

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.09.006

自蔓延光固化树脂及其碳纤维复合材料光固化行为

赵培仲, 余周辉, 苏洪波, 戴京涛
(海军航空大学青岛校区航空机械系, 山东青岛 266041)

摘要: 设计了自蔓延光固化树脂体系, 并以此为基体制备了 UV 光固化碳纤维布增强的复合材料。研究了不同组成树脂的自蔓延光固化行为。结果表明, 光引发剂和热引发剂相互配合使用可以实现环氧树脂的自蔓延光固化, 其中热引发剂可以是自由基也可以是阳离子引发剂, 阳离子引发剂比自由基引发剂更容易诱发自蔓延固化。以自蔓延光固化树脂为基体制备的碳纤维布增强的复合材料可以实现快速光固化, 其固化过程是树脂的二维平面自蔓延过程。

关键词: 复合材料; 光固化; 固化行为; 自蔓延固化

中图分类号: V258 ; TB115 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)09-0028-05

Self-propagating Curing Behavior of UV Curable Resin and Its Carbon Fiber Reinforced Composite

Zhao Peizhong, Yu Zhouhui, Su Hongbo, Dai Jingtao

(Department of Aeronautical and Mechanical Engineering, Naval University of Aviation, Qingdao 266041, China)

Abstract : The self-propagating curing resins with different compositions were designed. Based on the resins, UV curable composites reinforced by carbon fiber fabric were prepared. The results show that combination of the photoinitiation and thermal initiation can realize the self-propagating curing of the epoxy resin. The thermal initiation may be cationic or radical. The cationic thermal initiation may be more easier to lead to self-propagating curing behavior. The carbon fiber fabric reinforced composite based on the resin can be cured quickly by UV radiation, and its curing course is an plane self-propagating course.

Keywords : composite ; UV curing ; curing behavior ; self-propagating curing

环氧树脂是常用的复合材料基体树脂,也是常用的可以实现光固化的树脂。光固化具有节能环保,快速便捷等突出的优点^[1-3],得到了很多研究者的关注,但是,由于紫外光的穿透性较差,光固化很难实现大厚度或不透光体系的快速光固化^[4-6]。为此,人们研究了具有自蔓延特性的光固化树脂体系^[7-9]。自蔓延固化通常分为热引发和光引发两种类型,其产生的原因主要是固化反应开始后,反应自身的放热能够引发并且保持固化反应的进行^[10-12]。反应一旦开始,就可以在没有外部热或者光的作用下一直持续到树脂全部固化完成。这样就可以较好地解决上述问题。研究树脂的固化行为不论从理论还是实际应用上都十分有意义。理论上,通过固化行为的研究,可以弄清楚固化机理,建立固化动力学模型,理解固化行为和材料性能之间的关系。应用上,固化行为的研究对于树脂的胶接工艺以及以其为基体的复合材料的固化成型工艺的制定都是十分关键的。自蔓延固化树脂体系的关键所在就是反应体系的放热,因此,在研究固化行为时,较多地采用对

树脂体系的温度进行监测的方法进行。文献中自蔓延固化大部分是在试管等容器中进行的,空间相对较小,而且主要是纵向一维方向的自蔓延固化行为^[13-15]。然而,对于实际制备复合材料层合板,则是面积较大、空间敞开的平面二维自蔓延。因此,笔者在研究了脂环族环氧树脂 T26 固化行为的基础上,还研究了碳纤维增强复合材料层合板的自蔓延光固化行为。

1 实验部分

1.1 实验材料

双(3,4-环氧环己基)甲基己二酸酯: T26, 结构如图 1 所示,江苏泰州泰特尔化工有限公司;

阳离子光引发剂 820 (二甲苯基碘鎓六氟磷酸盐): 姜堰市嘉晟科技有限公司;

碳纤维平纹布: 3K, 无锡鼎峰碳纤维织造有限公司;

联系人: 赵培仲, 博士, 讲师, 主要从事复合材料及其在航空维修中的应用

收稿日期: 2017-06-11

过氧化苯甲酰 (BPO): 上海国药集团;
引发剂 TI: 青岛东正浩机电科技有限公司。

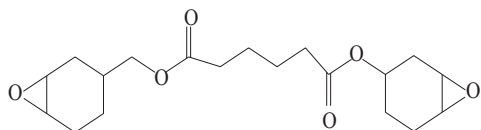


图1 T26环氧树脂的结构式

1.2 仪器及设备

高压汞灯: 1000 W, 上海煜业电光源制造有限公司;

热电偶: 市售。

1.3 树脂的固化

树脂的固化过程如图2所示。将配制好的树脂倒入试管中, 试管中引入热电偶监测并记录反应过程中的温度变化。两个热电偶之间的距离为 1 cm。采用高压汞灯辐照垂直试管的上部。高压汞灯和试管之间采用 UV 冷镜过滤, 尽量消除非紫外光的影响。在紫外光的辐照下, 上层的树脂由于紫外光的辐照先开始引发光固化反应, 反应一定时间后, 停止辐照, 反应放出的热量可以引发下部未反应区域的树脂继续进行固化反应, 形成逐渐下行的固化前沿, 最终完成全部树脂的固化。这一固化过程被称为前沿聚合或自蔓延聚合。

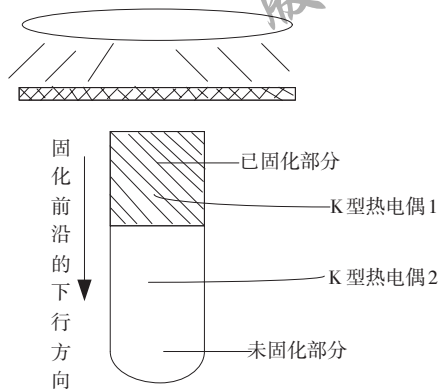


图2 固化过程示意图

对于试管中的某一点, 从固化反应开始到固化反应完成, 随着固化反应的不断进行, 该点的温度由于固化反应放热而不断升高, 最终会达到某最高温度。对于整体而言, 固化前沿处就是试管中固化反应正在快速进行的前沿, 也就是试管中的温度最高点。因此, 也可以说, 试管中的温度最高点就是试管中固化反应的最前沿, 也是已经固化的固体树脂和还没有反应的液体树脂的分界处。随着固化前沿的

不断下移, 温度最高点将会随之不断下移, 直至最终试管中的树脂全部完成固化反应。如图3所示, 图中曲线就是试管中某一点处的温度变化曲线。从图中可以看出, 在某一时间点, 温度急剧升高, 几秒钟内温度升高 100℃ 以上, 形成陡峭的曲线, 随后温度则逐渐下降。快速的温度攀升, 说明短时间内聚集了较多的反应放热, 这些能量足以引发后续的树脂开始固化反应。这也是自蔓延聚合或前沿聚合得以完成的关键所在。

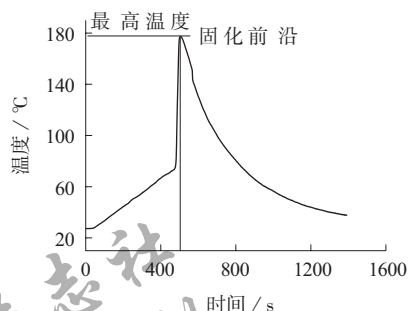


图3 典型的温度轮廓曲线

如果在试管中设置两个温度测量点, 则这两个点处都会出现前述的温度变化轮廓, 如图4所示。这两条曲线中的温度最高点分别对应着固化前沿到这两点处的时间。那么, 利用这两点之间的距离 l 和固化前沿分别到达两点的时间差 $t_2 - t_1$ 就可以得到固化前沿下移的速率 v , 如式(1)所示。

$$v = \frac{l}{t_2 - t_1} \quad (1)$$

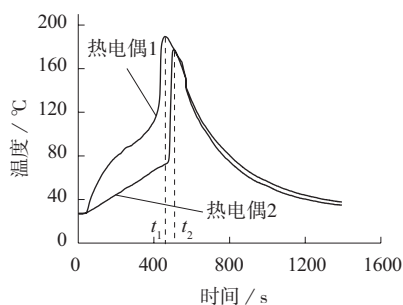


图4 不同点的温度轮廓曲线

固化前沿下移的速率越快, 相同条件时树脂完成固化的时间就越短。树脂的不同配方将会导致不同的固化前沿下移速率, 也就是不同的固化行为。进而产生不同的材料性能。实验中, 两点之间的距离全部是 1 cm。

表1列出了不同树脂配方, 其中树脂的基本组成是脂环族环氧树脂 T26。

表1 光固化树脂的组成

试样编号	T26 用量	引发剂用量			份
		BPO	820	TI	
R10	100	0	0	2	
R11	100	0	0	5	
R12	100	0	3	2	
R13	100	2	3	0	

2 结果与讨论

2.1 自蔓延固化机理

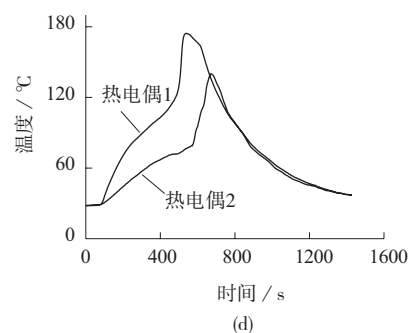
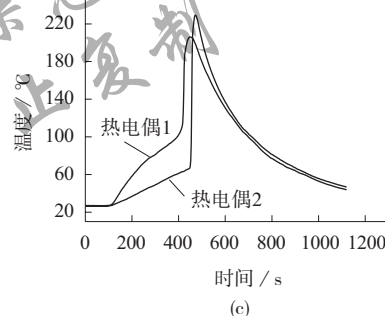
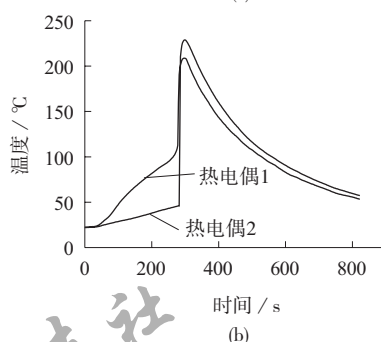
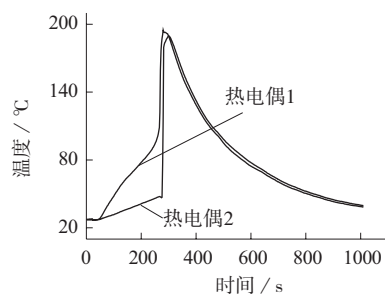
热引发剂 TI 和 BPO 主要是吸收热能进而分解产生阳离子和自由基。但是,环氧树脂的固化反应属于放热反应。反应热和紫外光辐照引起的树脂温度升高共同作用促使引发剂 TI 和 BPO 分解。引发剂 TI 分解产生阳离子,可以引发树脂的阳离子固化。引发剂 BPO 分解产生的自由基还可促进 820 的分解,进而促进环氧树脂的固化。反应则可以进一步放热促进热引发剂 TI 和 BPO 的分解,并引发未固化树脂的相继固化反应。因此,树脂从紫外光辐照引发上表面开始固化,逐渐地向下蔓延,最终完成全部固化。这就是树脂自蔓延聚合固化的过程。

图 4 中的两条温度轮廓曲线分别对应上方(表层)和下方测量点的温度轮廓,先达到最大温度的是上方测量点的温度曲线。两条温度曲线在初期,也就是自蔓延固化开始之前的升温阶段存在明显的差别。上方的温度上升不是线性的。下方的温度上升基本是线性的,而且温度升高较低(一般不超过 70℃)。事实上,上方的温度升高主要是固化反应放热和紫外光辐照的能量吸收引起的,而下方的温度升高主要是上方热量通过热传导而引起的。因此,下方的温度升高基本上呈线性,而且温度不高。但是,当固化前沿到达时,温度迅速升高,几乎在瞬间变成近乎垂直上升的趋势。

2.2 T26 树脂的自蔓延光固化行为

树脂 R10 和 R11 是环氧树脂 T26 中加入引发剂 TI 组成的,其中没有加入引发剂 820 和 BPO。实验表明,它们也能够通过紫外光辐照引发自蔓延固化反应。紫外光光源采用的高压汞灯并不是单一的紫外光,尽管经过冷镜的过滤,但是,在其辐照下仍然会有热效应,引起树脂温度升高。在一定的温度下,引发剂 TI 引发 T26 的自蔓延固化反应,如图 5a 和图 5b 所示。

当引发剂 TI 的用量从 2 份提高到 5 份时,固化前沿的下移速率从 3 cm/min 迅速达到 30 cm/min。这表明,引发剂 TI 含量的提高使得固化反应



a—R10; b—R11; c—R12; d—R13

图5 不同试样的光固化行为

非常剧烈,从上到下的自蔓延固化几乎瞬间完成。但是,由于反应剧烈引起的大量放热导致试样容易出现烧焦现象。

在树脂 R10 组成的基础上,加入光引发剂 820,含量增为 3 份,组成树脂 R12。根据图 5c,可以得到其固化前沿的下移速率是 2.5 cm/min。和树脂 R10 相比,固化前沿的下移速率有所下降,这可能是由于局部阳离子浓度较高导致热引发剂的分解速率

下降导致的。

考察树脂 R10, R11 和 R12 的引发自蔓延固化所需的时间可以得到,它们的引发时间分别是 268, 248 s 和 295 s。

树脂 R13 体系中的引发剂包括 820 和 BPO,没有引发剂 T1。从图 5d 可以看出,该体系也可以通过紫外光辐照引发自蔓延固化。在紫外光辐照下,引发剂 820 分解引发树脂 T26 的阳离子固化反应,反应放热可以促使引发剂 BPO 分解。同时,引发剂 820 吸收光能转变为激发态时也可能将能量转移给 BPO,诱发其分解产生自由基。BPO 分解产生的自由基反过来可以诱发 820 的进一步分解,诱发阳离子固化反应。因此,尽管紫外光的穿透能力有限,深层的引发剂 820 不能依靠吸收紫外光分解,但是, BPO 分解产生的自由基可以促使其分解,进而引发树脂的固化反应。这样在紫外光辐照引发后,体系就可以通过自蔓延固化实现大厚度树脂的完全固化。体系的固化前沿下移速率是 0.45 cm/min ,引发时间是 404 s。

2.3 T26 / 碳纤维布复合材料光固化行为

固化行为研究选择的树脂体系是具有自蔓延固化特点的树脂 R10。增强相选用碳纤维 3K 正交平纹布。光固化复合材料的固化行为研究,最主要是监测固化过程中的温度变化情况。因为如前所述,温度的变化反映了固化反应的情况。由于复合材料的固化形式是层合板,和在试管中树脂的固化不同。它具有开放的较大的平面面积,直接和大气接触。热电偶则放置于层间树脂中,高压汞灯辐照上表面。

图 6 是以树脂 R10 为基体的 3 层碳纤维复合材料层合板的固化温度监测情况。热电偶分别放置于表面,第 1 层和第 2 层之间以及第 3 层的下面。显然,固化过程中,从上到下,温度是逐渐下降的。停止辐照后温度则很快变得基本相同,并逐渐降为室温。和试管中树脂的固化完全不同,温度都是逐渐上升,没有近乎垂直的急剧上升阶段。在试管中,空间较小,热量相对集中,而且固化前沿的移动主要是向下的,相当于一维。但是,对于复合材料层合板,固化前沿不仅向下蔓延,而且还向左右蔓延,相当于二维,热量相对分散。同时,纤维和树脂相比具有更好的导热性能,连续的纤维也把热量向四周传导。因此,测量点的温度没有出现急剧上升的情况。这些热量正好有利于引发后续的树脂固化反应,进而完成复合材料的固化。但是,如果热量损伤过大,则

可能导致蔓延的终止而不能完全固化。这种 2 维平面的蔓延比试管中自上而下的蔓延要困难。

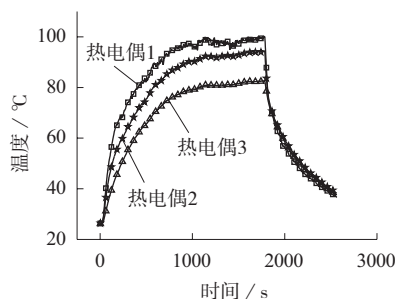


图 6 R10 树脂 / 碳纤维布复合材料光固化温度监测

为了增大温度测量点之间的距离,将铺层增加到 10 层。热电偶一个放置于第 1、第 2 层之间,另一个放置于第 9、第 10 层之间。测试结果如图 7 所示。停止辐照后,复合材料层合板仍然可以实现完全固化。这表明,对于较厚的碳纤维复合材料层合板,也可以实现快速的光固化制备。从图 7 可以看出,温度轮廓曲线和图 6 中的类似。这说明,对于类似板材,具有较大的敞开面积的自蔓延固化,由于其二维自蔓延的特点,并不像在试管中的固化那样,具有温度短时间快速升高的现象。

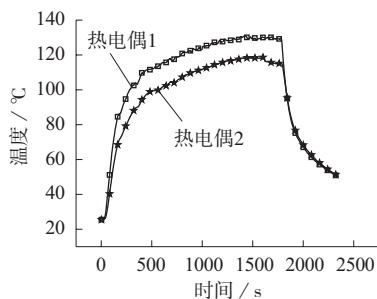


图 7 R10 树脂 / 碳纤维布复合材料光固化温度监测

为此,实际工程应用时,应考虑环境的影响。比如,如果有风,那么,敞开的面积将有可能导致反应热损失过大,而影响到复合材料的自蔓延固化。此时,可以采取遮挡措施或改变树脂配方,比如采用较大的引发剂用量,增大反应放热的剧烈程度。

3 结论

(1) 紫外光辐照引起光引发剂的分解,引发树脂的光固化,光固化反应的放热可以引发自由基热引发剂的分解,热引发剂分解产生的自由基可以进一步诱发光引发剂的分解,如此循环就实现了自蔓延固化。如果热引发剂可以直接分解产生阳离子,则可以更快地实现自蔓延固化。

(2) 以自蔓延光固化树脂为基体的碳纤维复合

材料,虽然不透光,但是也可以通过紫外光辐照实现快速的固化。其固化过程是树脂在二维平面内的自蔓延固化。

参考文献

- [1] Yagci Y, Jockusch S, Turro N J. Photoinitiated polymerization: Advances, challenges, and opportunities[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(15):6245–6260.
- [2] Boey F, Rath S K, Nga K, et al. Cationic UV cure kinetics for multifunctional epoxies[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86(2):518–525.
- [3] Crivello J V, Liu S. Photoinitiated cationic polymerizations of epoxy alcohol monomers[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38(3):389–401.
- [4] Nason C, Roper T, Hoyle C, et al. UV-induced frontal polymerization of multifunctional (meth)acrylates[J]. *Macromolecules*, 2005, 38:5506–5512.
- [5] Mariani A, Bidall S, Fiori S, et al. UV-ignited frontal polymerization of an epoxy resin[J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2004; 42:2066–2072.
- [6] Pojman J A, West W W, Simmons J. Propagating fronts of polymerization in the physical chemistry laboratory[J]. *Journal of Chemical Education*, 1997, 74:727–730.
- [7] Pojman J A. Frontal Polymerization. In: *Polymer Science: A Comprehensive Reference* [(eds) Matyjaszewski K, Möller M][M]. Amsterdam: Elsevier B V, 2012:957–980.
- [8] Chen S, Hu T, Tian Y, et al. Facile synthesis of poly(hydroxyethyl acrylate) by frontal free-radical polymerization[J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45:873–881.
- [9] Narayanan V, Scranton A B. Photopolymerization of composites[J]. *Trends in Polymer Science*, 1997, 5(12):415–419.
- [10] Zhou J, Jia S, Fu W, et al. Fast curing of thick components of epoxy via modified UV-triggered frontal polymerization propagating horizontally[J]. *Materials Letters*, 2016, 176:228–231.
- [11] Bomze D, Knaack P, Koch T, et al. Radical induced cationic frontal polymerization as a versatile tool for epoxy curing and composite production[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2016, 54(23):3751–3759.
- [12] Bomze D, Knaack P, Liska R. Successful radical induced cationic frontal polymerization of epoxy-based monomers by C–C labile compounds[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(47):8161–8167.
- [13] Chen Z, Liu P, Shi D, et al. Preparation of nano carbon black / epoxy composite by frontal polymerization[J]. *Applied Mechanics and Materials Trans Tech Publications*, 2014, 692:416–419.
- [14] Holt T V, Fazende K, Jee E, et al. Cure-on-demand wood adhesive based on the frontal polymerization of acrylates[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(40):44064–44069.
- [15] Tullier M P, Pojman J A. Cure-on-demand acrylamide grout using frontal polymerization[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2017, 29(10):1–6.

工业 4.0 时代塑料制品工厂的发展方向

德国宣布工业 4.0 的概念,标志着以智能制造为核心的智能经济时代到来了。在全面智能化的时代,注塑机作为未来智能化工厂的一分子,应实现哪些功能和应用,才能更好地促进整个塑料制造业的发展呢?

未来智能的塑料制品生产工厂应该是:设备智能、生产智能、服务智能。设备智能化从而实现生产智能化,生产智能化从而实现生产数据化,生产数据化有效地改变服务智能化。未来塑料制品生产工厂将朝着三大智能化方向发展:

第一,注塑设备的要求。未来智能注塑机都能利用生产系统设定生产需求,通过射频信息芯片和大数据平台,自动识别并调整/安装符合的模具、自动接水接气、自动接中子等生产需要的步骤,各种信息数据通过联网传输给注塑机云平台,注塑云根据大数据分析智能选择模具、自动安装模具、智能调整工艺,智能安排设定好的原料来完成个性化、批量化生产,还将能够和加工设备、组装设备、包装设备等进行配合,协作完成整体产品制造、包装、仓储、运输。

第二,智能生产。将客户需求反过来决定生产流程,为完成个性化生产和小批量生产,采用让生产原料和零部件先运行并引导完成整个生产过程。例如有 10 批次生产订单,每一批次都是客户定制,首先把客户定制需求直接输入到原料和零部件的识别芯片,智能拌料系统开始识别信息并提前

把信息传输给注塑云的中央控制器,由它智能判断如何配比原料、颜色、贴纸、嵌件、选择模具指挥机械手臂和自动供料系统来完成生产、包装并输送到专属仓库出运。

第三,智能服务。

(1) 智能主动服务。未来智能工厂的注塑机和辅助设备会通过各地的注塑云来接收工厂注塑机生产的状态、数据,在通过数据分析,最终得出机器需要保养、检修和某个部件有需要更换可提前准备配件,把被动服务变成智能主动将更安全、高效的服务客户。

(2) 生产力与生产需求对接服务。完成智能化生产后这个企业会转型成一个智能化的工厂,工厂所有的设备都将实现数据联通,都可以通过注塑云让工厂决策者时时知道生产状况,便于判断注塑机剩余的生产能力和是否需要多余的生产能力来一起完成生产制造。怎样利用多余生产能力提高效益减少投入?如果一个塑料制造企业有 100 台大小不一的注塑机,但在某一个时间点有剩余生产能力,就可以通过注塑云来出售,这些有生产需求和有生产能力的公司就可以完美对接,可以使生产企业有效的降低成本提高利润,而有生产需求但没有设备的个人或企业就有这样廉价的机会。最终通过注塑云把每个注塑机作为一个服务提供商,为投资者带来更大收益,能够让更多的创业者轻松的进入塑料制造业来实现他们的梦想。(中塑在线)