

环氧树脂 三乙二醇二乙烯基醚光聚合和 固化产物的动态力学性能^{*}

庄祥英 温炎荣 陈用烈

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘 要 以 4, 4'-二苯硫醚基二苯硫醚六氟磷酸盐 (BDS) 和环戊二烯基异丙苯六氟磷酸盐 (Fe-Ar) 为光引发剂, 研究了环氧树脂 (E_{44}) 三乙二醇二乙烯基醚 (TGDE) 混合体系的光聚合. BDS 的引发活性高于 Fe-Ar . 固化产物动态力学性能的测定表明该两组分可具有较好的相容性; 组成影响两者的相容性和物理机械性能; 适量的 TGDE 既可提高环氧树脂的抗张强度又能改善其脆性.

关键词 环氧树脂, 乙烯基醚, 光聚合, 动态力学性能, 相容性

分类号 O 631. 15

光引发阳离子聚合由于具有无氧阻聚等优点, 近年来得到广泛的注意和较大的发展. 研究和应用较多的光引发剂有碘鎓盐、硫鎓盐. 铁芳烃配合物是 80 年代中期由 Lohse 等人^[1]发现的另一类光引发剂, 可应用于环氧化物的光聚合. 环氧树脂有许多优点, 用途广泛, 但其主要缺点是粘度较大, 性脆. 改善其脆性已有许多方法, 而采用阳离子光共聚合进行改性则不多见. 三乙二醇二乙烯基醚 (TGDE) 可进行阳离子聚合, 分子中可自由旋转的醚键可赋予产物以柔顺性, 可提高环氧树脂 (例如 E_{44}) 的韧性. E_{44} /TGDE 体系的动态力学性能研究未见报道.

本工作研究了 4, 4'-二苯硫醚基二苯硫醚六氟磷酸盐 (BDS) 和环戊二烯基异丙苯六氟磷酸盐 (Fe-Ar) 引发环氧树脂与 TGDE 混合物的光聚合, 着重探讨了组成对反应产物的动态力学性能及物理机械性能的影响.

1 实验部分

1.1 试 剂

环氧树脂 E_{44} 为广州东风化工厂产品; TGDE 为美国 Aldrich 产品; 硫鎓盐 (BDS) 系 Degussa 公司赠品, 牌号 KI-85B; 铁芳烃配合物 (Fe-Ar) 系 Ciba-Geigy 公司赠品, 牌号 Irgacure 261.

1.2 实验方法和仪器

光源为 125W 高压汞灯, 辐射强度为 $1.65 \text{ mW}/\text{cm}^2$. 涂膜时将物料混合均匀, 脱泡后用

^{*} 国家自然科学基金 (29674040) 资助项目

收稿日期: 1997-04-07 庄祥英, 女, 55岁, 副教授; 温炎荣现在深圳宝安福桥精细化工厂

QTG型涂布器涂于洁净的玻璃片或涤纶片上,光照 1 min后,再在 (80± 1)℃的烘箱中放置 30 min. 硬度用 QBY型摆杆式漆膜硬度计按 GB1730-82标准测定. 附着力按 GB1720-79标准测定. 柔顺性按 GB1731-79标准测定. 动态力学谱用日本 DDV-II 动态粘弹谱仪测定,升温速度为 3℃ /min, 频率 110 Hz. 抗张强度用 XL-100A型拉力试验机测定.

2 结果与讨论

2.1 不同光引发剂对光聚合和产物性能的影响

若分别将含有 h为 2% BDS及 2% Fe-Ar 的 $m(E_{44})/m(TGDVE)=90/10$ 混合物的涂膜在紫外灯下光照 1 min, 含 BDS的样品已完全固化, 而含 Fe-Ar的样品仍为粘稠液, 继续光照 10 min,粘度几乎不变,说明引发活性是 BDS高于 Fe-Ar. 表 1是它们的紫外吸收光谱. 可见 BDS在紫外区的吸收比 Fe-Ar 强得多, 后者在可见区也有吸收, 但吸收较弱. 此外, BDS光解产生质子酸, 其

表 1 光引发剂的紫外吸收光谱

光引发剂	λ_{max}/nm	$X/(E \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$
BDS	276	1.74×10^4
(在 CH ₃ OH 中测定)	290	1.95×10^4
	312	1.9×10^4
Fe-Ar	243	1.29×10^4
(在 CH ₂ Cl ₂ 中测定)	386	88
	454	61

引发活性也比由 Fe-Ar光解产生的 Lewis酸强. 因为引发剂用量较少 (h为 2%左右),对总体性能影响不大 (见表 2). 但硬度、附着力、伸长率略有不同. 含 Fe-Ar的产物与铁片的粘 合较好, 可能是由于 Fe-Ar中的 Fe与铁片的亲和性好.

表 2 组成与固化产物的性能

$\frac{m(E_{44})}{m(TGDVE)}$	$T_g / ^\circ C$	$T_g / ^\circ C$	半峰宽 / cm	硬度 ¹⁾ / s	开裂直径 / mm	抗张强度 / MPa	伸长率 / %	附着力 (级)	
								Fe	Cu
100/0	103		2.4	398	5	25.1			
90/10	88	84	2.1	390	3	28.4	25		
85/15	76	75	1.9	384	2 ¹⁾	32.4	37	1	2
85/15 ³⁾	78		2.3	370	2 ³⁾	33.1	51	2	2
75/25	65	62	2.4	331	2 ¹⁾	25.5	70		
65/35	40	36							
50/50	34	30	2.7						
0/100	-20 ⁴⁾								

1) 玻璃值为 (430± 3) s; 2) 表示不开裂; 3) 以 BDS引发; 4) 用 DSC测定;除 3)外,均用 Fe-Ar作光引发剂, h为 2%

2.2 动态力学性能

环氧树脂的分子结构是 $CH_2=CH-(OCH_2CH_2)_3-O-CH=CH_2$, 它们都是双官能团的化合物, 在紫外光和光引发剂的作用下生成交联的不溶不熔产物, 由图 1(a)说明产物是交联的高聚物. 在固化产物中可能有自聚,也可能有共聚,也有可能形成 AB交联聚合物, 还有可能 2个网络互穿^[2]. 由动态力学谱 (图 1) 可见, 各组成均出现 1个 α 转变峰 (T_g 转变), 峰的位置介于各单组分的 T_g 之间, 说明固化产物有较好的强迫相容性,其程度与组成有关. 比较表 1和图 1各组分的损耗峰 $\tan W$ 的半峰宽 ($b_{1/2}$), 当 $m(E_{44})/m(TGDVE)$ (Fe-Ar)

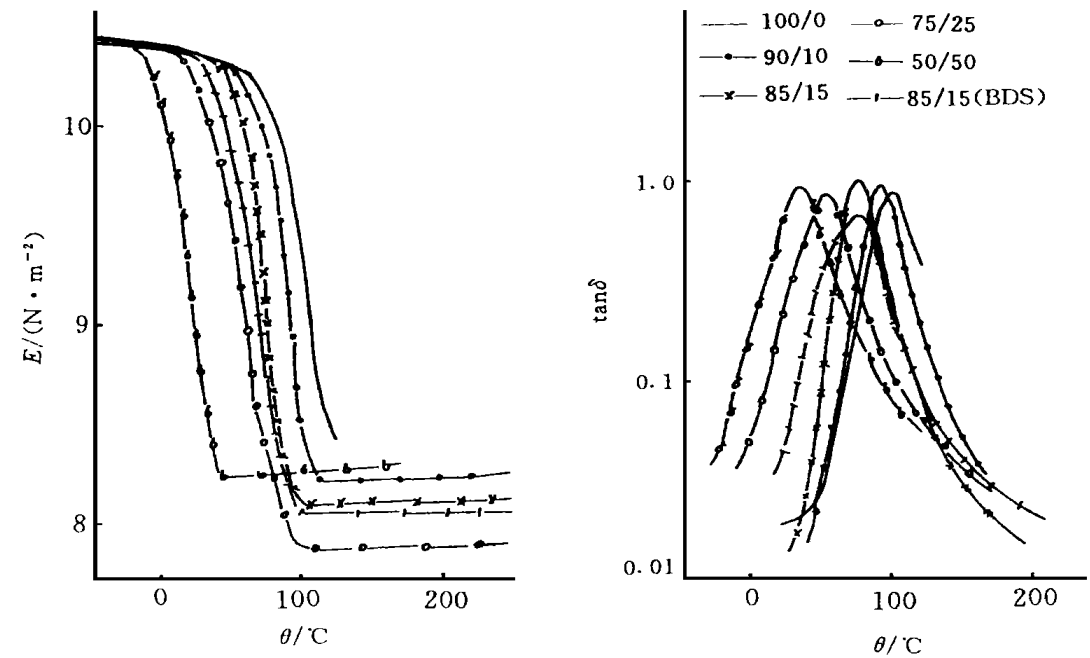


图 1 E₄₄/TGDVE 动态力学谱

= 85 /15^[2], 半峰宽最窄, 表明该组成的相容性最好. 表 3是用红外光谱测定的反应过程中 E₄₄的转化率(即环氧基的消耗)和 TGDVE的转化率(即双键的消耗). 环氧基选 915 cm⁻¹处的吸收, 以苯环 1 605 cm⁻¹处的吸收为内标^[3]; 双键选 1 633 cm⁻¹处的吸收, 以醚键 1 156 cm⁻¹处的吸收为内标. 由于 2种单体的活性不同, 在反应过程中环氧组分相对转化较快, 而 TGDVE 组分反应较慢(例如 50/50组分). 反应后期, 产物中存在较多 TGDVE, 影响产物的均一性和相容性, 使玻璃化转变峰加宽. 比较采用不同光引发剂的固化产物的 b_{1/2}, 可见 b_{1/2}(Fe-Ar) < b_{1/2}(ABDS), 说明引发剂的引发活性也会影响产物的结构, 导致相容性也有差别. 纯的玻璃化转变峰宽是由于粘度较大, 反应到一定程度后分子运动受阻, 固化反应难以继续进行, 产物中仍有部分小分子存在, 影响产物的均一性所致.

比较表 2中实验测定的玻璃化温度 (T_g)和计算值 (T_g[∞]). 对于相容的体系, T_g[∞] 可按 Fox 方程计算

$$\frac{1}{T_g^\infty} = \frac{m(E_{44})}{T_g(E_{44})} + \frac{m(TGDVE)}{T_g(TGDVE)}$$

由表 2可知, 各组成的 T_g均高于 T_g[∞]; 反映 2组分存在一定程度的相互作用, 限制了分子链的运动, 这种相互作用可能是体系存在一定程度的互穿、物理交联, 包括分子间的缠结等所致^[4].

TGDVE常温下是液体, 可作为 E₄₄的活性稀释剂以降低粘度、改善施工性能. 表 2的结

表 3 热处理时间对单体转化率的影响

单体	热处理时间 /min	
	5	10
TGDVE	24.9	40.8
E ₄₄	34.4	56.8

$$m(E_{44})/m(TGDVE) = 50/50,$$

光照 1 min, 热处理温度 80℃

果说明, 固化产物的硬度随含量的增加而增加, 说明 TGDVE 能改善 E_{44} 固化产物的脆性. 如前所述, 不同组成的产物相容性有差别, 影响了产物的物理机械性能. 2 种光引发剂固化产物的抗张强度几乎相同, 但硬度、断裂伸长率都有所不同. 采用 BDS 作光引发剂时, 所得的产物的 $b_{1/2}$ 较采用 Fe-Ar 的宽, 产物的柔韧性也相对较好. 适量的 TGDVE 还能提高固化产物的抗张强度, 说明固化产物分子间的作用力较单纯的 E_{44} 要大, 这不同于一般的聚酯增塑或橡胶增塑.

上述结果表明, 加入适量的 (10% ~ 20%) TGDVE 作 E_{44} 的增塑剂, 采用阳离子光聚合的方法, 不但能改善施工性能, 而且具有固化温度低、固化时间短的优点, 同时还具有在提高固化产物强度的同时又能增加其柔韧性的特点.

参 考 文 献

- 1 Lohse F, Meier K, Zweifel H. Recent advances in cationic photopolymerization of epoxides. Proc 11th Int Conf Org Coatings Sci Tech. Technomic Publishing Co Inc, 1985. 132
- 2 Sperling L H. 互穿聚合物网络和有关材料. 黄宏慈等译. 北京: 科学出版社. 1987
- 3 庄祥英, 陈用烈. 硫鎓盐引发环氧树脂光交联反应. 高分子材料科学与工程, 1992 (5): 13
- 4 潘道成. 高聚物及其共混物的力学性能. 于同隐编著. 上海: 上海科技出版社, 1988

Photopolymerization of E_{44} /Triethylene Glycol Divinyl Ether and Dynamic Mechanical Properties of Cured Products

Zhuang Xiangying* Wen Yanxin Chen Yonglie

Abstract The photopolymerization of epoxy resin (E_{44}) /triethylene glycol divinyl ether (TGDVE) system was studied by using 4, 4'-diphenylsulfonium-diphenylthioether hexafluorophosphate (BDS) or cyclopentadienyl-cumene iron hexafluorophosphate (Fe-Ar) as photoinitiators. The activity of BDS is higher than Fe-Ar. Determination of the dynamic mechanical properties of the cured product indicates that the two components are compatible. The composition affects the compatibility and the physico-mechanical properties. Adding appropriate amount of TGDVE may not only increase the tensile strength of the epoxy resin but also decrease its brittleness.

Keywords epoxy resin, vinyl ether, photopolymerization, dynamic mechanical property, compatibility

* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275