

双酚 A 型环氧树脂的阳离子光固化体系的研究

杨光 邢涛 黄鹏程

(北京航空航天大学材料科学与工程学院,北京 100083)

文 摘 通过研究光引发剂、光敏剂和链转移剂等对双酚 A 型环氧树脂阳离子光固化的影响,确定了双酚 A 型环氧树脂光固化体系的配方组成。利用湿法手工铺叠工艺和紫外光辐照固化技术,制备了玻璃布/双酚 A 型环氧树脂复合材料,研究了光敏剂和链转移剂等对光固化复合材料力学性能的影响。结果表明:可利用紫外光辐射固化成型技术制备玻璃布/双酚 A 型环氧树脂复合材料,加入链转移剂的光敏树脂基复合材料具有良好的力学性能。

关键词 双酚 A 型环氧树脂,紫外光固化,碘鎓盐,树脂基复合材料

UV-Curable Cationic Bisphenol A Epoxy Resin System

Yang Guang Xing Tao Huang Pengcheng

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

Abstract The effects of diaryliodonium salt as photoinitiator and N-vinylcarbazole as photosensitizer and glycerol as chain-transfer agent on UV curing cationic bisphenol A epoxy resins are investigated. A UV-curable cationic bisphenol A epoxy matrix resin formulation is developed. The glass cloth-reinforced composites are fabricated with it by wet-layup technique and by ultraviolet irradiation. The mechanical properties of the composites are evaluated. Based on these measurements, it may be concluded that UV curing route to the fabrication of glass cloth reinforced composites based on bisphenol A epoxy resins provides a feasible route to the fabrication of composites with good mechanical properties.

Key words Bisphenol A epoxy resin, UV curing, Iodonium salt, Resin matrix composites

1 引言

双酚 A 型环氧树脂的固化收缩率是热固性树脂中最小的一种^[1],通常采用热固化成型技术,但工艺复杂、成本高。树脂基复合材料的紫外光辐射固化成型技术具有很多独特的优点,如成本低、环境污染小、能在室温或低温固化以及可选择区域固化等。国外在这方面已开展了一些研究工作^[2-3],而国内有关研究还鲜有报道。本文研究了双酚 A 型环氧树脂的阳离子光固化体系,并用来制造树脂基复合材料。

2 实验

2.1 原材料

双酚 A 型环氧树脂 E-51 及 E-44,无锡树脂

厂;二苯基碘鎓六氟磷酸盐(DPI·PF₆),自制^[4],熔点 139~141℃;N-乙烯基咔唑(NVK),ACROS 公司;丙三醇(GL):北京化工厂;玻璃布,EW 170-90,北京玻璃钢研究设计院。

2.2 仪器设备

500 W 高压汞灯:辐射固化光源,北京光电源研究所。UV-B 型紫外辐照计,北京光电仪器厂。752 型紫外光栅分光光度计,上海精密科学仪器有限公司。X4 型显微熔点测定仪,北京第三光学仪器厂。索氏提取器:北京玻璃集团。

2.3 树脂的光固化

将一定量的环氧树脂和光引发剂、光敏剂等混合

收稿日期:2006-09-12;修回日期:2006-10-19

基金项目:航天创新基金资助项目

作者简介:杨光,1966年出生,副教授,主要从事高性能树脂基体和紫外光固化技术的研究工作

均匀后,涂在玻璃板上,涂层厚约 0.5 mm,置于高压汞灯下,平均辐照强度 6.56 mW/cm^2 ($\lambda = 254 \text{ nm}$), 3.67 mW/cm^2 ($\lambda = 297 \text{ nm}$)光照一定时间后得到光亮的固化膜。

2.4 复合材料的制备

按规定配比将双酚 A 型环氧树脂、光引发剂、链转移剂、光敏剂等搅拌混合均匀,在涂有脱模剂的玻璃板上手工铺叠玻璃布预浸料,用胶辊将之压实、抽真空,反复数次,赶出预浸料中的空气,然后放在高压汞灯下正反面各照一定时间。

2.5 性能测试

复合材料力学性能测试参照 GB1447—83 标准进行。

3 结果与讨论

3.1 光固化体系的确定

3.1.1 光引发剂用量的确定

采用 $\text{DPI}\cdot\text{PF}_6$ 作为 E-51 的光引发剂。当光源固定时,其固化速度主要与 $\text{DPI}\cdot\text{PF}_6$ 的用量有关,由图 1 可见,经一定时间的光照后,光引发剂的用量越多, E-51 的凝胶率越大。这主要是因为光引发剂用量的增加,使引发剂光照分解后产生了较多的强质子酸,从而加快 E-51 进行阳离子开环聚合的速度。

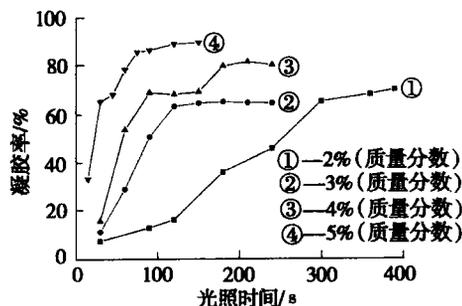


图 1 不同光引发剂用量时 E-51 体系的光照时间—凝胶率关系曲线

Fig 1 Relationship curves of gel conversion with irradiation time for photopolymerizations of E-51 in presence of $\text{DPI}\cdot\text{PF}_6$

光引发剂的用量并非越多越好,因为当凝胶率达到一定程度后,由于环氧树脂交联网络的限制,使得阳离子活性和环氧基的运动受到限制,导致 E-51 的阳离子开环聚合反应很难继续进行。而且过量的光引发剂可能会造成光固化物性能的下降。由图 2 可知,光照时间分别为 90 s 和 150 s, $\text{DPI}\cdot\text{PF}_6$ 的用量均在 5% (质量分数) 时, E-51 光固化体系达到了较大的凝胶率,其用量继续增加,凝胶率变化不大,因此,用 $\text{DPI}\cdot\text{PF}_6$ 的适宜用量为 5% (质量分数)。

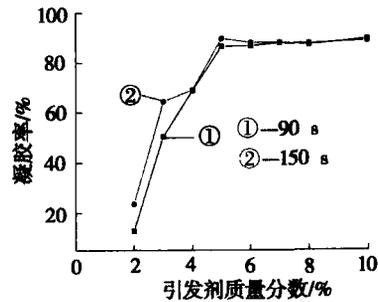


图 2 不同光照时间时 E-51 体系的光引发剂用量—凝胶率关系曲线

Fig 2 Relationship curves of gel conversion with amount of $\text{DPI}\cdot\text{PF}_6$ for E-51 irradiated

3.1.2 光敏剂用量的确定

$\text{DPI}\cdot\text{PF}_6$ 只对波长在 250 nm 附近的紫外光有较强的吸收,为了提高光固化速度,可以使用光敏剂来拓宽光引发体系的紫外吸收光谱。本文使用 NVK 为光敏剂,结果见图 3 所示。

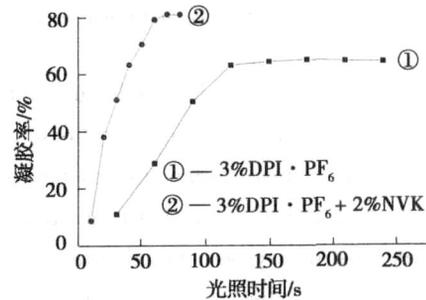


图 3 有无光敏剂时 E-51 体系的凝胶率比较曲线

Fig 3 Comparison of photopolymerizations of E-51 in presence of $\text{DPI}\cdot\text{PF}_6$ and NVK

由图 3 可见,在含 $\text{DPI}\cdot\text{PF}_6$ 光引发剂的 E-51 中加入 2% (质量分数) 的 NVK,可使 E-51 达到相同的凝胶率时所用的光照时间大大缩短,其中凝胶率达 50% 时所需光照时间由 90 s 缩短至 30 s,光固化速度明显加快。一般认为 NVK 的光敏化作用遵循电荷转移机理^[5], NVK 的加入扩展了碘鎓盐光引发体系有效吸收量子化能量的范围。

当 $\text{DPI}\cdot\text{PF}_6$ 的用量为 5% (质量分数) 时, E-51 / NVK 光敏体系经 120 s 紫外光辐照后的凝胶率与光敏剂用量的关系如图 4 所示。

由图 4 可见, NVK 的用量为 1.5% (质量分数) 时, E-51 光固化体系的凝胶率最大,可达到 95%。因此 NVK 的用量确定为 1.5% (质量分数)。

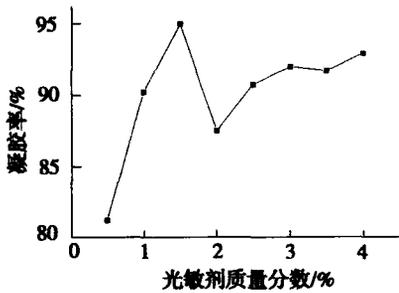


图 4 E - 51 体系的光敏剂用量 - 凝胶率关系曲线

Fig 4 Relationship curve of gel conversion with amount of NVK for E - 51 photopolymerization

3.1.3 链转移剂的影响

在含 5% (质量分数) DPI·PF₆ 的 E - 44 中加入适量的 GL 进行紫外光固化, 实验结果见图 5。

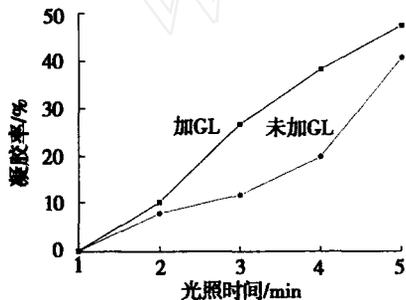


图 5 链转移剂的影响

Fig 5 Effect of glycerol on photopolymerization of E - 44

由图 5 可见, 经同样的光照时间后, 加入 GL 的 E - 44 光固化体系的凝胶率比未加 GL 的要大, 这主要是因为, 在阳离子聚合反应体系中加入多元醇后将会发生链转移反应^[6], 同时产生一个强质子酸, 引发环氧树脂开始新的阳离子开环聚合反应, 使凝胶率增大。

3.2 玻璃布/环氧树脂的光固化

采用 E - 51 /DPI·PF₆ /NVK 体系, 用手工铺叠 15 层玻璃布预浸料, 用 500 W 高压汞灯对其正反面各辐照 25 min。复合材料力学性能的测试结果见表 1。

由表 1 可以看出, 采用 E - 51 /DPI·PF₆ /NVK 体系制备的复合材料的力学性能略优于 AT - R9803 /AT - A9809 薄板的力学性能^[3]。其值虽然不如采用热固化方法制备的玻璃纤维/双酚 A 型环氧树脂的力学性能 (例如, 拉伸强度为 172 MPa)^[7] 高, 但能够满足大多数空间充气展开器件对材料模量的要求^[3]。因此可以用于制造利用空间紫外光固化的充气展开器件^[8]。

为了避免 NVK 在树脂体系光固化时引发的变色现象, 在配方中可改为加入适量的链转移剂 GL。采用 E - 44 /DPI·PF₆ /GL 体系为基体, 制成 5 层玻璃布预浸料, 用紫外灯对其正反面分别各辐照 15 min, 其力学性能见表 1。由表 1 可知, E - 44 /DPI·PF₆ /GL 宇航材料工艺 2007 年 第 3 期

光敏树脂基复合材料具有良好的力学性能, 原因在于加入 GL 的体系经光照后所得固化产物的交联密度增大和 NVK 体系复合材料的含胶量较高 (55%)。实验结果表明, 采用链转移剂而非光敏剂的阳离子光固化体系, 在紫外光固化时避免了由 NVK 带来的变色问题的出现, 所得复合材料的力学性能能满足空间充气展开器件的要求。

表 1 光固化双酚 A 型环氧树脂基复合材料的力学性能

Tab 1 Mechanical properties of UV-cured DGEBA fiberglass-epoxy composites

| 树脂基体 | 层数 | 厚度 /mm | 含胶质量分数 /% | 拉伸强度 /MPa | 拉伸模量 /GPa |
|----------------------------------|----|--------|-----------|-----------|-----------|
| E - 51 /DPI·PF ₆ /NVK | 15 | 3.15 | 55 | 95.7 | 9.8 |
| E - 44 /DPI·PF ₆ /GL | 5 | 0.92 | 28 | 102 | 19.5 |
| AT - R9803 /AT - A9809 | 1 | - | 77 | 94.1 | 5.1 |

4 结论

(1) 双酚 A 型环氧树脂采用 5% 质量分数的 DPI·PF₆ 作为阳离子光引发剂, 并加入 1.5% 质量分数的 NVK 或适量的链转移剂 GL 均可以进行有效的紫外光开环聚合反应。

(2) 利用湿法手工铺叠工艺和紫外光辐照固化技术, 制备了玻璃布增强的双酚 A 型环氧树脂基复合材料。E - 44 /DPI·PF₆ /GL 光敏树脂基复合材料具有良好的力学性能, 能满足空间充气展开器件的要求。

参考文献

- 王德中. 环氧树脂生产与应用. 北京: 化学工业出版社, 2001
- Crivello J V, Narayan R, Stemstein S S. Fabrication and mechanical characterization of glass fiber reinforced UV-cured composites from epoxidized vegetable oils. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997; 64 (11): 2 073 ~ 2 087
- Allred R E, Harrah L A, Hoyt A E et al. Inflatable spacecraft using "rigidization-on-command" concept. In: 41st AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC SDM Conference, Atlanta, GA: April 3 - 6, 2000: AIAA - 2000 - 1637
- Crivello J V, Lam J H W. Diaryliodonium salt A new class of photoinitiators for cationic polymerization. *Macromolecules*, 1977; 10 (6): 1 307 ~ 1 315
- Hua Yujing, Crivello J V. Synergistic interaction of epoxides and N-vinylcarbazole during photoinitiated cationic polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2000; 38 (19): 3 697 ~ 3 709
- Sangemano M, Falling S N, Crivello J V. Photoinitiated cationic polymerization of epoxy monomers in the presence of poly (3, 4-Epoxy-1-Butene). *Journal of Macromolecular Science Part A—Pure and Applied Chemistry*, 2002; A39 (11): 1 279 ~ 1 294
- DeMonte J, Hogatt J, May C. *Epoxy Resin Chemistry*. May C Ed Marcel Dekker Inc., New York, 1988: 885
- 孙凯, 杨光, 黄鹏程. 用紫外光固化复合材料制备充气展开器件的研究. *宇航材料工艺*, 2003; 33 (6): 25 ~ 29

(编辑 吴坚)