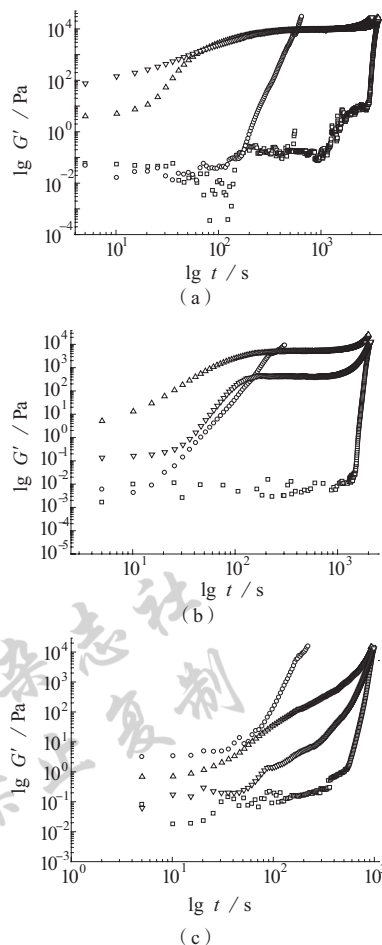
$$\eta(t) = \eta_0 \exp(kt) \quad (3)$$

式中: $\eta_0(t)$ ——等温熔体黏度;

k ——反应速度常数。

可见热固性树脂体系的黏度变化均符合指数函数。图 5 给出了不同温度下, CER 和 CER/TMPTMA 体系的弹性模量(G')随固化时间的变化规律,频率(f)为 0.2 Hz。从图 5 可以看到,无论纯 CER 体系,还是 CER/TMPTMA 体系固化过程中的 CER 黏度都极其符合指数函数。

从图 5 可以看出,纯 TMPTMA 和 CER 体系不同温度下的 G' 在某一固化时间时出现急剧增加现象。CER/TMPTMA 体系中, G' 的变化也是出现“双”增加趋势。很显然,纯 TMPTMA 和 CER 体系 G' 明显增加的时间就是发生凝胶的时间,而 CER/



—CER; —TMPTMA; —CER/TMPTMA/DCP=100/20/0.04;
—CER/TMPTMA/DCP=100/20/0
a—150 °C; b—165 °C; c—175 °C

图 5 CER、TMPTMA、CER/TMPTMA 及 CER/TMPTMA/DCP 体系 G' 与 t 的关系

G' 两次增加的拐点就预示着 TMPTMA 和 CER 发生凝胶的时间。这是因为热固性树脂交联程度增加会导致其 G' 的增加。 G' 的变化规律也反映出 TMPTMA、CER 及 CER/TMPTMA 在固化过程中的化学反应的变化情况。另外,在 CER/TMPTMA 体系中加入 DCP 后,当温度高于 150 °C 时,在相同的条件下(相同的温度和时间),体系的 G' 明显高于无 DCP 的 CER/TMPTMA 体系的 G' 。可以肯定 DCP 会提高 TMPTMA 交联的程度。

判断热固性树脂凝胶点的方法有:转折点处切线与基线的交点对应的时间看作是凝胶点^[11]; G' 和损耗模量交点对应的时间^[11]; 损耗角正切($\tan\delta$)与频率无关的时刻^[12]; 黏度达到无穷大的时刻^[13]。笔者以黏度剧烈增加时的切线与黏度开始升高时的切线之交点所对应的时间作为凝胶点。纯 TMPTMA、CER 及 CER/TMPTMA 的 t_{gel} 与固化温度(T)

的关系见图6。从图6可以看出,①随着 T 的增高,所有考察体系的 t_{gel} 越短;②在相同的 T 下,CER的 t_{gel} 明显长于TMPTMA的 t_{gel} ;③当 T 超过 160°C 时,CER/TMPTMA体系中加入DCP后的 t_{gel} 明显缩短,其原因与DCP分解温度有关。

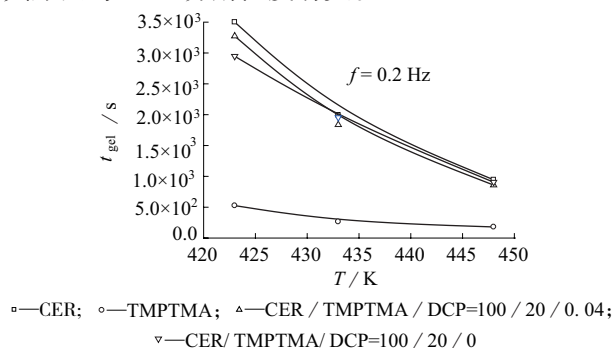


图6 T 与CER、TMPTMA、CER/TMPTMA及CER/TMPTMA/DCP体系 t_{gel} 的关系

根据固化反应动力学, t_{gel} 与 T 应该满足 Arrhenius 公式:

$$t_{\text{gel}} = K \exp(E_a/RT) \quad (4)$$

对式(4)两边取对数,得到式(5):

$$\ln t_{\text{gel}} = \ln K + E_a/RT \quad (5)$$

式中: K ——常数;

E_a ——表观活化能;

R ——气体常数。

由图6还可看到, t_{gel} 和 T 是呈指数递减形式, t_{gel} 随着 T 的升高而降低。表明该体系的 t_{gel} 和 T 符合 Arrhenius 公式。对于测得的不同温度下的 t_{gel} 进行如上的线型处理得到拟合曲线,由截距和斜率可以计算 K 和 E_a 。

图7给出了CER/TMPTMA体系中CER的 t_{gel} 与 T 之间的关系。从图7可计算出纯CER体系中CER的 E_a 为 74.2 kJ/mol ,在CER/TMPTMA体系中CER的 E_a 为 71.5 kJ/mol ,当CER/TMPTMA体系中加入了DCP后CER的 E_a 增加到 79.9 kJ/mol 。由图7可知,受TMPTMA固化反应的影响,在CER/TMPTMA体系中CER的固化反应温度依赖性变小。主要因为TMPTMA固化形成第一聚合物网络后,体系黏度增加,致使CER固化部分受到限制。当CER/TMPTMA体系加入DCP后,TMPTMA的自由基交联反应主要受DCP控制,而DCP分解需要在一定温度下发生分解产生自由基种子,并且在DCP分解过程中释放大量的热量,所以影响了CER/TMPTMA体系的CER固化反应。

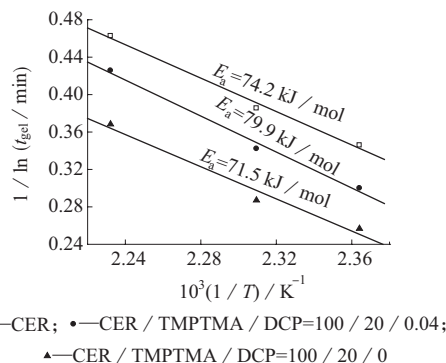


图7 CER、CER/TMPTMA及CER/TMPTMA/DCP体系的 t_{gel} - T 的关系

3 结论

在理论分析CER/TMPTMA IPNs形成过程的基础上,利用SEM技术对IPNs的形成机理进行了表征。结果发现,在CER/TMPTMA体系固化时,体系存在着两个有先后之分的交联反应过程,在最终的固化产品中确实形成了分步互穿聚合物网络(SIPNs),而最终IPNs中不是分子级的互穿,而是超分子水平上的互穿。

利用热固性树脂的流变手段同样证实CER/TMPTMA体系固化后形成了SIPNs。结果表明,CER/TMPTMA体系的黏度及凝胶时间与固化温度有重要的关系。TMPTMA和DCP的加入严重影响了CER的固化行为,致使CER的凝胶时间及表观活化能发生了明显改变。

参考文献

- [1] Klemper D, Sperling L H, Utracki A L, et al. Interpenetrating Polymer Networks, Advances in Chemistry Series No. 239[M]. Washington DC: ACS Books, 1994.
- [2] Aylsworth J W. Plastic composition: US, 1111284[P]. 1914-09-22.
- [3] Sperling L H. Interpenetrating polymer networks and related materials [M]. New York: Plenum, 1981.
- [4] Klemper D. Polymernetzwerke mit gegenseitiger durchdringung [J]. Angewandte Chemie, 1978, 90 (2): 104-113.
- [5] 段景宽. 环氧树脂/丙烯酸酯互穿聚合物网络的制备及其纳米复合材料在电场下组装行为的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [6] Kloosterboer J G, Lijten G F. Photopolymers exhibiting a large difference between glass transition and curing temperatures [J]. Polymer, 2003, 31(1): 95-101.
- [7] Zhang Zhuqing, Wong C P. Study on the catalytic behavior of metal acetylacetonates for epoxy curing reactions [J]. J Appl Poly Sci, 2002, 86(7): 1572-1579.
- [8] Smith J D B. Metal acetylacetonates as latent accelerators for anhydride/epoxy; cured epoxy resins [J]. Journal of Applied

- Polymer Science,1981,26(3):979-986.
- [9] Roller M B. Characterization of the time-temperature-viscosity behavior of curing b-staged epoxy resin [J]. Polymer Engineering and Science,1975(15):406-416.
- [10] Halley P J, Mackay M E. Chemorheology of thermostat overview [J]. Polymer Engineering and Science,1996,36(5):593-608.
- [11] Laza J M, Julian C A, Larrauri E, et al. Thermal scanning rheometer analysis of curing kinetics of an epoxy resin:2. an amine as curing agent [J]. Polymer,1999, 40(1):35-45.
- [12] Raghavan S R, Chen Liang, McDowell C, et al. Rheological study of crosslinking and gelation in chlorobutyl elastomer systems [J]. Polymer,1996,37(26):5 869-5 875.
- [13] Mijovic J, Kenny J M, Nicolais L. Comparison of kinetic and rheological evaluation of gel time for an amine-epoxy system [J]. Polymer,1993,34(1):207-209.

STUDY ON PREPARATION AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF EPOXY/ ACRYLIC ACID ESTER INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS

Zhang Jianchang¹, Chen Zongzong¹, Wang Linfeng¹, Duan Jingkuan^{1,2}

(1. Institute of Material Engineering of Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, China;

2. Shanghai Key Laboratory of Electrical Insulation and Thermal Aging, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT An novel interpenetrating polymer networks (IPNs) based on a mixture of trimethylol-1,1,1-propane trimethacrylate (TMPTMA) cured by DCP and a di-functional cycloaliphatic epoxy monomer, 3, 4-epoxycyclohexylmethyl-3' 4'-epoxycyclohexane carboxylate (CER) cured by methyl hexahydrophthalic anhydride (MeHHPA) had been prepared. The forming process of IPNs had been characterized and testified by means of scanning electric microscopy (SEM), and the experimental results showed that the radical polymerization reaction of TMPTMA monomer was prior to the cationic polymerization reaction of epoxy-anhydride system, which led to obtain a kind of sequential IPNs. Dynamic rheological properties of CER, TMPTMA, and CER / TMPTMA IPNs during isothermal curing reaction were studied by parallel-plate rheometer. The change behaviors of viscosity and elastic modulus during isothermal curing process also displayed that the sequential IPNs was formed indeed by two crosslinking reactions with different velocity. Additionally, the addition of DCP and TMPTMA led to the shortening of gelating time of CER and improvement in apparent activation energy of curing crosslinking reaction.

KEYWORDS epoxy, interpenetrating polymer networks, acrylic acid ester, crosslinking reaction

普立万全新透明 OnColor™ HC Plus 色母粒, 为医疗应用带来新优势

普立万公司近日宣布其符合美国药典 (USP) 第六类认证的 OnColor™ HC Plus 色母料又添新成员, 即面向医疗设备应用的全新透明解决方案。普立万在德国杜塞尔多夫国际医疗制造业零配件及原材料博览会上展示了扩展的方案组合。专门针对医疗等级的伊士曼 Tritan™ 共聚聚酯而开发的透明 OnColor™ HC Plus 色母料已经被证明满足美国药典第六类的测试要求。这一全新的色母料成为现有已经认证的用于不透明树脂的颜色方案的有力补充。此外, 针对聚碳酸酯、丙烯酸-丁二烯-苯乙烯塑料、聚酯及色油的透明颜色配方也正在进行美国药典第六类测试, 预期将在 2012 年第一季度完成认证。用于医疗保健产品、药品及医疗设备用的全部 OnColor™ HC Plus 色母料均满足美国药典第六类的测试要求。客户选择这些先进的医疗用着色剂解决方案, 可减少产品开发时间并加快产品进入市场的速度。

全新 OnColor™ HC Plus 方案面向全球供应, 可提供标准和定制颜色, 完全满足或超过 ISO10993 及美国药典第六类的要求。普立万在全球制造和生产 OnColor™ HC Plus, 使客户可在全球范围内更高效地设计产品、保持产品的合规性及品牌的统一性, 从而帮助医疗保健客户加快其进入市场

的速度, 降低获得监管部门合规认证的费用, 并实现业务的盈利增长。(普立万)

塑料工业有望取得革命性的突破

塑料已深入到人们的日常生活, 极大地丰富了我们的物质世界, 但其不可降解的“垃圾”特性又常常使人们左右为难。由英国利兹大学雷阿德 (READ) 博士领导的一个国际团队经过多年的努力, 在大量搜集数据的基础上利用两组信息技术编码组合的方式 (第一组用于设计大分子链之间的连接, 从而构成新的聚合物溶剂; 第二组将直接显示这些大分子通过化学方法所表现出的形状和特性) 为设计新型可降解塑料铺平了道路。利用这项微尺度聚合物操作系统, 科技人员就可以在实验室设计出“十全十美”的聚合物, 为塑料工业的革命性突破打下良好基础。

迄今为止, 化学工业一直沿用事先研究生产出一种塑料, 再根据其特性寻找用途的方法。鉴于塑料在溶解、流动、再成型的过程中, 大分子的特性会发生变化, 往往需要经过反复无数次的试验, 随机性很大。该项技术的应用可以在创造新塑料时, 就为其专门的用途进行设计, 省钱省时, 同时又兼顾化学工业和保护环境的双重利益, 皆大欢喜。

该项技术的研究由欧盟 8 个成员国的科研机构、大学和企业的科研人员共同参与, 欧盟第七研发框架计划 (FP7) 资助 350 万欧元。(慧聪网)