

亚磷酸三丁酯含量对前端聚合双环戊二烯树脂性能的影响

杨莉玲 宋龙杰 尹昌平 陈丁丁 唐俊

(国防科技大学空天科学学院, 长沙 410073)

文 摘 以亚磷酸三丁酯(TBP)为抑制剂,系统探究了TBP含量对前端聚合双环戊二烯(DCPD)树脂工艺性能、耐热性能和力学性能的影响。结果表明,当DCPD与Grubbs二代催化剂(GC2)摩尔比为 $1 \times 10^4:1$ 时,将TBP的摩尔比由1提高至5,工艺窗口由1 876 s延长至8 104 s,延长了3倍;玻璃化转变温度由121.2 °C提高到134.5 °C,提高了11%;前端聚合速率从7.14 cm/min降至3.96 cm/min,降低了44%;前端温度由203 °C降至173 °C,降低了15%。当DCPD与TBP的摩尔比一定时,将GC2的摩尔比由1增加至2,树脂体系凝胶温度和时间均大幅下降,玻璃化转变温度下降超过30 °C,但前端聚合速率提升约2倍。此外,无论GC2含量为多少,前端聚合DCPD树脂热分解温度和力学性能基本不受抑制剂含量的影响。

关键词 前端聚合,双环戊二烯,亚磷酸三丁酯,工艺性能,力学性能

中图分类号:TQ317

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2025.03.004

Effect of Tributyl Phosphite Content on the Properties of Frontal Polymerized Dicyclopentadiene Resins

YANG Liling SONG Longjie YIN Changping CHEN Dingding TANG Jun

(College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract The effects of tributyl phosphite (TBP) content on the process performance, thermal stability and mechanical properties of frontal polymerization dicyclopentadiene (DCPD) resins were systematically investigated using TBP as an inhibitor. The results show that when the molar ratio of DCPD to Grubbs II catalyst (GC2) is 10,000:1, the TBP molar ratio increases from 1 to 5, the pot life is extended from 1,876 s to 8,104 s by three times; the glass transition temperature increases from 121.2 °C to 134.5 °C, an increase of 11%; the rate of frontal polymerization decreases from 7.14 cm/min to 3.96 cm/min, a decrease of 44%; the frontal temperature decreases from 203 °C to 173 °C, a decrease of 15%. When the molar ratio of DCPD and TBP is same, and the molar ratio of GC2 increases from 1 to 2, the gel temperature and time of the resin system decrease dramatically, and the glass transition temperature decreases by more than 30 °C, but the frontal polymerization rate increases by about two times. In addition, regardless of the GC2 content, the thermal decomposition temperature and mechanical properties of the frontal polymerization DCPD resin are basically unaffected by the inhibitor content.

Key words Frontal polymerization, Dicyclopentadiene, Tributyl phosphite, Process properties, Mechanical properties

0 引言

受树脂基体固化过程的限制,传统复合材料制备工艺往往需要高温、高压等条件,且固化时间长、

能耗高。前端聚合^[1-2](FP)是一种利用反应过程中释放的热量来推动聚合反应自发进行的新型高分子材料制备方法,其仅需一定的能量引发聚合反应,后

收稿日期:2024-11-18

基金项目:国防科技大学空天科学学院青年人才自主研究培育项目(KY0505072210)

第一作者简介:杨莉玲,2001年出生,硕士,主要从事高分子及其复合材料的研究工作。E-mail:2928393291@qq.com

通信作者:唐俊,1990出生,副教授,主要从事特种功能高分子及其复合材料的研究工作。E-mail:jun.tang@nudt.edu.cn

续无须额外的能量输入便能完成聚合,具有反应速率快、能耗低等突出特点^[3]。因此,在高分子及其复合材料快速成型、低能耗、低成本制造领域具有广阔的应用前景。

现阶段,可发生前端聚合反应的高分子单体主要包括氰酸酯^[4]、丙烯酸酯^[5]、DCPD树脂^[5]、环氧树脂化合物^[6]等。其中,DCPD树脂含有活泼双键,反应活性高、反应速率快、易发生前端聚合,且DCPD从煤焦油或烃裂解工业中的C5为原料制备而得,具有来源广泛、价格低廉等经济环保的优势,在众多前端聚合单体中脱颖而出。DCPD的前端聚合机理称为开环易位聚合^[7-8](ROMP),即在自身反应放热的作用下,环戊烯环上的碳-碳双键在过渡金属催化剂作用下发生复分解反应,从而形成交联网络的过程。DCPD聚合所得到的聚双环戊二烯(PDCPD)具有轻质、高冲击韧性、高强度、耐腐蚀、耐候性强等特性,是一种综合性能优良的热固性树脂材料,在体育器材^[9]、医疗设备的外壳^[9]、船舶外壳^[9]、汽车保险杠及发动机罩壳^[10]等领域都有广泛的应用^[11-12]。

在Grubbs催化剂(GC)作用下,DCPD单体能够发生前端聚合,但聚合反应过程可控性差,DCPD与GC2接触后立即发生反应或在热引发前自发发生本体聚合的现象。为了调控DCPD树脂的工艺性能,常常通过引入抑制剂的方式来延长工艺窗口,常用的抑制剂主要有三苯基磷^[13]、4-二甲氨基吡啶^[14]和烷基亚磷酸酯类化合物^[15]。这主要是因为GC的催化活性与它的三苯基磷配体的解离相关,而三苯基磷的引入会抑制其解离,从而达到缓聚的效果。2001年,MARIANI等人^[13]首次报道了DCPD在Grubbs一代催化剂作用下实现前端聚合,通过向DCPD树脂中添加三苯基磷能够抑制聚合反应,并且在7~8℃下保存21 d后树脂仍具备前端聚合能力。ROBERTSON等^[16]通过在DCPD单体中加入亚磷酸烷基酯类抑制剂,如TBP,使其在室温下的工艺窗口最长达到30 h,并且所制备树脂的力学性能和耐热性能与传统工艺制备的PDCPD相当,能够满足传统液相成型复合材料制备工艺的要求。

目前,关于TBP对于前端聚合双环戊二烯性能的影响仍然缺乏系统性研究。为了更好地控制双环戊二烯的聚合速率,延长工艺窗口时间,本文以TBP为抑制剂,通过调控GC2与TBP的比例,系统研究TBP含量对前端聚合双环戊二烯树脂工艺性能、耐热性能和力学性能的影响规律。

1 实验

1.1 原材料

双环戊二烯,上海麦克林生化科技股份有限公司,纯度97%,含BHT稳定剂;Grubbs二代催化剂,上海航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2025年 第3期

海麦克林生化科技股份有限公司;亚磷酸三丁酯,上海麦克林生化科技股份有限公司,纯度93%;环己基苯,上海麦克林生化科技股份有限公司,纯度98%。

1.2 试样制备

前端聚合制备聚双环戊二烯树脂试样的过程如图1所示。首先,在常温常压下,称取一定比例的GC2和TBP置于试剂瓶中,然后采用移液枪加入环己基苯(每10 gDCPD加入0.8 mL环己基苯),置于超声仪器中震荡30 min,使得TBP充分溶解以及GC2充分分散,取出后,在磁力搅拌下,将其加入DCPD单体中混合3 min,混合均匀后倒入模具,利用电烙铁局部加热引发前端聚合反应,待反应开始后移除电烙铁,在反应前端自蔓延至固化完成后脱模获得试样。为了探究不同TBP含量对DCPD树脂的影响,设计和制备了DGT系列树脂试样如表1所示。

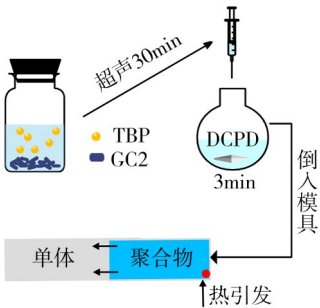


图1 前端聚合PDCPD试样制备路线图

Fig. 1 Schematics for the preparation of PDCPD specimen via frontal polymerization

表1 DGT系列树脂试样中DCPD、GC2和TBP的摩尔比
Tab. 1 The molar ratio of DCPD, GC2 and TBP in DGT series resin

试样	DCPD/10 ⁴	GC2	TBP
DC ₁ T ₁	1	1	1
DC ₁ T ₂	1	2	2
DC ₁ T ₃	1	1	3
DC ₁ T ₄	1	1	4
DC ₁ T ₅	1	1	5
DC ₂ T ₁	1	2	1
DC ₂ T ₂	1	2	2
DC ₂ T ₃	1	2	3
DC ₂ T ₄	1	2	4
DC ₂ T ₅	1	2	5

1.3 性能表征

1.3.1 流变性能

根据ISO 6721—10—2015,采用HAAKE Mars型流变仪对DGT系列树脂的黏-时和黏-温关系进行测试。黏度测试采用震荡模式,在测试前进行惯量校准。变温黏度测试时,将转子样品台预热至25℃,选

定 thermo-gap 模式,在升温过程中进行转子间距补偿,保证树脂对转子间填充完整,边缘无树脂溶液漏出;而进行等温黏度测试时,将转子样品台预热至 25℃,在恒定常温条件下进行测定。

1.3.2 固化反应温度

根据 ISO 11357-1—2023,采用差式扫描量热仪对 DGT 系列树脂的固化反应特征温度进行表征。取现配的试样 5 mg 置于加盖坩埚中,在 60 mL/min 流速的氮气氛围中进行加热,试样以 5℃/min 的升温速率,将温度从 25℃ 升高到 125℃,使其完成固化反应,从而测定 DGT 系列树脂的固化温度。

1.3.3 玻璃化转变温度

根据 E1640—2023,采用 Perkin-Elmer 公司的 DMA8000 动态机械分析仪对 DGT 系列树脂的玻璃化转变温度进行测试。将尺寸为 10 mm×5 mm×2.5 mm 的试样置于热分析仪中进行加载,测试频率保持在 1 Hz,以 2℃/min 的升温速率将温度从 25℃ 升高到 200℃,测试试样在升温过程中周期性正弦变化的机械应力变化,储能模量曲线拐点对应的温度为玻璃化转变温度。

1.3.4 热失重

根据 ASTM D3850—2019 采用 METTLER 公司的 TGA/DSC 1 STAR System 热重分析仪对 DGT 系列树脂试样进行热失重测试,以表征其热分解温度。将 10~20 mg 试样置于流速为 40 mL/min 的氮气氛围中加热,以 10℃/min 的升温速率,将温度从 25℃ 升高到 600℃,测试加热过程中试样的质量变化情况,以质量损失 5% 时的温度作为热分解温度。

1.3.5 红外光谱图

采用赛默飞公司的 NICOLET iS10 型号傅里叶红外分析仪器对聚合产物进行测试,以表征 DGT 系列树脂的分子结构。首先,将试样与 KBr 置于石英红外灯下干燥 30 min,混合、研磨后用压片机压成薄片,然后将薄片置于样品槽中进行 FT-IR 测试,测试范围为 400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描 32 次得到相应的红外光谱图。

1.3.6 反应前端温度及前端速率

采用 FLIR 公司的 T530 型红外热成像仪测试,在常温常压下,对 DGT 系列树脂试样前端聚合过程进行记录,取 DCPD 树脂前端聚合时前端的最高温度为前端温度;通过记录的前端聚合前沿扩展的距离以及时间,计算前端聚合速率。

1.3.7 力学性能

根据 ISO 178—2019E 对 DGT 系列树脂试样的弯曲性能进行测试。试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,测试时支座间距为 64 mm,加载速率 1 mm/min。根

据标准要求,对于韧性较好的试样,当挠度达到 1.5 h(约 6 mm)时即停止加载,对应的最大应力即为弯曲强度,选取 0.000 5~0.002 5 应变范围内的应力-应变曲线斜率为弯曲模量。

根据 ISO 527-1—2019E 对 DGT 系列树脂试样的拉伸性能进行测试。哑铃型试样长度为 80 mm,测试段尺寸为 25 mm×4 mm×2 mm,测试过程中采用引伸计测量应变,加载速率为 1 mm/min,加载过程中的最大应力值即为拉伸强度,0.000 5~0.002 5 应变范围内的应力-应变曲线斜率为拉伸模量。

为了保证数据的有效性,弯曲和拉伸性能测试时,均至少进行 5 组有效实验。

2 结果与讨论

2.1 聚合机理

由于 GC2 和 TBP 的含量并不会对 DGT 系列树脂的分子结构产生显著的影响,以 DG_2T_5 、 DG_1T_2 、未固化树脂和 GC2 的红外光谱图为代表对聚合机理进行分析,其结果如图 2 所示。对比 DG_2T_5 、 DG_1T_2 和未固化树脂三条曲线可知,无未固化树脂在 2 965 和 2 865 cm^{-1} 处的环烯烃特征吸收峰,这是因为 DCPD 降冰片烯环开环后,所对应的吸收峰向低波数移动,与环戊烯环和苯环中的—CH 振动吸收峰发生重叠,所以仅剩 2 924 和 2 851 cm^{-1} 苯环特征吸收峰。1 711 cm^{-1} 处出现的强吸收峰属于非环烯 C=C 键的伸缩振动,这是降冰片烯环发生开环反应形成了区别于环戊二烯的特征峰,而 975 cm^{-1} 为非环烯烃反式 C=C 非平面摇摆峰,说明 DGT 系列树脂中存在大量反式结构,验证了 ROMP 的合理性。DGT 系列树脂红外光谱在 3 005 cm^{-1} 处出现吸收峰为 C=C 双键的伸缩振动,这说明 DGT 系列树脂中仍然有双键的存在,即在 ROMP 过程中只有部分双键发生反应。

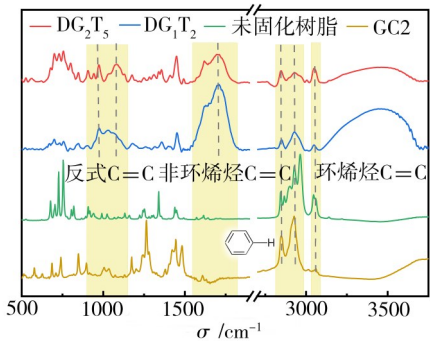


图2 傅里叶红外光谱图

Fig. 2 Fourier infrared spectra

对比 GC2 与 DG_2T_5 、 DG_1T_2 红外图谱分析,GC2 的结构被完整保留,这也从侧面验证了 GC2 在反应过程中只起催化作用,而不直接影响 DCPD 的分子结构。对比 DG_2T_5 和 DG_1T_2 红外光谱,特征峰位置不发生明显变

化,说明GC2与TBP含量的变化对PDCPD的分子结构并无显著影响。其中,3 000~3 100 cm^{-1} 为芳烃中的碳氢伸缩振动,1 453 cm^{-1} 为苯环骨架伸缩振动。

2.2 工艺性能

2.2.1 流变性能

不同组分配比DGT系列树脂试样的黏-温和黏-时散点图如图3所示。

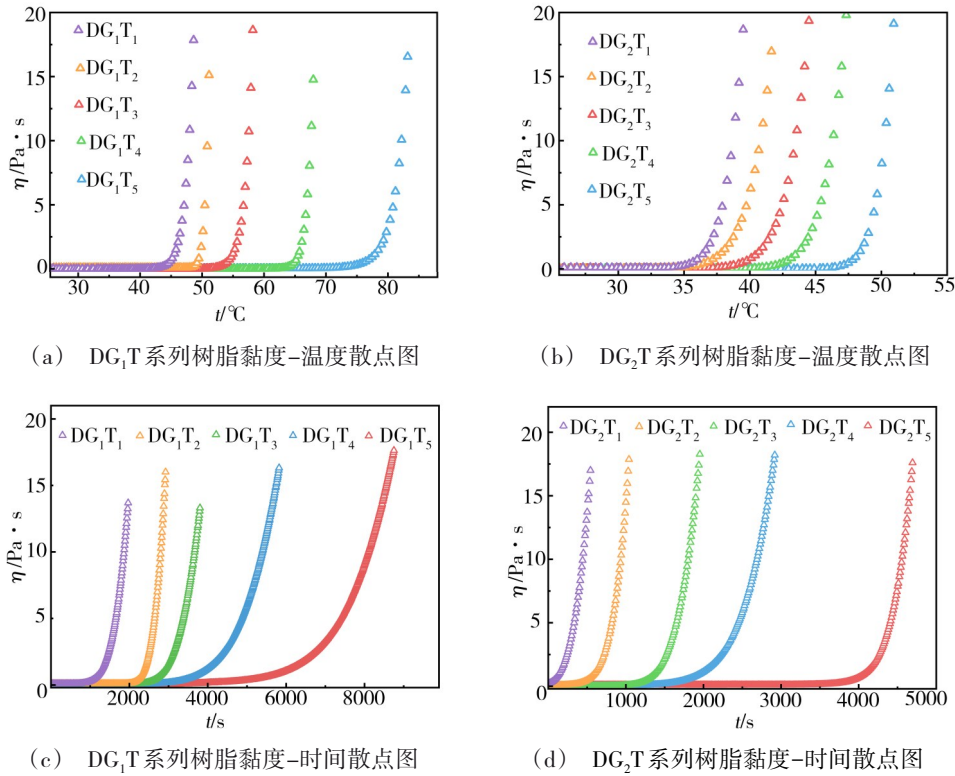


图3 DGT系列树脂的黏度-温度散点图和黏度-时间散点图

Fig. 3 Viscosity-temperature scatter plots and viscosity-time scatter plots of DGT series resin

TBP含量(表1)的增加使DGT系列树脂的凝胶温度(取黏度达到10 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 时的温度值)升高,如图3(a)、图3(b)所示。这主要是因为TBP中的亚磷酸酯能与GC2中的金属氯化物配位形成络合物,从而阻止GC2进攻DCPD中的双键。随着TBP含量的增加,络合物解离需要越过的能垒更高,因而表现出DCPD聚合过程中所需温度更高或时间更长。各试样对应的凝胶点温度如表2所示,在DG₁T系列树脂试样中,随着TBP的摩尔比由1增加到5,凝胶温度由48.24 $^\circ\text{C}$ 提升到82.19 $^\circ\text{C}$,提高幅度为70.38%;而在DG₂T系列树脂试样中,凝胶温度由38.80 $^\circ\text{C}$ 提高到50.41 $^\circ\text{C}$,上升了29.92%。这表明,随着GC2摩尔比的提高,TBP对于凝胶温度的影响有所减弱。对比相同TBP含量下凝胶温度随GC2含量的变化可以看出,当TBP的摩尔比小于3时,TBP的摩尔比每增加1,凝胶温度提高小于10 $^\circ\text{C}$,但GC2的摩尔比增加1,

从图中可以看出,DGT系列树脂初始黏度基本一致,约0.03 $\text{Pa}\cdot\text{s}$,无论是黏-时还是黏-温曲线,随着时间、温度的增加,DGT系列树脂的黏度保持不变,但在达到一定值后,均开始急速上升。这主要是因为DCPD树脂的ROMP为自由基反应,其反应速率快,一旦反应开始便会导致黏度迅速上升。

凝胶温度的下降幅度大于10 $^\circ\text{C}$;当TBP的摩尔比大于4时,TBP的摩尔比增加1导致的凝胶温度降低幅度均大于TBP的摩尔比增加1导致的凝胶温度上升幅度。这表明TBP含量对于凝胶温度的影响更为显著。因此,想要在保持较高温度下的工艺窗口,应当降低GC2含量,同时提高TBP含量。

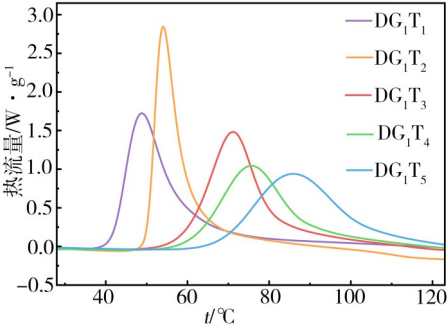
表2 DGT系列树脂的凝胶温度和凝胶时间
Tab. 2 Gel temperature and gel time of DGT series resins

试样	凝胶温度 $t/^\circ\text{C}$	凝胶时间 t/s	试样	凝胶温度 $t/^\circ\text{C}$	凝胶时间 t/s
DG ₁ T ₁	48.24	1 876	DG ₂ T ₁	38.80	446
DG ₁ T ₂	50.96	2 791	DG ₂ T ₂	40.89	963
DG ₁ T ₃	57.71	3 677	DG ₂ T ₃	43.61	1 819
DG ₁ T ₄	67.68	5 401	DG ₂ T ₄	46.27	2 689
DG ₁ T ₅	82.19	8 104	DG ₂ T ₅	50.41	4 559

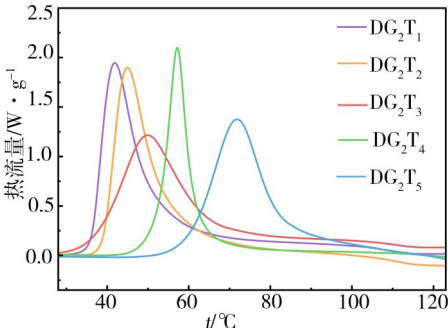
无论GC2和TBP含量为多少,DCPD树脂体系在室温下经过一段时间后,其黏度均会急剧上升,如图3(c)、图3(d)所示,这表明DCPD的ROMP在常温下也能发生。而随着GC2含量的上升,其凝胶时间(取黏度达到10 Pa·s的时间值)随之增加,即工艺窗口延长。这主要是因为亚磷酸酯与GC2形成的络合物解离需要一定的能量,而其能量主要来源于未配位的GC2进攻DCPD树脂的双键释放的热量。随着TBP含量的增加,未配位的GC2含量降低,反应释放的能量也降低,需要更多的时间积累能量用于越过络合物解离能垒。DGT系列树脂试样对应的凝胶时间如表2所示,随着TBP摩尔比的增加,TBP对DCPD聚合过程的抑制作用越发显著。在DG₁T系列树脂试样中,随着TBP含量的升高,凝胶时间由1 876 s延长到了8 104 s,其中TBP摩尔比每增加1,凝胶时间分别增加915、886、1 724、2 703 s,增长幅度分别为48.7%、31.7%、46.9%、50%;而在DG₂T系列树脂试样中,凝胶时间由446 s延长到了4 559 s,TBP摩尔比每增加1,凝胶时间分别增加517、856、870、1 870 s,均呈增长趋势,对应增长幅度为115.9%、88.9%、47.8%、69.5%。与DG₂T系列树脂相比,DG₁T系列树脂中由于GC2含量相对较低,其整体的凝胶时间较长,更加利于室温下的复合材料液相成型工艺,但从增长幅度上来看,随着TBP含量增加,DG₂T系列树脂凝胶时间上升幅度整体大于DG₁T系列树脂,即在室温环境下,DG₂T系列树脂中TBP含量对工艺性能的调控更为显著。

2.2.2 固化反应温度

DGT系列树脂试样的DSC曲线如图4所示,DGT系列树脂的起始固化温度、峰值固化温度和终止固化温度见表3。从图4可以看出,无论是DG₁T系列树脂还是DG₂T系列树脂,随着TBP含量的增加,固化反应放热峰均呈现右移,即固化反应温度升高,同时随着TBP含量的增加,其固化放热峰高度随之降低而变矮变宽,这意味着DCPD固化过程中热量的释放变缓慢,DCPD的聚合进程也变缓,造成固化特征峰右移的主要原因是TBP含量的增加使得体系内的络合物增加,因而需要更多的热量才能使络合物解离从而释放出GC2催化DCPD发生ROMP;而固化峰变矮变宽的原因在于ROMP反应开始后释放出的热量更多被用于络合物分离。由表3可知,DG₁T系列树脂的固化峰值温度由48.79℃提高到85.90℃,提高了76.06%,而DG₂T系列树脂的固化峰值温度由41.83℃提高到71.83℃,提高了71.72%。当DCPD与TBP含量一定时,提高GC2的含量能够提高DGT系列树脂的反应活性,从而导致固化特征温度的降低。



(a) DG₁T树脂体系



(b) DG₂T树脂体系

图4 DGT系列树脂的DSC曲线图

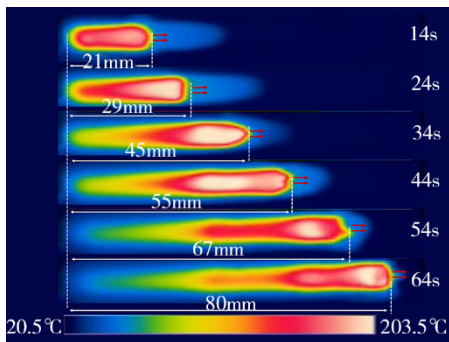
Fig. 4 DSC curves of DGT series resin

表3 DGT系列树脂的固化温度

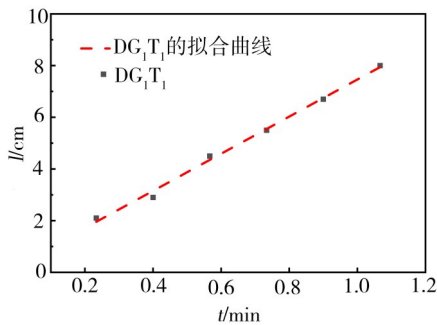
Tab. 3 Curing temperatures of DGT series resins °C			
试样	固化起始温度	固化峰值温度	固化终止温度
DG ₁ T ₁	42.04	48.79	59.66
DG ₁ T ₂	50.30	53.98	60.59
DG ₁ T ₃	59.66	71.06	80.88
DG ₁ T ₄	61.22	75.34	88.52
DG ₁ T ₅	68.71	85.90	103.02
DG ₂ T ₁	36.26	41.83	51.86
DG ₂ T ₂	37.82	45.00	64.17
DG ₂ T ₃	38.61	49.95	62.93
DG ₂ T ₄	52.17	57.17	61.68
DG ₂ T ₅	59.96	71.83	82.12

2.2.3 聚合前端温度及速率

通过红外热成像对DGT系列树脂试样的前端聚合特性进行分析,以DG₁T₁系列树脂为例,其聚合过程红外图如图5(a)所示。图中从上至下依次为80 mm长试样在14、24、34、44、54、64 s的红外热成像图,取各时刻对应的前端位移量绘制散点图,并对其进行线性拟合,其拟合曲线的斜率即为前端速率,如图5(b)所示。从图中可以看出,树脂聚合过程中的前端位移量与反应时间基本呈线性相关,即树脂在聚合过程中前端速率基本保持稳定。



(a) 红外热成像图



(b) 聚合长度-时间散点图

图5 前端聚合过程

Fig. 5 Frontal polymerization process

试样的聚合前端温度及速率如表4所示。

表4 DGT系列树脂的前端温度和前端速率

Tab. 4 Frontal temperature and frontal speed of DGT series resins

试样	前端温度 /°C	前端速率 /cm·min ⁻¹	试样	前端温度 /°C	前端速率 /cm·min ⁻¹
DG ₁ T ₁	203	7.14	DG ₂ T ₁	226	14.42
DG ₁ T ₂	195	6.37	DG ₂ T ₂	215	9.06
DG ₁ T ₃	189	5.33	DG ₂ T ₃	209	7.86
DG ₁ T ₄	182	4.65	DG ₂ T ₄	204	7.56
DG ₁ T ₅	173	3.96	DG ₂ T ₅	201	7.14

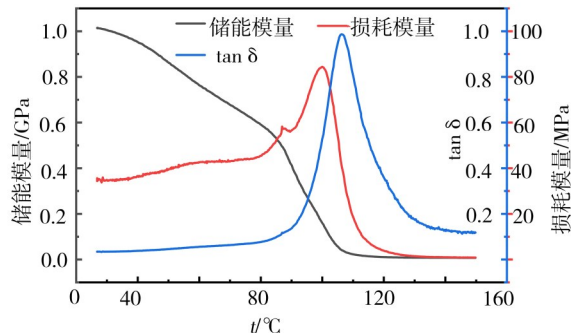
无论是DG₁T系列树脂还是DG₂T系列树脂,当DGT系列树脂试样中TBP含量增加时,聚合前端温度和速率均呈下降趋势。在DG₁T系列树脂中,随着TBP含量的增加,前端温度由203℃下降到173℃,下降了14.78%,前端速率由7.14 cm/min下降到3.96 cm/min,下降了44.54%,TBP的摩尔比每增加1,前端温度分别下降8、6、7和9℃,前端速率分别下降0.77、1.04、0.68和0.38 cm/min。在DG₂T系列树脂试样中,前端温度由226℃下降到201℃,下降了11.06%,前端速率由14.42 cm/min下降到7.14 cm/min,下降了50.49%,TBP的摩尔比每增加1,前端温度分别下降11、6、5和3℃,前端速率分别下降5.36、1.20、0.30和0.42 cm/min。由表4可知,前端速率与前端温度呈正相关,前端温度越高,对应的

端速率越高,DG₂T系列树脂试样中TBP的摩尔比从1提高至2后,其前端温度和前端速率显著降低主要是因为DG₂T₁系列树脂中,GC2-TBP的比例大于1,体系中未形成络合物的GC2浓度高,大幅提高了DGT系列树脂的反应活性,前端聚合过程中的前端温度和前端速率都随之大幅提高。

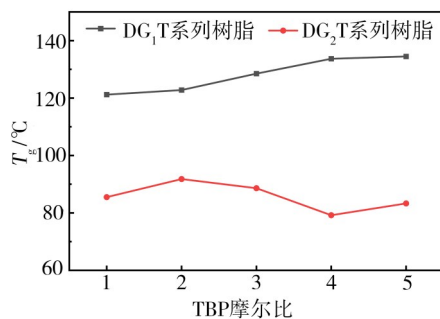
2.3 耐热性能

2.3.1 玻璃化转变温度(T_g)

前端聚合双环戊二烯树脂的典型动态热机械性能曲线(以DG₂T₁为例)如图6(a)所示,可以看出聚合物的储能模量随着温度的升高而下降,且在80~100℃,下降速率显著增加,树脂进入玻璃化转变区,105℃后储能模量下降至最低,取储能模量曲线拐点对应的温度为 T_g ,其结果如图6(b)所示,随着TBP的摩尔比上升,DG₁T系列树脂的 T_g 呈上升趋势,从121.2℃上升到134.5℃,DG₂T系列树脂的玻璃化转变温度在TBP含量为2时达到最大值,为91.8℃。



(a) 典型DMA曲线图



(b) DGT系列树脂的玻璃化转变温度

图6 DGT系列树脂的玻璃化转变温度

Fig. 6 Glass transition temperature of DGT series resin

从图6中可以看出DG₁T系列树脂的 T_g 整体高于DG₂T系列树脂。玻璃化转变温度的差异与其聚合度有关,而聚合度的差异可能是由两方面原因造成:第一,DG₂T系列树脂中GC2的摩尔比是DG₁T系列树脂的两倍,前端聚合过程中前端面内单位面积的自由基数量成倍增加,自由基相互竞争未反应的单体,而单位面内单体数量有限,每条自由基链能够捕获的单体数量降低,造成聚合度降低;第二,由表2可知,DG₂T系列树脂

的凝胶时间均远低于 DG₁T 系列树脂,因而在反应过程中 DG₂T 系列树脂的黏度上升更快,树脂黏度的迅速上升阻碍了分子链段的进一步运动,导致聚合度有所降低,从而表现出 DG₂T 系列树脂 T_g 值均低于 DG₁T 系列树脂的 T_g 值,且相差超过 30 °C。

2.3.2 热分解温度

DGT 系列树脂试样的热失重-温度曲线如图 7 所示,从图中可以看出,在温度从 170 °C 升到 400 °C 过程中, DGT 系列树脂持续出现小幅度的热失重现象,是因为

DGT 系列树脂中的环己基苯溶剂挥发,且 PDCCPD 中未固化的 DCPD 树脂在受热过程中开始分解。当温度达到 450 °C 左右时, DGT 系列树脂开始出现快速失重现象,在 450~500 °C 出现最大热失重速率,说明此时 PDCCPD 发生裂解,即 PDCCPD 的分解温度为 450 °C,不同 GC2 和 TBP 含量的 DGT 系列树脂在高温下的热失重行为没有显著变化,这是因为 PDCCPD 的热分解由其本身分子结构所决定,GC2 和 TBP 含量对分子结构并无显著影响。

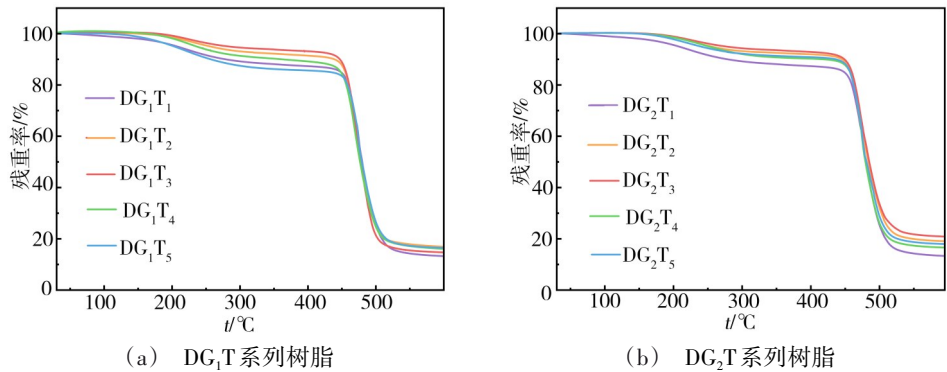


图 7 DGT 系列树脂的热失重曲线

Fig. 7 The thermogravimetric curve of the DGT series resin

2.4 力学性能

2.4.1 拉伸性能

DGT 系列树脂试样的拉伸应力-应变曲线如图 8

所示。由图 8(a)、图 8(b)可以看出,无论是 DG₁T 系列树脂还是 DG₂T 系列树脂, TBP 含量增加对树脂的拉伸行为并无明显影响。由图 8(c)可知, GC2 含量

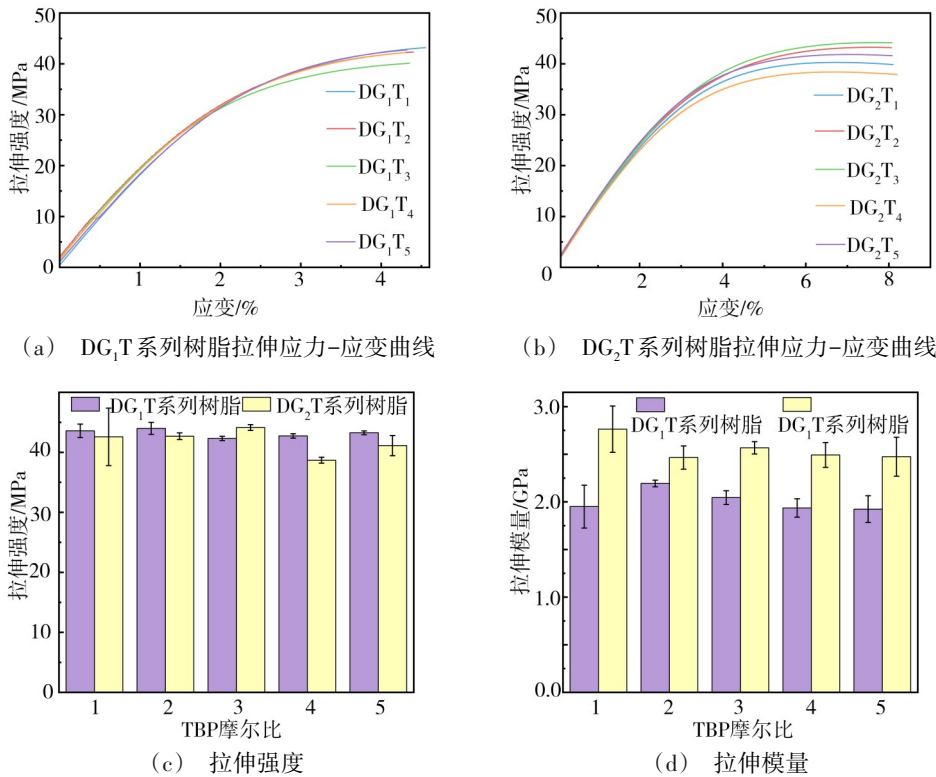


图 8 DGT 系列树脂拉伸性能

Fig. 8 The tensile properties of DGT series resin

的增加对拉伸强度无明显影响,DGT系列树脂的拉伸强度均约为43 MPa。但是,相同TBP含量下,随着GC2含量的提高,前端聚合PDCPD的模量均有所上升,DG₁T系列树脂拉伸模量约为1.9 GPa,DG₂T系列树脂拉伸模量约为2.5 GPa,如图8(d)所示,这可能是由于DG₂T系列树脂的聚合速率高于DG₁T系列树脂(表4),而聚合前端的快速移动能够减小分子链横向运动的时间,从而使得分子链沿着聚合前端移动方向(拉伸方向)更好地取向,因而表现出更高的拉伸模量。

2.4.2 弯曲性能

前端聚合DGT系列树脂试样的弯曲性能如图9所示。

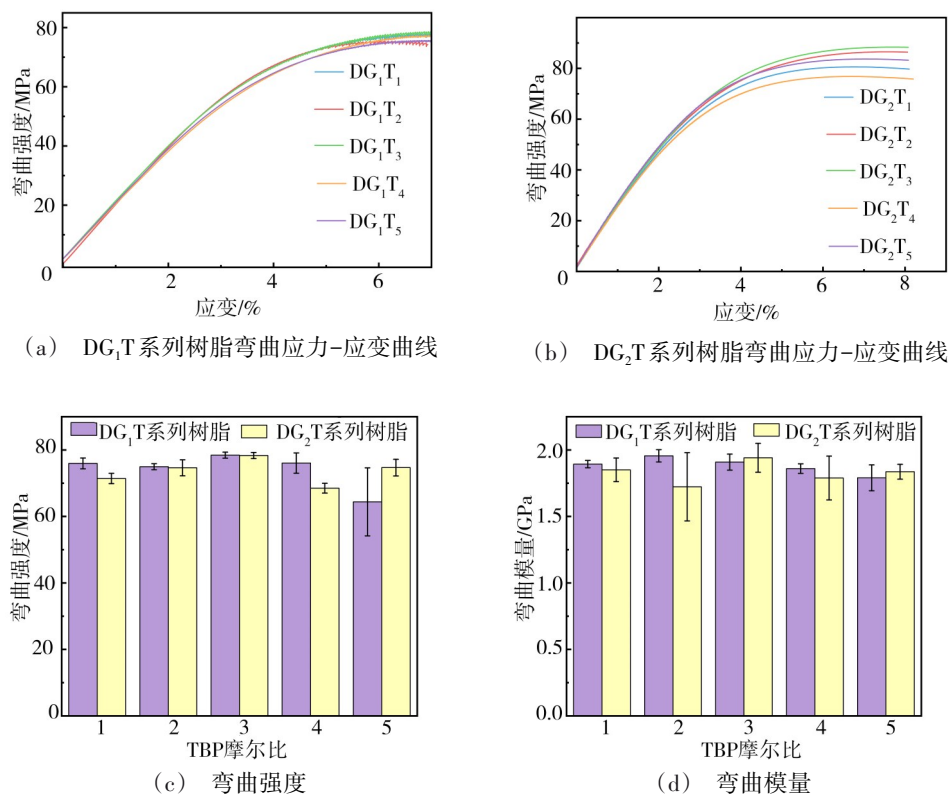


图9 DGT系列树脂弯曲性能

Fig. 9 The flexural properties of the DGT series resin

3 结论

(1)工艺性能方面,随着抑制剂含量的增加,用于解离GC2与TBP形成的络合物的能量增加,导致用于DCPD树脂的ROMP反应的热量减少,从而能够有效延长DCPD树脂的凝胶时间并提高凝胶温度。对于DG₁T系列树脂,TBP的摩尔比由1增加至5时,其凝胶时间由1 876 s延长至8 104 s,延长了3倍,而对于DG₂T系列树脂,随着TBP的摩尔比的增加,其工艺窗口由446 s延长至4 559 s,延长了9倍。

(2)耐热性能方面,由于TBP含量的增加并未改

变PDCPD分子的价键结构,因而PDCPD的热分解温度基本不发生变化,均在450 ℃左右,DG₁T系列树脂的 T_g 随TBP的摩尔比的增加而上升,在DG₁T₅达到最大值134.5 ℃,而DG₂T系列树脂的 T_g 在85 ℃左右,相比于DG₂T系列树脂,DG₁T系列树脂具有更高的玻璃化转变温度。

由图9(a)、图9(b)可以看出,TBP含量的变化对前端聚合DGT系列树脂的弯曲应力-应变行为影响甚微。应力-应变曲线在4%应变前保持良好的线性,表明DGT系列树脂主要发生弹性变形,而后应力-应变曲线逐渐偏离线性段,DGT系列树脂发生塑性变形。分析图9(c)、图9(d)可以看出,虽然前端聚合DGT系列树脂的弯曲性能随着TBP含量的变化存在一定的波动,但是变化幅度不大,无明显的规律,对比相同TBP含量、不同GC2含量的DGT系列树脂,其弯曲性能也相差不大,因此,TBP和GC2含量对前端聚合DGT系列树脂的弯曲强度和模量均无显著影响,其弯曲强度约为77 MPa,弯曲模量约为1.9 GPa。

(3)力学性能方面,由于TBP的主要作用是降低GC2的活性,对聚合物的结构无显著影响,因而TBP含量的增加对前端聚合DCPD树脂的拉伸性能、弯曲性能并无明显影响。

参考文献

- [1] SUSLICK B A, HEMMER J, GROCE B R, et al. Frontal polymerizations: From Chemical perspectives to macroscopic properties and applications [J]. *Chem. Rev.*, 2023, 123 (6): 3237–3298.
- [2] ZHAO S, LI J, AN M, et al. Energy-efficient manufacturing of polymers with tunable mechanical properties by frontal ring-opening metathesis polymerization [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2022, 34(1): 441–445.
- [3] 姜付本, 陈琦, 姜啟亮, 等. 聚双环戊二烯的催化共聚改性研究进展[J]. *热固性树脂*, 2017, 32(4): 56–61+6.
- JIANG F B, CHEN Q, JIANG Q L, et al. Research progress on catalytic copolymerization modification of polydicyclopentadiene [J]. *Thermosetting Resin*, 2017, 32(4): 6, 56–61.
- [4] POJMAN J A. Frontal Polymerization [M]. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. 2012: 957–980.
- [5] CHECHILO N, ENIKOLOP N S, KHVILIVI R Y. Phenomenon of polymerization reaction spreading [J]. *Doklady akademii nauk sssr*, 1972, 204(5): 1180.
- [6] FRULLONI E, SALINAS M M, TORRE L, et al. Numerical modeling and experimental study of the frontal polymerization of the diglycidyl ether of bisphenol A/diethylenetriamine epoxy system [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96(5): 1756–1766.
- [7] ROBERTSON I D, PRUITT E L, Jeffrey S. MOORE J S, et al. Frontal ring-opening metathesis polymerization of exo-dicyclopentadiene for low catalyst loadings [J]. *ACS Macro Letters* 2016 5(5), 593–596.
- [8] BIELAWSKI C W, GRUBBS R H. Living ring-opening metathesis polymerization [J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32(1): 1–29.
- [9] 产业调研网. 2024–2030 年中国聚双环戊二烯 (PDCPD) 产业市场深度调研及发展趋势与投资前景研究报告 [EB/OL]. (2025–01–25) [2025–01–25]. <https://www.cir.cn/8/35/JuShuangHuanWuErXiPDCPDHangYeXia.html>.
- Industry Research Network. 2024–2030 China Polydicyclopentadiene (PDCPD) Industry Market Depth Research and Development Trend and Investment Outlook Research Report [EB/OL]. (2025–01–25) [2025–01–25]. <https://www.cir.cn/8/35/JuShuangHuanWuErXiPDCPDHangYeXia.html>.
- [10] 江苏聚双环新材料科技有限公司. 高分子材料前沿: 聚双环戊二烯 (PDCPD) 的市场应用 [EB/OL]. (2025–01–25) [2025–01–25]. <http://www.pdcpd.com>.
- Jiangsu Jushuanghuan New Material Technology Co., Ltd. *Frontiers in Polymer Materials: Market Applications of Polydicyclopentadiene (PDCPD)* [EB/OL]. (2025–01–25) [2025–01–25]. <http://www.pdcpd.com>.
- [11] SHIEH P, ZHANG W, HUSTED K E L, et al. Cleavable comonomers enable degradable, recyclable thermoset plastics [J]. *Nature*, 2020, 583(7817): 542–547.
- [12] DEAN L M, WU Q, ALSHANGITI O, et al. Rapid Synthesis of Elastomers and Thermosets with Tunable Thermomechanical Properties [J]. *ACS Macro. Lett.*, 2020, 9 (6): 819–824.
- [13] MARIANI A, FIORI S, CHEKANOV Y, et al. Frontal ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(19): 6539–6541.
- [14] RUIU A, SANNA D, ALZARI V, et al. Advances in the frontal ring opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2014, 52(19): 2776–2780.
- [15] ROBERTSON I D, DEAN L M, RUDEBUSCH G E, et al. Alkyl phosphite inhibitors for frontal ring-opening metathesis polymerization greatly increase pot life [J]. *ACS Macro Lett*, 2017, 6(6): 609–612.
- [16] ROBERTSON I D, YOURDKHANI M, CENTELLAS P J, et al. Rapid energy-efficient manufacturing of polymers and composites via frontal polymerization [J]. *Nature*, 2018, 557 (7704): 223–227.