

六(甲氧基甲基)三聚氰胺/多元醇/ 二甲基丙烯酸酯的混合体系的聚合

洪啸吟 余荣阵 张 雷 冯汉保

(清华大学化学系,北京,邮政编码:100084)

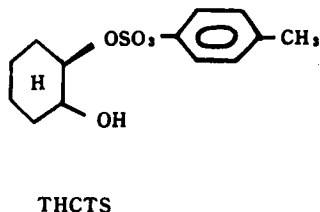
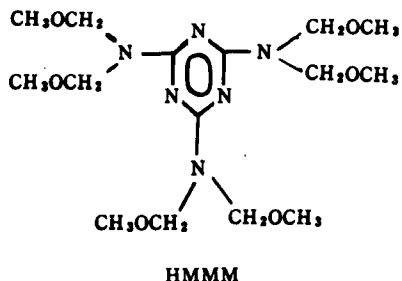
(中国科学院化学研究所,邮政编码:100080)

摘 要

六(甲氧基甲基)三聚氰胺(HMMM)-二缩三乙二醇(T₃EG)和二缩三乙二醇二甲基丙烯酸酯(T₃EGMA)的混合体系加入潜酸催化剂后,在较高温度下可同时进行缩聚和自由基聚合并表现出协同效应.在这一混合聚合体系中 HMMM 不仅是交联剂,而且是体系中活泼亚甲基氧化为过氧化氢物的催化剂,由潜酸催化剂分解出的酸是缩聚的催化剂,也是过氧化氢物分解为自由基的催化剂,生成的自由基可引发 T₃EGMA 聚合.有关凝胶时间实验,吸氧实验和活性氧测定的结果支持上述论断.

关键词 混合聚合、六甲氧甲基三聚氰胺、二甲基丙烯酸酯、二丙烯酸酯、潜酸催化剂

六甲氧甲基三聚氰胺(HMMM)和多元醇在强酸存在下可因缩聚反应(醚交换反应)而交联固化,多丙烯酸酯如缩乙二醇二丙烯酸酯可通过自由基聚合交联固化.我们曾报道将 HMMM、二缩三乙二醇(T₃EG)和对甲苯磺酸或潜酸催化剂反- α -羟基环己基对甲基苯磺酸酯(THCTS)组成的缩聚体系和三缩四乙二醇二丙烯酸酯(T₄EGDA)混合,可得一个固化速度很快的混合聚合体系. T₄EGDA 在这一体系中被证明发生了自由基聚合^[1-2],并认为自由基聚合是由于体系中存在有过氧化氢物, HMMM 则被认为是促进体系中生成过氧化氢物的催化剂^[3],但这一机理未曾被证实.



由于 HMMM-多元醇-潜酸催化剂和多丙烯酸酯的混合聚合体系可望发展成一类新型的高固体份快干涂料或粘合剂,我们继续对此类混合聚合体系进行了研究.

实 验 部 分

1. 原料

二缩三乙二醇二甲基丙烯酸酯(T,EGMA)淡黄色液体, $n_D^{25}=1.4550$.

丁二醇二丙烯酸酯(BUDA),清亮液体, $n_D^{25}=1.4562$.

反 α -羟基环己基对甲苯磺酸酯(THCTS),白色结晶,mp. 93—95°C.

以上原料为本实验室合成,有关折光率和熔点数据符合文献值^[4-5].

其他原料为市售.

六甲氧甲基三聚氰胺(HMMM),美国氰胺公司,牌号 Cymel 303,白色浆状物,北京红狮涂料公司提供.

2. 凝胶时间实验

将固化体系的各组份加入16mm×100mm 的试管中,摇匀后将试管置于恒温浴中并开始记时,每隔1—2分钟摇动试管一次.当试管内液体不能流动时,从恒温浴中取出迅速将其倒置,若无液体流动,便认为已固化,记下时间.取二个以上样品的平均值作为凝胶时间.

3. 吸氧实验

将2毫升待测的样品,置于10毫升医用针剂小瓶中,用胶塞密闭,将小瓶置于恒温浴中,定时通过注射器吸取瓶中空气0.2—0.5毫升,用 Cy-3型测氧仪测定含氧量,然后换算成每升样品的吸氧量.

4. 活性氧的测定

准确称量1克样品于250毫升磨口锥形瓶中,加入异丙醇25毫升,饱和 KI 溶液和冰醋酸各1毫升,微热2分钟后,趁热用硫代硫酸钠溶液滴至黄色消失,按下式计算活性氧含量:

$$\text{活性氧含量} = \frac{C \cdot V \cdot 8}{W \cdot 1000} \times 100\%$$

C: 硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度;

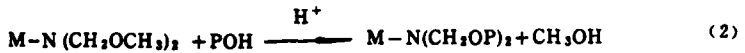
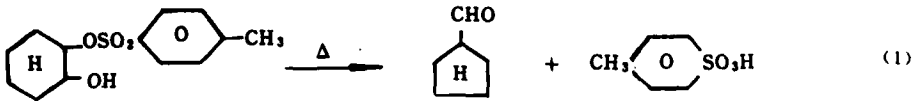
V: 硫代硫酸钠溶液的毫升数;

W: 样品重量;

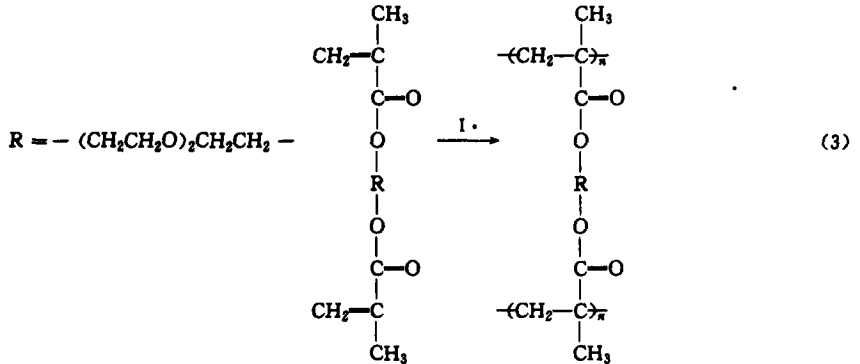
8: 氧当量.

结 果 和 讨 论

HMMM (用 M-N(CH₂OCH₃)表示)和 T,EG (用 POH 表示)在 THCTS 存在下的交联固化反应是一种特殊酸催化的醚交换反应,可用(1)和(2)式表示:



二缩三乙二醇二甲基丙烯酸酯(T₃EGMA)的交联固化是由自由基聚合反应实现的,可用式(3)表示,式中I·代表自由基引发剂:



这两种聚合固化反应的机理和要求的催化剂(或引发剂)是完全不同的.我们发现当将HMMM-T₃EG和T₃EGMA混合,不加任何自由基引发剂,只加酸催化剂,他们在一定温度下可同时发生聚合并使混合体系更快地固化.为了研究这一混合体系的聚合反应机理,我们首先进行了凝胶时间实验,其结果列于表1.

Tab. 1 Gel times of HMMM-T₃EG/T₃EGMA and related compositions in the presence of THCTS

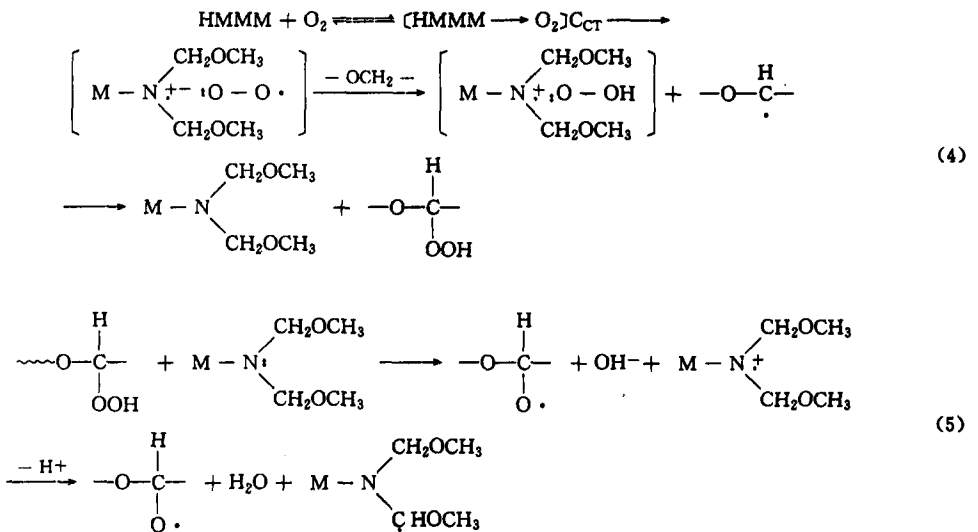
Composition(weight ratio)	Gel Times(min) at Temp(°C)		
	80(°C)	90(°C)	100(°C)
*HMMM(1.0)-T ₃ EG(0.6)	319	143	49
*HMMM(1.0)-T ₃ EG(0.6)-T ₃ EGMA(1.6)	33	16	9
^b T ₃ EGMA			>8h
^b HMMM(1.0)-T ₃ EGMA(1.0)			5h
HMMM(1.0)-BD(0.6)			108
HMMM(1.0)-BD(0.6)-BUDA(1.6)			106

Concentration of HCTS, a, 0.04mol/l, b, 0, c, 0.008. BD, butanediol BUDA, Butanediol diacrylate

我们分别测定了HMMM-T₃EG, HMMM-T₃EG-T₃EGMA两个固化体系在相同温度和相同THCTS浓度下的凝胶时间,也测定了T₃EGMA自聚固化的凝胶时间.凝胶时间越短意味着固化速度越快.表1中列出了上述三个体系在不同温度下的凝胶时间,凝胶时间随温度升高而缩短,以100°C时为例,在THCTS浓度为0.04mol/l时,HMMM-T₃EG(1:0.6)的凝胶时间为49分,T₃EGMA自聚的凝胶时间近8小时,但在相同THCTS浓度下,HMMM-T₃EG-T₃EGMA(1:0.6:1.6)的凝胶时间缩短至9分,比T₃EGMA的固化速度高50倍,比HMMM-T₃EG的缩聚固化速度也高4—5倍,表现出极明显的协同效应.这说明

缩乙二醇二甲基丙烯酸酯和以前报道的缩乙二醇二丙烯酸酯具有相同的作用. 在凝胶时间实验中我们还观察到 HMMM 对 T₃EGMA 的自聚固化有加速作用, 如 100℃ 时 T₃EGMA 自身的凝胶化时间为 8 小时, 而在加入等量的 HMMM 后, 凝胶时间不仅没有增加, 反而降至 5 小时. 另一方面, 当用丁二醇 (BD) 代替 T₃EG, 用丁二醇二丙烯酸酯 (BUDA) 代替 T₃EGMA, 这种加速作用明显下降, 从表 1 中可看到, 在 THCTS 浓度为 0.008 mol/l, 温度为 100℃ 时, HMMM-BD (1:0.6) 的凝胶时间为 108 分, HMMM-BD-BUDA (1:0.6:1.6) 的凝胶时间为 106 分, 两者没有明显区别. HMMM-T₃EG-T₃EGMA 和 HMMM-BD-BUDA 两种混合聚合体系的固化速度有如此大的差别, 我们认为是因为 BD 和 BUDA 二种化合物中不具有醚的结构, 这可在以下的讨论中得到说明.

我们根据冯新德和曹维孝对二甲苯胺存在下甲基丙烯酸酯氧化和聚合研究的结果^[6], 认为混合体系中在 HMMM 存在下的缩乙二醇二甲基丙烯酸酯或以前报道的缩乙二醇二丙烯酸酯的聚合交联, 类似于在二甲苯胺存在下的甲基丙烯酸酯的聚合, 因为 HMMM 中三聚氰胺六元环相当于苯环, 具有芳香性, 二甲氧甲基胺基相当于二甲苯胺上的二甲胺基, 因此 HMMM 和二甲苯胺一样, 应该对体系中缩乙二醇链中的活泼亚甲基 (醚键的 α-H) 的氧化有很强的催化作用, 同时也应对氧化生成的过氧化物分解起催化作用, 根据冯新德和曹维孝提出的反应机构类推, 上述作用可用式 (4) 和 (5) 表示:



在式 (4) 中 HMMM 作为电子给体首先和空气中的 O₂ 形成电荷转移络合物 (CCT), 然后和活泼亚甲基发生夺氢反应, 并随之形成过氧化氢物, 生成的过氧化氢物是甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯聚合反应的引发剂. 为了证实上述观点, 我们进行了吸氧实验和活泼氧的测定, 其结果表明 HMMM 的确具有明显的催化氧化的作用. 吸氧实验用 HMMM 和 T₃EG 的混合物在密闭的体系内进行, 体系内空气中氧浓度的降低意味着样品吸收了氧气, 其结果见图 1.

从图 1 中可看出, HMMM-T₃EG 体系的吸氧反应在较低温度下如 70℃ 时并不明显, 但随着温度升高至 80℃ 以上时, 吸氧反应便很明显, 且有温度愈高吸氧愈明显的趋势. 但

T₃EGMA 的自聚速度快,如在100℃下,前者的凝胶时间为5小时而后者为8小时,其加速幅度并不大,但是加有酸催化剂的混合体系 HMMM-T₃EG-T₃EGMA 的凝胶时间仅为9分,相差几十倍,这只能用酸的催化作用来解释。

综上所述,这一混合聚合体系中各组份的作用为:(1)HMMM 是多元醇的交联剂,也是体系中活泼亚甲基氧化成过氧化氢物的催化剂,也可能是过氧化氢物分解的较弱的催化剂;(2)混合体系中缩乙二醇结构(包括多元醇中的和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯中的)提供了活泼亚甲基,它们可在空气中氧化成过氧化氢物,成为自由基聚合的引发剂。自由基聚合释放出的聚合热有助于醚交换反应的进行;(3)潜酸催化剂释出的酸不仅是醚交换反应(缩聚反应)的催化剂,也是过氧化氢物转化为自由基的催化剂。

值得注意的是这一混合聚合体系的吸氧作用只有在温度较高时才比较明显,而我们使用的潜酸催化剂也只有在较高温度下才能释放出强酸,它是过氧化氢物分解为自由基和醚交换反应所需的有效的催化剂。这种反应对温度的关系符合室温稳定;高温快速固化的单组份涂料或粘合剂的要求,另一方面,高沸点的各种多丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯在体系中可起到活性稀释剂的作用,可以减少溶剂的用量。因此对此种新的混合聚合体系的进一步研究将是很有意义的。

参 考 文 献

- [1] Pappas, S. P., Hong, Xiaoyin, Katsamberis, D., Pappas, C., Betty, International Conference on Organic Coatings Sci. & Technol., Athens, Greece, July, 1988, 10—15, p. 50
- [2] Hong, Xiaoyin, Pappas, S. P., Chinese Science Bulletin, 1989, 34(21), 1839
- [3] Hong, Xiaoyin, Yu Rongzhen, Yang, Zengjia, Symposium on Polymer Synthesis Polymerization Reaction and Mechanisms, Preprints, Nanjing, China, 1988, 7—11, p. 95
- [4] 曹维孝、仲金福、冯新德,高分子通讯,1978, 2, 81
- [5] Robert, R. M., Corse, J., Seymour, D., *J. Am. Chem Soc.*, 1958, 80, 1247
- [6] Feng, Xinde, Preprint of China-Japan Bilateral Symposium on the Synthesis and Materials Sci. of Polymers, Beijing, 1984, China, Oct., 21—24, p. 13
- [7] Rizzardo, E., *J. Macromol. Sci-Chem.*, 1980, A14(1), 33

HYBRID POLYMERIZATION OF HMMM/POLYOL AND DIMETHACRYLATE SYSTEM

HONG Xiaoyin, YU Rongzhen, ZHANG Lei

(Chemistry Department, Tsinghua University, Beijing, Post code, 100084)

FENG Hanbao

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code, 100080)

ABSTRACT

The mixture of Hexamethoxymethylmelamine (HMMM)-triethylene glycol (T₃EG) and triethylene glycol dimethacrylate (T₃EGMA) can be cured by hybrid polymerization consisted of condensation polymerisation and radical polymerisation at higher temperature in presence of latent acid catalyst such as t-2-hydroxy-cyclohexyl tosylate (TCHTS) without radical initiator. This mixture system provides a synergetic effect on curing reaction, and that has been attributed to the presence of adventitious peroxides and the conversion of peroxides to initiating radicals. It has been considered that The HMMM is not only a crosslinking agent but also an accelerater of the oxidation of active methylene groups, and the acid generated from TCHTS plays the role of the catalysts for the conversion of hydroperoxides into free radicals as well as for the transesterification. This consideration is supported by the results of the oxygen absorption examination, active oxygen content determination and gel time studies.

Key words Hybrid polymerization, Hexamethoxymethylmelamine (HMMM), Dimethacrylate, Diacrylate, Latent acid catalyst