

光固化树脂基复合材料研究进展

何 芳 王玉林 万怡灶 黄 远

(天津大学材料学院,天津 300072)

摘要 介绍光固化反应的基本概念、光固化树脂基体的组成及光固化树脂基复合材料用增强材料的种类。阐述不饱和聚酯树脂、丙烯酸型树脂及混杂体系光固化材料的研究进展。指出对光固化树脂基复合材料用增强材料的基本要求。展望了光固化树脂基复合材料的发展前景。

关键词 光固化 树脂基复合材料 增强材料

20 世纪 70 年代以前,人们多采用加热的方式进行高分子聚合。随着科学技术的不断发展以及对环保的日益重视,光固化技术得到了长足的发展。与传统的热固化相比,光固化技术具有固化速度快、生产效率高、物理力学性能好、室温即可固化、适用于热敏材料的涂覆及粘接、可选择固化部位及节能无污染等优点^[1],已广泛用于印刷制版、感光材料、油墨、光纤涂料、光电器件密封材料、医用材料、标牌涂料、透明件粘接等领域,其用量以每年 10% ~20% 的速度增长,仅紫外光油墨在发达国家就占整个油墨行业的 20%^[2]。光固化材料则被誉为环境友好的绿色材料,因此近 10 年来发展迅速。

1 光固化反应

从广义上讲,辐射固化技术包括紫外光、微波、红外光、激光等的辐射固化,它们利用光的波动性产生激发分子,且波长越短,穿透力越强,固化效果越好。光固化反应属于辐射固化最常见的一类,该反应所需要的活化能低,可以在很大的温度范围内进行,特别是易于进行低温固化^[3],因此应用日趋广泛,研究光固化在新领域的应用也愈来愈受到人们的重视。光固化体系具有“适时固化”的特点,即加入引发剂的固化体系在黑暗环境里仍保持稳定,可根据需要随时进行光照固化,这是一种非常理想的固化方式,它避免了其它固化方式为防止过早固化而在用前才将引发剂加入的缺点,这是其它固化方式无法比拟的^[4]。表 1 为光固化、热固化和电子束固化的比较,可以对几类固化方式有个比较全面的认识。

表 1 三种固化方式的比较

项目	热固化	光固化	电子束固化
固化时间	几分钟至数十分钟	几秒至数十秒	0.01 s
放热效应	大	中	小
反应引发剂	不要	要	不要
溶剂使用量	大	小(或不用)	小(或不用)
树脂费用	少	大	中
操作费用	大	中	小

在光固化材料中光引发剂被认为是不可缺少的关键组分,其反应机理大致可以分为四大类:裂解反应机理、氢提取反应机理、能量转移反应机理和离子型反应机理^[5]。光引发剂通过各种反应产生自由基或者正负离子,从而引发光固化

反应。对于不饱和聚酯树脂、丙烯酸环氧树脂或异氰酸酯改性的丙烯酸固化体系,多采用裂解反应机理的引发剂来引发自由基光固化反应^[6]。樟脑醌是双环二酮化合物,在 470 nm 有最大吸收,因而在紫外光和可见光下都有光活性^[7]。光照下发生氢提取反应,产生自由基,同时樟脑醌类化合物对人体无害,可用于引发紫外光和可见光固化,在齿科材料领域应用广泛^[8]。

2 光固化树脂基体

光固化技术由德国 Bayer 公司 1968 年率先应用于紫外光(UV)固化涂料。当时光固化树脂体系主要由不饱和聚酯树脂、苯乙烯及光敏引发剂等组成。由于其性能上的局限性,几乎只用在木工制品方面。但它作为良好的开端,为当今世界的光固化和电子束固化取得的突破性进展奠定了基础。

光固化树脂基体与其它树脂基体一样,需要与纤维表面有良好的结合,与纤维有相匹配的弹性模量和断裂伸长率,同时工艺性要好。除此以外,光固化树脂基体还要求自身透明,并具有与纤维相匹配的折射率,从而得到满意的固化程度。

作为光固化树脂,应是带有可聚合基团的聚合物(一般称作预聚体),其分子量一般为 1 000 ~5 000,它们是制备光固化树脂基复合材料的基础。目前,国外已商品化的光聚合性预聚物有不饱和聚酯和丙烯酸型树脂两种。丙烯酸型树脂是随着光固化树脂应用范围不断扩大而发展起来的第二代光固化树脂,现已开发了多种。如丙烯酸聚氨酯树脂、丙烯酸环氧树脂、丙烯酸聚酯树脂、丙烯酸聚醚树脂等,此外还有硫醇/烯类体系、阴离子固化环氧体系以及氨基塑料等。

2.1 不饱和聚酯树脂

不饱和聚酯树脂是将苯乙烯稀释至 65% 左右,加入光敏引发剂和添加剂即可用作木工涂料和凸版用树脂。不饱和聚酯可以通过缩聚反应来制备,但是反应温度高,时间长,因而其应用受到限制。选择不同的酸和醇及改变其配比,则可以制得不同性质的不饱和聚酯树脂以满足制备各种用途的光固化复合材料的要求。

2.2 丙烯酸型树脂

(1) 丙烯酸聚氨酯树脂

丙烯酸聚氨酯树脂是由多元醇、聚异氰酸酯、丙烯酸 β 羟乙酯、甲基丙烯酸 β 羟乙酯等通过加成反应而制成的具有氨基甲酸酯官能团的树脂。随着树脂分子量的增大和分子中含有的光反应性基团的增加, 树脂的交联固化速度加快^[9]。因此, 为使丙烯酸聚氨酯树脂具有优良的光固化特性, 必须选择适当的分子量和光反应性基团的含量。这类树脂与其它光固化树脂相比, 具有较好的耐磨性, 但由于含氨基甲酸酯会产生强的氢键, 因此, 其粘度比其它丙烯酸树脂大。作为光固化复合材料的树脂基体, 在使用时必须添加较多的光聚合性稀释单体方可满足粘度的要求。

(2) 丙烯酸环氧树脂

丙烯酸环氧树脂是由环氧树脂和丙烯酸或甲基丙烯酸通过加成反应制得的, 具有优良的耐蚀性, 使用时必须与高沸点多官能团丙烯酸单体混合。调整环氧树脂的分子量和分子结构, 可制成低粘度的液态或固态树脂, 这对于制备含有高比例增强材料的复合材料是一个优势。丙烯酸环氧树脂的典型代表是分子量较低的双酚 A 型环氧树脂。这类树脂是最常用的光固化树脂之一, 其性能优于不饱和聚酯树脂。由于它具有刚性的双酚 A 骨架, 故光固化速度快。为了得到其与增强体更好的浸润和结合, 需要对其固化速度进行调节。

(3) 丙烯酸聚酯树脂

丙烯酸聚酯树脂是由缩聚反应制得的。其粘度也随树脂分子结构的不同而不同, 但一般比丙烯酸聚氨酯、丙烯酸环氧树脂都低, 因而工艺性强。同时固化物具有优良的柔软性, 常与其它树脂配合使用。

(4) 硫醇/烯烃体系

硫醇/烯烃体系是由硫醇与烯烃双键或烯丙基双键的自由基加成反应制得的。与大多数光固化体系相反, 空气对该体系没有阻聚作用; 另外选用不同结构的硫醇与多烯基分子可获得某些特殊性能。然而, 因多元硫醇的价格较贵, 这一体系的开发目前仍局限于少数应用中。

2.3 混杂体系

所谓自由基-阳离子混杂光固化体系是指在同一体系中同时发生自由基光固化反应和阳离子光固化反应^[10]。自由基光固化体系具有固化速度快, 性能易于调节的优点, 但也有收缩严重、精度不高、附着力差等问题^[11]; 阳离子固化体系发展比较晚, 具有体积收缩小、附着力强、耐磨及硬度高等优点, 但是它也有固化速度慢, 齐聚物和活性稀释剂种类少、价格高, 固化产物性能不易调节的缺点, 从而限制了其实际应用; 而自由基-阳离子混杂光固化体系则可以取长补短, 充分发挥各自的特点, 从而拓宽了光固化体系的使用范围^[12]。

自由基-阳离子混杂光固化体系包括两大类, 一类是不饱和丙烯酸酯与环氧化合物组成的混杂体系; 另一类是不饱

和丙烯酸酯与乙烯基醚类化合物组成的混杂体系^[13]。

(1) 丙烯酸酯与环氧化合物混杂光固化体系

二苯碘鎓盐和三苯碘鎓盐是最重要的阳离子光敏引发剂, 在紫外光照射下既能产生强酸, 引发环氧化合物开环聚合反应, 又能产生自由基, 引发丙烯酸酯自由基聚合反应^[14]。但是它们的吸收波长比较短(小于 300 nm), 为了与近紫外光源相匹配, 通常要加入一些增感剂。自由基型光敏引发剂可有效地对鎓盐进行增感, 最终生成阳离子和自由基, 分别引发阳离子和自由基聚合反应, 自由基光敏剂对碘鎓盐起到了间接电子转移增感的作用^[15]。另一方面, 环氧化合物的阳离子开环聚合和丙烯酸酯单体的自由基聚合组成的混杂聚合可以控制固化时的体积变化, 减小体积收缩率, 从而减小内应力和增强附着性能^[16]。同时阳离子光敏聚合具有“后固化”现象, 即移走光源以后, 随着时间的延长固化更加充分。升高温度可以加快“后固化”反应的速度。DSC 研究也证实混杂固化体系中也存在“后固化”现象。这使得混杂固化体系在快速固化后可通过合理的后固化处理使体系进一步彻底固化, 以弥补光固化的不足。此外, 氧气对自由基聚合有阻聚作用^[17], 阳离子聚合对水比较敏感, 而混杂聚合克服了双方各自的缺点, 降低了混杂体系对氧气和潮气的敏感性。

(2) 丙烯酸酯-乙烯基醚混杂光固化体系

乙烯基醚类化合物具有固化速度快、粘度低、不怕氧气阻聚、无味和无毒等优点。以丙烯酸酯齐聚物、三缩乙二醇二乙烯基醚 DVE-3、硫鎓盐 FX-512、Irgacure 184 组成的混杂光固化体系具有固化速度快、耐溶剂性能好、无需“后固化”及对聚酯基材附着性好等特点。为进一步改善体系的性能, 可以采用三元混杂聚合体系。

综上所述, 具有光固化特性的树脂很多, 但是可作为光固化树脂基复合材料基体的树脂则为数不多。丙烯酸型树脂力学性能和工艺性相对较好, 应用较广。混杂体系自身具有良好的可控性和调节性, 应用于光固化复合材料具有更大的优势。

3 光固化树脂基复合材料用增强体

增强材料是复合材料的主要成分之一, 也是聚合物基复合材料的主要承力部分。它不仅能提高基体的各种强度、弹性模量等力学性能, 而且能提高热变形温度, 减少收缩率, 并在热、电、磁等方面赋予新的性能^[18]。因此, 在不同基体材料中加入性能不同的增强材料, 其目的在于获得更为优异的复合材料。目前, 增强材料有纤维、晶须、粉体颗粒等。其中晶须是一种单晶体短纤维, 它本身的拉伸强度和弹性模量极高, 但生产率低, 价格高, 成型困难, 目前还不能成为工业材料。因此在此仅介绍纤维和粉体材料。

可见光固化树脂基复合材料由于具有美观和易于操作等优点, 广泛用于牙科修复领域^[19]。但是对于光固化反应, 其能量主要来源于各种光线。随着光在树脂中的传播能量逐渐降低; 同时又因为增强材料和各种填充剂对光的吸收、

反射、漫射等,光线能量衰减更为显著,从而使固化深度受到了很大限制。因此对作为光固化树脂基复合材料的增强材料就有了更高的要求。

光固化复合材料选用的增强材料除了要满足一般增强材料的基本要求外,还要求对光线具有很好的透过性和较小的吸收性,即增强体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,所以透光性能好的玻璃、石英等材料在光固化复合材料中应用广泛^[20,21]。

有研究表明^[22],当增强材料的折射率和树脂单体的折射率匹配较好时,可见光在复合材料中的传输效率可以达到最高,从而使固化程度提高。Taira等^[23]对七种可见光固化牙科树脂复合材料中增强材料的折射率进行测试,研究了光在复合材料中传输效率的影响因素,结果表明,增强材料的折射率和尺寸分布对光的传输均有影响。当增强材料的尺寸远大于入射光的波长时,光在复合材料中的散射最小。

目前,常用于牙科材料的增强材料是各种粉体颗粒,如玻璃、陶瓷、石英等,尺寸在0.01~20 μm不等。这些粉体增强材料在基体中一方面起到提高各种力学性能的作用,另一方面则可以调节基体的粘度,以易于手术操作。增强材料的加入量一般在60%~70%左右,有的甚至更高^[24]。

纤维作为增强材料使复合材料具有很多其它材料无可比拟的性能,在复合材料中应用最为广泛。但是由于光固化技术的特殊性,光固化树脂基复合材料对其增强纤维具有更为严格的限制,因而使用纤维作为增强材料的报道较少。玻璃纤维是一种性能优异的无机非金属材料,它不仅具有不燃、耐高温、电绝缘、拉伸强度高、化学稳定性好等优点,还可以通过有机涂覆处理技术来扩大其应用范围;另外玻璃纤维和其它玻璃制品一样具有优异的光学性能。Timothy等就用玻璃纤维作为乙烯基醚的增强体,研究了温度对乙烯基醚的光固化动力学的影响^[25]。石英纤维是由高纯天然石英晶体(SiO₂含量99.95%)制成的纤维,它与玻璃纤维具有相似的化学性质,也具有比玻璃纤维更优异的光学性能,同时它适合大多数树脂基体。若能将其应用到光固化复合材料当中,必将使复合材料的整体性能得到改善。

4 光固化树脂基复合材料的应用及发展前景

光固化技术已广泛用于各种涂料、油墨及粘接等方面。将光固化树脂基复合材料引入牙科领域是20世纪60年代。光固化齿科树脂基复合材料一般由基体相、增强相和引发剂等组成,它通过配制粘度适当的混合浆体,经过光照射后直接在牙齿的缺损处聚合固化,操作方便。另外经过抛光等处理后,十分美观,因而得到牙科患者的青睐。现在光固化齿科树脂基复合材料已发展成为牙科修补、替换的主导材料。

光固化树脂基复合材料的发展目前还处于起步阶段,未来的发展方向是:

(1) 树脂体系的多样化

目前复合材料应用十分广泛,光固化复合材料的应用相对较少,这主要是因为技术还不成熟,光固化树脂类别相对

单一,还不能够满足不同领域对材料的应用要求。开发多样化的树脂体系,充实混杂树脂体系 and 无需引发剂的树脂体系将是未来光固化复合材料的一个发展方向。

(2) 光固化树脂基复合材料引发体系的发展

目前可应用于光固化的引发剂很多,随着人们环保意识的加强,开发污染少、效能高、使用便捷的新型引发剂,如可见光引发剂、高分子化引发剂、低能吸收的高效引发剂,将成为光固化材料领域的一个研究热点。

(3) 三维编织纤维在光固化树脂基复合材料中的应用

三维编织纤维具有空间结构的整体性和力学结构的合理性,在航空航天、汽车制造和体育器械领域应用广泛,若将三维编织纤维应用于光固化复合材料,定能够大幅度提高光固化复合材料的整体性能,扩大该材料的应用范围。

(4) 增强材料与树脂基体的界面性能研究

在复合材料中,界面性能一直倍受关注。在光固化树脂基复合材料中,优质的界面同样对复合材料性能有关键影响。从光学角度,要求增强材料与树脂基体之间折光率匹配良好;从力学角度,要求增强材料和树脂基体之间力学性能匹配。而在成型工艺上,光固化速度较快,树脂在增强材料之间的流动往往不太顺畅,影响了对增强材料的充分浸润,同时,光固化时间往往比较短,使得界面粘结性能比较低。因此,对于光固化树脂基体与增强材料之间界面性能的突破性研究,将成为今后光固化树脂基复合材料研究和应用的关键。

5 结语

开发研究新型的光固化树脂基复合材料,扩展光固化技术的应用范围,使复合材料的可设计性及其优异的综合性能、光聚合反应的可控性及其自身的优点结合,必将产生出新的制备工艺和材料,从而使材料科学与技术迈向新的发展阶段。

参考文献

- 1 杨永源,等.感光科学与光化学,2002,20(3):31
- 2 乔冬平,等.机械产品与科技,1997(3):25
- 3 王素琴,等.化学工程,1999,27:44
- 4 Timothy F S, et al. Polym, 2002, 43: 5 839
- 5 唐黎明,等.化学通报,1998(3):8
- 6 罗菲 C G.光聚合高分子材料及应用.黄毓礼,等译.北京:科学技术文献出版社,1990.85
- 7 Jeffrey W S, et al. Polym, 2001, 42: 6 363
- 8 Chung C M, et al. Dent Mater, 2002, 18: 174
- 9 Cook W D. Polymer, 1992, 33(10): 2 152
- 10 Fourassier J P, et al. New York: Elsevier Applied Science, 1993. 177
- 11 郑耀臣,等.涂料工业,2002(1):31
- 12 杨永源.热固性树脂,2001(3):22
- 13 陈明,等.感光科学与光化学,2001,19(3):207
- 14 Pappes S P, et al. J Imag Technol, 1985, 11(4): 146
- 15 Fourassier J P, et al. New York: Elsevier Applied Science, 1993(2): 435

- 16 潘才元. 膨胀聚合反应及其应用. 成都: 四川教育出版社, 1988. 1
17 Yu Q, et al. J Mater Sci, 2001, 36: 3 599
18 黄丽, 等. 聚合物复合材料. 北京: 中国轻工业出版社, 2001. 69
19 Tilbrook D A, et al. Biomaterials, 2000, 21: 1 743
20 Imazato S, et al. Dent Mater, 2001, 17: 178

- 21 Sun G J, et al. Polymer, 2001, 41: 6 205
22 Sideridou I, et al. Biomaterials. 2002, 23: 1 819
23 Taira M, et al. J Mater Sci Lett, 1994, 13: 68
24 Asmussen E, et al. Dent Mater, 1998, 14: 51
25 Timothy F S, et al. Polymer, 2002, 43: 5 839

ADVANCE IN THE RESEARCH OF THE PHOTOPOLYMERIZATION RESIN MATRIX COMPOSITES

He Fang, Wang Yulin, Wan Yizao, Huang Yuan

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

ABSTRACT The basic conception of the photopolymerization reaction, the constitution of the photopolymerization resin matrix and the kinds of the reinforced materials in the photopolymerization resin matrix composites were introduced. Some recent advances in the research of the photopolymerization materials of unsaturated polyester, acrylics and their hybrid systems were reviewed. The basic requirements of fillers in the photopolymerization composites were discussed. The developmental prospect of the photopolymerization resin matrix composites was predicted.

KEYWORDS photopolymerization, resin matrix composite, reinforced material

专营进口橡塑新材料——广州智达公司——提高企业产品的高性能价格比的专家

★ (乙烯/乙酸乙烯酯) 共聚物 (E/VAC)

E/VAC/CO E/nBA/CO 三元共聚物

用途: 塑料和橡胶共混改性。涂覆、吹塑、注塑或挤出制品, 三元共聚物主要用于改性 PVC 和 ABS。

★ (乙烯/丙烯酸乙酯) 共聚物 (E/EAK, 俗称 EEA)

用途: 包装材料、医疗用品、EEA 热熔胶粘合剂、管材制造、共混改性。

★ 苯乙烯嵌段共聚物 (SBS, SEBS, SIS)

用途: 胶粘剂, 塑料和橡胶改性、沥青改性、各种弹性橡胶制品。

★ 无定形烯烃共聚物 (APAO)

用途: 卫生用品粘合剂、压敏胶类、沥青卷材改性、橡塑改性。

★ 高分子量聚异丁烯 (PIB)

用途: 作粘合剂及密封材料、防老化性物体、矿物油增粘添加剂, 电绝缘材料, 改善橡塑制品的低温性能。

★ 三元乙丙橡胶 (EPDM)

★ 聚烯烃弹性体 (POE)

用途: 改性 PP、PE、PC, 用于提高塑料的抗冲击强度和柔韧性。

★ (乙烯/丙烯酸) 共聚物 (E/AK, 俗称 EAA)

用途: 电缆屏蔽带, 塑料改性、热封复合, 可降解淀粉基塑料。

★ 聚乙烯蜡 (PEX)

用途: 橡塑加工填充剂、分散剂、内润滑油剂等。

本公司产品品种繁多, 详细资料请来电索取, 欢迎垂询!

地址: 广州市流花路 61 号前座二楼

邮编: 510160

传真: 020-36237426

电话: 020-36234969

手机: 13600008131

13602809980

联系人: 廖先生

北京普利宏斌化工材料有限责任公司

本公司为中科院化学所关系企业, 技术力量雄厚; 是美国大湖化学公司(世界上产量领先的溴系阻燃剂生产厂)在中国(港澳台地区除外)的经销商。在北京、上海、广州设有仓库, 常年提供现货服务!

1. 阻燃剂: 十溴联苯醚 (DE-83R)、十溴二苯乙烷 (环保阻燃剂)、四溴苯酐、四溴双酚 A (适于 ABS)、聚溴化苯乙烯 (PBS-64HW) (适于尼龙, 热稳定性好, 不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物 (BC-58、BC-52) (适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金, 且热稳定性好)、磷酸酯系列阻燃剂、三氧化二锑 (闪星牌)。

2. 抗氧剂和光稳定剂: 1010、168、DLTP、UV531、UV944、UV770、UV328。

3. 弹性体及界面相容剂 (进口): 乙丙胶、POE、SBS、EMA、EAA、ACR、聚酯弹性体 TPEE、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

4. 其它各种工程塑料及化工材料。

地址: 北京市海淀区上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 邮编: 100085

电话: (010) 82895069 82895070 82895071 82895072 传真: (010) 82895068

http://www.polyadd.com

E-mail: ustczh@sina.com

sales@polyadd.com