有机硅环氧树脂及其复合材料的光固化研究

杨光　唐卓　黄鹏程
(北京航空航天大学材料科学与工程学院　北京 100083)

摘要　通过研究光引发剂的种类、用量、光照时间和光敏剂等对树脂光固化后凝胶率的影响，确定了 ES-06 有机硅环氧树脂光固化的工艺条件，在质量分数分别为 5%的二苯基碘鎓六氟磷酸盐光引发剂和 5.5%的多元醇链转移剂作用下，光照 10 min 后紫外光开环聚合产物的凝胶率可达 80%。利用湿法手工铺叠工艺和光固化技术，制备了玻璃布/有机硅环氧树脂复合材料，测试并分析比较了有机硅环氧和双酚 A 环氧复合材料的力学性能。结果表明，光固化有机硅环氧树脂基复合材料层板的拉伸强度和层间剪切强度较优，分别为 158.5 MPa 和 9.9 MPa，而两者的弯曲性能和拉伸模量相当。

关键词　环氧树脂，有机硅，阳离子聚合，紫外光固化，复合材料，力学性能
中图分类号　TQ323.5，O633.13，TQ264.1，V258

有机硅环氧树脂兼具有机硅的耐热、防潮和电绝缘性能以及抗原子氧侵蚀能力，又具有环氧树脂对基材较强的粘接性、耐腐蚀和耐溶剂性及良好的机械性能。由于有机硅和环氧树脂两者的结合既能发挥各自的特点，又能弥补各自的不足，因此有机硅环氧树脂发展得很快，品种很多。可用作纤维处理剂、表面上光剂、粘合剂、涂料、复合材料树脂基体和电子封装材料等。

与传统的热固化相比，紫外光固化技术具有快速、节能、环保等特点，有利于提高固化物材料的性能和降低经济成本[1]。由于在有机硅环氧树脂的端基或侧链上带有环氧基团，因此可以采用紫外光辐照方法对其进行阳离子光固化。而有关光固化树脂基复合材料的制备研究，由于紫外光穿透深度的局限性，其工作难度较大，目前相关的文献报道还不多[1-3]。应用树脂基复合材料的空间充气展开技术能有效地降低航天器的发射成本[1,4]，现已成为航天材料与结构研究的新热点。为进一步拓展紫外光固化技术和有机硅环氧树脂 ES-06 及其复合材料在航天领域的应用范围，特别是利用空间丰富的紫外光固化制备耐原子氧的空间充气展开器件，本文研究了光引发剂种类及用量、光固化时间、光敏剂和链转移剂等因素对有机硅环氧树脂光固化速度的影响，优化了光敏树脂体系；在树脂基体中添加多元醇为链转移剂，采用能透过紫外光的玻璃布为增强材料，利用湿法手工铺叠成型工艺，并结合加压后处理工艺，以解决紫外光穿透深度受限的问题，制备了光固化的玻璃布增强有机硅环氧树脂基复合材料，并对其力学性能进行了初步研究。

1　实验材料和方法

1.1　实验材料

有机硅环氧树脂(ES-06)，吴江市合力树脂有限公司；双酚 A 型环氧树脂(E-44)，无锡树脂厂；二苯基碘鎓六氟磷酸盐(Diaryliodonium hexafluoropotassium, DPI·PF_6)，参照文献[5]方法合成；1-甲基-1-十二烷基苯甲酰甲基六氟锑酸锍盐(S-methyl s-1-dodecyl phenacylsulfomium hexafluoroantimonate, C_1C_{12}-DPS·SbF_6)，参照文献[6]方法合成；1-甲基-1-十二烷基苯甲酰甲基六氟磷酸锍盐(S-methyl s-1-dodecyl phenacylsulfomium hexafluoropotassium, C_1C_{12}-DPS·PF_6)，参照文献[6]合成；N-乙烯基咔唑(N-vinylcarbazole，NVK)，ACROS 公司；多元醇：北京化工厂；玻璃布，EW170-90，北京玻璃钢研究设计院。

1.2　有机硅环氧树脂的光固化

按比例将一定量的有机硅环氧树脂和光引发剂、光敏剂或链转移剂等混合均匀后，涂在干燥洁净的玻璃板上，涂层厚约 0.25 mm，在 50℃的真空干燥箱中抽真空 30 min 后置于高压汞灯下，在平均

航天科技创新基金资助
第一作者：杨光，女，1966年9月出生，1991年于哈尔滨理工大学高分子材料专业获硕士学位，主要从事高性能树脂基体和光固化技术等研究，副教授
收稿日期：初稿 2007-05-22，修回 2007-09-05

辐照强度为 6.6 mW/cm^2 (λ = 254 nm)、3.7 mW/cm^2 (λ = 297 nm)处光照一定时间后得到固化膜。

1.3 复合材料的光固化

按规定配比将有机硅环氧树脂、光引发剂和链转移剂等搅拌混合均匀配制成光敏树脂基体，在涂有脱模剂的干燥洁净玻璃板上采用手工铺叠工艺制作玻璃布增强复合材料预浸料，用橡胶手辊将之压实、抽真空，反复数次，挤出预浸料中的空气，然后置于高压汞灯下正反面各光照 20 min 进行紫外光固化。最后放入平板压机中，在室温及 5 MPa 的压力下压实处理。

1.4 仪器和性能测试

500 W 高压汞灯，北京光电源研究所。UV-B 型紫外辐照计，北京光电仪器厂。索氏提取器，北京玻璃集团。测定有机硅环氧树脂光固化物的凝胶率时用丙酮作溶剂，抽提 18 h，在真空干燥箱中干燥，凝胶率用称重法测得[7]，同一试样取平均 3 次值。光固化复合材料的力学性能参照 GB1447-83、GB1449-83 和 GB3357-82 进行测试。

2 结果与分析

2.1 有机硅环氧树脂的阳离子光固化

ES-06 有机硅环氧树脂是由环氧树脂和含活性基团的甲基苯基硅氧烷在有机溶剂中化学改性而成的，树脂以硅氧链为主链结构，在其端基和侧链上引入了环氧基团。该树脂为黄色透明粘稠液体，固含量≥50%，粘度(涂 4 杯，25℃)20—40 s，环氧值为 0.03—0.08 mol/100 g。

2.1.1 光引发剂 分别使用碘鎓盐 DPI·PF_6、锍盐 C_1C_{12}-DPS·SbF_6 和 C_1C_{12}-DPS·PF_6 三种阳离子光引发剂，在不同引发剂用量和不同紫外光辐照时间条件下进行 ES-06 的光固化实验，测得相应的凝胶率变化曲线分别如图 1、图 2 和图 3 所示。结果表明，三种光引发剂均能够引发 ES-06 的阳离子光聚合。光引发剂用量一定时，随着光照时间的延长，树脂的凝胶率增大。与引发环氧树脂体系光固化的情况相似[8]，其中两种锍盐引发 ES-06 光固化的速度比碘鎓盐 DPI·PF_6 的慢，原因可能是因为锍盐引发剂的光分解反应是可逆的，分解产生的强质子酸的平衡浓度比碘鎓盐的低，因此在相同条件下引发树脂光固化的速度不及碘鎓盐。

在光引发剂质量分数为 5%，光照时间为 10 min 时，DPI·PF_6 的光引发效果最好，此时光固化后树脂的凝胶率可达 80%。因此 ES-06 光固化体系选用碘鎓盐 DPI·PF_6 为光引发剂。

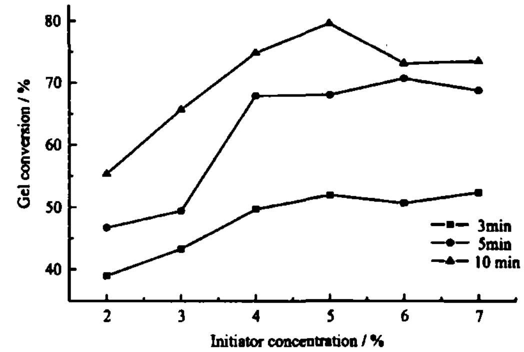

Fig.1 Effects of DPI·PF_6 concentration and irradiation time on the gel conversion

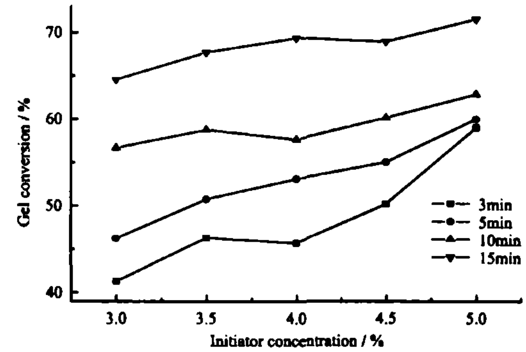

Fig.2 Effects of C_1C_{12}-DPS·SbF_6 concentration and irradiation time on the gel conversion

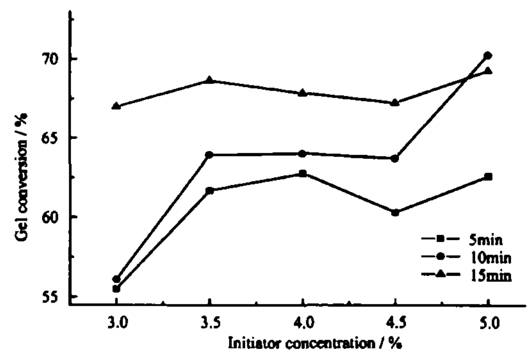

Fig.3 Effects of C_1C_{12}-DPS·PF_6 concentration and irradiation time on the gel conversion

2.1.2 光敏剂 为扩展光引发体系有效吸收量子化能量的范围，更有效地利用光源，进一步提高 ES-06 的光固化速度，可以向光固化树脂体系中加入光敏剂。本文实验中光敏体系中添加光敏剂 NVK 的质量分数分别为 0.5%、1%、1.5%和 2%，光照时间分别为 3 min、5 min 和 10 min，所得光固化树脂的凝胶率如表 1 所示。

实验研究发现在该体系中加入光敏剂 NVK，光照初期(3 min)ES-06 的光固化速度有所提高，但随着光照时间的延长(≥5 min)，其凝胶率反而比未加光敏剂体系的凝胶率还低。分析认为，可能由于加

Table 1　Effects of NVK content on the gel conversion

NVK content /%	Gel conversion /%		
	3-min irradiation	5-min irradiation	10-min irradiation
0	51.9	68.0	79.5
0.5	58.9	62.7	63.9
1.0	62.7	62.2	64.6
1.5	61.9	65.7	64.7
2.0	63.2	63.3	70.5

入NVK吸收了部分紫外光，降低了光引发剂$DPI{\cdot}PF_6$的引发效率，且NVK与ES-06和$DPI{\cdot}PF_6$的相容性不好，因此导致NVK在吸收紫外辐射能后不能将能量全部传递给光引发剂，从而无法充分发挥其扩展体系有效吸收量子化能量的光敏效果。此外实验中发现加入NVK会引起光固化树脂体系出现变色现象，所以在本文实验选用的ES-06光固化体系中不宜加入NVK光敏剂。

2.1.3　链转移剂和后固化　在环氧树脂体系中加入多元醇后，体系将发生链转移反应而使光固化物的交联密度增加，凝胶率增大[3]。表2是ES-06体系中加入多元醇以及后固化处理对树脂凝胶率的影响结果。通过比较发现，加入5.5%多元醇的树脂体系在光固化后的凝胶率提高了近3%。分析原因认为可能是在发生阳离子开环聚合的ES-06中加入多元醇，会引发链转移反应[9]，由此产生的强质子酸可以继续引发树脂进一步光固化。

Table 2　Effects of polyol content and post cure time on the gel conversion

Polyol content /%	Post cure time	Gel conversion /%
0	0	79.5
0	30 min	80.8
0	24 h	85.1
5.5	30 min	83.3
5.5	24 h	87.7

由表2可见，无论在ES-06光敏体系中加入多元醇与否，停止紫外光照射后，在室温条件下经过24 h的避光后固化处理，同样使树脂光固化物的凝胶率有所增加。这种“活性”聚合特性主要是由于ES-06的光固化反应遵循阳离子聚合机理导致的。阳离子聚合反应具有易引发、难终止的特点，树脂受到紫外光照射后，首先在表面形成一层固化膜，达到“表干”，停止光照后，树脂内层仍存在大量的阳离子，继续与树脂进行开环反应，由表及里，形成交联网络，因此树脂光固化物的凝胶率随着存放时间的延长而进一步增加。由此可见，在体系中加入链转移剂并对其进行合理的后固化处理，可使体系进一步固化，有利于厚膜的深层固化，这对紫外光固化树脂基复合材料的制备是特别有利的。

2.2　有机硅环氧树脂复合材料的光固化

通过前期的研究结果表明，利用紫外光辐照固化成型技术制备玻璃布增强双酚A型环氧树脂基复合材料是一种可行的固化成型技术[3]。本文实验中利用紫外光固化技术制备了以ES-06/$DPI{\cdot}PF_6$/多元醇为树脂基体的玻璃布增强复合材料，其主要力学性能如表3所示。

Table 3　Mechanical properties of UV-cured glass cloth reinforced E-44 and ES-06 matrix composites

Matrix	ES-06	E-44[3]
Number of layers	5	5
Thickness of composite/mm	1.03	0.92
Matrix content /%	32	28
Tensile strength /MPa	158.5	101.7
Tensile modulus /Gpa	23.2	19.5
Interlayer shear strength /MPa	9.9	7.5
Flexural strength /MPa	139.4	141.8
Flexural modulus /GPa	1.7	1.7

由表3可见，与相同工艺条件下制备的E-44/玻璃布复合材料相比，ES-06/玻璃布复合材料层板的拉伸强度和层间剪切强度更优，分别比E-44高约56%和32%，而两者的拉伸模量和弯曲性能相当。分析原因认为，虽然ES-06的环氧值远远低于E-44的(0.41—0.47 mol/100 g)，只有0.03—0.08 mol/100g，使得固化树脂的交联密度相对较小，但ES-06结构中存在的极性基团，保证了树脂与玻璃布间有一定的粘附力。同时，由于ES-06体系的粘度较小，对玻璃布增强材料有较好的浸润性，提高了施工性能，使复合材料层板的整体性更好，因此用它制备的光固化复合材料的主要力学性能与E-44的相当，而其拉伸强度和层间剪切强度甚至更好。热固化的环氧树脂玻璃纤维增强复合材料的拉伸强度一般为98.0—211.0 MPa，弯曲强度为141—422 MPa[10]，与之相比，本文采用光固化制备的环氧树脂/玻璃布复合材料的力学性能数值在前者的范围内，而固化时间却相对缩短，且光固化的区域可灵活选择，这为应用复合材料进行快速修补提供了便利。此外含硅聚合物具有较好的耐原子氧性能[11-13]，这种有机硅环氧树脂及其复合材料可利用空间的紫外光固化，因此可以预测，本文研究的光固化树脂体系及其玻璃布增强复合材料在空间材料，特别是在空间充气展开结构材料方面有较好的应用前景。

3 结论

(1) ES-06在质量分数分别为5%碘鎓盐光引发剂DPI·PF_6和5.5%多元醇链转移剂的作用下，可进行有效的紫外光开环聚合反应，光照10 min后固化物的凝胶率可达80%。该树脂体系具有“活性”聚合的后固化特征，有利于厚膜和复合材料的深层固化。(2) 利用湿法手工铺叠工艺和光固化技术，并结合加压后处理工艺，制备ES-06/玻璃布复合材料，对比研究了复合材料的力学性能。结果表明，与光固化双酚A环氧树脂基复合材料相比，ES-06树脂基复合材料层板的拉伸强度和层间剪切强度更高，而两者的弯曲性能和拉伸模量相当。光固化的ES-06及其复合材料在复合材料的快速修补和耐空间环境材料等方面显示了较好的应用前景。

参考文献

1 Allred R E, Harrah L A, Hoyt A E, *et al.* 41st AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC SDM Conference, Atlanta, GA: April 3-6, 2000. Paper AIAA-2000-1637

2 Crivello J V, Narayan R, Sternstein S S. J Appl Polym Sci, 1997, **64**(11): 2073-2087

3 杨光, 邢涛, 黄鹏程. 宇航材料工艺, 2007, **37**(3): 25-27
YANG Guang, XING Tao, HUANG Pengcheng. Aerosp Mater Technol, 2007, **37**(3): 25-27

4 孙凯, 杨光, 黄鹏程. 宇航材料工艺, 2003, **33**(6): 25-29
SUN Kai, YANG Guang, HUANG Pengcheng. Aerosp Mater Technol, 2003, **33**(6): 25-29

5 Crivello J V, Lam J H W. Macromolecules, 1977, **10**(6): 1307-1315

6 Crivello J V, Kong Sheng-qian. Macromolecules, 2000, **33**(3): 825-832

7 李振中, 何伟, 王原, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2007, **25**(3): 133-136
LI Zhenzhong, HE Wei, WANG Yuan, *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2007, **25**(3): 133-136

8 杨光, 邢涛, 初增泽, 等. 热固性树脂, 2003, **18**(3): 4-6
YANG Guang, XING Tao, CHU Zengze, *et al.* Thermosetting Resin, 2003, **18**(3): 4-6

9 Sangermano M, Falling S N, Crivello J V. J Macromol Sci Part A: Pure and Applied Chemistry, 2002, **A39**(11): 1279-1294

10 王德中. 环氧树脂生产与应用. 北京: 化学工业出版社, 2001. 771
WANG Dezhong. Production and application of epoxy resins. Beijing: Chemical Industry Press, 2001. 771

11 Michael E W, Brian J P, Andrew J G. Macromolecules, 2006, **39**(14): 4710-4718

12 Brunsvold A L, Minton T K, Gouzman I, *et al.* Proceedings of the 9th international symposium on materials in a space environment, Netherlands: ESA Publications Division C/O Estec, 2003. 153-158

13 Connell J W, Crivello J V, Bi D. J Appl Polym Sci, 1995, **57**(10): 1251-1259

UV curing silicon-containing epoxy resin and its glass cloth reinforced composites

YANG Guang TANG Zhuo HUANG Pengcheng

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

ABSTRACT A UV-curable cationic silicon-containing epoxy resin formulation was developed. The gel conversion of the cured resin after 10-min UV irradiation reached 80% in the presence of 5% diaryliodonium salt photoinitiator and 5.5% polyol chain transfer agent by cationic ring-opening polymerization. The glasscloth-reinforced composites were fabricated with the silicon-containing epoxy resin using the wet lay-up technique and UV irradiation. The mechanical properties of the composites were evaluated. Compared with glass cloth reinforced bisphenol A epoxy resin matrix composites, the silicon-containing epoxy resin matrix composites possessed higher tensile strength and interlayer shear strength which was 158.5MPa and 9.9MPa respectively while other mechanical properties such as flexural property and tensile modulus were similar.

KEYWORDS Epoxy resins, Silicones, Cationic polymerization, UV-curing, Resin matrix composites, Mechanical properties

CLC TQ323.5, O633.13, TQ264.1, V258