

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.01.019

紫外红外共同固化环氧树脂的固化行为^{*}

赵培仲,魏华凯,胡芳友,黄旭仁,戴京涛,李艳丽

(海军航空工程学院青岛校区航空机械系,山东青岛 266041)

摘要:采取先用紫外辐照引发,后改用红外辐照的方法固化添加了不同用量稀释剂的环氧树脂体系,通过凝胶转化率表征体系固化度,对不同体系的固化行为进行研究,并用 Avrami 方程分析体系的固化反应行为。结果表明,紫外辐照时间延长可以提高固化反应速率,而稀释剂用量的增加则会降低固化反应速率。用 Avrami 方程可以较好地描述终止紫外辐照后体系的固化反应行为,Avrami 方程中的 Avrami 指数值和体系中活性反应中心有关。非平衡态热力学涨落理论分析表明,固化体系的松弛时间随着紫外辐照时间的增加而减小。

关键词:环氧树脂;光固化;固化行为;紫外辐照;红外辐照

中图分类号: O631.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)01-0076-05

Curing Behavior of Epoxy Resin Cured by Ultraviolet and Infrared Irradiation

Zhao Peizhong, Wei Huakai, Hu Fangyou, Huang Xuren, Dai Jingtao, Li Yanli

(Department of Aeronautical and Mechanical Engineering, Qingdao Branch, Naval Academy of Aeronautical engineering, 266041 Qingdao, China)

Abstract : Ultraviolet curable epoxy resin systems with different contents of diluent agent were cured by means of initial ultraviolet irradiation and subsequent infrared irradiation. The gel conversion ratios were measured to investigate curing behaviors of different epoxy resin systems. The Avrami equation was used to analyze system's curing reaction behavior. The results show that curing reaction rate increases with the prolongation of ultraviolet irradiation. However, more diluent agent can lead to lower curing reaction rate. The Avrami equation can explain reasonably the curing behavior after stopping ultraviolet irradiation. The Avrami parameter is related to actively reactive centers. Analysis according to non-equilibrium thermodynamic fluctuation theory shows that relax time of epoxy resin system decreases with the increase of ultraviolet irradiation time.

Keywords : epoxy resin ; photoinitiated curing ; curing behavior ; ultraviolet irradiation ; infrared irradiation

紫外光固化是一种正迅速发展的绿色制备技术,它可以在室温或更低温度下迅速进行,因而具有广泛的应用领域^[1-2]。目前,尽管自由基光固化的应用更加广泛,但是由于阳离子光固化不会被氧阻聚,而且,在干燥的环境中,一旦固化反应被紫外光引发,即使停止光照,反应仍能继续进行^[3-5]。因此,阳离子光固化的研究得到了越来越多的重视。

在实际应用中,紫外光的辐照时间通常是有限的,特别是对于较厚的树脂层(紫外光的穿透性有限),所以,实际应用中大多存在暗反应的问题,也就是辐照结束之后树脂继续固化的问题^[6-7]。这对于光固化树脂的最终性能十分关键。研究辐照之后,光固化树脂的固化反应行为,对于制定科学的固化工艺,获得最佳的树脂性能十分重要。通常升高温度,可以有效地提高阳离子光固化的速率^[8-9],但是在很多情况下对构件直接升温较难实现。红外辐照所需设备简单,而且可以较好地实现升温的需求。

因此,笔者针对环氧树脂(EP)阳离子光固化体系,研究其在紫外光辐照引发固化反应后,继续红外辐照的情况下体系的固化行为。

1 实验部分

1.1 原材料

EP:双酚A型,E44,镇江丹宝树脂有限公司;

稀释剂:692,安徽新远化工有限公司;

阳离子光引发剂二甲苯基碘鎓六氟磷酸盐:姜堰市嘉晟科技有限公司;

丙酮:分析纯,天津市凯通化学试剂厂。

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;

^{*} 中国博士后科学基金项目(20110491882)

联系人:赵培仲,博士,工程师,主要从事聚合物及其复合材料的应用研究

收稿日期:2012-10-18

红外灯: 250 W, 浙江海宁祝场特种灯泡厂。

1.3 试样制备

光固化树脂体系引发剂用量为树脂质量的3%。稀释剂可以改善树脂工艺性能, 为研究其影响, 分别选择15%, 20%, 30%的用量组成不同的树脂体系, 分别标记为315, 320, 330树脂。固化过程采用先紫外辐照引发固化反应, 之后终止紫外辐照, 用红外辐照继续固化90 min。分别选择60, 70, 80, 90, 120 s的紫外辐照时间, 研究体系的固化行为。EP体系置于载玻片上, 约1 mm厚。高压汞灯和红外灯与树脂之间都保持25 cm的垂直距离。

1.4 凝胶转化率测试

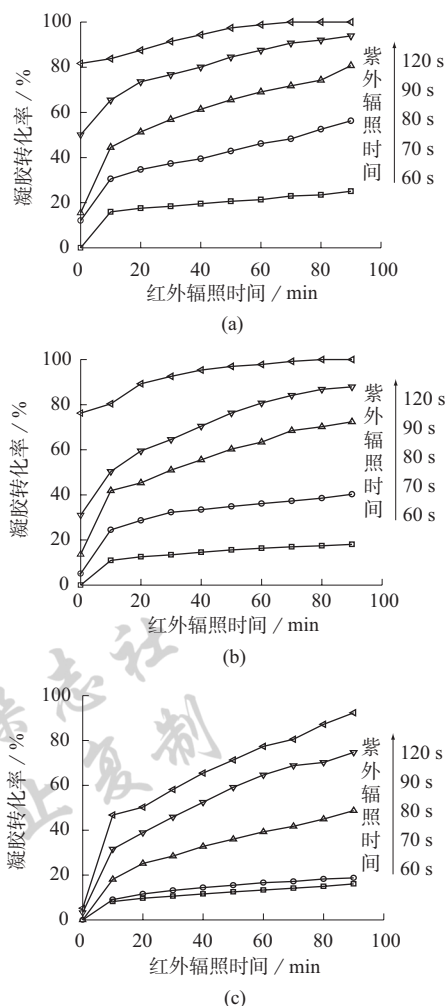
将固化树脂用丙酮浸泡24 h, 而后烘干至恒重, 称量凝胶质量, 和浸泡前树脂质量相比得到凝胶转化率。紫外辐照结束后, 立即取样, 作为初始凝胶转化率。随后每间隔10 min取样, 测量体系的凝胶转化率。

2 结果与讨论

2.1 凝胶转化率

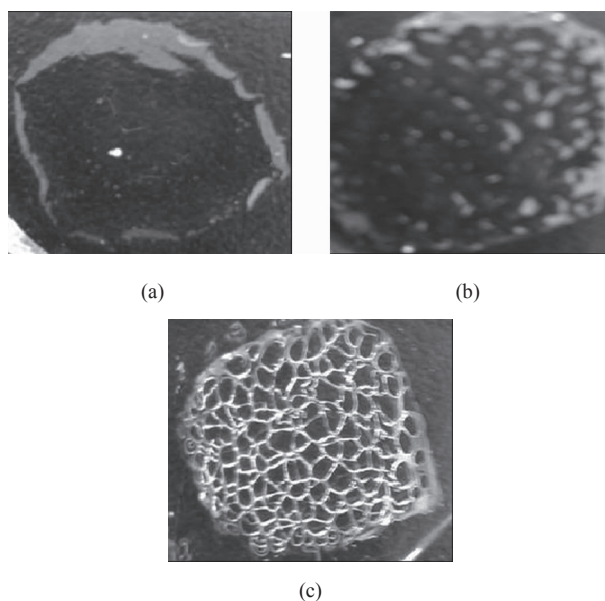
图1示出不同树脂的凝胶转化率。由图1可看出, 随着红外辐照时间的延长, 树脂的凝胶转化率逐渐增加, 即固化度不断提高, 说明阳离子光固化反应一旦引发, 即使停止紫外辐照, 固化反应仍能继续进行。由图1还可看出, 紫外辐照时间越长, 红外光辐照之前的初始凝胶转化率越大, 而且随后的凝胶转化率增加也越快。这是因为, 较长的紫外辐照时间, 引发了更多的阳离子活性中心, 更利于固化交联反应的进行。对于稀释剂含量不同的试样来说, 同样条件下, 稀释剂用量越多, 凝胶转化率增加越慢, 而且初始凝胶转化率也低。对于330试样, 紫外辐照时间小于90 s时, 没有初始凝胶出现。但是, 红外光辐照10 min后, 凝胶转化率则大幅增加。也就是说, 虽然一开始的紫外辐照产生了阳离子活性中心, 但是, 树脂体系并没有形成交联网络, 而后链增长和交联反应快速进行, 形成交联网络, 凝胶转化率随之提高。而对于稀释剂用量较少的树脂体系, 则在紫外辐照60 s后就形成了交联网络。

图2为不同树脂的固化图片。稀释剂用量较多、黏度较低的体系330在固化过程中出现了很明显的固液分离现象。这是由于固化反应引发后, 部分树脂交联凝胶后, 其它部分尚未凝胶, 凝胶部分固化收缩, 而体系的黏度又比较低, 导致固液分离。图2b



a—315; b—320; c—330

图1 不同树脂的凝胶转化率



a—315 或 320 固化过程; b—330 固化过程; c—330 浸泡干燥后固化

图2 不同树脂的固化图片

是 330 树脂固化过程中出现分离的现象,白色区域是凝胶部分收缩形成的,而黑色的部分则是尚未凝胶的树脂。图 2c 是用丙酮浸泡 24 h,干燥后固化树脂的图片,很明显,未凝胶的部分被丙酮溶解,而固化部分树脂呈现网状结构,图中黑色区域是网孔,白色的则是固化的树脂。图 2a 则是稀释剂用量较少的 315 或 320 树脂固化过程中树脂的典型图片,表现相对比较均一。

2.2 Avrami 方程对固化反应的分析

原本描述聚合物结晶动力学过程的 Avrami 方程可以成功地用于研究树脂凝胶后的固化行为^[10-14]。将固化度代替结晶度,则方程为

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

式中: α ——固化度,即凝胶转化率;

t ——固化时间;

k ——凝胶点后固化反应速率常数;

n ——反映固化机理的 Avrami 指数。

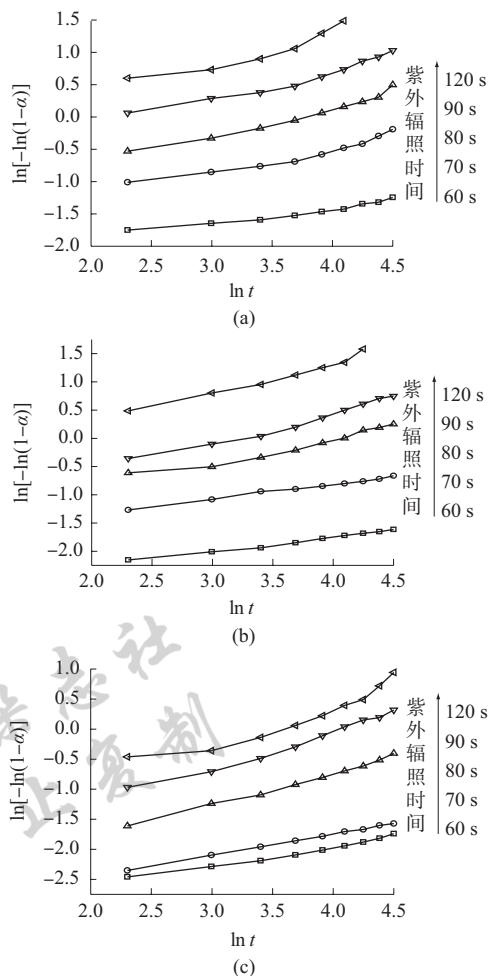
将方程两边同时取两次自然对数,则有

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \ln t \quad (2)$$

所以根据所测得的固化度和固化反应时间,就可以得到固化反应速率常数,如图 3 所示,所研究树脂体系的固化反应可以用 Avrami 方程较好地描述。从图中直线拟合得到斜率和截距,分别对应 n 和 $\ln k$ 。不同体系在不同紫外辐照时间后的 k 和 n 数据如表 1 所示。从表 1 可以发现,在所研究的树脂体系中,随着紫外辐照时间的延长,在红外光辐照下的固化反应速率逐渐增加。体系稀释剂用量的增加会导致固化反应速率下降。但是,这些数据和文献中的热固化反应相比要大很多,基本上和 100℃ 时的固化反应相当^[10]。这正体现了光固化快速、节能的优势。

对于反应固化机理的常数 n ,三种体系都随着紫外辐照时间的增加而呈现增大的趋势。紫外辐照时间增加,就意味着阳离子活性反应中心的增加,凝胶网络的扩展中心不断增加,相当于结晶过程中的晶核数目增加,所以常数 n 值也逐渐增加。

对应相同的紫外辐照时间,稀释剂用量较多、黏度较低的 330 树脂的 n 值整体上较大,而 315 和 320 树脂体系的则比较接近。这可能由于 330 树脂在光固化过程中出现了明显的固液分离现象,导致固液之间的反应很难进行,大部分的阳离子活性反应中心集中在已经凝胶的部分树脂中,使得活性反应中心的浓度相对更高一些。所以,通过 n 值的变



a—315 ; b—320 ; c—330

图3 不同树脂固化反应的 Avrami 曲线

表1 Avrami 方程中 k 和 n 的值

树脂体系	紫外辐照时间 / s	k	n
315	60	0.10	0.22
	70	0.15	0.36
	80	0.20	0.44
	90	0.36	0.44
	120	0.54	0.48
320	60	0.06	0.25
	70	0.15	0.26
	80	0.18	0.42
	90	0.19	0.53
	120	0.47	0.52
330	60	0.04	0.33
	70	0.04	0.35
	80	0.06	0.53
	90	0.086	0.61
	120	0.12	0.63

化可以对光固化 EP 体系的固化行为进行研究。

2.3 非平衡态热力学涨落理论和 Flory 凝胶化理论分析

Hsich 的非平衡态热力学涨落理论是直接描述固化过程中体系物理力学性能的变化^[10-12]。其描

述固化度的方程和 Avrami 方程在形式很相近,为

$$\alpha = 1 - \exp[-(\frac{t}{\tau})^\beta] \quad (3)$$

式中: τ ——松弛时间;

β ——松弛时间分布宽度系数。

和 Avrami 方程对比, β 可以和 n 对应,而 k 则和 τ^β 对应。当固化时间等于松弛时间 τ 时,可以根据 Hsich 方程得到固化度为 63.2%。根据图 1 凝胶转化率就可以找到不同体系不同条件下的松弛时间。很明显,紫外辐照时间越长,松弛时间越短。相应的 τ^β 就越大,对应 Avrami 方程的固化反应速率越大。将 β 和 n 对应,则可以发现,随着紫外辐照时间的增加,阳离子活性反应中心增多,进而引起体系松弛时间分布宽度的增大。

根据 Flory 凝胶化理论,固化树脂体系在凝胶点时的化学转化是一定的,与反应温度和实验条件无关^[10-12]。因此,可以从凝胶化时间 t_g 来推求体系固化反应的表现活化 E ,它们之间的关系为

$$t_g = Ae^{E/RT} \quad (4)$$

式中: A ——常数;

R ——气体常数;

T ——固化反应温度^[10]。

对于所研究的每种光固化树脂体系而言,固化温度和表现活化能是相同的。但是,根据凝胶转化率曲线,很容易推知紫外辐照时间越长,凝胶化时间越短,也就是说常数 A 的值越小。如果用 Arrhenius 公式中的频率因子和常数 A 对应,则说明随着紫外辐照时间的延长,体系初始凝胶转化率提高,固化反应受动力学影响相对减弱,而逐渐转变为更多地受扩散控制。

3 结论

(1) 研究了 EP 光固化体系在停止紫外辐照后的固化反应行为。为了提高固化反应的速率,将反应置于红外辐照之下。通过凝胶转化率测量反映体系固化反应的程度。结果表明,紫外辐照时间越长,体系中的阳离子活性反应中心增加,凝胶转化率的增大越快。体系中稀释剂的用量增加,不仅降低反应速率,而且由于体系黏度较低,导致出现明显的固液分离现象。

(2) 用 Avrami 方程可以较好地描述终止紫外辐照后体系的固化反应行为。通过数值拟合得到的固化反应速率常数随着紫外辐照时间的延长而增大。Avrami 指数 n 和体系中活性反应中心的浓度相关,

随着紫外辐照时间的延长, n 值逐渐增大。非平衡态热力学涨落理论分析表明,松弛时间对应凝胶转化率为 63.2% 时的固化时间,并随着紫外辐照时间的延长而缩短。关系式 $t_g = Ae^{E/RT}$ 中的常数 A 减小,表明体系初始的凝胶转化率较高,固化反应更多地受扩散控制。

参考文献

- [1] 吕波, 聂俊. 三缩乙二醇双甲基丙烯酸超低温紫外光聚合 [J]. 感光科学与光化学, 2005, 23(5): 321-326.
Lv Bo, Nie Jun. Super-Low temperature UV polymerization of TEGDMA [J]. Photographic Science and Photochemistry, 2005, 23(5): 321-326.
- [2] Yagci Y, Jockusch S, Turro N J. Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities [J]. Macromolecules, 2010, 43(15): 6245-6260.
- [3] Yagci Y. Photoinitiated cationic polymerization of unconventional monomers [J]. Macromolecular Symposia, 2006, 240(1): 93-101.
- [4] Kahveci M U, Tasdelen M A, Cook W D, et al. Photoinitiated cationic polymerization of mono and divinyl ethers in aqueous medium using ytterbium triflate as Lewis acid [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2008, 209(18): 1881-1886.
- [5] Crivello J V, Liu S. Photoinitiated cationic polymerization of epoxy alcohol monomers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 38: 389-401.
- [6] 马国章, 吴建兵, 许并社. 紫外光固化暗反应过程中 C=C 双键转化率的红外光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(7): 1780-1784.
Ma Guozhang, Wu Jianbing, Xu Bingshe. Study on the conversion of acrylic C=C double bonds during dark reaction after UV curing using infrared spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(7): 1780-1784.
- [7] Decker C. Photoinitiated curing of multifunctional monomers [J]. Acta Polymerica, 1994, 45 (5): 333-347.
- [8] Boey F, Rath S K, Ng A K, et al. Cationic UV cure kinetics for multifunctional epoxies [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(2): 518-525.
- [9] 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.
- [10] 徐卫兵, 何平笙. Avrami 法研究环氧树脂 / 蒙脱土 / 咪唑纳米复合材料的固化动力学 [J]. 功能高分子学报, 2001, 14(1): 66-70.
Xu Weibing, He Pingsheng. Study on cure Kinetics of epoxy resin / montmorillonite / imidazole nanocomposite by Avrami equation [J]. Journal of Functional Polymers, 2001, 14(1): 66-70.
- [11] 邹纲, 方堃, 盛夏, 等. 动态扭振法研究聚甲基丙烯酸甲酯 / 蒙脱土纳米复合材料的本体插层聚合 [J]. 高等学校化学学报,

- 2003, 24(3):537-540.
- Zou Gang, Fang Kun, Sheng Xia, et al. Studies on bulk intercalation polymerization of PMMA / montmorillonite intercalated nanocomposite by dynamic torsion vibration method[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2003, 24(3):537-540.
- [12] 陈大柱, 何平笙. 环氧树脂 / 蒙脱土 / 2-己基-4-甲基咪唑纳米复合材料的固化行为 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(5):182-186.
- Chen Dazhu, He Pingsheng. Cure behavior of epoxy resin / montmorillonite / 2-ethyl-4-methyl-imidazole nanocomposite[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2004, 20(5):182-186.
- [13] 谢旻, 张佐光, 顾轶卓, 等. 用 DMA 研究环氧预浸料的等温固化过程 [J]. 复合材料学报, 2009, 26(9):78-84.
- Xie Min, Zhang Zuoguang, Gu Yizhuo, et al. Dynamic mechanical analysis of isothermal curing epoxy prepreg[J]. Acta Materialia Compositae Sinica, 2009, 26(9):78-84.
- [14] 信春玲, 余鼎声, 杨小平. 苯并噁嗪及其碳纤维复合材料固化动力学研究 [J]. 热固性树脂, 2005, 20(3):1-5.
- Xin Chunling, Yu Dingsheng, Yang Xiaoping. Study on cure kinetics of benzoxazine and benzoxazine / carbon fibers composite[J]. Thermosetting Resin, 2005, 20(3):1-5.

新型柔性塑料屏幕 2013 年面世

现在购买的手机或者平板电脑上,手指按压的那个表面均是采用玻璃制造的,但是玻璃相当的沉重和易碎,这意味着如果你的设备跌落或者将它和钥匙一起放在口袋中的话,那么有几率在屏幕上产生永久的划痕或者屏幕碎裂。近日日本 DNP 公司开发出了铅笔硬度高达 9H 的树脂保护片材,目标是取代智能手机及平板电脑显示屏部分使用的化学强化玻璃保护板。预定 2013 年上半年开始量产,力争 2014 年度实现 100 亿日元的销售额。

开发品在树脂片材基材的正面形成了具有抗指纹功能的硬化膜材料,在其背面形成了可印刷的硬化膜材料。DNP 通过使用自主开发的硬化膜材料,同时实现了高硬度和柔软性这两种相反的特性。新产品除了铅笔硬度高达 9H 之外,抗擦伤性也很出色,即使用钢丝绒施以 500 g/cm² 的压强摩擦 200 次也不会擦伤。由于该树脂片材具有上述性质,与化学强化玻璃保护板相比,摔到地上等造成破损的可能性也较低。

由于树脂片材是树脂制成,因此弯曲性高。在芯轴试验中,厚度为 1.0 mm 的产品的实验结果为弯曲直径 140 mm,厚度为 0.5 mm 的产品的实验结果为弯曲直径 90 mm。所以除了可提高智能手机及平板电脑的形状自由度之外,将来还可作为柔性显示器的保护片来使用。新产品的光学特性方面,透射率为 91.2%,雾度为 0.4%。可实现的厚度范围为 0.5 ~ 1.5 mm。抗指纹性方面,在水条件下接触角为 103°,在油条件下为 56°。(搜狐网)

中石化万吨级己内酯工艺包开发成功

近日从中石化巴陵石化公司传出消息,其与上海石油化工研究院合作开发的 1 万 t/a ϵ -己内酯工艺包项目,通过中石化总部审查。评审专家认为, ϵ -己内酯生产技术的成功产业化,将对我国高档热塑性聚氨酯、聚氨酯涂料、胶黏剂以及可降解材料等行业起到产业支撑作用,同时将为我国聚氨酯行业的产业升级提供高性能改性材料。

ϵ -己内酯是一种重要的化学中间体,其主要用途是制备聚己内酯多元醇和热塑性聚己内酯。但国内目前还没有企业能够生产 ϵ -己内酯,其生产技术一直被少数国外公司垄

断,2011 年全球 ϵ -己内酯总产能为 6 万多 t。

2007 年,巴陵石化开始开发 ϵ -己内酯生产技术。在中试研究阶段,他们完成了 ϵ -己内酯制备工艺危险性分析,准确掌握了原料及反应的安全控制要点,找到了产品质量的关键影响因素。2009 年 10 月,建成 200 t/a 中试装置,并实现安全稳定长周期生产,产品质量达到国外同类产品标准, ϵ -己内酯产品纯度 >99.5%、酸度 <0.3%、水分 <0.05%,能满足下游用户要求,且生产过程中产生的废弃物经过处理后可实现达标排放。该公司因而成为国内唯一成功完成 ϵ -己内酯小试和中试技术开发的厂家。

2011 年 12 月, ϵ -己内酯中试项目通过中石化集团中试评议。2012 年,中石化批复启动 1 万 t/a 工艺包编制项目工作。在项目实施过程中,上海石油化工研究院结合中试基础数据和参数,在充分考虑安全要求的基础上,完成了 1 万 t/a ϵ -己内酯成套技术工艺包的开发和编制。

据介绍,由 ϵ -己内酯开环聚合可得到聚己内酯,聚己内酯多元醇低黏度的特点在聚氨酯弹性体、热塑性聚氨酯、涂料、油漆、胶黏剂等产品的生产应用中优势明显,兼具聚醚和己二酸聚酯的优良性能。由 ϵ -己内酯自聚或与其它单体共聚所得到的聚己内酯及其共聚物是公认的可生物降解材料,具有其它可降解材料不具备的良好延展性和柔韧性,可生产降解塑料。同时,因其具有良好的生物相容性、无毒性、良好的渗药性和低温记忆功能,在生物医学工程中也广泛应用。

(中化报)

巴斯夫工程塑料用于光伏承重部件

巴斯夫和总部位于德国 Nufringen 的塑料加工商恩欣格与 Goldbeck Solar 公司日前携手开发出一种用于平屋顶太阳能组件安装的模块化系统,其中的承重部件首次采用了巴斯夫工程塑料制造。新系统可使太阳能板在平顶上的安装变得更加简单快捷。此次采用的 Ultramid 工程塑料属于巴斯夫聚酰胺产品系列,不但能在高温下保持极低的蠕变性,在低温下也具有优异的韧性和刚性,是户外应用的理想选择。巴斯夫独有的计算机模拟工具 Ultrasim 可对部件进行优化,使其满足光伏应用的具体要求,并实现部件自身轻量化。

(中化新网)