

· 专 论 ·

六甲氧基甲基三聚氰胺-多元醇-丙烯酸酯 混杂聚合体系的研究*

洪啸吟** 肖善强 陈其道 刘洪文 陈 晶 李文涛 陈 明 陈 琳

(清华大学化学系 北京 100084)

摘 要 六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM)-多元醇-丙烯酸酯-酸催化剂混杂聚合体系在高温下同时进行缩聚和自由基聚合并表现出协同效应.体系中的活泼亚甲基在HMMM的催化下被空气氧化成过氧化氢物;过氧化氢物在酸催化下分解成自由基进而引发自由基聚合反应.研究结果表明,体系中存在固化加速的协同效应;同时体系中还存在热互补效应,丙烯酸酯的自由基聚合反应放出的热可以传递给缩聚反应,满足缩聚反应吸热的要求.混杂聚合得到的高分子合金膜具有优良的机械性能和耐溶剂性能,这是由于在混杂聚合过程中形成了互穿聚合物网络(IPN)结构.使用潜酸催化剂作为酸的来源,可以提高体系的储存稳定性;交联-引发剂的使用可以拓宽它的使用范围;对超枝化聚合物在混杂体系中的应用也进行了初步研究.

关键词 混杂聚合, 六甲氧基甲基三聚氰胺, 丙烯酸酯, 交联-引发剂, 热互补效应, 潜酸催化剂

混杂聚合是指同一体系内两种或两种以上不同类型的聚合反应同时进行的过程,如自由基聚合与阳离子聚合、自由基聚合与缩聚等.混杂聚合是一种很好的聚合物改性新方法.与聚合物改性常用的共聚和共混不同,混杂聚合能够在原位形成高分子合金,并有可能得到互穿聚合物网络结构(Interpenetrating polymer network, IPN),从而使聚合产物具备较好的综合性能^[1].混杂聚合结合了各个聚合反应的优点,表现出很好的协同效应,是高分子材料改性的新方法,但有关混杂聚合的报道很少.常见的混杂聚合体系主要有以下几种^[1]:

(1) 自由基-阳离子混杂光固化体系.将丙烯酸酯自由基光固化体系和环氧化合物阳离子光固化体系适当配合得到的自由基-阳离子混杂光固化体系在光引发、体积变化互补、性能调节等方面具有很好的协同效应.

(2) 自由基聚合-环氧树脂缩聚体系.由丙烯酸酯自由基光聚合体系和环氧化合物缩聚体系混合而成,也可使用同时含有丙烯酸酯和环氧官能团的化合物.这种体系结合了光固化体系和热固化体系两者的优点.

(3) 自由基聚合-异氰酸酯缩聚体系.异氰酸酯缩聚产物具有良好的耐磨性和附着力,其它各

方面的性能也都很好.将异氰酸酯缩聚体系与丙烯酸酯自由基光固化体系相混合,可以弥补自由基聚合产物的不足之处.

近年来,洪啸吟等报道了一种由六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM)、多元醇、丙烯酸酯和酸催化剂组成的新型混杂聚合体系.体系中同时进行缩聚反应和自由基聚合反应并表现出固化加速、热互补、性能提高等协同效应^[2-5].本文综述该混杂聚合体系的研究成果.

1 混杂聚合的反应机理

HMMM是一种很重要的交联剂,在酸的催化下可以与多元醇发生醚交换反应而得到交联结构^[6](图1).

该反应为吸热反应,通常要在110~150℃下反应30~60 min,反应速度较慢.但是在该体系中加入某些(甲基)丙烯酸酯,如三缩四乙二醇二甲基丙烯酸酯(Tetraethylene glycol dimethacrylate, T₄EGDMA)时,体系的固化速度大大提高了.凝胶化时间实验结果表明,T₄EGDMA的加入可以使体系的固化速度提高4~5倍;虽然体系中含有任何自由基引发剂,但体系中的T₄EGDMA发生了自由基聚合反应.实验结果还表明,只有当多元醇或

* 2001-11-09 收稿,2001-12-24 修稿;国家自然科学基金(基金号 20074021)及 3M 公司资助项目; ** 通讯联系人

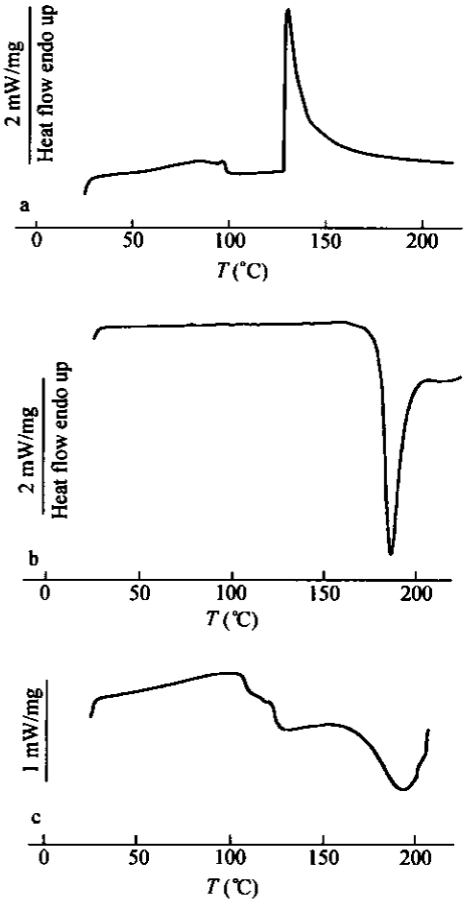


Fig. 3 Energy compensation effect in the hybrid polymerization system
(a) HMMM (1.0)-T₃EG (0.65)-TSA (0.025); (b) T₃EGDA only; (c) HMMM (1.0)-T₃EG (0.65)-T₃EGDA (1.65)-TSA (0.025).
Heating rate: 10 K/min

3 固化产物的性能

为了比较混杂聚合对固化产物性能的影响,把不同体系的配方涂布在马口铁上,然后在150℃高温下加热 30 min,使其充分固化后测试膜的各项性能^[9].如表 1 所示,HMMM-聚己内酯三元醇缩聚反应固化后高分子膜的抗弯曲性能、抗(正、反)冲击性能和对基材的附着力都比较差;而加入 T₃EGDA 后,经混杂聚合得到的高分子膜具有很好的抗弯曲性能、抗(正、反)冲击性能和对基材的附着力.此外,混杂聚合得到的高分子膜具有很好的耐溶剂性能,而 T₃EGDA 自由基聚合和 HMMM-聚己内酯三元醇缩聚得到的高分子膜的耐溶剂性能都很差,可见,混杂聚合可以显著地提高固化后膜的各项性能,是原位制备高性能高分

子合金膜的有效方法.

Table 1 Improvement of properties of cured film by hybrid polymerization

	Free radical system	Condensation system	Hybrid system
Bend test (φ, mm)	< 2	8	< 2
Adhesion	100%	20%	100%
Impact resistance (kg·m)	> 0.50	0.15	> 0.50
Reverse impact resistance(kg·m)	> 0.50	0.12	> 0.50
Acetone double rubs	15	80	250

Free radical system: T₃EGDA initiated by AIBN (3%);
Condensation system: HMMM (1.0)-Polyol (0.65)-TSA (0.025);
Hybrid system: HMMM (1.0)-Polyol (0.65)-TSA (0.025)-T₃EGDA (1.4)-Allyl ether (0.28);
Curing condition: 150 °C for 30 min

HMMM-多元醇-丙烯酸酯混杂聚合对固化后高分子膜的性能影响表现出明显的协同效应.利用动态粘弹谱研究了固化产物的动态力学性能,固化产物仅存在一个玻璃化转变温度;利用透射电镜对固化产物的形态结构进行分析(图 4),没有发现相分离.从而证实了固化产物性能的提高是由于混杂聚合时在原位形成了具有互穿聚合物网络(IPN)结构的高分子合金.

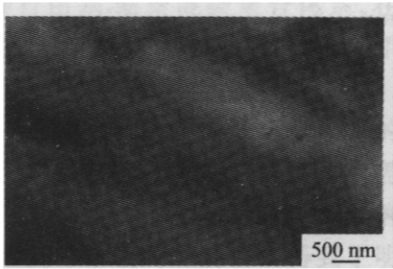


Fig. 4 TEM image of hybrid cured film

4 交联-引发剂的使用

该混杂聚合体系要求多元醇或丙烯酸酯中必须含有活泼亚甲基,否则丙烯酸酯单体将无法发生自由基聚合反应.因此多元醇和丙烯酸酯的选择受到了很大的限制,难以满足实际应用中的各种要求.为此,可以采用添加自由基引发剂如偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰的办法.但是,由于偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰等自由基引发剂的分解活化能相对较低,因此将会大大影响混杂聚合体系的室温储存稳定性.为了克服这一缺点,设计并合成了一些具有高活性活泼亚甲基的化合物作为引发剂,用来代替多元醇和丙烯酸酯中的活泼亚甲基.

在活泼亚甲基旁边引入双键或苯环,由于共轭作用,可以进一步提高亚甲基的活性.为此,合成了一缩二乙二醇二烯丙基醚和一缩二乙二醇二苄基醚(图 5a)两种化合物,并通过凝胶化时间实验来比较活泼亚甲基的活性.实验结果表明 $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 $-\text{OCH}_2\text{Ph}$ 中的活泼亚甲基的活性比 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 更高,更容易被氧化生成相应的过氧化氢物,引发丙烯酸酯发生自由基聚合反应的速度更快.

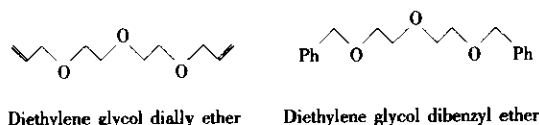


Fig. 5a Initiators

因此含有 $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{OCH}_2\text{Ph}$ 结构的物质可以作为引发剂;此外为了提高混杂体系中两相之间的相容性,可以在引发剂中引入羟基(图 5b).加热固化时,引发剂中的羟基可以和 HMMM 发生醚交换反应.这样引发剂可以作为丙烯酸酯自由基聚合体系和 HMMM-多元醇缩聚体系两个不同的聚合物网络之间的桥梁,增强相容

性.根据上述设想,设计并合成了以下两种引发剂^[5,9]:

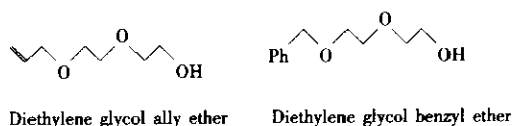


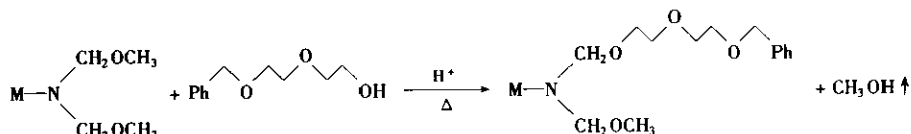
Fig. 5b Crosslinker-initiators

实验结果证实,这两种引发剂能有效地引发混杂体系中的丙烯酸酯单体的聚合反应,加快体系固化速度,同时其中的羟基可以与 HMMM 发生醚交换反应,起到交联的作用,因此称这两种引发剂为交联-引发剂.在体系中它同时参与了缩聚反应与自由基聚合反应,如图 6 所示^[5].

此外交联-引发剂还能促进混杂聚合体系中各组份之间的相互溶解性.例如,将 HMMM-聚己内酯三元醇和丙烯酸异辛酯混合时,溶液分层,组份之间不能互相溶解;而加入少量的交联-引发剂后,溶液变为清澈透明,组份之间完全溶解了.

因此交联-引发剂的使用可以大大拓宽多元醇和丙烯酸酯单体的选择范围,拓宽这一混杂体系的实际应用范围.

Condensation polymerization:



Free radical polymerization:

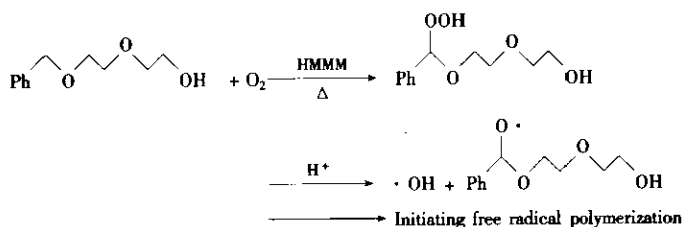


Fig. 6 Proposed reactions of crosslinker-initiators

3 潜酸催化剂的使用

在 HMMM-多元醇-丙烯酸酯混杂体系中,强酸起着重要的作用.它既是 HMMM-多元醇缩聚反应的催化剂,又是过氧化氢物分解反应的催化剂^[9].在研究过程中,经常使用对甲苯磺酸(TSA)等有机强酸.但是在混杂体系中直接加入强酸,会降低体系的储存稳定性,即使在室温条件下混杂体系也能很快凝胶.

为了解决这一矛盾,可以采用以潜酸催化剂作为酸的来源的办法.所谓潜酸催化剂是指在室温条件下不具有酸性,无催化作用;而在高温时可快速分解产酸,起催化作用的化合物^[6].研究结果表明以潜酸催化剂代替强酸可以大大提高混杂聚合体系的室温储存稳定性,而在高温固化时仍然具有很高的活性.

为此合成了对甲苯磺酸吡啶盐(Pyridine *p*-toluenesulfonate, PyTS)和反-2-羟基环己基对甲苯磺酸酯(*Trans*-2-hydroxycyclohexyl-*p*-toluene-

sulfonate, THCTS) 两种潜酸催化剂. 如图 7 所示, 加热时, PyTS 和 THCTS 均可分解生成对甲苯磺酸, 催化 HMMM-多元醇-丙烯酸酯混杂聚合反应^[9,10].

以 HMMM-聚己内酯三元醇-T₃EGDA-一缩二乙二醇一烯丙基醚混杂体系为例, 通过凝胶化时间实验, 可以计算在 TSA 的催化作用下, 混杂聚合的表观活化能为 62.0 kJ/mol; 而在 THCTS 的催化作用下, 其表观活化能增大为 101.8 kJ/mol, 表观碰撞因子也增大了 3.8×10^4 倍. 据此推算, 在 TSA 的催化作用下, 在室温时, 该体系的凝胶化时间为 33.3 h; 而在 THCTS 的催化作用下, 室温时,

其凝胶化时间长达 340 多天, 体系的室温储存稳定性大大提高了^[9,10]. 而高温情况下, 如 150℃ 时, 以 THCTS 和 TSA 为催化剂, 混杂聚合体系的凝胶化时间分别为 3 min 和 1.5 min, 区别不大^[9,10]. 这说明, 使用潜酸催化剂可以有效地提高混杂体系的室温储存稳定性; 同时保持体系高温时的反应活性, 在加热时以较快的速度固化. 此外, 以潜酸催化剂作为酸的来源进行 DSC 实验, 同样发现体系中存在显著的热互补效应.

因此, 对混杂固化体系进行合理的设计, 选择合适的潜酸催化剂作为酸的来源, 可以进一步提高它的实用性.

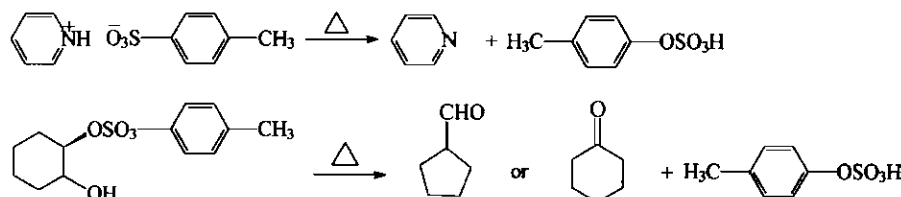


Fig. 7 Generation of acid by decomposition of latent acid catalysts

6 超枝化聚合物的使用

超枝化聚合物是最近几年高分子研究中的热门领域. 由于超枝化聚合物表面具有大量的官能团, 可以按照需要方便地对它进行改性. 它不同于一般线型聚合物的粘度特性, 也使它在涂料中有特殊的应用前景.

Boltorn™ H20 是一种商品化的超枝化聚合物, 它是一种具有大量端羟基的超枝化脂肪族聚酯. 通过对 Boltorn™ H20 改性, 可以得到一种表面具有大量羟基和丙烯酰基的超枝化聚合物. 由于它兼有多元醇和丙烯酸酯单体的作用, 可以直接与 HMMM 一起组合成 HMMM-多元醇-丙烯酸酯混杂体系. 实验证实, 这种体系同样可以通过热固化得到高性能高分子合金膜; 同时该体系中也存在热互补效应. 此外, 它还可以作为 HMMM-多元醇与丙烯酸酯两相之间的交联剂. 进一步的研究

正在进行之中.

综上所述, HMMM-多元醇-丙烯酸酯-酸催化剂是一种自由基-缩聚混杂聚合体系, 在 HMMM 和强酸的催化作用下, 体系中的活泼亚甲基可以引发丙烯酸酯单体发生自由基聚合反应. 混杂体系中存在热互补效应, 自由基聚合放出的热可以传递给缩聚反应体系, 提供缩聚反应所需要的热量, 降低了固化温度, 减少了固化需要消耗的能量; 固化后高分子膜的综合性能得到了明显的改善; 此外, 混杂聚合体系中的丙烯酸酯可以对体系的粘度进行调节, 减少挥发性有机溶剂的使用. 交联-引发剂和潜酸催化剂的使用大大提高了这一体系的实际应用可行性. 这表明 HMMM-多元醇-丙烯酸酯-酸催化剂混杂聚合体系是一个快速固化、节能和环保的热固化体系, 是一种很有发展前景的新型固化体系.

REFERENCES

- 1 Chen Qidao(陈其道), Chen Ming(陈明), Hong Xiaoyin(洪啸吟). Chemistry(化学通报), 2000, 63(6): 1 ~ 5
- 2 Hong Xiaoyin(洪啸吟), Yu Rongzhen(余荣阵), Zhang Lei(张雷), Feng Hanbao(冯汉保). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1993, (3): 276 ~ 281
- 3 Hong Xiaoyin(洪啸吟). Paint and Coatings Industry(涂料工业), 1993, (1): 1 ~ 4
- 4 Hong Xiaoyin. Progress in Organic Coatings, 1995, 26: 121 ~ 129

- 5 Hong Xiaoyin, Chen Qidao, Chen Ming, Yu Rongzhen, Chen Jing. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79(7): 1195 ~ 1200
- 6 Hong Xiaoyin(洪啸吟), Feng Hanbao(冯汉保). *Chemistry of Coatings(涂料化学)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1997. 159 ~ 166
- 7 Rizzardo E. *J Macromol Sci-Chem*, 1980, A14(1): 33 ~ 50
- 8 Hong Xiaoyin(洪啸吟), Chen Qidao(陈其道), Chen Lin(陈琳), Chen Ming(陈明), Wu Ruiguang(邬瑞光), Mao Huaqing(冒怀庆). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2002, 23(4): 744 ~ 747
- 9 Chen Qidao(陈其道), Preparation of Polymer Alloy Films *in-situ* by Hybrid Polymerization and Related Applications(混杂聚合原位制备高分子合金膜及其相关应用). Ph D Dissertation of Tsinghua University(清华大学博士学位论文), 2001
- 10 Chen Qidao(陈其道), Hong Xiaoyin(洪啸吟), Chen Ming(陈明). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (4): 530 ~ 534

STUDIES ON HYBRID POLYMERIZATION OF HEXAMETHOXYMETHYL MELAMINE-POLYOL-ACRYLATE

HONG Xiaoyin, XIAO Shanqiang, CHEN Qidao, LIU Hongwen, CHEN Jing,
LI Wentao, CHEN Ming, CHEN Lin

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Research on the novel hybrid polymerization system of hexamethoxymethyl melamine (HMMM)-polyol-acrylate-acid has been reviewed. The hybrid system involves a condensation reaction of HMMM and free radical polymerization of acrylate, although there is no free radical initiator in the compositions. It is suggested that active methylene groups can be oxidized to the corresponding hydroperoxide through a charge transfer complex (CTC) between HMMM and O₂ in the air. Catalyzed by acid, the hydroperoxide decomposes rapidly, generates free radicals and then initiates the free radical polymerization. There are some synergetic effects between the radical polymerization and condensation reaction. First, the curing rate could be enhanced greatly. Secondly, DSC trace of the hybrid polymerization system demonstrates that there is obvious energy compensation effect in the system. The released energy of the free radical polymerization of acrylate can be transferred to the endothermic condensation reaction of HMMM. Thirdly, the properties of cured film, such as mechanical properties and solvent-resistance, are greatly improved. It is demonstrated that the improvement is caused by the formation of polymer alloys with IPN (Interpenetrating polymer network) structure *in-situ* via dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and transmission electron microscope (TEM). In addition, acrylate can adjust the viscosity of the formulation and reduce the use of volatile organic compound (VOC). To make the formulation more flexible, some new compounds containing very active methylene groups and hydroxyl group such as diethylene glycol allyl ether and diethylene glycol benzyl ether were synthesized and used as the crosslinker-initiators in the hybrid polymerization system. To increase the shelf-time of the formulation, latent acid catalysts *trans*-2-hydroxycyclohexyl-*p*-toluenesulfonate and pyridine *p*-toluenesulfonate, were used as the source of acid in the hybrid formulations. The application of hyperbranched polymers in hybrid polymerization system is under study. Consequently, the hybrid polymerization system of HMMM-polyol-acrylate-acid is promising to formulate a high curing rate, low solvent content, energy conservation and high quality coating.

Key words Hybrid polymerization, Hexamethoxymethyl melamine (HMMM), Acrylate, Crosslinker-initiator, Energy compensation effect, Latent acid catalyst