

六甲氧基甲基三聚氰胺-多元醇-丙烯酸酯混杂聚合中酸的双重作用*

陈其道 洪啸吟 陈 明

(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-丙烯酸酯混合体系在较高温度下可同时进行缩聚和自由基聚合并表现出加速固化、热互补、原位形成高分子合金等协同效应.通过凝胶化时间和聚合反应速度的研究,发现酸既是 HMMM-多元醇缩聚反应的催化剂,也是促进过氧化氢物分解产生自由基引发丙烯酸酯自由基聚合的催化剂.研究还发现,以潜酸催化剂作为酸的来源可以使体系达到室温稳定,高温快速固化的目的.

关键词 六甲氧基甲基三聚氰胺, 丙烯酸酯, 混杂聚合, 潜酸催化剂

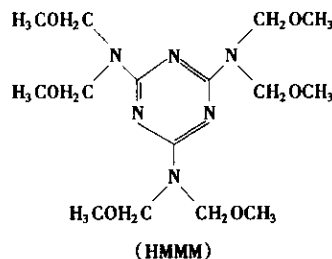
混杂聚合是指同一体系内两种或两种以上不同类型的聚合反应同时进行的过程,如自由基聚合与阳离子聚合、自由基聚合与缩聚等.混杂聚合是一种很好的聚合物改性新方法.与聚合物改性常用的共聚和共混方法不同,混杂聚合能够在原位形成高分子合金,并有可能得到互穿聚合物网络结构(IPN),从而使聚合产物具备较好的综合性能.而共聚只能得到共聚产物;共混虽然也能得到聚合物合金,但它只是两种或多种聚合物的机械共混产物.因此,混杂聚合的研究得到了越来越多的重视^[1].

我们曾报道了一种由六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM)、多元醇、丙烯酸酯组成的混杂聚合体系.该混杂体系在较高温度下可同时进行 HMMM-多元醇缩聚和丙烯酸酯自由基聚合反应并表现出协同效应,从而大大加快固化速度,提高固化产物性能^[2~5].DSC 研究结果还表明该混杂聚合过程中存在明显的热互补效应,自由基聚合反应放出的大量热可以有效地传递给缩聚反应,满足缩聚反应吸热的要求,从而节省固化所需的能量.此外,体系粘度可以通过丙烯酸酯的含量来调节,以减少有机挥发溶剂的使用,有利于环境保护.因此,该混杂聚合体系对于开发快速固化、高固体份含量、高性能、节能的固化体系具有重要的意义,在涂料、粘合剂、抗蚀剂等领域有广阔的应用前景.我们曾发现酸对该混杂聚合反应具有显著的催化作用,为此我们进行了深入的研究.同时比较了潜酸催化剂和强酸的催化作用,发现以潜酸催化剂作为酸的来源可以使体系达到室温稳定、高温快速固化的目的.

1 实验部分

1.1 试剂

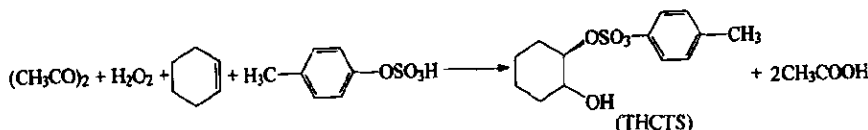
二缩三乙二醇二丙烯酸酯(T₃EGDA)由 Sartomer, Co 提供,六甲氧基甲基三聚氰胺(CYTEC, Co 产品)由北京红狮涂料有限公司提供.甲基丙烯酸甲酯(MMA)首先用 10% NaOH 溶液洗涤三次以除去其中的阻聚剂对苯二酚,然后用蒸馏水洗涤三次;用无水 MgSO₄ 干燥后,过滤、减压蒸馏得到 52~54°C/12.4 kPa 馏分.其它试剂为市售化学纯,使用前未经进一步纯化.



1.2 反-2-羟基环己基对甲苯磺酸酯 (THCTS) 的合成^[6]

在装有滴液漏斗和机械搅拌的 150 mL 三口瓶中加入 10 g 对甲苯磺酸 (*p*-TsOH · H₂O) 和 6 g 30% H₂O₂ 水溶液.轻微搅拌,使 *p*-TsOH 溶解.用冰-水浴冷却至 0°C,然后从滴液漏斗逐滴加入 22.5 g 乙酸酐,不断搅拌,将温度保持在 25°C 左右.加完乙酸酐后,继续搅拌,稍为冷却后(约至 15°C),再滴加 4.2 g 环己烯.加完后,在室温下继续搅拌 3 h.停止反应,加入约 80 mL 水,静置 2 h,使产物沉淀出来.抽滤,水洗三次.将得到的白色固体用乙酸乙酯/石油醚(60~90°C)(1:5 V/V)混

和溶剂重结晶,得到白色针状晶体,熔点 93 ~ 95℃. $^1\text{H-NMR}$ (δ) 1.35 ~ 2.14 (m, 8H), 2.55 (s, 3H), 3.54 ~ 3.74 (m, 1H), 4.27 ~ 4.47 (m, 1H), 7.38 ~ 7.48 (d, 2H), 7.87 ~ 7.96 (d, 2H); IR (cm^{-1}): 3450、2960、2890、1600、1500、1360、1180、670 与结构相符.



1.3 实验方法

1.3.1 凝胶化时间的测定 将固化体系的各组分加入到 16 mm × 100 mm 的试管中,混合均匀后置于恒温油浴中并开始计时,每隔 1 ~ 2 min 摇动试管一次,当试管内液体不能流动时,从恒温油浴中取出试管并迅速将其倒置,若无液体流动,便认为已固化,记下时间.取两个以上样品的平均值作为凝胶化时间.

1.3.2 聚合反应速度的测定 甲基丙烯酸甲酯

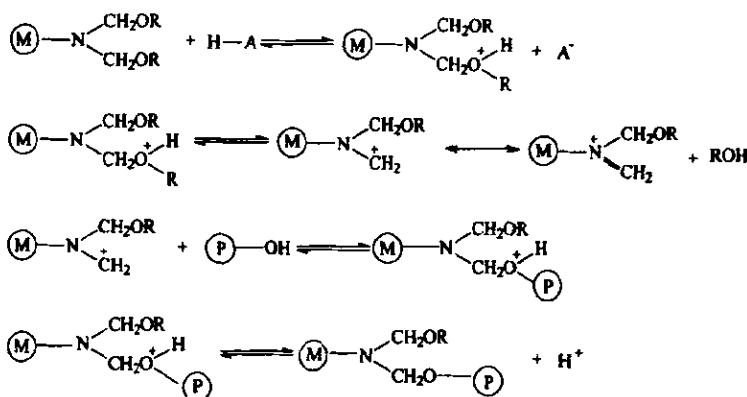
(MMA)自由基聚合反应的速度以膨胀计法测定.温度范围为 50 ~ 70℃.

2 结果与讨论

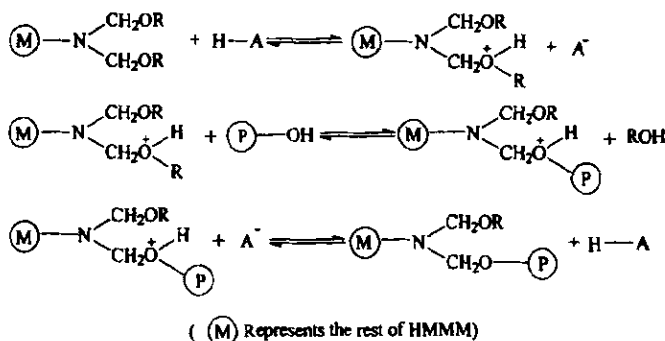
2.1 酸催化作用

HMMM 是一种很重要的交联剂,可以与多元醇发生醚交换反应形成空间网状交联结构而固化,在涂料、胶粘剂、光致抗蚀剂等领域具有广泛的应用^[7,8].反应历程如下所示(反应式 1):

● Sn1 机理



● Sn2 机理



Scheme 1 Condensation reaction of HMMM with polyol

无论是 Sn1 机理还是 Sn2 机理,该反应均为特殊酸催化反应,要求用强酸为催化剂,其反应速度与体系的氢离子浓度成正比,即 $R \propto [\text{H}^+]$.凝

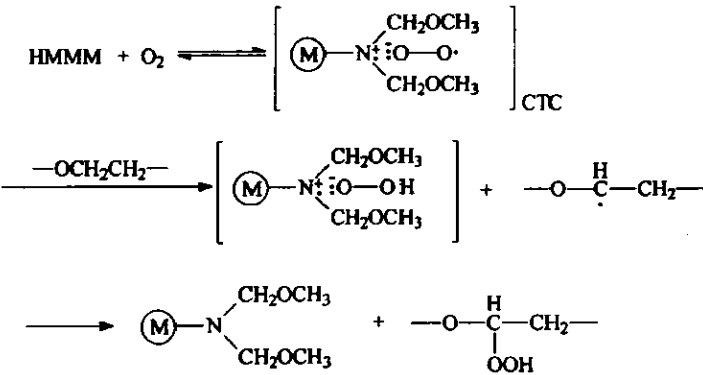
胶化实验结果与以上反应机理相符合.如表 1 所示,110℃ 时,在对甲苯磺酸(TsOH)的催化作用下,HMMM-二缩三乙二醇(T₃EG)的凝胶化时间为

6 min 40 s, 而没有酸催化时, 24 h 以上也未见凝胶出现.

Table 1 Effect of acid on the condensation reaction of HMMM with polyol

Composition	Gel time		
	90℃	100℃	110℃
HMMM (1.0)-T ₃ EG (0.65)- TsOH(0.025)	54 min	16 min 20 s	6 min 40 s
HMMM(1.0)-T ₃ EG(0.65)	> 24 h	> 24 h	> 24 h

尽管 HMMM-多元醇-丙烯酸酯混杂聚合体系中不含自由基引发剂, 研究证明丙烯酸酯是通过自由基聚合反应固化的. 这是因为 HMMM 除了作为缩聚反应的交联剂外, 还可与空气中的 O₂ 形成电荷转移络合物 (CTC), 从而催化丙烯酸酯和多元醇中的活泼亚甲基氧化生成相应的过氧化氢物 (反应式 2) [2-5].



Scheme 2 Formation of hydroperoxide on active methylene groups catalyzed by HMMM

生成的过氧化氢物分解生成相应的自由基引发丙烯酸酯发生自由基聚合反应. 因此, 该混杂聚合体系中不需加入自由基引发剂. 但是, 过氧化氢物的分解活化能很高 (> 130 kJ/mol) [9], 即使在很高的温度下, 过氧化氢物的引发速度也是很慢的, 这与我们所报道的加速固化现象是矛盾的. 进一步的研究表明酸不仅是 HMMM-多元醇缩聚反应的催化剂, 同时也是促进过氧化氢物分解产生自由基的催化剂. 为了定量地研究酸对过氧化氢物分解的催化作用, 我们测定了叔丁基过氧化氢引发甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 自由基聚合的表观活化能. MMA 自由基聚合反应速度用膨胀计法测定, 温度范围为 50℃ 到 70℃. 图 1 为相应的 $\ln R_p \sim 1/T$ 曲线, 相应的线性回归方程为:

对甲苯磺酸催化: $\ln R_p = -7496.2 \times 1/T + 20.414$, $R^2 = 0.9914$

(1)

无酸催化剂: $\ln R_p = -10472 \times 1/T + 28.111$, $R^2 = 0.9933$

(2)

根据 Arrhenius 公式, 在没有酸催化的情况下, MMA 自由基聚合的表观活化能为 87.0 kJ/mol; 而在对甲苯磺酸的催化作用下 (对甲苯磺酸: 叔丁基过氧化氢 = 1:1), 其表观活化能降低到 62.3 kJ/mol. 根据方程:

$$E_a = (E_p - E_t/2) + E_d/2$$

(3)

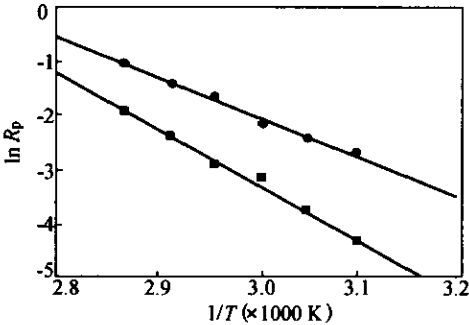
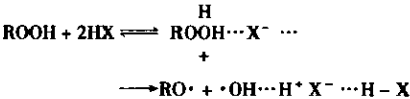


Fig. 1 $\ln R_p$ versus $1/T$ plots for the polymerization of MMA
● Catalyzed by *p*-toluenesulfonic acid; ■ Without acid

其中, E_p 为链增长活化能, MMA 的 $E_p = 26.4$ kJ/mol; E_t 为链终止活化能, MMA 的 $E_t = 11.9$ kJ/mol. 可以计算出叔丁基过氧化氢的分解活化能 E_d [9]. 在没有酸催化和在对甲苯磺酸催化的情况下, 叔丁基过氧化氢的分解活化能分别为 133.1 kJ/mol 和 83.7 kJ/mol. 该结果与文献报道的机理 (反应式 3) 相吻合 [10].



Scheme 3 Formation of free radical by reaction of hydroperoxides with strong acids

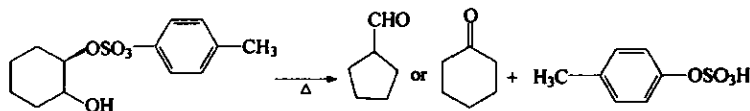
可见,酸对过氧化氢物分解生成自由基确实具有显著的催化作用,因此大大提高了 HMMM-多元醇-丙烯酸酯混杂聚合体系的固化速度。

2.2 潜酸催化剂对提高体系储存稳定性的作用

尽管酸能催化 HMMM-多元醇缩聚反应和丙烯酸酯自由基聚合反应,但是给体系的储存稳定性带来了不利的影响.即使在室温条件下也能很快凝胶.为了解决这一问题,我们采用了以潜酸催化剂作为酸的来源的办法,在保证高温仍然具有

很高活性的条件下,其室温储存稳定性得到了大大的提高。

所谓潜酸催化剂是指在常温条件下不具有催化性能,而在高温下可分解产酸,起催化作用的化合物^[11].我们合成了反-2-羟基环己基对甲苯磺酸酯 (THCTS) 作为潜酸催化剂.如反应式 4 所示,在加热的条件下,THCTS 易发生分子内亲核取代反应,生成对甲苯磺酸,催化 HMMM-多元醇-丙烯酸酯混杂聚合反应。



Scheme 4 Generation of acid by decomposition of latent acid catalyst

为了定量地比较潜酸催化剂和直接加酸对混杂聚合速度的影响,我们测定了不同温度下混杂聚合体系的凝胶化时间.由于除温度变化外其它条件不变,我们以凝胶化时间的倒数 $1/t$ 表示混杂聚合速度,得到的 Arrhenius 曲线如图 2 所示.线性回归方程分别为:

$$\text{对甲苯磺酸: } \ln 1/t = -7457 \times 1/T + 17.411, \\ R^2 = 0.9899 \quad (4)$$

$$\text{潜酸催化剂: } \ln 1/t = -12244 \times 1/T + 27.958, \\ R^2 = 0.9959 \quad (5)$$

如图 2 所示,在高温区 (150°C), THCTS 催化和对甲苯磺酸催化的凝胶化时间区别不大,分别

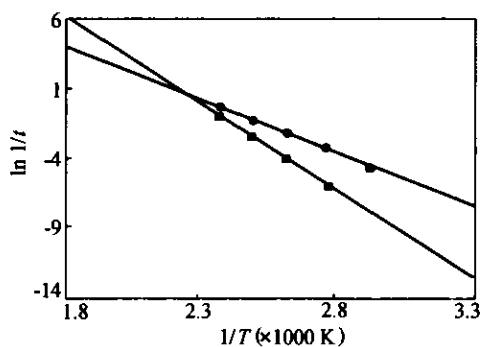


Fig. 2 $\ln 1/t$ versus $1/T$ plots for the hybrid polymerization of HMMM-polyol-acrylate

● Catalyzed by *p*-toluenesulfonic acid; ■ catalyzed by THCTS

为 3 min 和 1.5 min. 潜酸催化剂对高温时混杂聚合的活性没有显著的影响.根据方程 (4) 和 (5) 可以求得在对甲苯磺酸的催化作用下,混杂聚合的表观活化能为 62.0 kJ/mol ;而以 THCTS 作为酸的来源时,其表观活化能增大为 101.8 kJ/mol .因此,潜酸催化剂作用下,温度变化对混杂聚合速度的影响非常显著.延伸该曲线至室温 (25°C),在对甲苯磺酸的催化作用下,其凝胶化时间为 33.3 h;而以 THCTS 作为酸的来源,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.从方程 (4) 和 (5) 还可计算出以潜酸催化剂作为酸的来源时,其表观碰撞因子 A 比以对甲苯磺酸作催化剂要大 3.8×10^4 倍.根据物理化学的研究,碰撞因子 A 与反应的熵变相关. ΔS 越大, A 值越大.因此,单分子反应的 A 值要比双分子反应的 A 值大得多^[11].当以潜酸催化剂作为酸的来源时,其反应控速步为潜酸催化剂分解产生对甲苯磺酸的过程,因此其表观碰撞因子明显增大了.由此可见,以潜酸催化剂作为酸的来源,对酸催化热固化反应体系进行合理的设计,增大体系的表观活化能和表观碰撞因子可以有效地提高体系的室温储存稳定性,同时保持高温时的反应活性,在加热时以较快的速度固化。

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 Roberts R M, Corse J, Boschan R, Seymour D, Winstein S. J Am Chem Soc, 1958, 80: 1247 ~ 1254
- 7 Crivello J V, Lam J H W. Macromolecules, 1977, 10: 1307 ~ 1315
- 8 Chen Ming(陈明), Li Yuanchang(李元昌), Hong Xiaoyin(洪啸吟). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2000, 21(9): 1485 ~ 1488
- 9 Malcolm P Stevens. Polymer Chemistry. Oxford: Oxford University Press, 1990. 199 ~ 209
- 10 Rizzardo E. J Macromol Sci-Chem, 1980, A(14): 33 ~ 50
- 11 Hong Xiaoyin(洪啸吟), Feng Hanbao(冯汉保). Chemistry of Coatings(涂料化学). 1st Ed(第一版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1997. 159 ~ 166

EFFECT OF ACID ON THE HYBRID POLYMERIZATION OF HEXAMETHOXYMETHYL MELAMINE POLYOL-ACRYLATE

CHEN Qidao, HONG Xiaoyin, CHEN Ming

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Compositions of hexamethoxymethyl melamine (HMMM)-polyol-acrylate can be cured by hybrid polymerization involving the condensation reaction of HMMM with polyol and the free radical polymerization of acrylate, with some synergetic effects such as the enhanced curing rate, energy compensation effect and the formation of polymer alloys *in-situ*. By investigating the gel time and the polymerization rate, it was found that the acid acts not only as the catalyst for the condensation reaction of HMMM with polyol, but also as the catalyst for the decomposition of the hydroperoxide, generating the initiating free radicals for the polymerization of the acrylate. It was also found that the use of the latent acid catalyst could greatly increase the shelf time of the hybrid polymerization system at room temperature, while maintaining the activity of the formulation at high temperature.

Key words Hexamethoxymethyl melamine, Acrylate, Hybrid polymerization, Latent acid catalyst