

铁—芳烃配合物引发环氧树脂光聚合^{*}

庄祥英 李彬 陈用烈

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要 铁—芳烃配合物对环氧化合物的光聚合具有低温引发, 高温增长的特点, 热处理温度为 80℃ 左右较为合适; 提高光的强度能加速光聚合速度, 但不宜太高; 采用单官能团活性稀释剂时, 用量以 10% ~ 20% 为宜; 双官能团的活性稀释剂反应较快, 三缩乙二醇双乙烯基醚的增韧效果较好.

关键词 环氧树脂, 光聚合, 铁—芳烃配合物, 活性稀释剂

分类号 O 631. 15

阳离子光聚合具有很多优点, 在紫外光固化技术中得到应用并有较快的发展, 70 年代后多采用 𨮒盐作为阳离子光聚合的引发剂, 其主要缺点是光谱吸收多在 300 nm 以下, 在实际应用中常常需要加进增感剂或染料. 近年来铁—芳烃配合物作为环氧化合物的聚合的光引发剂有见报道^[1,2], 它在紫外和可见区均有较大的吸收, 而且铁—芳烃配合物具有低温引发, 高温增长的特点, 可能发展成为新型的环氧树脂潜伏型固化剂. 本文研究了光强, 温度, 组成等对以通用双酚 A 型环氧树脂为主体的体系的光聚合的影响及组成对产物物理性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

环氧树脂 (E 44), 苯基缩水甘油醚 (PGE), 丁基缩水甘油醚 (BGE), 均为广州东风化工厂产品; 三缩乙二醇双乙烯基醚 (TGDE) 为美国 Aldrich 产品; 3, 4-环氧环己基甲基、3', 4'-环氧环己基甲酸酯 (CY179), 铁—芳烃配合物为环戊二烯异丙苯铁六氟磷酸盐 (Fe-Ar) 均为 CIBA-GEIGY 公司产品.

1.2 实验方法和仪器

涂膜的制备. 将混合物充分搅拌后放置脱泡. 涂布, 光照一定时间后在一定温度下的烘箱中加热固化成膜. 硬度用 QBY 型摆杆式漆膜硬度计按 GB 1730-82 测定. 附着力用天津材料试验厂生产的附着力测定仪按 GB 1720-79 测定. 柔顺性按 GB 1731-79 的方法测定.

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1994-04-09 庄祥英, 女, 54 岁, 副教授

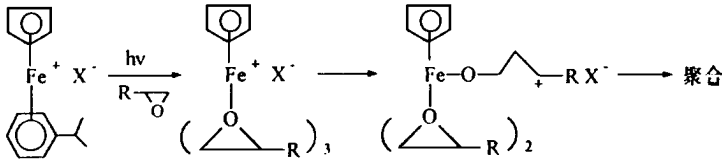
用 $200\mu\text{m}$ 的涂布器将试液涂于涤纶片上, 光照 1 min 后于 $(80\pm 1)^\circ\text{C}$ 的烘箱中加热固化, 将膜剥离后裁成 $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 大小, 然后放于索氏抽提器中用 1:1 的苯-丙酮混合液抽提 5~6 h, 取出后减压抽去溶剂, 称至恒重. 凝胶率 A 按下式计算.

$$A = \left(1 - \frac{W_0 - W_t}{W_0}\right) \times 100\%$$

W_0 , W_t 分别为抽提前、后涂膜的重量.

2 结果与讨论

铁-芳烃配合物在光的作用下能失去不带电的芳烃配体, 产生不饱和阳离子-Lewis 酸, 在环氧化合物存在下, 光照时可能先发生配体的交换, 产生以 3 分子环氧化合物为配体的中间物, 再进行开环聚合反应^[1,4].



2.1 热处理温度对 E 44 光聚合的影响

铁-芳烃配合物引发环氧化合物聚合具有低温引发, 高温增长的特点. 光照后于低温下存放, 活性中心可以保存较长的时间^[5]. 例如含有 2% ($\text{Fe}-\text{Ar}$) 的 E 44, 光照后于 $5\sim 6^\circ\text{C}$ 下存放 1800 h, 环氧值几乎不变; 于 $28\sim 30^\circ\text{C}$ 下存放 180 h, 环氧值略有下降. 在室温下即使光照时间较长, 仍未能使环氧化合物固化, 必须进行热处理才能使其聚合固化. 例如含 2% ($\text{Fe}-\text{Ar}$) 的 E 44 涂膜, 用光强为 $1.7\text{ mW}/\text{cm}^2$ 的紫外光照射 25 min 仍为粘稠状. 若改用硫酸盐作光引发剂时, 在相同的条件下, 光照 90 s 便可聚合固化. 热处理的温度对聚合的影响较为重要. 图 1 为涂膜光照 10 min 后, 不同的热处理温度对 E 44/PGE=83/17 的涂膜固化 (硬度达到 400 s) 的影响. 图 2 为光照 10 min 后热处理温度对 E 44/CY17=55/45 涂膜硬度的影响. 从图 1 和图 2 可见, 提高热处理温度可以缩短固化的时间, 但当热处理温度超过 90°C 后, 温度的影响变得不明显.

环氧树脂是热塑性的线型分子, 一般必须加入固化剂进行交联反应生成网状结构才能使用. 常用的固化剂多为热固化剂型的, 一般在使用前加入, 混合后需在短期内用完, 不能长期存放. 因此研究可长期存放的潜伏型固化剂具有重要的应用价值. 目前多采用酸酐类固化剂加进某些促进剂或用含硼-胺的络合物^[6]. 其缺点是即使在 15°C 下反应仍很慢. ($\text{Fe}-\text{Ar}$) 有低温引发, 高温增长的特点, 而且热处理温度不高, 所需的时间不长, 80°C 下加热 20 min 便可以完成固化反应. 体系于常温下存放, 含 2.5% ($\text{Fe}-\text{Ar}$) 的 E 44/PGE=83/17 的体系可存放 10 个月, 环氧值几乎不变. 预期存放期可达 1 年以上. 所以该引发剂有可能发展成为一类较理想的潜伏型固化剂.

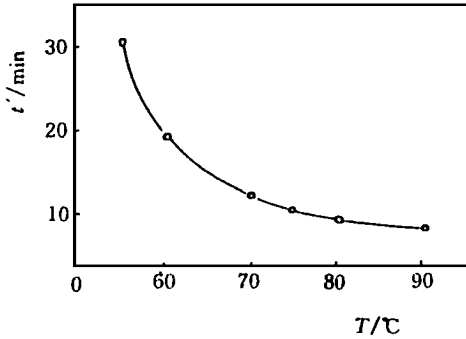


图 1 热处理时间和温度之间的关系

E 44/PGE= 83/17, $I= 1.9 \text{ mW}/\text{cm}^2$,
 $t= 10 \text{ min}$

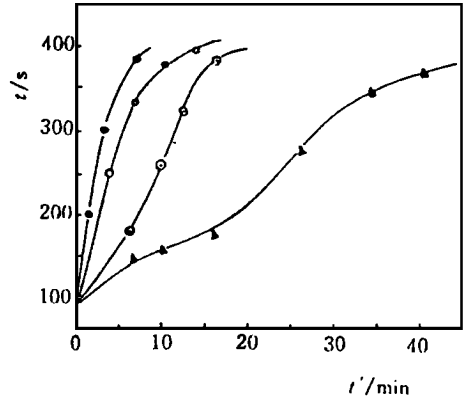


图 2 硬度和热处理时间之间的关系

E 44/CY 179= 55/45, $I= 1.9 \text{ mW}/\text{cm}^2$,
 $t= 10 \text{ min}$. \blacktriangle 54°C, \odot 62°C, \circ 70°C, \bullet 80°C

2.2 紫外线光强度对 E 44 光聚合的影响

光的强度 (I) 对 E 44 体系光聚合的影响如图 3 所示, 可见, 提高光的强度可以加快聚合固化速度, 符合一般光聚合的规律. 但光的强度过大时, 例 $I= 14 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 时, 容易导致网络的降解或是副反应多, 活性中心不稳定等, 涂膜亦有发白的现象, 固化效果并不理想.

2.3 稀释剂对 E 44 光聚合的影响

2.3.1 不同活性稀释剂的影响

E 44 的粘度较大, 交联固化产物较脆, 在实际应用中常常需要加入稀释剂. 增韧剂以便降低体系的粘度, 改善工艺性能及产物的脆性. 稀释剂有非活性稀释剂和活性稀释剂两种. 非活性稀释剂不参与固化反应, 纯属物理的混合. 活性稀释剂则参与交联固化反应. 前者如苯二甲酸二丁酯, 苯二甲酸二辛酯等, 它们兼有增韧的作用; 后者如 BGE, PGE, CY 179 等, 某些亦有增韧的作用.

表 1 为不同的活性稀释剂对光固化的影响, 由表 1 可知, 一定量的活性稀释剂不但能改善施工性能, 而且能加速固化反应. 这是由于单纯的 E 44 粘度较大, 光诱导反应较慢, 当反应到一定程度后粘度更大, 反应基团扩散困难, 则反应受阻. 加进稀释剂后, 体系的粘度变小, 反应基团扩散相应容易, 反应相对加快. 在实验过程中发现, E 44/CY 179= 80/20 的体系, 光照 10 min 时已有部分固化. 此时涂膜的硬度为 80 s, 而 E 44/PGE= 80/20 的体系, 同样条件下光照 15 min 仍粘手, 此时涂膜硬度仅为 20 s. 含双官能团的活性稀释剂如 CY 179, TGDVE 的体系, 反应较含单官能团的稀释剂如 PGE, BGE 的体系快, 符合一般的规律.

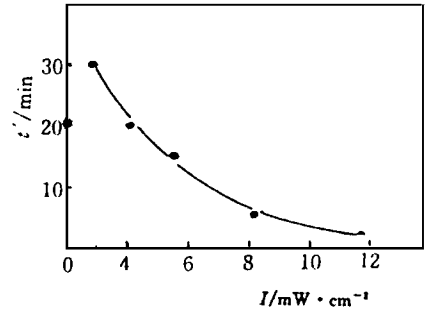


图 3 热处理时间与辐射强度之间的关系

E 44/PGE= 83/17, $t= 5 \text{ min}$, 80°C

表 1 不同活性稀释剂对 A 的影响

稀释剂 (含量 5%)	A %	
	80°C 10 min ^①	80°C 20 min
---	20.1	24.3
PGB	25.9	32.0
BGE	32.6	43.6
CY 179	34.0	47.6
TGDVE	42.7	56.2

① 光照 1 min 后 80°C 加热

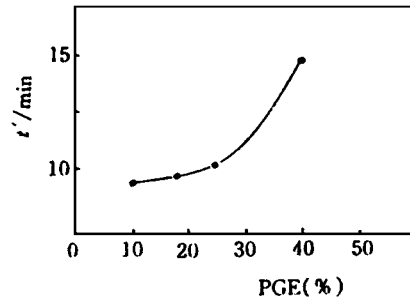


图 4 热处理时间和 PGE 含量的关系

 $I = 1.9 \text{ mW/cm}^2, t = 5 \text{ min}, 85^\circ\text{C}$

2.3.2 活性稀释剂的含量对 E 44 光固化的影响 图 4 为不同配比的 E 44/PGE 对涂膜固化的影响. 可知, 当 PGE 在 10%~25% 的范围内, 涂膜的硬度达到 400 s 时所需的热处理时间几乎不变, 但当 PGE 含量超过 30% 时, 固化所需的热处理时间较长. 这主要是因为尽管 PGE 本身也参与反应, 但它是单官能团的化合物, 只能形成线型分子链穿插在网络中. 当 PGE 含量较多时, 固化体系不易形成紧密的网络结构. 因此在实际应用中 PGE 的含量以 10%~25% 为适宜. 其他单官能团稀释剂也类似如此. 但对于双官能团的活性稀释剂, 由于它本身也能起交联反应或参与交联反应, 虽然含量较多, 但对热处理固化时间影响仍不大. 例如 E 44/CY 179 体系, 当 CY 179 含量达 45% 时影响仍不大. 如图 2 所示, 在 80°C 处理, 硬度达 400 s 时, 热处理时间仅需约 8 min.

活性稀释剂对光固化速度的影响主要与活性稀释剂的分子结构有关, 但其粘度也有影响. 粘度小的稀释剂, 不但稀释效果好, 而且粘度小的体系, 利于固化反应的进行. 例如常温下 PGE 的粘度为 $7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, BGE 的粘度为 $2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 从表 1 可知, 相同条件下 BGE 体系的固化速度较 PGE 体系的快.

2.4 组成对涂膜物理性能的影响

本文研究了 4 种活性稀释剂对涂膜的主要性能的影响. 实验结果如表 2. 少量的稀

表 2 组成对 E 44 光固化产物性能的影响

稀释剂	含量 (%)	硬度 ^① /s	附着力 (级)		柔顺性 (开裂直径 mm)	吸水率 ^② (%)	耐碱性 ^③ (%)
			Fe	Cu			
---	0	414			5.5	0.88	0.62
PGE	5	408	1~2	1~2	5.5		
	15	403	1	2	3	1.13	0.90
BGE	5	-	2	-	3		
	15	392	2	-	2	1.18	1.23
CY 179	5	410	-	-	5.5		
	15	404	-	-	-	1.56	1.20
TGDVE	5	409	1~2	1~2	3		
	15	386	1	2	2	1.69	1.36

① 玻璃值为 $430 \pm 3\text{s}$; ② 样品在蒸馏水中浸 7 d 的测定值; ③ 样品在 10% NaOH 中浸 7 天的测定

值; * 表示不开裂

释剂对固化膜的硬度影响不大, 固化膜与铁、铜的附着力较好; 使用单环氧化合物的活性稀释剂能使固化膜的交联密度下降, 故含量较多时会使硬度下降; 使用脂肪族活性稀释剂比芳香族稀释剂有较大的稀释作用; 但固化物的耐碱性是芳香族的稀释剂较好. 长链的稀释剂能提高固化物的柔顺性 (即抗冲强度较高), 如 BGE, TGDVE. 4 种稀释剂中, TGDVE 的分子链最长, 分子中有较多的醚键, 醚键便于自由旋转, 增加其用量可以提高固化物的柔顺性, 但却使固化物的硬度、耐碱性下降.

因此, 必须根据实际需要选用活性稀释剂, TGDVE 的加入不但能加快反应的速度, 而且对改善 E 44 的脆性效果比较好.

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, 1985, 9: 132~ 139
- 2 Meier K, Zweifel H. Imaging with iron arene photoinitiators. J Imag Sci Tech, 1986, 30 (4): 174 ~ 177
- 3 Gill T P, Mann K R. Photochemistry of $[(\eta-C_6H_5)Fe(\eta-p-xy)]PF_6$ in acetonitrile solution, characterization and reactivity of $[(\eta-C_6H_5)Fe(CH_3CN)_3]$. Inorg Chem, 1983, 22: 1986~ 1991
- 4 Chen Y L, Chen X D, Liang Z X. Photopolymerization of cyclohexene oxide initiated with iron-arene complex. Chem Res in Chinese Univ, 1992, 8 (4): 450~ 453
- 5 李彬. 铁-芳烃配合物引发环氧树脂光聚合的研究 [硕士论文]. 广州: 中山大学. 1992
- 6 U. S. Paten. 3784583, 3759866

Photopolymerization of Epoxy Resin Initiated with Iron⁺-Arene Complex

Zhuang Xiangying* Li Bin Chen Yonglie

Abstract The photopolymerization of epoxides initiated with iron-arene complex features initiation at lower temperatures and propagation at higher temperatures. The appropriate heat treating temperature is around 80°C. Increasing the light intensity to certain level can accelerate the polymerization. Monofunctional reactive diluents at a concentration of 10%~ 20% may be used. Bifunctional reactive diluents offer faster reaction rates than the monofunctional ones. Triethylene glycol divinyl ether (TGDVE) was found to have excellent toughening effect.

Keywords epoxy resin, photopolymerization, iron-arene complex, reactive diluent

* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou, 510275