

光固化树脂及其复合材料制备与力学性能研究

何 芳 王玉林 黄 远 洪 亮 王红霞

(天津大学材料学院,天津 300072)

摘要 采用光固化技术制备了光固化树脂(EEPE)及其玻璃纤维增强(EEPE/GF)复合材料,研究了各种单体配比对 EEPE 力学性能的影响,经过比较确定了可用于制备复合材料的单体配比;比较了 EEPE 与 EEPE/GF 复合材料的力学性能。结果表明,采用光固化技术制备 EEPE 基复合材料具有可行性;EEPE/GF 复合材料的弯曲性能、横向剪切强度及冲击强度明显优于 EEPE,而纵向剪切强度低于 EEPE。在光固化过程中,由于 EEPE/GF 复合材料中增强纤维对光的反射、漫射甚至吸收,使试样厚度受到一定的限制。

关键词 光固化树脂 复合材料 玻璃纤维 制备 力学性能

与传统的热固化技术相比,光固化技术具有节能、无污染、固化速度快、可室温固化、可选择固化部位及制品物理力学性能好等优点^[1,2],已被广泛用于印刷制版、感光材料、医用材料、透明件粘接等方面^[3]。玻璃或石英粉增强的光固化树脂(EEPE)基复合材料以其操作方便、塑型能力强、固化时间短等特点而在牙科修复方面实现了商品化^[4,5],但是对 EEPE 力学性能及纤维增强 EEPE 复合材料的研究并不多见。笔者通过对不同单体配比的 EEPE 进行力学性能分析,确定了最终可用于制备玻璃纤维(GF)增强 EEPE(EEPE/GF)复合材料的基体单体配比,并对 EEPE 和 EEPE/GF 复合材料的性能进行了比较。

1 实验部分

1.1 原材料

双酚 A 乙氧基二甲基丙烯酸酯:分子简式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$,其中 $n=2,15$ 时,分别以 E1 和 E2 表示,美国 Aldrich 试剂公司;

聚乙二醇二甲基丙烯酸酯:美国 Aldrich 试剂公司;

樟脑醌(CQ)、乙烷基 4-(二甲氨基)安息香酸盐(DMABE):美国 Aldrich 试剂公司;

E 型无碱 GF:南京玻璃纤维研究院;

乙烯基三乙氧基硅烷:A-151,天津试剂公司。

1.2 仪器与设备

拉力试验机:LJ-5000A 型,广州试验仪器厂;

简支梁冲击试验机:UT/10/40 型,天津大学机械制造厂;

固化灯:300 W 管形照明卤钨灯,佛山电器照明股份有限公司。

1.3 GF 表面处理

GF 表面处理包括清洁处理和偶联处理。清洁处理是将 GF 在 400℃加热炉中处理 2 h,以除去 GF 加工过程中涂敷的浸润剂^[6],然后放入 NaClO 与 CH_3COOH 的混合水溶液(二者的摩尔比为 1:1,NaClO 的质量分数为 15%)中,在 40℃左右的烘箱中放 12~18 h,取出后将 GF 用蒸馏水反复冲洗并在烘箱中烘干,以去除清洁后留下的茶色物质;偶联处理是将清洁处理后的 GF 放入含 0.9%偶联剂 A-151 的丙酮溶液,使溶液刚好将其浸没,并在室温使丙酮自然挥发,然后放入 80℃烘箱中烘片刻,使未与 GF 作用的 A-151 挥发掉。

1.4 EEPE 的制备

模具由玻璃板和 2 mm 厚的钢板构成,周围用螺栓紧固。将主单体 E1、E2 及副单体聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(简称 E)按照一定比例充分混合,加入适量的光敏引发剂 CQ 和 DMABE,充分搅拌并放入真空箱内脱泡;然后注入模腔;再次放入真空箱内脱泡,在大气环境中照射固化,而后放置一定时间使其完成后固化。

1.5 EEPE/GF 复合材料的制备

将经表面处理的 GF 浸少许丙酮平铺在模具中,紧固模具并放在真空箱内使丙酮充分挥发;将各单体按配比进行充分混合,加入光敏引发剂 CQ 和 DMABE,充分搅拌并放入真空箱内脱泡;然后注入铺有 GF 的模具,使 GF 充分浸润;再次放入真空箱内脱泡,然后进行光固化。

1.6 性能测试

弯曲性能按 GB/T 1449-1983 测试;

剪切性能按 GB/T 3355 - 1982 测试;
冲击性能按 GB/T 1451 - 1983 测试;
硬度按 GB/T 3398 - 1989 测试。

2 结果与讨论

2.1 单体对比对 EEPE 力学性能的影响

进行了 3 组单体含量配比试验,每组中分别将 E1、E2、E 的质量分数设定为 70%、15%、15%,改变另两种单体的含量,各组的引发剂含量不变,每 1 000 g 基体中 CQ、DMABE 含量分别为 0.02、0.04 mol。

2.1.1 E2/E 配比

表 1 是固定 E1 质量分数为 70% 时 E2/E 的质量对比对 EEPE 力学性能的影响。由表 1 可以看出,随着 E 含量的增加,EEPE 的剪切强度、弯曲强度及弯曲弹性模量均有提高。这是因为, E 分子中不含有刚度大的苯环,属于柔性链,在固化过程中, E 可以使链段向各个方向延伸,分子间产生适度的交联,分子链不易发生相对滑移和大的形变而使强度提高。但冲击强度的变化与其它性能相反,其具体原因尚待进一步研究。经过比较可发现 E2/E = 5/25 时对应 EEPE 的剪切、弯曲性能较好。

表 1 E2/E 对比对 EEPE 力学性能的影响

项目	E2/E				
	25/5	20/10	15/15	10/20	5/25
剪切强度 /MPa	27.37	27.95	25.36	27.99	28.32
弯曲强度 /MPa	15.49	24.61	19.43	18.68	28.90
冲击强度 /kJ · m ⁻²	2.404	1.538	2.049	1.580	1.053
弯曲弹性模量 /GPa	0.74	1.00	0.94	0.83	1.33
硬度 (HB)	5.35	6.75	5.60	6.39	7.01

2.1.2 E1/E 配比

表 2 是固定 E2 质量分数为 15% 时 E1/E 的质量对比对 EEPE 力学性能的影响。由表 2 可以看出,各组 EEPE 的剪切强度、弯曲强度和冲击强度相差不大,而弯曲弹性模量和硬度在 E1/E = 75/10 时达到最高。其原因是随着 E1 含量的减少,EEPE 分子中刚性基团苯环含量减少,使硬度降低;同时, E 含量增加,使 EEPE 内部交联程度增加,在 E1/E = 75/10 时这两方面的影响达到最佳配合状态,此时

表 2 E1/E 对比对 EEPE 力学性能的影响

项目	E1/E				
	80/5	75/10	70/15	65/20	60/25
剪切强度 /MPa	27.55	26.90	25.36	26.45	23.67
弯曲强度 /MPa	23.90	25.78	19.43	16.44	13.08
冲击强度 /kJ · m ⁻²	1.112	1.559	2.049	2.016	1.458
弯曲弹性模量 /GPa	1.17	1.47	0.94	0.79	0.60
硬度 (HB)	6.45	7.16	5.60	4.66	3.86

EEPE 的力学性能较好。

2.1.3 E1/E2 配比

表 3 是固定 E 质量分数为 15% 时 E1/E2 的质量对比对 EEPE 力学性能的影响。由表 3 可以看出,各组 EEPE 的力学性能除了冲击强度外都随着 E1 含量的减少而降低。这是因为,聚合体系的反应速率主要是受 E1 控制,随着 E1 含量的减少,反应速率降低,使得最后得到的聚合物的分子量减小,材料强度降低^[8]。经过比较可发现 E1/E2 = 80/5 时对应 EEPE 的力学性能较好。

表 3 E1/E2 对比对 EEPE 力学性能的影响

项目	E1/E2				
	80/5	75/10	70/15	65/20	60/25
剪切强度 /MPa	26.38	25.97	25.36	24.84	24.84
弯曲强度 /MPa	27.83	25.40	19.43	13.45	11.58
冲击强度 /kJ · m ⁻²	1.038	1.220	2.049	1.644	2.235
弯曲弹性模量 /GPa	1.33	1.24	0.94	0.64	0.54
硬度 (HB)	8.13	7.52	5.60	4.29	3.74

综合表 1 ~ 表 3,可选择 E1/E2/E = 70/5/25 为 EEPE 复合材料的基体配比。

2.2 EEPE 与 EEPE/GF 复合材料的力学性能对比

表 4 为 E1/E2/E = 70/5/25 时 EEPE 与 EEPE/GF 复合材料的力学性能对比。由表 4 可以看出, EEPE/GF 复合材料的弯曲性能、横向剪切强度及冲击强度明显优于 EEPE,而纵向剪切强度低于 EEPE 树脂,这说明 EEPE/GF 复合材料与其它纤维增强树脂基复合材料一样,纤维的加入可有效改善其力学性能,同时使树脂基体的连续性下降,因而在受到载荷时,纵向剪切强度降低。

表 4 EEPE 与 EEPE/GF 复合材料的力学性能对比

项目	EEPE	EEPE/GF
横向剪切强度 /MPa	28.32	105.29
纵向剪切强度 /MPa	28.32	23.88
弯曲强度 /MPa	28.90	315.06
弯曲弹性模量 /GPa	1.33	20.54
冲击强度 /kJ · m ⁻²	1.05	68.97

与其它树脂基复合材料不同, EEPE 基复合材料的固化反应能量主要来源于各种光线。光的能量随其在树脂中的传播而逐渐降低,同时因 EEPE/GF 复合材料中 GF 对光的反射、漫射甚至吸收,使光线能量损耗更为显著,因而试样厚度受到一定的限制。另外 EEPE 基复合材料选用的增强剂除了要满足一般增强剂的基本要求外,还要求对光线具有很好的透过性和较小的吸收性,即增强剂的存在应尽量减少对光能量的损耗,从而保证基体对光能量具有较高的利用率,所以增强剂的光学性能及加入量对于

EEPE 基复合材料的性能有直接影响。光学性能好的 GF 和石英纤维是制备 EEPE 基复合材料比较理想的增强剂。EEPE 也能进行热固化,若将热固化与光固化技术相结合,不但能使固化程度提高,同时还可降低 EEPE 基复合材料对增强剂的基本要求,因此将两种固化方式结合起来可能是 EEPE 基复合材料今后发展的一个方向。

3 结论

(1) 当单体 E1/E2/E = 70/5/25 时,制备出的光固化树脂力学性能比较优异。

(2) 采用光固化技术制备光固化树脂基复合材料的方法是比较可行的。

(3) 玻璃纤维增强光固化树脂基复合材料的弯曲性能、横向剪切强度及冲击强度明显优于光固化树脂,而纵向剪切强度低于光固化树脂。

(4) 与其它树脂基复合材料不同,光固化树脂基复合材料由于增强纤维对光的反射、漫射甚至吸收,使试样厚度受到一定的限制。

参考文献

- 1 杨永源,吴玉民,胡辉,等.辐射固化材料的现状和某些发展.感光科学与光化学,2002,20(3):1
- 2 王素琴,曹瑞军,段玉岗.光固化树脂的制备及应用.化学工程,1999,27:44
- 3 孙晓丹,冯华君,包建文.辐射固化复合材料进展.工程塑料应用,2002,30(10):54
- 4 Taira M, Suzuki H, Toyooka H, et al. Refractive index of inorganic fillers in seven visible-light-cured dental composite resins. J Mater Sci Lett, 1994, 13(1):68
- 5 Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA, BisGMA and TEG-DMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. Dent Mater, 1998, 14(1):51
- 6 上海化工学院,武汉建材学院,哈尔滨建工学院.玻璃钢工艺学.北京:中国建筑工业出版社,1979.
- 7 Majola A, Vainionpaa S, Rokkanen P. Absorbable self-reinforced polylactide (SR-PLA) composite rods for fracture fixation: strength and strength retention in the bone and subcutaneous tissue of rabbits. J Mater Sci Mater Med, 1992(3):43
- 8 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理.上海:复旦大学出版社,2001.

STUDY ON PREPARATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF LIGHT-CURED RESIN AND ITS COMPOSITE

He Fang, Wang Yulin, Huang Yuan, Hong Liang, Wang Hongxia

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

ABSTRACT Light-cured resin(EEPE) and its glass fiber reinforced composite(EEPE/GF) were prepared through light-cured technique. The influence of monomers proportion on mechanical properties of EEPE was investigated, and the monomers proportion of resin matrix in light-cured composite was determined. The properties of EEPE and EEPE/GF composite were compared. The results showed that the preparation of EEPE matrix composite by light-cured technique was doable. The properties of EEPE/GF composite, such as bending property, transverse shear strength and impact strength, were superior to EEPE, but longitudinal shear strength. During the light-cured process the curing thickness of EEPE/GF composite was limited, because the light was reflected, diffused and absorbed by reinforced fiber in composite.

KEYWORDS light-cured resin, composite, glass fiber, preparation, mechanical property

我国车用塑料需求量将猛增

2003 年我国的汽车产量突破 400 万辆,排名升至全球第四位。在汽车产业快速增长的拉动下形成了一个与汽车有关的高增长产业群,塑料产业就是这个产业群中重要的一员。

虽然目前我国的车用塑料量并不很大,但正处于高速增长的阶段。预计到 2015 年,全国汽车产量可达 975.76 万辆,届时汽车用塑料将达到 407 万 t。

当前世界汽车材料技术发展的主要方向是轻量化和环保化,减轻汽车自重是降低汽车排放、提高燃油效率的最有效措施之一。汽车的自重每减少 10%,燃油的消耗可降低 6%~8%,目前国外汽车自重同过去相比已减轻了 20%~26%。预计未来 10 年内,轿车自重还将减轻 20%,新型轻量

化材料的开发与应用将继续成为汽车材料的热点之一。

(望信)

常温可压变塑料受关注

美国麻省理工学院(MIT)科学家最近在《自然》杂志介绍,某些嵌段共聚物在常温下施加压力可改变形状。

这类被称作“常温可压变塑料”的材料在进行制造和加工处理时只需要消耗很少量的能源,且添加剂用量少,回收利用率高,可用于替代目前使用的热塑性弹性体材料(TPE)、橡胶改性塑料及半晶状聚合物。他们还通过实验证明了这类嵌段共聚物可使用压模设备加工成刚性透明制件,不会导致聚合物、阻燃剂、紫外线稳定剂等变质。重复回收和再模注加工 10 次,性能都未出现下降。该项研究还未实现产业化。

(中塑)