环氧共混树脂的光固化及其表面化学反应

杨 光 黄鹏程

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100191)

摘 要：研究了双酚A型环氧树脂与有机硅环氧树脂紫外光辐照共混改性的工艺条件，并采用扫描电镜和X射线光电子能谱等分析手段对树脂改性效果和表面的物理和化学变化进行了研究.结果表明，采用二苯基碘鎓六氟磷酸盐为光引发剂，当质量分数为5%时，随着E-44含量的增加，共混树脂体系的光固化速度加快.当两者质量比为1∶2时，经15 min的紫外光辐照后，共混树脂体系的凝胶率可达93%.X射线光电子能谱分析结果表明，在光固化的同时，试样的表面被紫外光辐照时产生的臭氧和原子氧部分氧化，转化为一层含C的氧化硅(SiO_x)膜.

关 键 词：环氧树脂；共混；有机硅；紫外光固化；化学反应

中图分类号：O 631；TQ 323.5

文献标识码：A **文 章 编 号**：1001-5965(2008)06-0618-04

UV treatment of blended epoxy resin and its surface chemical reaction

Yang Guang Huang Pengcheng

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: The cationic ultraviolet (UV) curing blends of bisphenol A epoxy resin E-44 and silicone-epoxy resin ES-06 were investigated. The UV-curing condition was explored to optimize blended resin formulation. The variations of physical and chemical properties of UV-cured sample surfaces were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicate that the photocuring rate of the blended resins is promoted with the increase of E-44 mass fraction in the presence of 5% of a diaryliodonium salt photoinitiator. The gel conversion of a 1∶2 mass ratio blend of ES-06 and E-44 reaches 93% after 15-min of UV irradiation. Based on XPS data, it is found that the UV-cured sample surface has been incompletely oxidized by the ozone and atomic oxygen produced by UV radiation from atmospheric oxygen. It may be proposed that the UV-cured materials produce a SiO_x film containing carbon atom at the surface of the sample.

Key words: epoxy resins; blending; silicones; ultraviolet (UV) curing; chemical reaction

环氧树脂具有粘接强度高、收缩率小、力学性能良好、工艺性优异和化学稳定性好等一系列优良特性，广泛地应用于电气、机械、化工及航空航天等许多领域；但通用环氧树脂固化物的脆性较大，耐冲击性和耐磨性欠佳，且不耐原子氧侵蚀.

共混改性是提高树脂性能简单而有效的途径之一.有机硅环氧树脂是一类带有环氧基团的含硅有机结构的聚合物，端基或侧链上的环氧基可参加反应，因此将它与环氧树脂共混，既能保证二者的固化速度相互匹配，又能增加二者的相容性，避免了相分离现象的出现.

紫外光辐照固化是一种节能、环保的新型固化技术，有利于提高固化物的性能和降低成本，在涂料、印刷油墨、胶粘剂、复合材料和空间展开结构材料等方面的应用日益广泛.在研究了不同官能度的环氧树脂和有机硅环氧树脂阳离子光固化

收稿日期：2007-05-29

基金项目：航天科技创新基金资助项目

作者简介：杨 光(1966—)，女，黑龙江哈尔滨人，副教授，yangguang@buaa.edu.cn.

的基础上[1],为进一步提高这类紫外光固化树脂的综合性能,本文选择了应用非常广泛的双酚 A 型环氧树脂 E-44 与有机硅环氧树脂 ES-06 进行紫外光辐照共混改性,确定了改性树脂的光敏体系组成,并对改性效果进行考察,分析了紫外光辐照在固化树脂的同时对树脂表面的氧化作用.

1　实验部分

1.1　材料与仪器

双酚 A 型环氧树脂 E-44,无锡树脂厂;有机硅环氧树脂 ES-06,吴江市合力树脂有限公司;二苯基碘鎓六氟磷酸盐 DPI・PF_6,自制[2];多元醇,北京化工厂.所有原料均未进一步纯化.

500 W 高压汞灯,北京光电源研究所.索氏提取器,北京玻璃集团,用于测定光固化树脂的凝胶率,测定时以丙酮为溶剂,抽提 18 h,同一试样平行做 3 次,取平均值,相对误差小于 1%.JSM-5800 型扫描电镜(SEM),分析试样表面形貌.PHI-5300/ESCA 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),分析试样表面成分,实验条件为采用位置灵敏检测器,选用 Al 阳极靶,能量分辨率 0.8 eV,角分辨率 45°,分析室真空度为 2.9×10^{-7} Pa.

1.2　共混改性树脂的光固化

按比例将一定量的双酚 A 型环氧树脂和有机硅环氧树脂与光引发剂、链转移剂等混合均匀后,涂在干燥洁净的玻璃板上,涂层厚度约为 0.25 mm,在 50 ℃ 的真空干燥箱中抽真空 30 min,然后置于平均辐照强度为 6.6 mW/cm^2(λ=254 nm)和 3.7 mW/cm^2(λ=297 nm)的高压汞灯下,光照一定时间后得到固化膜.

2　结果与讨论

2.1　共混改性树脂的阳离子光固化

通过对双酚 A 环氧树脂和有机硅环氧树脂的阳离子光固化体系的实验研究,发现二苯基碘鎓六氟磷酸盐 DPI・PF_6 为这 2 种体系的有效光引发剂[1].

表 1 是使用不同质量分数的 DPI・PF_6 时,双酚 A 环氧树脂 E-44 与有机硅环氧树脂 ES-06 的共混改性树脂体系经不同时间的光照后固化物的凝胶率.

由表 1 可见,延长光照时间,共混改性树脂的凝胶率逐渐增大,表明增加紫外剂量有利于树脂的固化.这是因为增大紫外剂量对引发剂的光分解更为有利,可产生更多的阳离子活性种的结果.对于不同的光敏共混体系,随着 E-44 含量的增加,光固化物的凝胶率逐渐变大,表明体系的光固化速度加快,这与体系中参加反应的环氧基团随 E-44 的加入量增加而增多有关.光引发剂 DPI・PF_6 的用量并非越多越好,具体应视 ES-06 与 E-44 的配比而定,其最佳用量随改性体系中 E-44 含量的增加而增大.对于 ES-06 与 E-44 质量比为 2∶1 的共混体系而言,DPI・PF_6 的最佳用量为 4%～4.5%,此时光固化物的凝胶率较大;而 ES-06 与 E-44 的配比为 1∶1 和 1∶2 时,由于改性体系的环氧值变大,因此所需光引发剂的用量增加,DPI・PF_6 的质量分数为 5%时,体系的固化程度最高,其中 ES-06 与 E-44 的配比为 1∶2 时,共混树脂体系经紫外光辐照 15 min 后,其凝胶率可达 93.3%.

表 1　DPI・PF_6 引发的光固化共混树脂体系的凝胶率

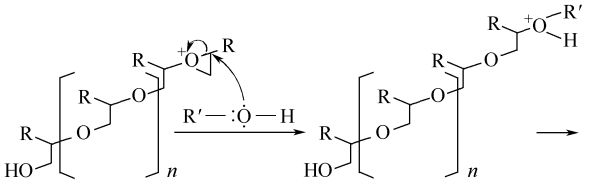
DPI・PF6 质量分数/%	ES-06 与 E-44 的质量比	凝胶率/%			
		光照 3 min	光照 5 min	光照 10 min	光照 15 min
3	1∶0	43.3	49.4	65.7	
	2∶1	68.7	69.5	71.3	73.1
	1∶1	72.1	73.1	76.3	80.9
	1∶2	73.9	74.1	77.1	82.0
	0∶1	65.0	74.6		
3.5	2∶1	71.1	73.2	76.3	78.5
	1∶1	73.5	77.6	79.5	82.1
	1∶2	74.4	77.3	80.1	82.5
4	1∶0	49.7	67.9	74.8	
	2∶1	74.5	77.3	78.1	84.8
	1∶1	75.2	78.1	80.6	83.1
	1∶2	74.7	76.5	79.0	83.1
	0∶1	79.8	86.2		
4.5	2∶1	73.2	78.5	80.1	83.1
	1∶1	73.5	78.7	79.9	83.4
	1∶2	76.5	78.4	80.2	85.0
5	1∶0	51.9	68.0		
	2∶1	69.5	71.5	74.6	82.1
	1∶1	74.5	79.8	84.2	87.5
	1∶2	84.3	85.3	90.6	93.3
	0∶1	92.6	94.9		

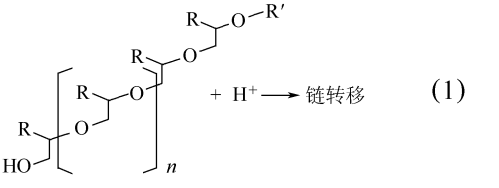
表 2 是在共混改性树脂体系中加入多元醇以及进行后固化处理对光固化树脂凝胶率的影响结果.通过比较发现,在其它条件不变的情况下,加入质量分数为 5.5%多元醇的共混改性树脂体系光固化后的凝胶率提高了 3%～6%.其原因主要是在进行阳离子光聚合的改性树脂中加入少量多元醇会引发链转移反应(式(1)),改性环氧开环聚合形成的氧鎓离子增长链受到醇中氧的亲核进攻,形成质子化醚,后者去质子化导致增长的聚合物链终止.由于所采用的醇是多官能度的,因此多元醇此时起到了交联剂的作用,改性树脂最终形

成交联密度更大的三维网络聚合物.与此同时,释放出质子,形成新的路易斯酸,因其空间位阻小而活性较大,故而容易离开三维网络树脂基体,向改性树脂转移并引发新的阳离子聚合反应,继续促进树脂固化,此时的多元醇起到链转移剂的作用.

表2 多元醇和后固化时间对共混树脂凝胶率的影响

多元醇质量分数/%	后固化时间/h	ES-06与E-44的质量比			
		1∶0	2∶1	1∶1	1∶2
0	0	80.8	81.7	82.6	89.8
	24	85.1	87.1	88.6	92.6
5.5	0	83.3	84.2	88.9	95.5
	24	87.7	88.1	90.1	97.9



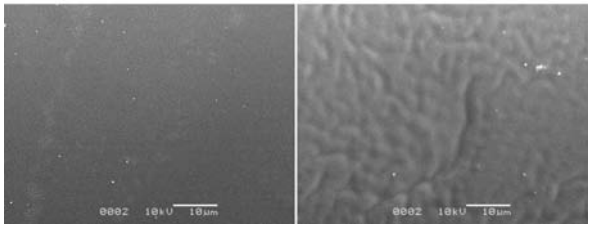


(1)

实验还发现了与纯ES-06光固化情况类似的现象,在共混改性树脂体系中无论是否加入多元醇,在暗处放置24 h后所得光固化产物的凝胶率提高了1.2%~6%,与加入多元醇链转移剂使固化物凝胶率提高的程度相当,表现出后固化的特性.分析原因认为,这是由于该改性树脂体系中的E-44和ES-06树脂的光固化反应基团均为环氧基团,而环氧基的开环反应属于阳离子聚合机理,正常情况下具有难终止的特点,因此在停止光照后,共混改性树脂仍有继续反应的可能,表现出"活性"聚合性质,使光固化产物的凝胶转化率随着存放时间的延长而进一步增加.上述树脂体系的这种后固化特性不仅可节约能源,而且有助于产品性能和质量的提高.

2.2 表面形貌分析

图1a是ES-06/E-44共混改性树脂光固化膜的SEM照片.可以看出,试样表面光滑平整,较纯ES-06光固化膜(图1b)的表面形貌有明显改善,表明采用E-44和ES-06进行光辐照共混改性取得了较好的效果,能明显改善ES-06的成膜质量.分析认为,ES-06中的有机硅柔性链段降低了体系的刚性,使得固化膜较柔软,容易出现褶皱,造成成膜的质量下降.在与E-44共混后,一方面,ES-06和E-44中的环氧基团在光引发下能同时进行阳离子开环聚合,并可与多元醇发生链转移反应;另一方面,处于二者相界面上的ES-06中的环氧基可能与E-44中的环氧基反应生成嵌段共聚物,这种共聚物是优良的界面增容剂,从而增加了两相的相容性,反过来又能促进二者环氧基之间的反应.两种树脂的固化速度匹配,共同形成交联网络.又由于体系中引入了较为刚性的双酚A结构,网络交联点之间链段的刚性提高,因此树脂共混后的成膜性得以改善.



a ES-06/E-44 b ES-06

图1 光固化树脂表面的SEM照片

2.3 表面成分分析

为了了解试样表面发生的化学变化,采用XPS测定了紫外光辐照固化后试样表面元素的结合能和原子摩尔分数,其中ES-06与E-44的质量比为1∶2,表面成分的定量分析结果如表3所示.

表3 光固化共混树脂ES-06/E-44表面的XPS分析结果

元素	ES-06/E-44		ES-06	
	原子摩尔分数/%	结合能/eV	原子摩尔分数/%	结合能/eV
C1s	64.62	285.0	62.72	285.0
O1s	23.71	532.7	23.31	532.6
Si2p	11.68	102.7	13.97	102.6

常常利用Si2p的结合能数据来分析试样表面的Si与O之间的键合类型,Si2p的结合能随着与之键合的氧原子数目的增加而增大,若Si与氧原子键合的个数分别为1,2,3,4,则对应Si的结合能分别为101.2,101.5,102.0,102.8 eV,如表4所示[3].在共混改性光敏树脂进行固化时,由于只有环氧基发生开环聚合或链转移反应,其中的硅氧链结构并未参加光固化反应,Si仍然与2个O原子键合,故Si2p的结合能应为101.5 eV,O1s的结合能应为532.2 eV.但由表3可见,经紫外光辐照后,ES-06/E-44试样表面Si2p的结合能变为102.7 eV,向高能方向位移了1.2 eV,表明试样表面的Si转变为与3个或4个O原子键合.这主要是由于Si—O键的极化度比Si—C键的大,Si和O的键合个数增多所致.又由表3可见,ES-06光固化试样的XPS分析也得到了类似的结果.分析认为,产生这种变化的主要原因在于含硅的树脂在进行光固化的同时,试样周围空气

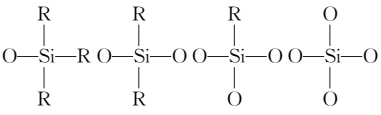
中的氧分子受到紫外光($\lambda=185$ nm)的辐照形成了臭氧,见式(2).

$$\left.\begin{aligned} &h\nu(185\,\mathrm{nm})+O_2(^3\textstyle\sum_g^-)\rightarrow O_2{}^*(^3\textstyle\sum_u^-)\rightarrow \\ &\quad O(^3P)+O(^3P) \\ &h\nu(185\,\mathrm{nm})+O_2(^3\textstyle\sum_g^-)\rightarrow O_2{}^*(^3\textstyle\sum_u^-)\rightarrow \\ &\quad O(^1D)+O(^3P) \\ &O(^3P)+O_2+M\rightarrow O_3+M \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

其中,$^3\sum_g^-$ 表示 O_2 分子的基态谱项;$^3\sum_u^-$ 表示 O_2 分子的激发态谱项;"*"表示激发态;M 表示 O,O_2,O_3 或 N_2.产生的臭氧进而吸收 254 nm 波长的紫外光后,立即发生光致分解而生成分子氧和原子氧,见式(3)[3-4].

$$O_3+h\nu(254\,\mathrm{nm})\rightarrow O_2+O(^1D) \quad (3)$$

表 4　有机硅树脂中 Si2p 的结合能

结构					SiO_2
结合能/eV	101.2	101.5	102.0	102.8	103.3～103.7

原子氧和臭氧均是强氧化剂,极易与有机材料反应,可将含硅树脂所含的—Si(R)$_2$—O—结构中的—R(甲基或苯基)侧基部分氧化,导致 Si 与 O 的键合数目增多.此外,由表 3 可见,紫外光辐照后共混改性试样表面的 O1s 结合能为 532.7 eV,而 ES-06 试样的结合能变为 532.6 eV,均比未经光照的聚有机硅氧烷中和 Si 相连的 O1s 的结合能 532.2 eV 略高,应归属于氧化硅(SiO_x)上的 O1s[5],从而进一步证实上述含硅树脂在紫外光固化的同时,还发生了氧化反应.

综合分析认为,经过紫外光辐照固化后,共混改性的含硅树脂表面基本上全部转变成含 C 的 SiO_x,它的总化学计量式表示为 $Si_{1.00}O_{2.03}C_{5.53}$.由于 XPS 分析的取样深度一般仅为 7～10 nm,故表明含硅树脂在紫外光辐照下转化成含 C 的 SiO_x 膜的厚度至少为 7 nm,这与聚硅氧烷经紫外光/臭氧处理后表面转变为 SiO_x 薄膜的研究结果相仿[3,4,6].原子氧在 SiO_x 膜中的扩散系数较低[7],因此可认为紫外光辐照有助于提高含硅聚合物材料的抗原子氧侵蚀性能.这为 SiO_2 薄膜和耐原子氧聚合物材料的制备提供了一种新的途径和方法.

3　结　论

1) 双酚 A 环氧树脂 E-44 与有机硅环氧树脂 ES-06 通过紫外光辐照进行共混改性,加入质量分数为 5% 的 DPI·PF_6 光引发剂时,随着 E-44 含量的增加,共混树脂体系的光固化速度随之加快.ES-06 与 E-44 的质量比为 1∶2 的共混树脂体系,经 15 min 的紫外光辐照后,其凝胶转化率可达 93.3%.加入多元醇和进行后固化处理,均有助于体系的进一步聚合.

2) 在紫外光辐照作用下,含硅的共混改性树脂在进行阳离子开环聚合的同时,空气中的氧分子转变成臭氧和原子氧,将共混树脂表面—Si(R)$_2$—O—结构中的—R(甲基或苯基)侧基部分氧化,转化为厚度至少为 7 nm 的含 C 的 SiO_x 膜,氧化膜中的 Si 与 3 个或 4 个氧原子键合.该研究结果为制备 SiO_2 膜和耐原子氧聚合物材料提供了一种新的途径和方法.

参考文献(References)

[1] 杨光,邢涛,初增泽,等.不同官能度环氧树脂的阳离子光固化研究[J].热固性树脂,2003,18(3):4－6
Yang Guang,Xing Tao,Chu Zengze,et al. Study on photoinitiated cationic polymerization of different functionality epoxy resins[J]. Thermosetting Resin,2003,18(3):4－6(in Chinese)

[2] Crivello J V,Lam J H W. Diaryliodonium salt: A new class of photoinitiators for cationic polymerization[J]. Macromolecules,1977,10(6):1307－1315

[3] Ouyang M,Yuan C, Muisener R J,et al. Conversion of siloxane polymers to silicon oxide by UV/ozone photochemical processes[J]. Chem Mater,2000,12(6):1591－1596

[4] Eggito F D, Matienzo L J. Transformation of Poly(dimethylsiloxane) into thin surface films of SiOx by UV/Ozone treatment. Part I:Factors affecting modification[J]. J Mater Sci,2006,41:6362－6373

[5] Wagner C, Riggs W, Davis L,et al. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[M]. Eden Prairie, MN:Physical Electronics Division,Perkin-Elmer Corp,1974:231

[6] Mirley C L, Koberstein J T. A room temperature method for the preparation of ultrathin SiO_x film Langmuir-Blodgett layers[J]. Langmuir,1995,11(4):1049－1052

[7] 王鑫,赵小虎,沈志刚.有机硅烷提高航天器树脂材料抗原子氧侵蚀[J].北京航空航天大学学报,2006,32(8):912－916
Wang Xin,Zhao Xiaohu,Shen Zhigang. Improving the atomic oxygen resistance of epoxy resin using organo silicon[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics,2006,32(8):912－916(in Chinese)

(责任编辑:文丽芳)