

环氧树脂/氨基丙烯酸酯树脂互穿 聚合物网络生成动力学研究*

华峰君 何 斌 胡春圃**

(华东理工大学材料科学与工程研究所 上海 200237)

摘 要 用 FTIR 跟踪研究了由不同分子量聚氧化丙烯(PPO)合成的氨基丙烯酸酯树脂(UAR)/环氧树脂(epoxy)同步互穿网络(SIN)的生成动力学. 结果表明, 在聚合反应初期(转化率 <0.4)环氧基和不饱和双键的转化率均和反应时间呈近似线性关系, 聚合反应主要由单体的扩散控制; 由不同分子量 UAR 合成的 epoxy/UAR SIN 的生成动力学有较大差异, 与 SIN 形成过程中的形态发展有关. 通过不同用量的 AIBN, 可以调节 UAR 网络的形成速度, 导致 SIN 中两个网络的生成顺序发生改变.

关键词 氨基丙烯酸酯树脂, 环氧树脂, FTIR, 动力学, 形态

Frisch 首先报道环氧树脂(epoxy)/聚氨酯(PU)互穿聚合物网络(IPN)^[1], 稍后 Pernice 等指出这类 IPN 可用于反应注射成型(RIM)^[2]. 然而, 由于合成 PU 时的异氰酸酯易与 epoxy 中的仲羟基或在固化过程中所形成的仲羟基反应, 导致两个网络间存在化学键, 故形成复杂的结构形态. 我们实验室已合成了含有 epoxy 基本骨架的乙烯基酯树脂(VER), 研究了它们与 PU 形成同步互穿网络(SIN)时, 网络间的化学键效应对 SIN 的形成动力学及其形态与力学性能的影响, 并研究了 RIM PU/VER SIM^[3~9]. 前文已合成与表征了氨基丙烯酸酯树脂(UAR), 并用傅利叶变换红外光谱(FTIR)跟踪了 UAR 的固化反应动力学以及不同组成的 epoxy/UAR SIN 的生成动力学^[10, 11]. 本文进一步用 FTIR 跟踪了由不同分子量 PPO 合成的 UAR 与 epoxy 形成 SIN 时两个网络的生成动力学, 并与这类 SIN 形成过程中的形态发展相关联.

1 实验部分

1.1 原料及精制

2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)(由上海试剂一厂提供)减压蒸馏, 收集 $129 \pm 4^\circ\text{C}/1333.2\text{Pa}$ 馏分, 聚氧化丙烯二元醇由高桥化工三厂提供(PPO-220, 羟值 55mgKOH/g ; PPO-210, 羟值 95mgKOH/g ; PPO-204, 羟值 35mgKOH/g), 在 80°C 下真空脱水 12h 以上, 然后加入 $5 \times 10^{-10}\text{m}$ 分子筛, 待用. 甲基丙烯酸甲酯(MMA)先用稀碱溶液洗涤, 经 MgSO_4 干燥, 然后减压蒸馏, 收集 $44 \pm 4^\circ\text{C}/3999.6\text{Pa}$ 馏分. 乙二醇(BDO)先用 MgSO_4 干

* 1998-03-20 收稿, 1998-12-25 修稿; 国家自然科学基金(基金号 59673019)及高等学校博士点专项基金(基金号 9425102)资助项目; ** 通讯联系人

燥, 然后加入适量钠丝回流 4h 后减压蒸馏, 收集 $162 \pm 3^\circ\text{C}/733\text{Pa}$ 馏分, 环氧树脂系 E51 (进口分装, 环氧值为 0.50). 环氧树脂的固化剂二乙烯三胺(DETA), 由上海试剂一厂提供, 减压蒸馏, 收集 $112 \pm 3^\circ\text{C}/924.3\text{Pa}$ 馏分. UAR 的引发剂偶氮二异丁腈(AIBN), 进口分装, 用 95% 热乙醇重结晶精制, 真空下室温干燥至恒重. 其它原料均为化学纯.

1.2 UAR 的合成与表征

首先由不同分子量的聚氧化丙烯二醇(PPO 分子量分别为 400, 1000 与 2000)与 2, 4-TDI 反应, 然后再与甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)反应合成氨基丙烯酸酯齐聚物(UAO). UA0 大分子链端双键和分子量用溴加成法(GB12005.3-89)以及 KNAUER-11.00 气相色谱渗透仪(VPO)表征, 其数均官能团度均大于 1.8, 如表 1 所示. 在 UA0 中添加适量的 MMA 共聚单体(两者质量比为 66/34)后, 即得 UAR. 有关 UAR 的具体合成与表征过程, 已在前文报道^[10]. 在下文讨论中所涉及的 UAR-X 表达式中, X 为聚醚分子量.

Table 1 Some physical parameters for urethane acrylate oligomer

Type of sample	M_n of PPO	Concentration of double bond ($\times 10^3 \text{ mol/g}$)	$M_{C=C}^a$	$M_{n, VPO}$	f^b	Viscosity ^c (Pa·s)
UA0-400	400	3.901	1270	1360	1.88	0.101
UA0-1000	1000	3.360	1930	2150	1.80	0.244
UA0-2000	2000	3.085	2690	2880	1.87	0.310

a) Theoretic calculation from concentration of double bond measured by using bromine standard method;

b) $f = 2M_{C=C}/M_{VPO}$; c) The viscosity of UAR (containing 34% MMA) at 25°C

1.3 用 FTIR 跟踪 epoxy/UAR SIN 生成过程的实验原理及方法

Nicolet 5SX 红外光谱仪分辨率为 4cm^{-1} . 选择 UAR 中双键在 1640cm^{-1} 处的特征吸收峰及 epoxy 中环氧基在 913cm^{-1} 处的特征吸收峰的变化, 分别跟踪两者的固化反应, 并以 $-\text{CH}_3$ 在 2970cm^{-1} 处特征吸收峰作为内标峰^[5]. 在所研究的温度范围内, 上述基团的特征吸收峰积分面积随相应基团浓度变化均遵循 Beer-Lambert 定律, 即:

$$A = \epsilon C l \quad (1)$$

其中, A 为特征基团吸光度; ϵ 为摩尔消光系数; C 为跟踪基团的浓度; l 为样品池的厚度.

按此, UAR 中双键转化率及 epoxy 中环氧基的转化率可用下式表示,

$$\alpha = \frac{\frac{A_0}{A_{i0}} - \frac{A_t}{A_{it}}}{\frac{A_0}{A_{i0}}} \quad (2)$$

其中 A_0 及 A_t 分别为反应前及反应 t 时间后跟踪基团特征吸收峰积分面积, A_{i0} 及 A_{it} 分别为反应前及反应 t 时间后内标峰积分面积.

将 epoxy, UAR 和 AIBN(除指明外, 其用量均为 UAR 的 1.96%)称量后放入塑料杯中, 强烈搅拌混合均匀, 迅速加入 DETA(其用量为 epoxy 的 10.3%). 所有物料总量约 20g, 在高速搅拌下混合 60s 后, 取少量物料, 涂于两片 NaCl 的盐片之间, 然后放入已预热

至设定温度的红外变温池中,迅速启动 FTIR 仪,以吸收模式收集图谱.具体的操作过程可参阅文献[5,7].

1.4 epoxy/UAR SIN 试样制备及形态表征

将 UAR、AIBN 及 epoxy 加入塑料杯中强烈搅拌后,迅速加入 DETA,再经混合均匀和真空脱泡后,倾入至玻璃模具中进行固化反应.固化程序为 55℃/2h、70℃/5h 和 120℃/2h.试样热行为用 DuPont 1090 热分析仪(DSC)测定,升温速度为 20℃/min.

2 结果与讨论

2.1 由不同分子量 UAO 所形成的 epoxy/UAR SIN 的生成动力学

由不同分子量聚醚合成的、组成比为 50/50(质量比)的 UAR/epoxy SIN 中,环氧基和不饱和双键的转化率与反应时间的关系如图 1 和图 2 所示.从图 1 和图 2 可知,在这类

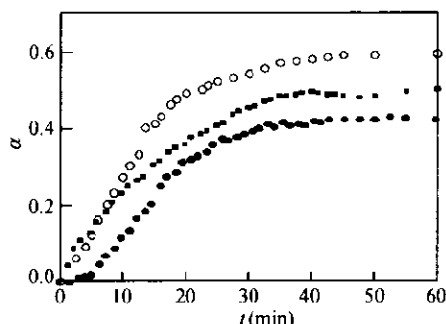


Fig. 1 Epoxide conversion versus reaction time for epoxy/UAR (50/50) SINs with different UARs at 80℃ (■)UAR-400; (○)UAR-1000; (●)UAR-2000

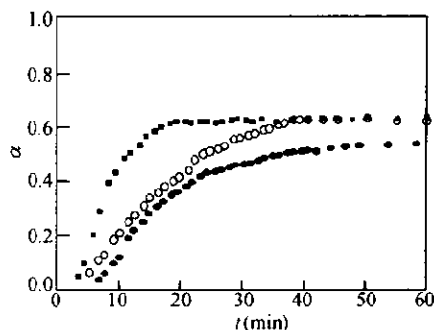


Fig. 2 Double bond conversion versus reaction time for epoxy/UAR (50/50) SINs with different UARs at 80℃ (■)UAR-400; (○)UAR-1000; (●)UAR-2000

SIN 中,当环氧基或不饱和双键的转化率低于 40% 时,它们和反应时间几乎呈线性关系;换言之,SIN 中逐步聚合或自由基聚合反应的速率基本上与反应物的浓度无关.按此估算的在反应初期 SIN 中两个网络的形成速率(da/dt)如表 2 所示.为了进行比较,表 2 分别列出前文报道的 epoxy 与 UAR 纯网络的初期聚合速率^[10,12].前文已报道^[12],在此体系中,epoxy 的凝胶点为 0.4 左右.因此,在凝胶点前 epoxy 聚合速率基本不变的现象,可能与体系中单体的平移扩散速率有关;当环氧基转化率超过 40% 后,开始形成网络,此时同时存在单体的平移扩散和链段的重排扩散^[5,6],故转化率-时间曲线明显偏离线性关系. UAR 的自由基共聚反应与此类似.表 2 显示出,与纯网络相比,不同分子量 PPO(400, 1000, 2000)所合成的 UAR 所形成的 SIN 中,epoxy 网络的起始形成速度分别下降了 4.3、5.1 和 6.8 倍,尽管在反应体系中 epoxy 的浓度仅下降 50%.从外观上看,UAR 的粘度比 epoxy/DETA 的粘度高得多(25℃ 时 epoxy/DETA 的粘度难于测定,但已报道在 epoxy 中添加 9.9% 丁基失水甘油醚后,其粘度仅为 0.05Pa·s 左右^[13]),而从表 1 可知,不同分子量 UAR 的粘度按 UAR-2000>UAR-1000>UAR-400 顺序递减.因此 UAR-200 形成 SIN 时,体系粘度最大,减慢了单体的平移扩散速率,故 epoxy 的初期聚合反应速率显

著下降. 图 1 和表 2 表明, 由分子量最小的 UAR-400 所形成的 SIN 中, epoxy 网络的初期形成速率最快; 然而, 与分子量较大的 UAR-1000 SIN 相比, 在环氧基转化率大于 20% 后它们的速率降低, 并导致较低的最终转化率. 这一实验现象可能与 SIN 中 UAR-400 网络的快速形成有关(下面再进行讨论).

Table 2 Some kinetic parameters of SIN composed of epoxy and different UARs at 80°C^{a)}

UAR-X	Epoxy/UAR SIN							
	UAR network			UAR				
				Epoxy				
	da/dt (min^{-1})	Conversion at 30 min (α)	Induced period (min)	da/dt (min^{-1})	Conversion at 30 min (α)	da/dt (min^{-1})	Conversion at 30 min (α)	Induced period (min)
400	0.1241	0.94	2.5	0.0327	0.44	0.08710	0.62	3.9
1000	0.0721	0.79	4.1	0.0279	0.54	0.03242	0.57	4.4
2000	0.0120 ^{b)}	0.94	4.2	0.0209	0.41	0.03056	0.44	5.2

a) da/dt for epoxy/DETA system is 0.1424 min^{-1} and epoxide conversion at 30 min is 0.78;

b) da/dt for UAR during accelerating polymerization is 0.0528 min^{-1}

Table 3 Glass transition temperatures for epoxy/UAR(50/50)SIN*

Type of network	T_g (°C)	
	T_{g_1}	T_{g_2}
epoxy		113
UAR-400		77
UAR-1000		48
UAR-2000	-11	32
UAR-400 SIN		89
UAR-1000 SIN	-18	72
UAR-2000 SIN	32	100

* T_g for PPO 210 and PPO220 are all at -69°C and for UAO-1000 is at -32°C

前文已报道^[10], 分子量最大的 UAR-2000 聚合时出现明显的自动加速效应, 归因于体系粘度较大, 使增长链自由基的链段重排扩散困难, 减慢了链终止反应速度所致. 表 3 列出的 DSC 的测定结果表明, UAR-400 与 UAR-1000 网络仅呈现出一个玻璃化转变温度 (T_g), 系均相体系; 然而 UAR-20 网络具有两个 T_g , 它们与 PPO220 的 T_g (-69°C) 以及聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的 T_g (111°C)^[14] 相比, 有较大幅度的内移, 说明存在部分微观分相形态. Damyanidu 等已指出, 在聚醚型 PU 网络与 PMMA 形成的半互穿 IPN 中, PU 与 PMMA 的相容性较差^[14]. 因此在 UAR-2000 网络中观测到的部分微观分相行为, 可能系大分子链中的氨基基/HEMA 链节与共聚进入网络的 MMA 链节共同形成“硬段”微区, 分散在聚醚软段的连续相中^[15]. 由于微区内“硬段”的规整排列, 同样影响增长链自由基的链段重排扩散速度, 导致聚合过程中的自动加速效应. 然而, 在 UAR-2000 与

epoxy 形成 SIN 过程中,链增长过程中的自加速现象消失,且 UAR 网络的初期形成速率随 UAR 分子量的增大而减小(见图 2 和表 2).

与纯 UAR-400 网络的形成速率相比,由其与 epoxy 形成 50/50 SIN 时,UAR 网络的形成速率仅下降 30% (体系中反应物的浓度降低 50%). DSC 的测定结果表明,这类 SIN 为均相体系,故 UAR 网络较快的形成速率显然是由于低粘度的 epoxy/DETA 对 UAR 起稀释作用,加速了体系中单体的平移扩散速率所致.由于 SIN 中 UAR-400 网络的形成速率明显高于分子量较大的 UAR-1000,导致体系粘度迅速增大,抑制了 epoxy 网络的形成,并显示出较低的最终转化率.由分子量较大的 UAR-1000 或 UAR-2000 形成 SIN 时,UAR 网络的形成速率下降(分别比纯网络下降了 55% 与 44%,后者与自加速效应时的聚合速率相比).虽然低粘度的 epoxy/DETA 混合物对粘度较大的 UAR 具有稀释作用,但 UAR-2000 的粘度比 UAR-1000 的高,而前者在 SIN 体系中共聚反应速率下降的幅度反而比 UAR-1000 小.这一反常的动力学行为可能与这两种 SIN 宏观分相的程度不同有关.表 3 的数据指出,由 UAR-2000 形成的 SIN 的两个 T_g 间的差值比 UAR-1000 SIN 要大得多;换言之,后者两相间的相容性较好.前文已通过扫描电镜观测发现,这类组成比为 50/50 的 SIN 为双相连续的形态^[11].按此,对于两相间相容性较好的 epoxy/UAR-1000 SIN 而言,在连续的 UAR 相内,必然包含较多的 epoxy 相,导致共聚反应物的局部浓度下降,故降低了共聚反应速率.

前已述及,与纯 UAR-2000 的聚合反应相比,在 SIN 的形成过程中这类 UAR 共聚反应时的自动加速效应消失,可能也与 epoxy/DETA 的稀释效应和 SIN 形成时的形态有关.SIN 的宏观分相可能影响 UAR 微观分相所形成的微区中“硬段”排列的规整性,增加了增长链自由基的链段重排扩散速度,使链终止速率增加,故自加速现象消失,同时导致在 SIN 中的共聚速率下降.

3.2 AIBN 用量对 epoxy/UAR-1000 SIN 生成动力学的影响

图 1 和表 2 表明,在这类 SIN 形成过程中,epoxy 网络往往首先形成,因为 UAR 共聚

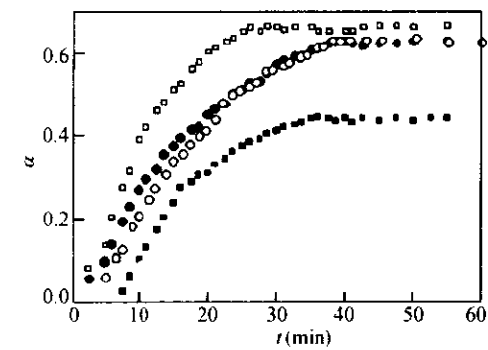


Fig. 3 Double bond conversion versus reaction time for epoxy/UAR (50/50) SINs with different amounts of AIBN at 80°C
(■)1.00%; (○)1.96%; (●)3.84%; (□):7.42%

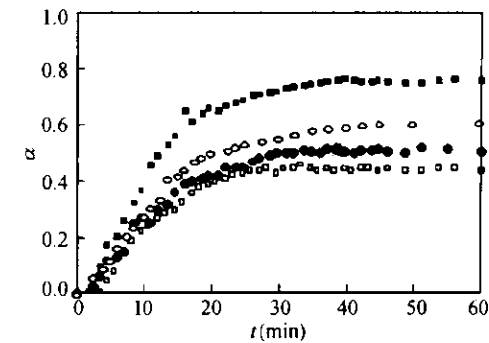


Fig. 4 Epoxide conversion versus reaction time for epoxy/UAR (50/50) SINs with different amounts of AIBN at 80°C
(■)1.00%; (○)1.96%; (●)3.84%; (□):7.42%

合反应具有一定的诱导期. 陈宁平等^[3]及黄学成等^[4]在研究 VER/PU SIN 时已发现, 由于两个网络的生成速度不同, 导致 SIN 的形态和力学性能有较大差异. 为此, 通过改变 AIBN 的用量, 以调节两个网络的生成顺序. 图 3 和图 4 分别为在不同 AIBN 用量下形成 epoxy/UAR(50/50)SIN 时, 其中不饱和双键转化率与环氧基转化率和反应时间的关系. 实验数据表明, 随着 AIBN 用量的增加, UAR 共聚合反应的诱导期迅速缩短, 初始反应速度增大. UAR 网络的快速形成迅速增加了体系的粘度, 又加速了 SIN 的形态发展, 故抑制了 epoxy 网络的形成, 导致较低的聚合速率与最终转化率. 对于添加 7.4% AIBN 的 SIN 而言, UAR 网络的形成速率比 epoxy 网络要快得多, 即前者首先形成, 可以制得 UAR 网络优先形成的 IPN. 在这类 IPN 中两个网络形成顺序的差异, 有可能影响其形态与力学性能, 有关这方面的问题有待进一步研究.

综上所述, 由不同分子量 UAO 合成的 epoxy/UAR SIN 的生成动力学有较大差异, 与体系的粘度和所形成的 SIN 的形态发展密切相关. 随 UAO 中聚醚链段分子量增加, 使 UAR 中聚醚软段和“硬段”间发生微观相分离; 此外, 在 SIN 形成时, UAR 和 epoxy 网络间出现宏观分相, 导致较为复杂的动力学行为. 通过改变 AIBN 的用量, 可以调节两个网络的生成顺序, 也有可能影响到 SIN 网络的形态及其性能.

REFERENCES

- 1 Frisch H L, Frisch K C, Klempner D. *Polym Eng Sci*, 1974, 14(9):646~650
- 2 Pernice R, Frisch K C, Navare R. J. *Cell Plast*, March/April, 1982:121~122
- 3 Chen N P, Chen Y L, Wang D N, Hu C P, Ying S K. *J Appl Polym Sci*, 1992, 46:2075~2080
- 4 Huang Xuecheng(黄学成), Hu Chunpu(胡春圃), Chen Yonglin(陈永林), Ying Shengkang(应圣康). *Polymer Material Science and Engineering* (高分子材料科学与工程), 1994, 3(3):14~19
- 5 Fan L H, Hu C P, Zhang Z P, Ying S K. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59:1417~1426
- 6 Fan L H, Hu C P, Ying S K. *Polymer*, 1996, 37:975~981
- 7 Fan L H, Hu C P, Pan Z Q, Zhang Z P, Ying S K. *Polymer*, 1997, 38(14):3609~3616
- 8 Fan L H, Hu C P, Ying S K. *Polym Eng Sci*, 1997, 37(2):338~345
- 9 Wang Guiyou(王贵友), Hu Chunpu(胡春圃). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1999, (1):24~30
- 10 Hua Fengjun(华峰君), Hu Chunpu(胡春圃). *J Functional Polymers* (功能高分子学报), 1997, 10(4):513~519
- 11 Hua F J, Hu C P. *Eur Polymer J*, 1999, 35:10~112
- 12 Hua Fengjun(华峰君), Xue Zhiyun(薛志云), Hu Chunpu(胡春圃). *J East China University of Science and Technology* (华东理工大学学报), 1997, 23(6):708~714
- 13 May C A. *Epoxy Resin, Chemistry and Technology*, 2nd. New York: Marel Dekker Inc, 1988.225~227
- 14 Damyanidu H M, Meyer G C. *Polymer*, 1983, 24:1419
- 15 Hua F J, Qian F, Hu C P. *Eur Polymer J*, in press

POLYMERIZATION KINETICS OF INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS COMPOSED OF EPOXY RESIN AND URETHANE ACRYLATE RESIN

IIUA Fengjun, HE Bin, HU Chunpu

(*Institute of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*)

Abstract A series of simultaneous interpenetrating polymer networks (SINs) composed of epoxy resin(epoxy) and urethane acrylate resin(UAR) with different molecular weights were synthesized and characterized. The polymerization kinetics of both network formations was monitored by using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) for preparing the toughed epoxy or reinforced UAR materials. It was found that during the course of synthesis, the polymerization rate for formation of both networks is almost independent of the concentration of reactants especially at the early stage of reaction. The two pairs of reactants interfere with each other appreciably in the SIN systems, although they follow different polymerization mechanisms, i.e., step polymerization and free radical polymerization. All these unusual polymerization kinetics behaviors observed could be well correlated with the changes of viscosity and morphology of the systems. UAR network synthesized with difunctional polyoxypropylene polyol (PPO) having larger molecular weight ($M_n = 2000$) shows a partial microphase separated morphology. Thus, the SIN consisting of epoxy and such a UAR not only exhibits a phase separated behavior between the two networks but also a microphase separation for UAR giving rise to even more depressed reaction rates for network formation. It is clear that for these SIN systems the polymerization kinetics is mainly controlled by diffusion effect. Furthermore, the sequence of both network formations has been adjusted by changing the amount of initiator for UAR.

Key words Epoxy resin, Urethane acrylate resin, FTIR, Polymerization kinetics, Morphology