

外电场对 CER /TMPTMA IPNs 形成过程的在线监测

段景宽^{1,2} 江平开²

(1. 宁波工程学院材料工程所, 宁波 315016; 2. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要 利用自制装置研究了脂环族环氧树脂 (CER) /三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA) 互穿网络聚合物 (IPNs) 的固化过程。通过在线测试 CER/TMPTMA 体系固化过程中的交流电阻和电容, 发现电阻和电容的变化反映出 CER/TMPTMA 体系的固化过程是一个分步 IPNs 的形成过程, 而且电阻和电容变化趋势与体系的粘度、离子浓度以及偶极子的数量息息相关。利用自制电极和装置可以远距离在线监测热固性树脂的固化过程, 在外磁场干扰下, 利用 CER/TMPTMA 固化体系的电阻波动可以表征体系的固化反应情况。

关键词 电场 互穿聚合物网络 固化反应 在线监测

在线监测聚合物加工过程中的物理和化学变化, 无论从实践应用和理论研究方面都是非常热门的研究领域^[1]。理解热固性树脂体系在固化过程中的结构特征和性能变化, 有助于获得材料性能的最终信息。在线监测真空压力浸渍树脂的固化过程对其质量控制和生产非常重要。但是, 确切了解热固性树脂固化过程中的真实情况较为困难, 因为在固化过程中伴随着热、密度以及反应的其它要素的变化。

一般来说, 在线监测热固性树脂固化过程有两种方法^[2]: ①监测树脂固化过程中的物理性能变化, 如监测体系固化过程中的折射指数、介电性能、声学性能、粘度、热等性能的变化; ②监测固化过程中的化学变化, 如采用红外光谱、紫外可见光谱以及拉曼光谱等技术监测固化反应。

笔者采用自制电极和装置, 通过测量脂环族环氧树脂/三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA) 互穿网络聚合物 (IPNs) 体系固化过程中的直流电阻和电容, 在线监测互穿网络的固化过程, 以探索远距离测量和控制真空压力浸渍树脂固化过程的可能性。

1 实验部分

1.1 原材料

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

甲基六氢邻苯二甲酸酐 (MeHPPA): 上海理亿化工有限公司;

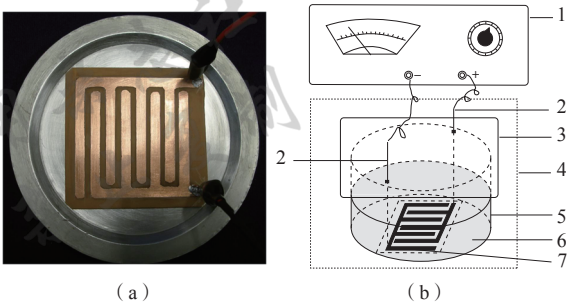
乙酰丙酮钕 [Nd (III) acac]: 沁源天意化学有限公司;

TMPTMA: 南京金陵石化科技公司;

过氧化二异丙苯 (DCP): 美国 Aldrich 公司。

1.2 仪器及设备

电极和装置: 自制, 其简图如图 1 所示。



1—阻抗仪; 2—电极; 3—玻璃片; 4—烘箱;
5—玻璃容器; 6—液体样品; 7—梳装电极
a—自制电极; b—装置简图

图 1 在线监测 IPNs 形成过程所用的电极和装置简图

兆欧计: ZC-36 型, 上海精密科学仪器有限公司;
万用表: DT890B⁺ 型, 深圳福克仪器有限公司。

1.3 试样制备与固化

CER 和 TMPTMA 形成分步互穿网络的配方见表 1。

表 1 CER 和 TMPTMA 形成分步互穿网络的配方 份

CER	MeHPPA	Nd (III) acac	TMPTMA	DCP
100	90	0.5	0	0
100	90	0.5	20	0.02
100	90	0.5	40	0.04
100	90	0.5	60	0.06
100	90	0.5	80	0.08
100	90	0.5	100	0.1

按表 1 中的配方, 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浇注到装有自制电极的不锈钢

模具中,将不锈钢模具放入一个封闭的玻璃容器中,整个装置放入烘箱中加热固化。

1.4 固化过程中体系电性能测试

采用自制装置和嵌入式梳型电极测试纯 CER 和 CER/TMPTMA 体系固化过程中的直流电阻和电容(1000 Hz)。把约 12 g 纯 CER 和 CER/TMPTMA 液体共混物放入自制电极及不锈钢模具中,置入玻璃容器中,将其密闭后放入烘箱中。由室温开始升温固化,在升温过程中使用兆欧计记录直流电阻的变化,使用万用表记录电容。

2 结果与讨论

2.1 CER/TMPTMA IPNs 形成的反应过程

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 单体按自由基聚合成三维交联网络,而 CER 和酸酐固化剂则按阳离子聚生成三维交联网络。在所选择的体系中存在两个互不干扰的交联反应机理。因过氧化物引发剂属于高温引发剂,所以 TMPTMA 单体的自由基聚合速度优于 CER/酸酐体系的阳离子固化反应速度^[3],最后得到的混合体系有望生成成分步 IPNs。CER/酸酐体系和 TMPTMA 单体可能的化学反应过程分别见图 2 和图 3。

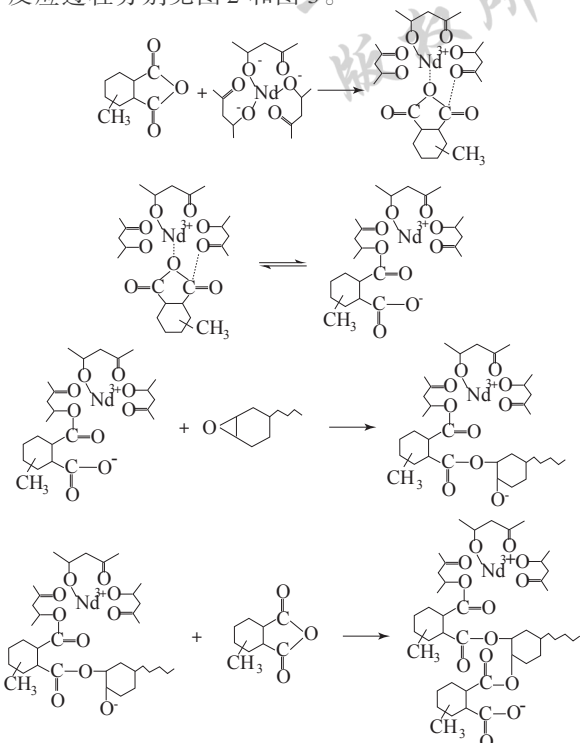


图 2 CER 和酸酐固化剂间可能存在的化学反应过程

酸酐固化体系比胺固化体系具有更优异的力学、电气性能及高温热稳定性^[4],但是需要较高的

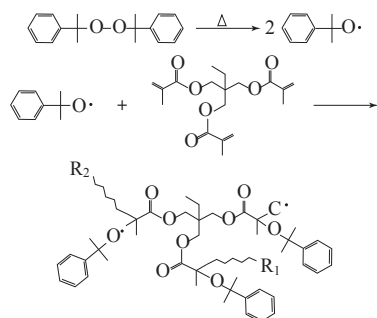


图 3 TMPTMA 可能存在的化学反应过程

固化温度和较长的时间。笔者选用 Nd(III) acac 作为 CER/酸酐体系的潜伏型固化剂,使用该固化剂后体系既具有一定的储存稳定性,又有合适的固化时间和固化温度。

Nd(III) acac 促进 CER/酸酐体系固化反应的机理是^[5-6]:首先金属螯合物在一定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与酸酐形成复合过渡物,该过渡物在一定条件下热离解,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+} 。在实际操作中能够明显地在存储结束或固化树脂中观察到体系的颜色变化。

TMPTMA 单体的聚合反应是典型的自由聚合反应。其反应过程为热引发过氧化物引发剂(DCP)生成自由基反应种子,自由基反应种子再去引发 TMPTMA 单体中 $C=C$ 基团发生反应,生成自由基,TMPTMA 自由基再去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。

从图 2 和图 3 的反应过程可以看到,CER/酸酐体系的阳离子聚合反应与 TMPTMA 单体的自由基聚合反应互不干扰,各自独立进行,生成的两个网络聚合物之间无化学键相连,而两个反应的反应速率可能存在快慢之分。

2.2 不同温度下自制电极的电阻及电容变化

笔者采用市售覆铜板为基材,通过化学方法刻蚀成图 1 所示的梳型电极。由于市售覆铜板的基材是热固性树脂,在测试过程中其电阻和电容可能发生变化,从而给实验带来系统误差,所以有必要掌握电极自身的电阻和电容的变化。图 4 和图 5 分别给出了由 25℃ 自然升温到 160℃ 并保持此温度的过程中自制电极的电阻和电容的变化情况。从图 4、图 5 可以看出,由 25℃ 自然升温到 160℃ 过程中,电极的电阻和电容确实发生了微小的变化,即在升温过程中电阻略微下降,电容略微升高,而在 160℃ 等温

时,电极的电阻和电容几乎不变。根据这一变化规律,在研究 CER/TMPTMA IPNs 体系的真实电阻和电容的变化情况时,可以忽略电极在升温过程中电阻和电容的变化。

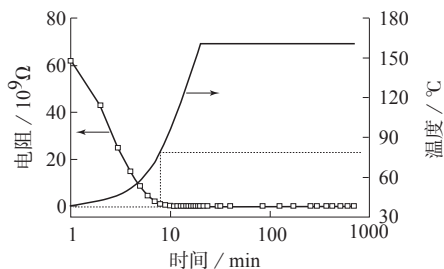


图4 电极在升温 and 160 °C 下的电阻变化曲线

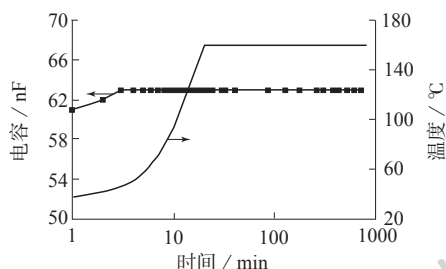


图5 电极在升温 and 160 °C 下的电容变化曲线

2.3 CER/TMPTMA IPNs 电阻和电容的变化

固化过程中 CER/TMPTMA IPNs 体系电阻的测量提供了一种在线和非破坏技术连续测量固化过程的方法,它是通过测量体系固化过程中电阻变化,间接反映出体系固化的进程,利用所掌握的固化进程可以优化体系固化周期,调控各种固化参数,起到对产品生产和质量的控制作用。图6和图7分别为由 25 °C 自然升温到 160 °C 并保持此温度的固化过程中不同固化体系电阻和电容的测试曲线。

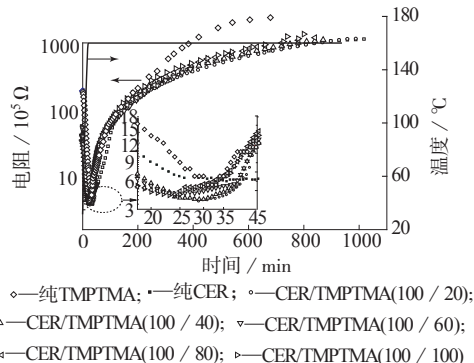


图6 CER/TMPTMA IPNs 在升温至 160 °C 下的电阻变化曲线

从图6可以看出,在由 25 °C 自然升温到 160 °C 过程中纯 CER、TMPTMA 单体以及 CER/TMPTMA 体系的电阻随着固化温度变化有 3 个明显阶段,即电阻快速降低、平台和快速升高阶段。不同体系电阻的平台长度也不一样: TMPTMA 单体电阻平台较

短,而纯 CER 单体电阻平台最长,在 CER/TMPTMA 体系中,随着 TMPTMA 含量增加,体系电阻平台变得越来越短。因此,体系电阻依赖于固化过程中体系的离子浓度以及粘度变化。从图6放大图可以看到,所有被研究体系电阻平台的起始时间基本为 25 min 左右。平台结束预示着体系的固化反应开始。从体系电阻平台结束时间看,纯 CER 单体的平台结束时间最长,所以反应比较慢,而 TMPTMA 单体的平台结束时间较纯 CER 单体短且迅速,说明 TMPTMA 反应早于纯 CER 单体反应,而且其反应速度很快。在 CER/TMPTMA 体系中,随着 TMPTMA 含量增加,体系的电阻平台结束时间越来越短,而且结束的速度比较缓慢。这表明, CER/TMPTMA 体系反应速度快于纯 CER 单体反应速度,而且整个体系的反应速度比较缓慢。这些现象再次证明了前面的研究结果。

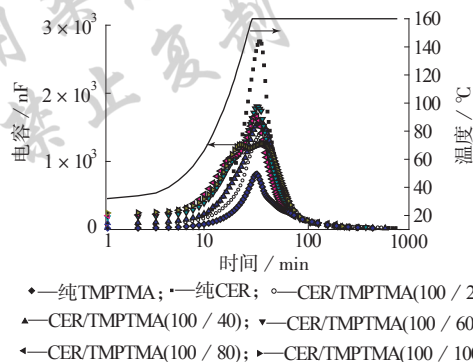


图7 CER/TMPTMA IPNs 在升温至 160 °C 下的电容变化曲线

在电阻快速降低阶段,体系固化反应尚未开始,电阻快速下降主要是由于温度和粘度的变化引起的,体系电阻主要是由离子贡献。一般来说,低分子液体离子的电导率与体系粘度成反比。整个体系的电导率与离子总数和它们的运动有关。直流电阻与离子电导率和粘度的关系为:

$$R = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sum_j N_j Q_j \mu_j} = \frac{6 \pi \eta}{\sum_j (N_j Q_j^2 / R_j)} \quad (1)$$

式中: R ——直流电阻;

σ ——离子电导率;

N_j —— j 电子的数目;

Q_j —— j 电子的电荷;

μ_j, R_j ——分别是 j 电子的运动速度和半径;

η ——体系粘度。

低分子液体在未固化前,式(1)中的 $\sum_j (N_j Q_j^2 / R_j)$ 项为定值。而体系的粘度 η 与温度 T 的关系为:

$$\eta \propto 1/T \quad (2)$$

从式(1)和(2)可以看出,所考察的体系电阻主要与温度有关,随着体系温度的增加,体系的电阻明显降低。

另外,从开始加热时体系的电阻变化情况可以发现(见图6中放大图),TMPTMA单体的电阻值大于纯CER单体的电阻值,而纯CER的电阻值又高于CER/TMPTMA体系的电阻值。这表明TMPTMA单体中自由离子含量非常少,而CER单体中存在大量的自由离子。CER/TMPTMA体系的电阻则是混合体粘度和自由离子数综合作用的结果。

在电阻上升阶段,体系的电阻变化反映出体系固化过程。电阻升高点可以看作是体系凝胶点,电阻不断升高预示着体系固化反应不断进行。当电阻再次趋于平衡时,说明体系的固化反应结束。这是因为随着交联反应进行,体系的粘度增加,体系的自由离子运动受阻,所以体现在体系的电阻增加。

从图7可以看出,在由25℃自然升温到160℃过程中,所有体系的电容逐渐增加。在160℃恒温过程中,电容出现峰值,然后又逐渐降低直至恒定。另外,纯CER单体和TMPTMA单体在固化过程中,电容出现单一的峰值,而在CER/TMPTMA混合体系中,电容出现两个峰值。这些现象充分反映了体系固化过程中偶极子的运动情况:在升温阶段,体系粘度随着温度增加而降低,体系中偶极子随电场的运动能力加剧,表现为电容增加。当体系粘度为最低值时,体系电容达到最大值。固化反应开始时,体系粘度增加,偶极子的数量和种类不断发生变化,体系的偶极子随电场取向也逐渐变化。随着固化反应的进行,转化率提高,化学键阻碍了偶极子的取向。另外,一些分子偶极子在固化过程中消失,例如环氧树脂,因此引起了电容的降低。当固化完全时,体系的电容趋于稳定。在纯CER和TMPTMA单体体系中,由于只存在单一固化反应,所以电容只有一个峰值,而在CER/TMPTMA混合体系中,由于存在TMPTMA自由反应和CER的阳离子反应,所以体系的电容在固化过程中出现两个峰值。峰值位置预示着凝胶点的出现^[7-8]。出现电容峰值的时间和电阻发生变化的时间基本相同。

图8和图9分别给出了由25℃自然升温到135℃保持2h,然后再自然升温到160℃保温的固化过程中不同固化体系电阻和电容变化的曲线。其结果基本与上述结论一致。从另一个侧面佐证了上述结果的正确性。

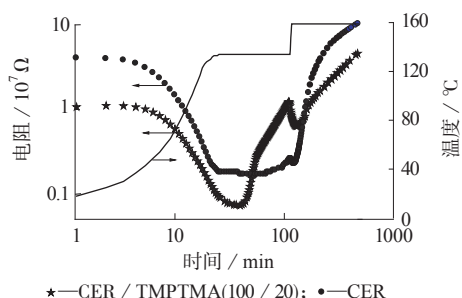


图8 CER和CER/TMPTMA IPNs升温时的电阻变化曲线

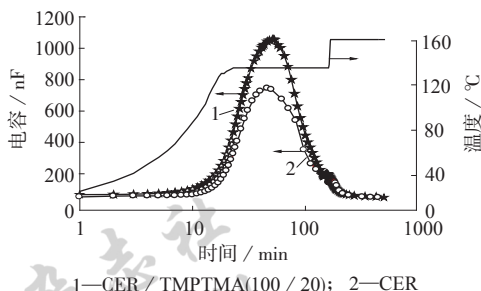


图9 CER和CER/TMPTMA IPNs升温时的电容变化曲线

2.4 CER/TMPTMA IPNs在线监测固化过程中的现象

在采用自制电极监测体系固化过程中电阻变化的时候,发现在等温固化过程中,当反应进行到某一时刻时,数字高阻计上显示的电阻值开始发生波动,当反应再进行到某一时刻时,数字高阻计上显示的电阻值波动消失。不同CER/TMPTMA体系在160℃固化过程中电阻发生波动开始和结束的时间与TMPTMA含量的关系见图10。

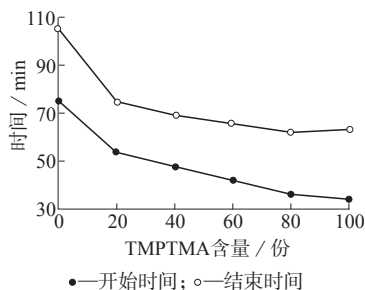


图10 在160℃下互穿网络形成过程中电阻受干扰时间与TMPTMA含量的关系

从图10可以看出,随着TMPTMA含量的增加,电阻受干扰的开始和结束时间都逐渐下降,而其受干扰的时间范围逐渐增大。出现这一现象的原因可用160℃下互穿网络形成过程中电阻受干扰时间的原理图(图11)来解释。CER/TMPTMA体系在烘箱中固化时,由于烘箱加热线圈随机地断电与接通,使固化体系处在一个磁场变化氛围内。另外,在CER固化开始时,体系将产生大量的自由离子(见图2),

这些自由离子在随机外磁场的作用下,将会影响其在直流电场方向的运动,从而使电阻值开始发生干扰波动。当交联反应进行到产生的自由离子不能运动时,即体系粘度达到一定值时,自由离子不再受随机磁场干扰,这时电阻值受干扰波动结束。从 CER/TMPTMA 体系电阻受干扰开始和结束时间来看,干扰开始时间基本与电阻平台开始上升的时间相吻合,而干扰结束时间基本与电阻平台急剧上升时间一致(见图 6)。可以肯定 CER/TMPTMA 体系电阻受干扰开始和结束的时间段正是体系开始反应的时间,即体系开始发生凝胶的时间。由于 TMPTMA 单体的自由基聚合反应影响了 CER 的固化反应,随着 TMPTMA 含量增加,这种影响越来越大,所以造成体系电阻受干扰的时间越长。

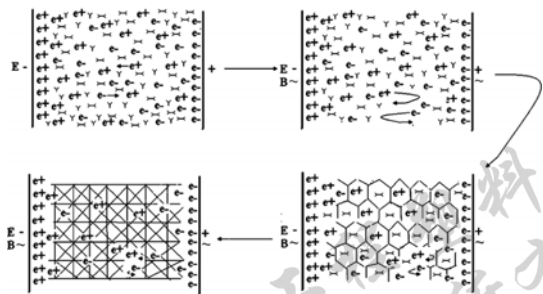


图 11 在 160℃ 下互穿网络形成过程中电阻受干扰时间的原理图

根据这一现象,可以确定并表征热固性体系的开始反应时间以及发生凝胶的时间,为确定热固性树脂的固化反应点和凝胶点开辟了一种崭新的方法。

3 结论

利用自制装置可以在线监测并证实 CER/TMP

TMA 的固化过程是一个分步互穿网络的形成过程;在 CER/TMPTMA 分步互穿网络形成过程中,体系的电阻和电容与其粘度、离子浓度以及偶极子的个数有关;外磁场对 CER/TMPTMA 体系固化过程中电阻的干扰开始和结束时间可以分别反映出体系开始固化反应和凝胶时间,为确定热固性树脂的固化反应点和凝胶点开辟了一种崭新方法。从研究结果来看,利用自制装置完全可以远距离测量和控制真空压力浸渍树脂的固化过程。

参考文献

- [1] Jowan M, Saga A, Winnie C F, et al. A study of reaction kinetics by near-infrared spectroscopy. 2. Comparison with dielectric spectroscopy of model and multifunctional epoxy/amine systems[J]. *Macromolecules*, 1995, 28(8) : 2 797 - 2 806.
- [2] Xu Lisheng. Mechanistic modeling, reaction kinetics, and on-line remote monitoring of epoxy resin cure[D]. Kansas: Kansas State University Manhattan, 1995.
- [3] Kloosterboer J G, Lijten G F C M. Photopolymers exhibiting a large difference between glass transition and curing temperatures [J]. *Polymer*, 2003, 31(1) : 95 - 101.
- [4] Lee H, Neville K. Handbook of epoxy resins[M]. New York: MC Graw-Hill, 1967.
- [5] 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) : 1 572 - 1 579.
- [6] Smith J D B. Metal acetylacetonates as latent accelerators for anhydridehyphen cured epoxy resins[J]. *J Appl Poly Sci*, 1981, 26(3) : 979 - 986.
- [7] Sanjana Z N, Selby R L. The use of dielectric Analysis to study the cure of a filled epoxy resin[J]. *IEEE*, 1981(16) : 496 - 501.
- [8] Delmonte J. Electrical properties of epoxy resins during polymerisation[J]. *J Appl Poly Sci*, 1959, 2(1) : 108 - 113.

ON-LINE MONITORING OF CYCLOALIPHATIC EPOXY/ACRYLATE INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS FORMATION BY EXTERNAL ELECTRIC FIELD

Duan Jingkuan^{1,2}, Jiang Pingkai²

(1. Institute of Materials, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China;

2. School of Chemistry & Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT The curing process of interpenetrating polymer networks(IPNs) based on cycloaliphatic epoxy resin (CER) containing cyclohexene oxide groups and tri-functional acrylate, trimethylol-1, 1, 1-propane trimethacrylate (TMPTMA) is studied. It is found that the changes in resistance and capacitance of CER/TMPTMA IPNs reflect the formation of sequence interpenetrating polymer networks during the curing process of CER/TMPTMA system and they are related rigidly to viscosity, ion content and dipole amount of CER/TMPTMA system. The curing processes of thermosetting resins can be on-monitored by means of self-made electrode and setups in distance, and under electromagnetic interference the changes in resistance of CER/TMPTMA systems can characterize the curing parameters, gel time during curing process of CER/TMPTMA systems.

KEYWORDS electric field, interpenetrating polymer networks, curing reaction, on-line monitoring