

有机硅改性环氧树脂的光固化动力学与性能研究

胡芳友¹, 余周辉¹, 何西常², 赵培仲¹

(1.海军航空工程学院 青岛校区 航空机械系, 山东 青岛 266041;

2.陆军工程大学, 江苏 徐州 221004)

摘要: **目的** 研究紫外光固化有机硅改性环氧树脂的固化行为和性能。**方法** 通过介电分析 (DEA) 研究光引发剂、热引发剂及有机硅含量对紫外光固化脂环族环氧树脂反应过程的影响, 利用热重 (TG)、差示扫描热 (DSC) 和显微硬度仪对有机硅树脂改性环氧树脂性能进行分析。**结果** 发现光引发剂与热引发剂对固化效率可起到协同互补的作用, 增加光引发剂和热引发剂的浓度, 可缩短引发时间, 加快固化速率, 提高固化效率。与纯环氧树脂相比, 有机硅改性环氧树脂的固化效率和初始分解温度都有所下降, 但高温阶段降解速率明显降低, 500 °C 的残炭率也得到提高。当加入质量分数为 10% 的有机硅时, 固化物表现出较好的耐热性能, 树脂维氏硬度可达 31.75HV。**结论** 紫外光可以很好地固化有机硅改性环氧树脂。

关键词: 紫外光固化; 环氧树脂; 有机硅; 介电分析

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.02.002

中图分类号: TB332; V258

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)02-0008-05

UV Curing Kinetics and Performance of Organic Silicon Modified Epoxy Resin

HU Fang-you¹, YU Zhou-hui¹, HE Xi-chang², ZHAO Pei-zhong¹

(1.Department of Aeronautical and Mechanical Engineering, Qingdao Branch, Naval Academy of Aeronautical Engineering, Qingdao 266041, China; 2.Army Engineering University, Xuzhou 221004, China)

ABSTRACT: Objective To study curing behaviors and properties of UV cured organic silicone modified epoxy resin. **Methods** The effects of amount of photo/thermal initiator, organic silicon on UV curing process of cycloaliphatic epoxy acrylate were studied by dielectric analysis (DEA). The property of organic silicon modified epoxy resin was analyzed by TG, DSC and microhardness tester. **Results** Photo/thermal initiator had the effect of cooperative complementary on curing effect. Increasing the amount of photo/thermal initiator could shortened the initiation time, speeded up the curing rate and improved the efficiency of curing. Compared with pure epoxy resin, curing efficiency and initial decomposition temperature of silicon modified epoxy resin decreased while decomposition rate decreased in high temperature and the char yield was also improved at 500°C. With the addition of 10% organic silicon content, cured films showed good resistance and the Vickers hardness of the resin could reach 37.15HV. **Conclusion** UV light can effectively cure the modified epoxy resin.

KEY WORDS: UV curing; epoxy resin; organic silicon; dielectric analysis

作为一种高性能紫外光(UV)固化树脂,脂环族环氧树脂具有抗拉与抗压强度高、耐高温、耐紫外光老化及耐候性好等优点,但也存在质脆、耐热性差、抗

冲击韧性差等缺点^[1-3],限制了其更广泛的应用,对脂环族环氧树脂的增韧改性研究也成为今后的研究热点。有机硅树脂是以 Si—O—Si 键为主链、硅原子

上连接有机基团的交联型半无机高聚物, 具有优异的柔韧性、耐候性、憎水性等特点, 但也同样存在粘接强度低、固化时间长、不便于大量应用等缺陷。通过共混或共聚的方式在环氧树脂中添加适量比例的有机硅树脂, 在固化物中引入柔性 Si—O 键, 既能降低环氧树脂的内应力, 改善环氧树脂韧性、热稳定性和耐湿热性等, 又能保持环氧树脂自身的特性^[4-5], 从而使得有机硅改性环氧树脂兼具有有机硅树脂和环氧树脂的综合性能, 具有良好的发展前景。

目前有机硅改性环氧树脂主要是利用有机硅化合物与热固性环氧树脂采用热固化的方式完成的, 采用光固化的方式实现有机硅改性环氧树脂固化的报道还不多。这主要是由于紫外光的穿透能力有限造成的, 对紫外光穿透不到的地方很难实现有效固化, 大厚度树脂的固化也成为紫外光固化的难点^[6-10]。文献[8-10]等研究结果指出, 利用光引发前线聚合(PFP)是实现环氧树脂大厚度快速固化的有效途径。该技术利用光引发剂吸收紫外光分解引发聚合反应放热, 形成聚合前线并持续维持聚合反应直至体系全部固化。文中采用光引发剂与热引发剂相结合的方式, 选用端基或侧链上带有环氧基团有机硅树脂(ES)与脂环族环氧树脂(CEP)共混交联。从理论上讲, ES 其自身就可与环氧树脂实现开环聚合实现共聚反应, 既可以较好地解决相容性问题, 又可以与高性能紫外光树脂实现光固化^[11]。通过介电分析(dielectric analysis DEA)研究阳离子引发剂用量、热引发剂用量对脂环族环氧树脂/有机硅树脂光固化动力学行为的影响, 并利用热失重分析(TG)、差示扫描热(DSC)对固化物的热性能进行分析, 为紫外光固化环氧树脂更广泛的应用奠定基础。

1 实验

1.1 材料

实验材料包括: 脂环族环氧树脂 UVR6128, 双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯, 简称 CEP, 江苏泰州泰特尔化工有限公司; 有机硅树脂 ES-06, 简称 ES, 吴江市合力树脂有限公司; 阳离子光引发剂 820, 二甲苯基碘鎓六氟磷酸盐, 姜堰市嘉晟科技有限公司; 引发剂 T, 深圳初创新材料有限公司。该研究所用树脂主要性能见表 1。

表 1 树脂的主要性能

型号	外观	黏度(cp)	环氧值(mol·100 g ⁻¹)
CEP	浅黄色黏稠透明液体	400~750	0.45~0.53
ES	黄色透明液体	115~300	0.03~0.08

1.2 方案设计

设计了 11 种不同的紫外光固化树脂配比试样, 实验参数包括树脂组分、辐照时间、引发剂含量与种类。为获得各因素对光固化行为的影响, 实验设计方案见表 2。

表 2 实验设计方案及测试结果

Sample	w _{CEP} /%	w _{ES} /%	w ₈₂₀ /%	w _T /%	Gel content/%		
					5 min	8 min	15 min
EP-0-1-0	100	0	1	0	6.4	23.1	39.5
EP-0-2-0	100	0	2	0	10.0	35.7	49.2
EP-0-3-0	100	0	3	0	19.9	48.5	65.4
EP-0-4-0	100	0	4	0	33.6	61.4	76.0
EP-0-2-1	100	0	2	1	14.1	48.2	71.9
EP-0-2-2	100	0	2	2	17.1	55.4	94.3
EP-0-2-3	100	0	2	3	22.4	65.5	98.5
EP-0-2-4	100	0	2	4	32.6	67.8	100
EP-10-2-2	90	10	2	2	15.8	72.7	92.6
EP-20-2-2	80	20	2	2	12.4	63.7	85.7
EP-30-2-2	70	30	2	2	6.7	47.1	74.3

注: EP-0-2-1, EP 表示环氧树脂, 0 表示含 0% 比例有机硅树脂, 2 表示含 2% 比例光引发剂 820, 1 表示含 1% 比例热引发剂 T

1.3 性能测试

1) 采用 NETZSCH 公司 DEA28800A02 型装置测试树脂固化反应过程。将不同配比树脂涂敷于传感器表面, 涂层厚度控制为 1 mm, 然后置于 1000 W 高压汞灯 15 mm 处。采样频率为 20 Hz, 树脂起始温度控制为 25 °C, 光照一定的时间固化, 测试树脂介电性能随时间的变化曲线。

2) 采用上海钜晶精密仪器制造有限公司的 HV-1000IS 型显微硬度计测试树脂固化后的表面硬度。测试前需将待测树脂制成反光磨片试样以便观察, 实验加载砝码质量为 200 gf, 通过测量四棱锥型的金刚石加压试样表面产生凹坑的对角线长度, 计算待测物的纤维硬度值 HV。

3) 采用 NETZSCH STA 449C 热分析仪测试树脂体系的热性能, 包括热失重(TG)和玻璃化转变温度(DSC), 氮气气氛, 升温速率为 10 °C/min, 测试温度区间为 20~500 °C。

2 结果与讨论

2.1 DEA 的光固化曲线分析

介电分析法(dielectric analysis, DEA)是通过感应信号振幅与相位的变化得出偶极子极化取向和离子

移动的信息,测定样品固化过程由于离子电导率的变化引起的介电损耗变化,从而得到高分子材料的离子黏度、固化速率、损耗因子等性质随时间、温度及频率等微介电参数变化而变化的信息,实现固化过程的实时精确监测^[12-13]。图1为试样EP-0-2-0损耗因子与离子黏度随光照时间的变化曲线。从图1可以看出,固化过程可分为三个阶段,第一阶段为0~2 min,此时离子黏度随光照时间增加较为缓慢,属于引发阶段;第二阶段为2~10 min,此时离子黏度快速上升,固化速率较快,属于快速固化阶段;超过10 min后,离子黏度与损耗因子随光照时间无明显变化,表明固化已基本结束。

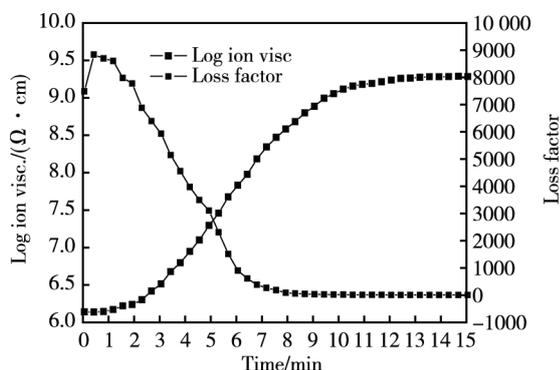


图1 2%光引发剂820时介电分析环氧树脂光固化过程

离子黏度、介电损耗因子作为树脂离子活动能力的表征,可间接表征树脂的固化程度^[14-15],该实验选择离子黏度来表征树脂固化程度。为更好地分析各因素对固化过程的影响,对表2数据进行了归一化处理。根据文献[15],固化程度 α 可以表示为时间的函数:

$$\alpha(t) = (\lg \eta_t - \lg \eta_0) / (\lg \eta_\infty - \lg \eta_0) \quad (1)$$

式中: η_∞ 为该实验中所有树脂体系最大离子黏度; η_t 为时间 t 时刻树脂离子黏度; η_0 为树脂初始离子黏度。根据式(1)计算所得实验结果见表2。

2.2 引发剂种类与含量对动力学的影响

2.2.1 光引发剂

文中树脂的起始黏度几乎一致,初始温度、光照强度及光照时间等因素均相同,因此仅有固化程度对离子黏度变化起主要作用。图2为光引发剂820含量不同时各树脂体系固化动力学曲线。从图2a可以看出,不同含量引发剂820的树脂体系固化曲线外形大致相同,不同之处主要是引发固化反应所需的时间和快速固化阶段固化速率。图2b为引发前期树脂固化动力学曲线,可以看出,当引发剂820质量分数为1%时,引发固化反应大概需要3 min;当增加至4%时,引发固化反应只需1 min。可见,随着引发剂820含量的增加,引发固化反应所需的时间逐渐缩短。当不同含量820树脂体系进入快速固化阶段,树脂离子

黏度随固化时间快速增加,即反应剧烈程度逐渐增加。引发剂820浓度越大,离子黏度随固化时间上升越快,且持续的时间略有增加。表现为相同光照时间下,引发剂820浓度越大,离子黏度越大,且当低浓度引发剂820的树脂体系黏度趋于平缓时,高浓度引发剂树脂体系离子黏度仍持续增加。当不同体系树脂离子黏度不再变化时,表明固化已经结束。结合表2实验结果可以得出:随着光引发剂820含量的增加,引发固化反应所需时间逐渐缩短,快速固化阶段固化速率逐渐增加,整体固化持续时间也有所增加,树脂最终离子黏度也逐渐增加。因此,增加光引发剂820的含量对提高树脂的固化效率是有益的。

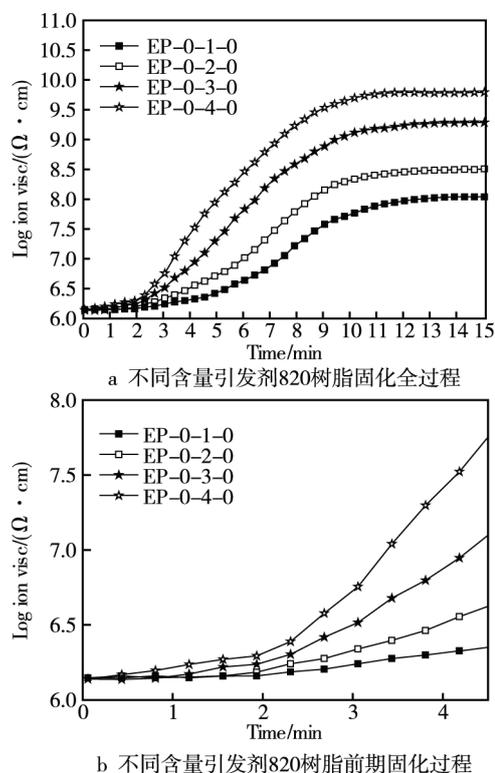
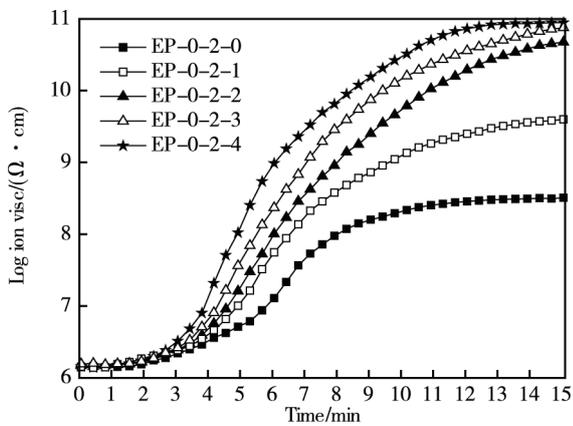


图2 引发剂820含量对树脂光固化动力学的影响

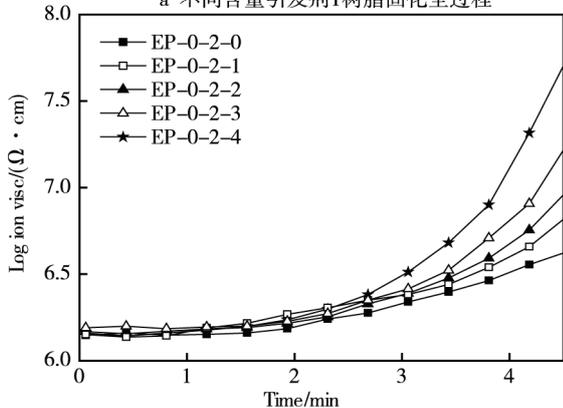
2.2.2 热引发剂

光引发前线聚合(PFP)理论认为只要形成聚合前线,即使停止光照,后续固化依旧可以依靠自身反应放热促使热引发剂的分解,维持单体的持续聚合直至体系全部固化^[16]。该实验中,不同树脂体系在紫外光照射下,光引发剂820吸收光能分解产生超强酸引发环氧树脂开环聚合。阳离子热引发剂T本身并不吸收光能,但环氧树脂的聚合属于放热反应,反应放热与紫外光照射引起的树脂温度上升可促使引发剂T的分解,引发剂T的分解进一步促进环氧树脂的固化,固化反应放热又可以促进引发剂T的分解,使得聚合反应持续进行。该实验中的阳离子热引发T就起到持续聚合的作用。图3为树脂体系中含2%质量分数820但引发剂T含量不同时的树脂固化动力学曲线。从图

3a 可以看出,随着 T 含量的增加,固化速率逐渐上升,最终离子黏度明显增加,但增加幅度逐渐减缓。从图 3b 可以看出,不同含量 T 的树脂体系引发固化反应时间大致均为 2 min,此时树脂离子黏度随光照时间增长均较为缓慢,表明 T 的加入对该阶段影响较小。这主要是由于引发剂 T 本身不能吸收光能,而树脂初始温度较低未能促使引发剂 T 的分解,该阶段主要由光引发剂 820 分解起聚合作用。当试样进入快速固化阶段后,与未添加 T 的试样 EP-0-2-0 相比,添加引发剂 T 的试样在快速固化阶段固化速率明显增加,且固化速率随 T 含量增加而增加,表现为相同光照时间下,树脂离子黏度随 T 含量增加而增加。当光照 10 min 后,试样 EP-0-2-0 的离子黏度随光照时间不再增加,说明固化过程已经结束。而含引发剂 T 的试样在光照 10 min 后离子黏度仍逐渐增加,表明试样固化过程仍在继续,且随着引发剂 T 含量的增加,这一作用效果更加明显。特别是当 T 的质量分数增加至 4% 时,光照 12 min 后,树脂离子黏度也基本不再增加,但此时树脂离子黏度比其他试样光照 15 min 更大。结合表 2 数据对比分析仅含引发剂 820 的树脂体系,由于紫外光穿透能力有限,对深层树脂固化非常有限。即使当 820 的质量分数为 4% 时,光照 15 min,树脂最终固化程度也仅为 76.0%。而当在含 2% 质量



a 不同含量引发剂 T 树脂固化全过程



b 不同含量引发剂 T 树脂前期固化过程

图 3 引发剂 T 对树脂光固化动力学的影响

分数引发剂 820 树脂中加入 2% 引发剂 T,光照 15 min,树脂最终固化程度提高到 94.3%。尽管光引发剂 820 含量降低了,但最终固化程度得到明显提高,表明引发剂 T 对后期深层树脂起到很好的固化作用。从实验结果可以得出:引发剂 T 的加入既能有效提高树脂的固化程度,又能缩短固化时间,起到提高固化效率的作用。

2.3 树脂组分

图 4 为有机硅树脂含量对树脂固化程度的影响。从图 4 可以看出,随着有机硅树脂含量的增加,固化速率与最终离子黏度逐渐下降,即树脂固化程度逐渐下降。固化程度的下降可能有以下两个原因:一方面有机硅含量的增加使得环氧树脂浓度逐渐下降,参与开环聚合的环氧官能团活性中心减少(CEP 环氧值为 0.45~0.53 mol/100g, ES 环氧值为 0.03~0.08 mol/100g),固化速率下降,聚合反应放热逐渐减少。又由前文分析可知,深层树脂的固化主要依靠引发剂 T 的分解,反应放热减少会降低引发剂 T 的引发效率,降低树脂的固化效率。另一方面可能是由于有机硅含量的增加,两者的固化速率差异性越来越大,相容性变差。过量的有机硅树脂与环氧树脂可能形成两相结构,使得树脂中活性基团参与反应的机会较少,降低整体固化速率。最终表现出引发聚合反应时间随有机硅树脂含量增加而逐渐增加,固化程度随有机硅含量增加而逐渐下降。

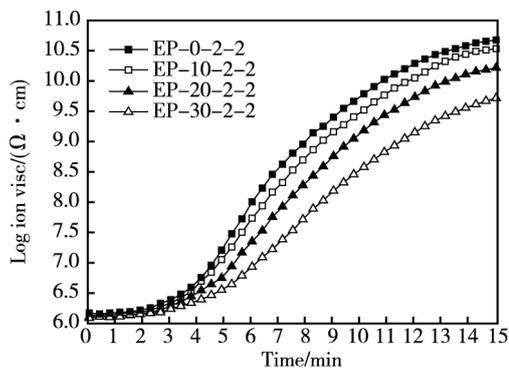


图 4 树脂组分对光固化动力学的影响

2.4 固化物的硬度

紫外光照射 15 min 时,固化物维氏硬度随有机硅含量的变化曲线如图 5 所示。可以看出,随着有机硅树脂含量的增加,固化物的硬度逐渐下降,且下降速率随 ES 含量增加而逐渐加快。当加入 10% 左右有机硅树脂时硬度下降较为缓慢,超过此值,固化物硬度下降幅度快速增加。分析原因可能与 2.3 节分析 ES 含量的增加引起固化速率下降、相容性变差等因素均有一定的关系。

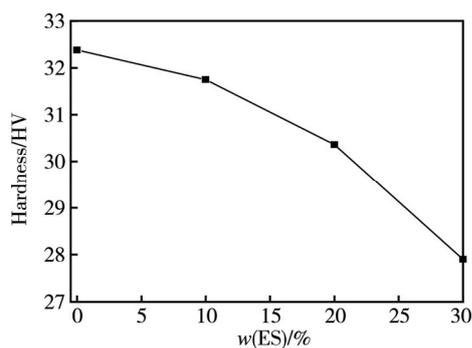


图5 ES含量对固化物硬度的影响

2.5 固化物的热性能

表3列出了不同树脂配比固化物玻璃化转变温度。可以看出,随着ES含量的增加,树脂玻璃化转变温度逐渐下降,且下降幅度逐渐增大。原因可能有两个方面:一方面ES含有柔顺性较好的硅氧烷键段,玻璃化温度较低,随着ES含量的增加,聚合物更多地体现ES的特点;另一方面由2.3节分析可知,聚合物固化速率随ES含量增加而逐渐下降,相同辐照时间下固化程度下降使得固化物固化程度下降。特别是当加入30%的ES后,有机硅树脂与环氧树脂相容性变差,固化效率变差。光照15 min树脂固化程度仅为74.3%,较低的固化程度使得树脂的耐热性能下降明显。总体而言,加入10%ES的共混树脂玻璃化转变温度下降较小,表明此时ES/CEP树脂达到较好的相容性,大分子之间形成互穿缠结降低了树脂玻璃化转变温度的下降幅度。

表3 ES/CEP树脂的热性能

Sample	$t_g/^\circ\text{C}$	$t_{d,10\%}/^\circ\text{C}$	Char yield at 500 $^\circ\text{C}/\%$
S6	243.3	352.6	11.0
S9	239.6	343.4	18.4
S10	230.7	327.3	15.1
S11	215.6	294.5	13.4

图6为不同配比树脂体系热失重曲线。从图6可以看出,不同树脂固化物热失重过程可以分为两个阶段。第一阶段主要在200~350 $^\circ\text{C}$ 之间,失重约为5%~15%,主要是引发剂和未固化的单体小分子造成的。表3中 $t_{d,10\%}$ 表示固化物失重10%时所对应的温度,将此温度定为初始分解温度。从表3可以看出,树脂初始分解温度随ES含量增加而逐渐降低,表明在低温阶段,树脂的耐热性能随ES含量增加而逐渐下降,这主要是树脂中未固化单体小分子含量随ES含量增加而增加造成的。第二阶段主要在350~450 $^\circ\text{C}$,该阶段为快速失重区,主要是分子键的断裂,大分子变成小分子。可以看出,高温阶段降解速率随ES含量增加呈先下降后上升的趋势,说明引入适量比例的ES

有利于提高固化物的耐高温性能,这与加入适量比例有机硅树脂固化物高温残炭率的提高结果是一致的。分析原因可能有两个:一方面由于ES中的硅氧烷基团与环氧基团反应形成Si—O—Si和Si—O—C键,成为聚合物交联网络的一部分, Si—O—Si和Si—O—C键能远大于C—C键,使得聚合物材料的热分解需要更多的能量。同时文献[3,4]指出, Si—O—Si和Si—O—C分解后形成的SiO₂会在材料表面形成一层致密的含硅保护层,有助于提高材料的热稳定性。另一方面,ES含量超过一定值后,固化程度的下降也是固化物耐热性能下降的重要原因。因此,有机硅树脂含量增加后,如何提高预聚物的光固化效率还需要更多的研究。

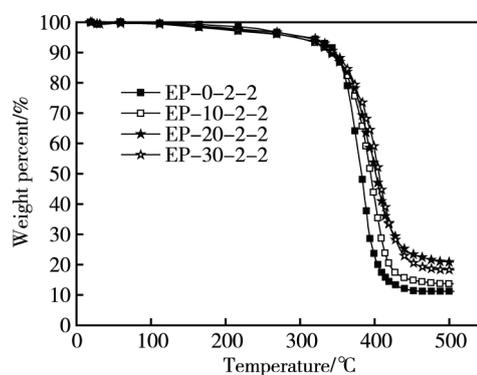


图6 ES/CEP树脂的TG曲线

3 结论

文中通过DEA分析了引发剂种类和有机硅树脂含量对紫外光固化环氧树脂动力学的影响,实现了有机硅改性环氧树脂的有效固化。研究表明:

1) 光引发剂820和热引发剂T可以起到协同固化树脂的作用。增加820的含量可以提高表层树脂的固化速率,缩短引发时间。增加热引发剂T可以对紫外线穿透不到的深层树脂起很好的固化作用。光照15 min,试样EP-0-2-2的固化程度可达94.3%,固化效果较为理想。

2) 有机硅树脂的加入降低了树脂的光固化效率,固化物的玻璃化转变温度和低温区域热稳定性也有所下降,但高温区域热降解速率下降。总体而言,当加入10%左右有机硅树脂时,固化物表现出较好的耐热性能,500 $^\circ\text{C}$ 的残炭率提高67.3%,维氏硬度达31.75HV。

参考文献:

- [1] 黎朝, 祁元春, 张彦庆, 等. 紫外光固化脂环族环氧树脂丙烯酸酯涂料的制备及性能[J]. 功能高分子学报, 2012, 1(3): 62-67.

- [2] BULUT U, CRIVELLO J V. Investigation of the Reactivity of Epoxide Monomers in Photoinitiated Cationic Polymerization[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 3584-3595.
- [3] 王忠刚, 刘万全, 赵林妮, 等. 高性能脂环族环氧树脂分子设计与合成研究进展[J]. *高分子通报*, 2011, 25(9): 13-21.
- [4] 石新秀, 袁崇凯, 王传萍, 等. 有机硅改性环氧树脂的新进展[J]. *高分子通报*, 2015, 25(4): 18-36.
- [5] 魏振杰, 刘伟区, 李宏静. 含磷有机硅杂化环氧树脂固化体系性能研究[J]. *高分子学报*, 2012, 2(2): 148-153.
- [6] 刘红波, 林峰, 肖望东, 等. 系列有机硅改性紫外光-热混杂固化树脂的表面性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(4): 101-103.
- [7] 常金, 李茂源, 洪义强, 等. 甲基苯基有机硅低聚体改性环氧树脂的韧性及热残重[J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(8): 72-75.
- [8] 周建萍, 贾仕君, 傅万里, 等. 紫外光引发环氧树脂的下行前线聚合行为[J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(5): 1019-1024.
- [9] CRIVELLO J, FALK V B, ZONCA M R. Photoactivated Frontal Polymerization of Oxetanes Using Optical Pyrometry[J]. *Polymer*, 2005, 46(26): 12109-12117.
- [10] 崔艳艳, 杨建文, 曾兆华, 等. 前线聚合研究及应用进展[J]. *高分子通报*, 2006(8): 44-51.
- [11] 杨光, 黄鹏程. 氧原子对紫外光固化有机硅环氧树脂的作用[J]. *宇航学报*, 2008, 29(6): 2036-2040.
- [12] SERNEK M, KAMKE F A. Application of Dielectric Analysis for Monitoring the Cure Process of Phenol Formaldehyde Adhesive[J]. *Int J Adhes Adhes*, 2007, 27(97): 562-567.
- [13] ZHOU Ya-wen, WEI Zhou, FU Han. Dielectric Analysis on Phase Transition and Micelle Shape of Polyoxyethylene Trisiloxane Surfactant in Dilute Aqueous Solution[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2010, 10(22): 745-748.
- [14] 尹海燕, 王成双, 王玉婷, 等. 环氧沥青的固化反应和微观结构[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(11): 30-33.
- [15] 徐坤. 紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯/ZrO₂ 纳米复合涂层的制备和性能研究[D]. 上海: 复旦大学, 2009.
- [16] GUO D L, QING Z Y, CHANG C. Preparation of Porous Polyacrylamide Hydrogels by Frontal Polymerization[J]. *Polymer International*, 2007, 56: 1016-1020.