

微波固化热固性树脂研究最新进展

涂春潮 齐暑华 周文英 张翔宇 赵红振

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

摘要 综述近年来热固性树脂及其复合材料的微波固化最新研究进展,介绍微波热效应原理,重点讨论热固性树脂微波固化与加热固化的不同、热固性树脂微波固化工艺及颗粒增强热固性树脂基复合材料的微波固化。并指出目前微波固化研究中的不足及今后的发展方向。

关键词 微波固化 微波热效应 热固性树脂 介电性能

微波以其加热速度快、加热均匀、温度可控、方便、无污染等优点在分子合成及加工中有着广泛的应用,并成为近年来的研究热点,尤其是微波固化热固性树脂具有极好的发展前景。国外在微波固化方面已经进行了深入广泛的研究,国内对微波固化的研究才刚起步,初步探讨了热固性树脂的微波固化工艺,主要应用在对复合材料的微波修补方面。笔者综述了热固性树脂微波固化研究的最新进展。

1 微波热效应原理^[1]

材料在微波作用下产生热效应,导致加热、熔融等物理效应,还可引发化学反应。微波热效应机理是材料在外加电磁场作用下内部介质的极化而产生的极化强度矢量落后于外电场一个角度,从而导致与电场相同的电流产生,构成了材料内部的功率耗散,将微波能转变成热能。微波辐射下材料对介电能的吸收可用下式表达:

$$P = K f E^2 \epsilon' \tan \delta \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta \quad (2)$$

式中: P ——吸收能, W/cm^2 ;

K ——常数, 55.61×10^{-10} ;

f ——频率, Hz ;

E ——电场强度, V/cm ;

ϵ ——介电常数;

$\tan \delta$ ——介质损耗角正切;

T ——样品温度;

ϵ'' ——介质损耗因子。

介电常数和介质损耗因子很大程度上由化学键的电荷分布、链构象、链形态和极性基团的统计热移动等参数决定。所以,高分子的物理化学结构是影响材料介电性能的决定因素,研究高分子的结构与介电特性的关系可以为设计新的微波加工材料提供理论指导。

2 热固性树脂微波固化研究

热固性树脂的传统固化方式为加热固化,热固化时热量由材料外部向内部传递,因此材料内部存在温度梯度,造成沿厚度方向上的固化度不同,使树脂固化很难均匀和完全,易产生较大内应力,并且固化速度慢、周期长。紫外线、 γ 射线、高压电子束等辐射可以克服普通热固化的不足,但也有其它缺点。微波因独特的“分子内”均匀加热方式,使得树

脂固化均匀、速度快、易于控制、节省能源、设备投资少,近年来微波代替热固化在热固性树脂固化方面已成为研究的重点。

2.1 微波与加热固化热固性树脂的比较

同热固化相比,微波加热属于“分子内”加热,不像热固化存在温度梯度,微波能快速、独特的加热方式对固化树脂结构和性能有较大影响。因此,选择合适的微波固化体系及条件对热固性树脂进行固化,不仅可以极大地缩短固化周期,还可以提高固化树脂的力学及其它性能。

K. Yarlalagadda 等^[2]利用频率为 2.45 GHz 的微波发生器研究了微波固化和传统热固化对环氧树脂 (EP) 玻璃化转变温度 (T_g) 的影响,他们在 EP R2512、R2515、R2516 中加入硬化剂 H2403、H2409 后,分别进行微波固化和热固化,试验发现,微波固化 EP 具有较高的 T_g 。J. Zhou 等^[3]对用微波和加热固化的 E-44 EP/马来酸酐体系进行了研究,发现,微波固化浇铸体的力学性能优于热固化,固化活化能减少,固化温度降低,固化时间及固化剂用量均比热固化少,并从理论和试验上分析了原因。刘学清等^[4,5]研究了微波固化对 EP/苯酚封端异氰酸酯预聚物 (PUR) 体系性能的影响,试验发现,微波固化不但大大缩短了体系的固化时间,而且体系具有较高的强度、弹性模量,并且随着微波功率的增加,体系中富 EP 相和富 PUR 相的 T_g 移向高温,膨胀系数变小。

X. Liu 等^[6]研究了微波固化对 PUR 树脂铺层浇铸体的 T_g 及弹性模量的影响,利用傅立叶红外 (FTIR) 和扫描电镜 (SEM) 分析了 PUR 的内部结构和形态,并在稳定的均一温度场下利用有限元法分析了沿梯度方向上的温度和热应力分布状态。结果发现,微波固化使温度和热应力沿梯度方向有所降低。C. Machado 等^[7]研究了微波固化和热固化对丙烯酸树脂的溶解度及抛光性能的影响。发现两种固化方式下树脂的溶解度及抛光性能明显不同,此外,丙烯酸的转化率均大于 99%,固化树脂的尺寸稳定性相差不大。R. Hubbard 等^[8]利用微波辐射对聚酰亚胺进行固化,其固化温度比通常的加热固化温度低 50 ~ 150 °C,并且可以保持聚酰亚胺必要的力学、化学性能。

微波固化和加热固化在化学反应本质上是相同的, 然而微波固化极大地节省了能源, 提高了固化效率, 在工业中具有极好的发展前景。

S. Yi 等^[9]研究了热固化和微波固化脂环族 EP/酸酐未充满型复合材料, 通过热机械分析法 (TMA)、热重分析法 (TGA) 及动态热机械法 (DMA) 检测了其热力学性能, 发现, 微波固化的速率比热固化快, 但材料的固化动力学和力学性能基本相似。张军营等^[10]利用红外光谱追踪了 E-51 EP/咪唑类化合物、E-51 EP/二氨基二苯基甲烷 (DDM) 和 E-51 EP/二氨基二苯基砒 (DDS) 的固化过程, 并计算了在微波和热固化条件下反应的活化能, 结果表明, 微波的固化速度高于热固化速度, 并降低了反应活化能, 但最终产品的结构相同。

I. Zainol 等^[11]对双马来酰亚胺树脂的热固化和微波固化进行了比较研究。结果表明, 在微波场中树脂固化较热固化快, 在较高固化度时, 热固化试样的 T_g 较微波固化试样高; 在较低固化度时, 二者相近。测试发现, 在热固化和微波固化过程中, 试样发生的化学反应基本相同。A. R. Rahmat 等^[12]研究了不饱和聚酯的固化, 发现微波固化树脂的反应速率远比热固化快, 然而剪切弹性模量、数均分子量、弯曲弹性模量和强度并没有明显差异, 两种固化过程产生相似的核磁共振 (NMR) 谱图, 表明在热固化和微波固化中发生着相同的化学反应。Y. Cheng 等^[13]利用微波固化改善了乙烯基酯的收缩性, 使得乙烯基酯可以用来制作大尺寸制品。但试验发现, 微波固化和热固化的乙烯基酯的冲击强度并没有明显差异。

2.2 热固性树脂微波固化机理及工艺探讨

树脂的介电常数和介质损耗因子的变化可以描述不同化学、物理结构的树脂对微波能的吸收, 其介电常数、介电松弛及其热、力学性能变化可以反映微波固化的机理, 由此可以建立微波辐射条件与树脂固化工艺间的关系, 并确定固化工艺。

Zong Liming 等^[14]研究了频率为 2.45 GHz 的微波固化的 3 种 EP 体系的介电性能, 结果表明, 在微波固化 EP 体系中, 介电常数随着温度升高而降低, 这是由于在微波固化反应中极性基团的减少和粘度的升高造成的, Davidson-Cole 模型可以解释这种试验现象。L. M. Zong 等^[15]研究了 EP/胺体系在 25 ~120℃、2.45 GHz 下微波固化的介电性能, 不同固化度时体系出现了一个可用 Arrhenius 速率定律解释的 τ 松弛, 该松弛归因于与体系交联相关的偶极基团的运动, 并提出了用单一模型来表征介电性能的温度依赖性。N. Uyanik 等^[16]利用微波对双酚 A EP/脂肪族 PUR 固化体系进行固化, 结果表明, 随着 EP 体系中硅氧烷含量的增加, 体系的拉伸弹性模量、硬度都有所降低; 当聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的含量为 10% 时, 固化后树脂的韧性和断裂伸长率达到最大值, 体系的热分解出现了两个阶段, 并在 320 ~400℃ 时出现了最大分解速率。A. Kondyurin 等^[17]利用微波处理了固

体 EP、液体 EP, FTIR 分析发现, 微波固化的液体 EP 比固体 EP 的结构更完善, 对大尺寸液体 EP 制品的固化也比对固体 EP 的固化更有效。K. K. Chan 等^[18]对各向异性导电胶粘剂 (ACF) 的微波固化研究发现, 固化过程中的固化度取决于固化时间和微波能, 假如微波能不足够大, ACF 将不能固化, 固化度不再取决于固化时间。因此, 高微波能和较短固化时间对于获得高固化度 ACF 很重要。

W. S. Hing 等^[19]研究了用于粘接聚丙烯的胶粘剂的微波固化机理及模型。通过测量胶粘剂不同位置处的温度, 建立了一个二维数学模型来预测胶层内的温度分布情况, 借助于有限元处理数学方程。试验结果和模拟结果表明, 该数学模型相当精确地描述了微波固化过程。C. Chew 等^[20]利用 SEM 研究了微波固化乙烯基酯树脂断裂面的微观形貌, 结果表明, 在不同微波固化条件下, 试样呈现不同程度的脆化行为和断裂面延伸现象, 说明微波能和辐射时间对乙烯基酯树脂固化具有较大影响。C. Lai 等^[21]研究了微波固化对丙烯酸树脂微观形态和性能的影响, 将厚度为 10 mm 的试样分别用 80、160、240、560 W 的微波加热 15、10、7、2 min, 试验发现, 微波固化丙烯酸树脂的挠曲强度和挠曲弹性模量都比传统热固化丙烯酸树脂的低, 微波能和辐射时间对树脂的性能具有较大影响。

3 热固性树脂复合材料微波固化研究

根据对微波能的吸收与反射情况, 材料分为微波导体、介质和磁性化合物。在树脂中加入不同性能的无机粉末, 通过改变体系介电性能可以改善树脂的微波吸收性能。

3.1 金属粉填充热固性树脂

金属是微波导体, 对微波能感应很快, 能传播微波能, 对微波能的损耗机理是电损耗, 可增强树脂对微波能的吸收, 促进固化反应进行, 缩短固化时间。P. K. Yalagadda^[22]研究了固化剂和铝粉对 EP 微波固化性能的影响, 发现, 固化剂和铝粉用量影响固化时间和温度, 铝粉用量对体系的介电性能有明显影响。通过加入铝粉调节体系的介电性能可观察到固化时间明显减少, 表明铝粉的加入改善了 EP 的微波吸收性能。采用变频微波器可以避免电弧效应, 有效固化 EP/金属粉复合材料。R. A. Islam 等^[23]研究了导电胶粘剂的微波固化, 使用 80 W 的微波输出功率, 发现在数秒加热时间内, 温度可达 170℃, 满足固化要求, 胶粘剂表面电阻率为 0.017 Ω , 低于标准值, 剪切强度达 152 ~176 N/m, 接近标准值。

3.2 无机粉末填充热固性树脂

无机粉末属于微波介质或磁性化合物, 能不同程度地吸收微波能而被加热, 升温效果明显, 对微波的损耗机理主要是介质损耗及磁损耗。无机粉末加入到热固性树脂中后, 在微波场中吸收微波能或通过磁损耗方式吸收微波能, 从而提高混合体系的微波利用率。

微波技术用于 EP/纳米无机粉末固化时, 不但可以控制复合材料结构, 还可增强相界面间的粘接强度。S. Zhou

等^[24]分别用微波法、加热法原位聚合合成了两类 EP/有机粘土纳米复合材料,EP 体系分别为双酚 A 型 EP/间苯二胺、双酚 A 型 EP/二己基甲苯二胺。透射电镜(TEM)研究发现,插层型和剥离型粘土层共存于两种 EP 体系中,纳米复合材料原位合成中,粘土层间距随层间反应进行而增加,受外层反应抑制,对粘土有较高扩散速率的 EP 体系能获得较高的粘土剥离度。微波固化提高了 EP/粘土纳米复合材料的剥离度,可能原因是反应分子对微波能的直接吸收增强了对粘土层间的扩散力。S. Garea 等^[25]利用微波固化技术对双酚 A 型 EP 复合材料和不同胺类固化剂体系进行了固化,并研究了固化剂种类、用量及微波频率对固化过程的影响。

H. Ku 等^[26]利用微波对飞尘粒子增强的乙烯基酯树脂进行了固化,当飞尘质量分数为 33% 时,微波固化不仅缩短了固化时间,还降低了复合材料的收缩量,其原因是微波固化过程中形成的针孔导致了材料在固化初期出现了一定的膨胀。陈名华等^[27]探讨了 EP/纳米 TiO₂胶粘剂微波固化的固化行为,并采用 SEM 对纳米 TiO₂粒子的增韧机理进行了分析,结果表明,TiO₂质量分数为 30% 时,胶粘剂的力学、热力学性能最佳。

4 展望^[1]

微波技术应用于热固性树脂固化,还有很多问题有待进一步的研究。一方面微波的作用机理还不甚清楚,如微波对反应活化能的改变,微波功率、脉冲宽度、脉冲频率对树脂化学结构的影响;另一方面,对树脂微波固化过程中反应动力学及模型、微观机理、固化工艺与结构形态的关系、介电性能、多相体系及复合材料界面性能等的研究还不够深入。此外,还需研制、开发高加热效率、温度易精密控制、内腔电场均匀分布的微波器。随着研究的不断深入与微波器的发展,微波技术将在热固性树脂固化方面取得重大突破,并在取代传统加热方式方面得到迅速发展。

参考文献

1 周文英,等.材料科学与工程学报,2005,23(4):625

- 2 Yarlagadda K, et al. J Mater Proce Tech, 2004, 155 – 156(1 – 3): 1532
- 3 Zhou J, et al. J Mater Proce Tech, 2003, 137(1 – 3): 156
- 4 刘学清,等.塑料工业,2004,32(9):45
- 5 刘学清,等.绝缘材料,2005(1):27
- 6 Liu X, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 94(5): 994
- 7 Machado C, et al. Dental Materials, 2004, 20(6): 565
- 8 Hubbard R, et al. IEEE/CPMT/SEMI 29th international electronics manufacturing technology symposium, San Jose, 2004
- 9 Yi S, et al. 2004 4th IEEE international conference on polymers and adhesives in microelectronics and photonics, Portland, 2004
- 10 张军营,等.北京化工大学学报,2004,31(4):56
- 11 Zainol I, et al. J Appl Poly Sci, 2003, 90(10): 2764
- 12 Rahmat A R, et al. Plastics, Rubber Composites, 2003, 32(6): 257
- 13 Cheng Y, et al. Journal of Materials: Design and Applications, 2004, 218(4): 307
- 14 Zong Liming, et al. Polymer, 2005, 46(8): 2638
- 15 Zong L M, et al. J Polym Sci, Part B, 2004, 42(15): 2871
- 16 Uyanik N, et al. Coatings Transactions, 2004, 87(2): 91
- 17 Kondyurin A, et al. Eur Polym J, 2004, 40(8): 1915
- 18 Chan K K, et al. 53rd Electronic Components and Technology Conference 2003, New Orleans, 2003
- 19 Hing W S, et al. Inter J Adhesion Adhesives, 2004, 24(4): 307
- 20 Chew C, et al. J Electromagnetic Waves and Applications, 2005, 19(1): 67
- 21 Lai C, et al. Dental Materials, 2004, 20(2): 133
- 22 Yalagadda P K. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 14(1): 1
- 23 Islam R A, et al. Microelectronics Reliability, 2004, 44(5): 815
- 24 Zhou S, et al. Global Plastics Environmental Conference 2004 – Plastics: Helping Grow a Greener Environment, Detroit, 2004
- 25 Garea S, et al. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2004, 415: 61
- 26 Ku H, et al. Transactions Hong Kong Institution of Engineers, 2004, 11(3): 29
- 27 陈名华,等.粘接,2004,25(6):12

LATEST RESEARCH ADVANCES IN MICROWAVE CURING THERMOSET RESINS

Tu Chunchao, Qi Shuhua, Zhou Wenying, Zhang Xiangyu, Zhao Hongzhen

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT The research progress in microwave curing thermoset resins and their matrix based composites were reviewed. The principle of microwave curing was introduced. The difference of microwave curing, heat curing, the process on microwave curing of thermoset resins and thermoset resins modified by fillers were discussed in details. The insufficiency in present research and future development directions of microwave curing were pointed out also.

KEYWORDS microwave curing, microwave heat-effect, thermoset resin, dielectric property

日本首推纳米生物降解复合塑料

日本尤尼奇卡公司与丰田工业大学合作,结合尼龙纳米复合材料和聚乳酸树脂技术,不久前首次推出注塑级聚乳酸纳米复合材料新产品。

该新产品以聚乳酸和层状硅酸盐为原料,采用熔融配混法工艺。注塑级聚乳酸纳米复合塑料大大缩短了制品的成

型时间,并显著改善了制品的刚性和耐热性,不仅是目前刚性和耐热性最好的生物降解塑料,甚至还超过了 PS、ABS 和 PP 等其它塑料,因此这种纳米生物降解复合塑料不仅可用于民用产品,也可用于电子设备外壳等工业产品。该新产品现有 3 个牌号:耐用和高刚性牌号 TE – 8210、高刚性牌号 TE – 7307 和低密度牌号 TE – 7000。(毅家)