

二芳基碘鎓盐 CD-1012/环氧 E-51 紫外固化动力学研究

Photocuring Kinetics for CD-1012/E-51
Epoxy Resin System

刘宇艳, 隋微微, 方佳莹, 谭惠丰, 杜星文
(哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

LIU Yuyan, SUI Weiwei, FANG Jiaying, TAN Huifeng, DU Xingwen
(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 采用 Photo DSC(光差热扫描)研究了环氧 E-51, 二芳基碘鎓盐(CD-1012), 光敏剂二异丙基噻唑酮(ITX)组成的阳离子光引发体系的紫外固化动力学。考察了 CD-1012 和 ITX 的质量分数、聚合温度、光照强度对其光聚合动力学的影响。利用自加速模型和 Arrhenius 公式计算了 CD-1012/ E-51 体系和 ITX/ CD-1012/ E-51 体系的活化能, 研究表明光敏剂 ITX 对 CD-1012/ E-51 体系具有很好的促进作用。

关键词: 紫外光阳离子固化动力学; 光差热扫描
中图分类号: V258 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008)05-0043-05

Abstract: Cationic photocopolymerization systems of epoxy resin E-51 with photoinitiator CD-1012 and photosensitizer ITX were designed for rigidizable inflatable structures. Photodifferential scanning calorimetry (photodSC) was used to investigate the photocuring kinetics for the epoxy resin systems. The influences of mass ratio of E-51 and CD-1012, light intensity and temperature on photocuring kinetics of resin systems were discussed. The activation energies of photopolymerization of CD-1012/E-51 system and ITX/CD-1012/E-51 system had been calculated using autocatalytic kinetics model and Arrhenius formulation. The results indicated that ITX could accelerate polymerization of the epoxy resin systems.

Key words: cationic UV curing kinetic; photodSC

热固性树脂材料的固化方式包括热固化、UV 固化、泡沫固化等。其中紫外固化技术具有较好的应用前景, 同其他技术相比具有消耗能量少、存储期限长、无溶剂、低出气率、可精确固化、可预测、易使用的优点^[1,2], 相对于紫外自由基固化, 紫外阳离子固化操作性好, 聚合产生的收缩小, 可后固化。因此当紫外固化应用于充气展开结构时, 为了实现固化过程的可控制性和维持结构的形状精度, 一般采用阳离子固化。

Photo DSC 是研究光聚合动力学的一种非常重要的方法^[3-5]。本工作采用 Photo DSC 研究了本实验室配制的充气展开结构紫外阳离子固化体系, 即环氧树脂 E-51/二芳基碘鎓盐 CD-1012/光敏剂二异丙基噻唑酮(ITX)在紫外光照射下固化动力学行为, 考察了不同引发体系浓度、不同光敏剂浓度、不同温度和不同光强对聚合动力学行为的影响。

1 实验

1.1 原料

所用的紫外阳离子引发剂为二芳基碘鎓盐(CD-1012), 基体树脂为环氧树脂 E-51。由于二芳基碘鎓盐作为光引发剂时, 在 210~350nm 的波长范围内才有引发活性, 而通常所用紫外光源所发出光的波长一般在 350nm 以上。因此这就限制了二芳基碘鎓盐的应用, 使用光敏剂会使碘鎓盐具有引发活性的范围增大, 使碘鎓盐在近紫外也能引发聚合。本工作中所选用的光敏剂为 2-异丙基噻唑酮(ITX), 树脂配方如表 1 所示。

1.2 PhotodSC 测试

利用 CDR-4P 型 PhotodSC 对表 1 中所示的配方进行紫外固化动力学测试, 具体测试步骤为: (1)调

表 1 紫外阳离子固化树脂体系的配方(g)
Table 1 Formulations of the cationic resin systems(g)

| Formulation | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------------|-----|-----|-----|------|-----|------|-----|
| E-51 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| CD-1012 | 1.5 | 3 | 4.5 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| ITX | 0 | 0 | 0 | 0.25 | 0.5 | 0.75 | 1 |

节紫外光波长为 200~ 400nm, 紫外光光强为 18mW/cm², 分别在 25, 50, 75 和 100 下对各个配方进行 Phot-DSC 测试。所取样品的质量应在 2 0~ 4 0mg 之间;(2) 在 25 时以配方 5 为研究对象, 保持紫外光的波长不变, 调节紫外光光强分别为 12, 18 mW/cm² 和 24 mW/cm²。

2 结果与讨论

2.1 光引发剂含量和光敏剂含量对紫外固化动力学的影响

在等温固化反应过程中, 某一时刻的固化度 和 固化反应速率 $\frac{d}{dt}$ 可表示为:

$$= H(t)/H_{total} \tag{1}$$

$$\frac{d}{dt} = \frac{dH(t)/dt}{H_{total}} \tag{2}$$

式中: $H(t)$ 为固化反应进行到 t 时刻的反应热(J); $dH(t)/dt$ 为固化反应在 t 时刻的热流速率(J/min)。

图 1 为配方 1~ 7 在 50 下的 phot-DSC 放热曲线。根据公式 (1) 可以得到如图 2 所示的固化度, 即转化率对辐照时间的曲线。

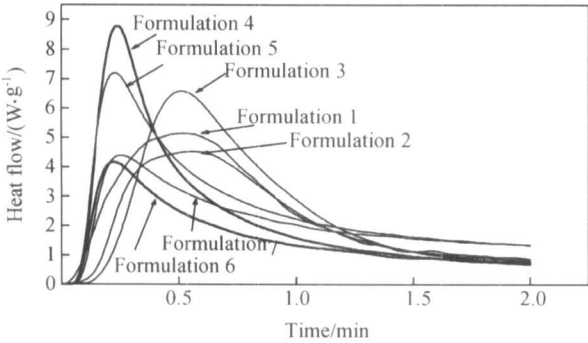


图 1 配方 1~ 7 在 50 下的 phot-DSC 放热曲线
Fig. 1 Phot-DSC exotherms of formulations 1~ 7 for isothermal curing at 50

从图 1 可以看到, 固化反应速率最初随着时间逐渐增大, 达到峰值后随时间逐渐减小, 最大反应速率不在固化反应起始时刻, 这表明固化反应的进行具有自

加速效应, 因此固化反应过程可用自加速动力学模型来描述^[6]:

$$d/dt = (k_1 + k_2^m)(1 -)^n \tag{3}$$

式中: k_1 为固化反应速率常数(min^{-1}); k_2 为固化反应速率常数(min^{-1}); m 为引发反应的反应级数; n 为固化反应的反应级数。

对于辐射引发的阳离子固化, 根据其固化机理可知其固化反应的反应级数为 1.5, 即 $n = 1.5$ ^[7, 8]。

在等温固化反应过程中, 随着固化反应的进行, 反应由前阶段的化学控制过程转变为后阶段的分子扩散控制过程。固化反应的后阶段树脂体系的玻璃化显著降低了分子的运动性, 从而导致在等温固化反应中样品不能达到完全固化, 因此在等温固化反应中有必要引入最大固化度的概念, 最大固化度 m 的定义如下:

$$m = H/H_{total} \tag{4}$$

式中: H 为各个条件下的固化反应热(J)。

考虑到等温固化反应后一阶段的分子扩散控制过程, 自加速反应动力学模型方程(3)式修正为:

$$d/dt = (k_1 + k_2^m)(m -)^n \tag{5}$$

由式 (1) 和式 (2) 可得到某一温度下不同时刻的固化度 和 固化反应速率 d/dt , 将它们对方程 (5) 进行数学拟和即可求得 k_1, k_2, m 的值。研究表明 k_1 的值近似为零, 综合图 1, 2 与拟和数据得出结果见表 2。

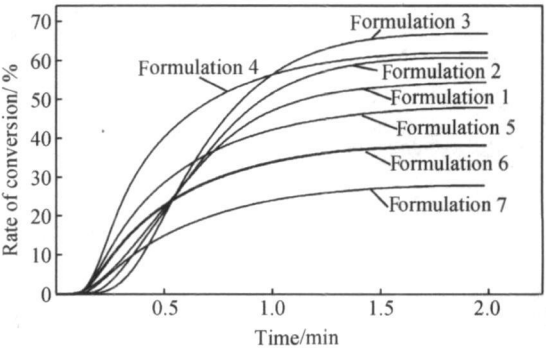


图 2 50 下配方 1~ 7 紫外固化的转化率-时间曲线
Fig. 2 Conversion profiles for the photopolymerization of formulations 1~ 7 at an isothermal temperature of 50

表 2 50 下配方 1- 7 紫外固化的动力学分析结果
Table 2 Kinetics analysis results for the photo-polymerization of
formulations 1- 7 at an isothermal temperature of 50

| Formulation | $H/(J\ g^{-1})$ | Time for heat peak/min | Rate of conversion/% | k_1/min^{-1} | k_2/min^{-1} | n | m |
|-------------|-----------------|---------------------------|-------------------------|----------------|----------------|-----|-------|
| 1 | 188 | 0.469 | 54 | | 6.468 | | 0.694 |
| 2 | 209 | 0.462 | 61 | | 6.505 | | 0.705 |
| 3 | 231 | 0.450 | 67 | | 6.933 | | 0.711 |
| 4 | 214 | 0.231 | 62 | 0 | 6.593 | 1.5 | 0.706 |
| 5 | 165 | 0.212 | 48 | | 4.915 | | 0.597 |
| 6 | 132 | 0.212 | 38 | | 4.725 | | 0.462 |
| 7 | 96 | 0.220 | 28 | | 4.503 | | 0.419 |

由图 2 所示,在固化反应开始时各配方的反应速率很小,转化率很低,但是这种状况持续很短的时间。此后,各配方的反应速率迅速增大,转化率也迅速增加。当转化率达到一定值时各配方转化率的增长很小,这是因为阳离子聚合虽然难终止,但是随着反应的进行,体系的粘度会逐渐增大,当体系粘度增大到一定程度时就会限制活性中心的运动,从而使活性中心丧失引发活性。从图 2 中还可发现,E-51/CD-1012/ITX 体系的引发时间比 E-51/CD-1012 体系的引发时间短。

配方 1-3 中不含光敏剂,它们的区别就在于引发剂的含量不同,当引发剂浓度逐渐增大时,活性中心的浓度也随之增大,固化反应进行的更快。而开始固化时体系粘度增长缓慢,这就有利于活性中心和官能团的碰撞,从而使转化率随着引发剂浓度的增加而增大。

由表 2 可看出,当光敏剂 ITX 含量为 0 时,随着引发剂含量的增加,固化时放出的热量增加,放热峰出现的时间减短,转化率增大,反应速率增大;当光敏剂含量高于 0.25% 时,随着光敏剂含量的增加,固化时放出的热量减小,放热峰出现的时间减短,转化率降低,反应速率常数减小。出现这种现象是因为当光敏剂含量达到一定程度时再增加光敏剂的含量会使样品表层迅速固化,从而使进入样品内部的紫外光减弱,以至在样品底部光引发剂和光敏剂丧失引发活性。

利用自加速模型对配方 4 进行动力学分析,示于图 3。由图 3 可见,自加速模型很好地对配方 4 的测试结果进行拟合,拟合精度为 $R^2=0.9946$ 。其他配方的实验数据也很好符合自加速模型。因此可以用自加速模型对 E-51/CD-1012 体系和 E-51/CD-1012/ITX 体系进行动力学分析。

2.2 固化温度对紫外固化动力学的影响

固化温度对紫外固化的影响非常明显。固化温度不仅对固化动力学有影响而且对固化度有影响^[9]。因

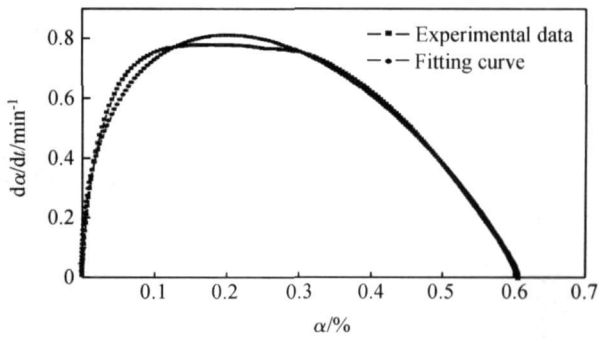


图 3 50 下配方 4 实验数据与自加速模型拟合曲线的比较

Fig. 3 Comparison of experimental data with the autocatalytic model for formulation 4 at an isothermal temperature of 50

此有必要研究温度对紫外固化动力学的影响。图 4、5 分别为配方 2、配方 4 在 25、50、75 和 100 下紫外固化的转化率-时间曲线。

由图 4 和图 5 可以看出随温度升高,配方 2 和配方 4 的转化率和固化反应速率增大。这是因为温度增加体系粘度降低,有利于活性中心的移动。

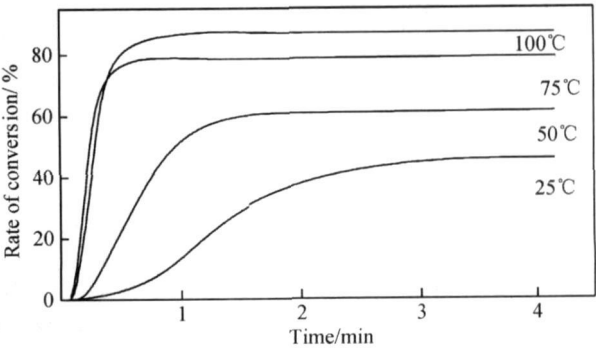


图 4 配方 2 在不同温度下的紫外固化的转化率-时间曲线
Fig. 4 Isothermal conversion profiles of formulation 2 photo-cured at different temperatures

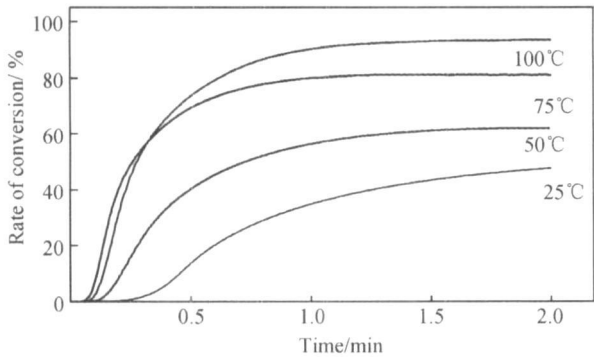


图 5 配方 4 在不同温度下的紫外固化的转化率-时间曲线
Fig. 5 Isothermal conversion profiles of formulation 4 photo-cured at different temperatures

利用自加速模型进行动力学分析,可以得到配方 2,配方 4 在 25, 50, 75 和 100 下紫外阳离子固化的动力学参数 k_2 和 m , 示于表 3。

表 3 配方 2, 配方 4 在不同温度下的紫外固化的动力学分析结果
Table 3 Kinetics analysis results for the photo-polymerization of formulations 2 and 4 at different temperatures

| Formulation | Temperature/ °C | $H/(J\ g^{-1})$ | Time for heat peak/min | Rate of conversion/ % | k_2/min^{-1} | m |
|-------------|--------------------|-----------------|---------------------------|--------------------------|----------------|-------|
| 2 | 25 | 160 | 1.068 | 46 | 3.878 | 0.650 |
| | 50 | 209 | 0.462 | 61 | 6.505 | 0.705 |
| | 75 | 272 | 0.309 | 79 | 15.080 | 0.780 |
| | 100 | 301 | 0.220 | 87 | 18.936 | 0.949 |
| 4 | 25 | 180 | 0.463 | 52 | 4.564 | 0.677 |
| | 50 | 165 | 0.197 | 62 | 6.593 | 0.706 |
| | 75 | 280 | 0.197 | 81 | 6.952 | 0.716 |
| | 100 | 323 | 0.169 | 94 | 8.553 | 0.745 |

表 4 配方 2, 配方 4 的活化能和频率因子
Table 4 The activation energies and frequency factors for formulations 2 and 4

| Formulation | Activation energy $E_a/(kJ\ mol^{-1})$ | Frequency factor A/min^{-1} |
|-------------|---|----------------------------------|
| 2 | 20.0 | 13701 |
| 4 | 7.3 | 91 |

由表 4 可见, 配方 4 的活化能远远小于配方 2 的活化能, 这表明光敏剂 ITX 对 E-51 和 CD-1012 体系紫外阳离子固化有明显的促进作用。而配方 4 的频率因子却远低于配方 2 的频率因子, 出现这种现象是因为配方 4 存在表面过度固化的问题, 这会影响体系内部活性中心的形成, 使有效碰撞减少; 另外配方 4 的固化反应进行迅速, 会使体系粘度迅速增大而使活性中心的活动受到限制甚至尚失活性, 这也会减少有效碰撞。

由表 3 可以看出, 与配方 4 相比配方 2 的反应速率和转化率随温度的变化更加明显; 而且在 75 和 100 时, 配方 4 的反应速率常数比配方 2 的小。与配方 2 相比, 配方 4 含有 0.25% 的光敏剂, 随着温度的升高配方 2 和配方 4 都更容易进行固化反应, 配方 2 和配方 4 的反应速率常数和固化率都会增大; 但是由于光敏剂的存在, 配方 4 在温度升高到一定程度时, 会出现表层迅速固化而影响内部反应的进行, 从而最终影响整个固化反应的进行状况。

利用 Arrhenius 公式:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \tag{6}$$

式中: k 为反应速率常数 (min^{-1}); A 为频率因子 (min^{-1}); E_a 为活化能 (kJ/mol); R 为气体常数。将式 (6) 线性化, 可得 $\ln k$ 对 $1/T$ 的拟和直线, 求出配方 2 和配方 4 的活化能和频率因子, 示于表 4。

2.3 光强对紫外固化动力学的影响

空间环境下波长在 200~350nm 范围内的光的强度为 $58\ 8995W/m^2$, 因此在研究光强对紫外固化动力学的影响时, 选用的光强为 12, 18, $24mW/cm^2$, 分别是空间环境下光强的 2~4 倍。

图 6 为配方 5 在光强为 12, 18, $24mW/cm^2$ 下的转化率-时间曲线。

利用自加速模型对图 6 进行动力学分析, 示于表 5。由表 5 可见, 随着光强增大, 紫外固化时放出的热量增加, 放热峰出现的时间减小, 转化率增大, 反应速率常数增大。由于随着光强的增加引发反应的反应速率常数增大; 又由表 5 可见, 随着光强的增大 m 的变化很小, 其对引发反应的影响可以忽略。故引发反应的反应速率随着光强的增大而增大, 即活性中心的浓度随着光强的增大而增大。且活性中心浓度的增大, 会使固化体系的反应速率和转化率增大。

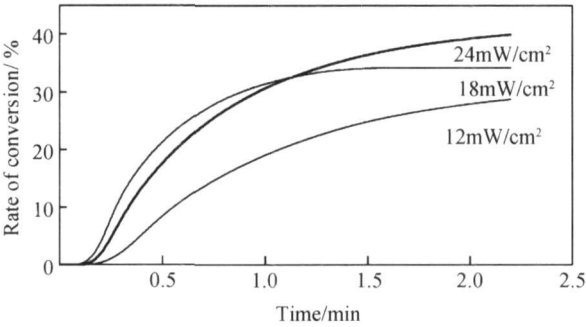


图 6 25 时配方 5 在不同光强下的紫外固化转化率-时间的曲线

Fig. 6 Isothermal conversion profiles of formulation 5 photo-cured at different UV light intensity with temperature of 25

表 5 25 下配方 5 在不同光强下紫外固化的动力学分析结果

Table 5 Kinetics analysis results for the photo-polymerization of cationic formulations 5 at different UV light intensity with temperature of 25

| Light intensity /(mW cm ⁻²) | H/ (J g ⁻¹) | T ime for heat peak/min | Rate of conversion/ % | k ₂ /m in ⁻¹ | m |
|--|----------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------------------------|-------|
| 12 | 105 | 0.398 | 30 | 2.858 | 0.534 |
| 18 | 118 | 0.375 | 34 | 3.420 | 0.541 |
| 24 | 140 | 0.270 | 41 | 3.516 | 0.560 |

的增加,反应达到最大反应速率的时间减少,转化率增大,聚合速率增大;当光敏剂含量高于 0.25% 时,随着光敏剂含量的增加,固化转化率降低,反应速率常数减小。

(4)随着温度和光强的增加,固化转化率增加,最大反应速率增大,达到最大反应速率所需的时间减少。

参考文献

[1] ALLRED R E, HOYT A E, MCELROY P M, et al. UV rigidizable carbon-reinforced isogrid inflatable booms[A]. Proceedings of the 43rd AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference[C]. Denver: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2002. 1- 11.

[2] SIMBURGER E J, GIANTS T W, MATSUMOTO J H, et al. Development, design, and testing of power sphere multifunctional ultraviolet rigidizable inflatable structures[A]. Proceedings of the 44th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference[C]. Norfolk: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2003. 1- 11.

[3] CHO J D, HONG J W. Photo-curing kinetics for the UV-initiated cationic polymerization of a cycloaliphatic diepoxide system photosensitized by thioxanthone[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(2): 367- 374.

[4] CHO J D, HAN S T, HONG J W. A novel *in situ* relative-conduc-

3 结论

(1) CD-1012/ E-51 体系和 ITX/ CD-1012/ E-51 体系进行的紫外阳离子聚合反应是自加速反应,可以利用自加速模型计算出 CD-1012/ E-51 体系光聚合的活化能为 20.0kJ/mol, ITX/ CD-1012/ E-51 体系的活化能为 7.3kJ/mol, 光敏剂 ITX 对 CD-1012/ E-51 体系具有促进作用。

(2) 二芳基碘鎓盐 CD-1012 的质量分数增加时,反应达到最大反应速率的时间减少,固化转化率相应增加,聚合速率相应增大。

(3) 当光敏剂 ITX 含量为 0 时,随着引发剂含量

tivity-based technique for monitoring the cure process of UV-curable polymer[J]. Polymer Testing, 2007, 26(1): 71- 76.

[5] 孙梦洲,何勇,吴刚强,等. 二芳酮-可聚合胺紫外光引发 1,6-己二醇二丙烯酸酯聚合的动力学研究[J]. 感光科学与光化学, 2007, 25(1): 41- 49.

[6] 刘天舒,张宝艳,陈祥宝. 3234 中温固化环氧树脂体系的固化反应动力学研究[J]. 航空材料学报, 2005, 25(1): 45- 47.

[7] GRASSINO S B, STRUMIA M C, COUVE J M, et al. Photoactive systems obtained from methacrylo-urethanes tannic acid-based with potential usage as coating materials: analytic and kinetic acid studies[J]. Prog Org Coat, 1999, 37: 39- 48.

[8] BOEY F Y C, QIANG W. Experimental modeling of the cure kinetics of an epoxy-hexaanhydride-4-methylphthalicanhydride(MH-HPA) system[J]. Polymer, 2000, 41: 2081- 2094.

[9] SCOTT T F, COOK W D, FORSYTHE J S. Photoinitiation of cationic polymerization by using poly(methyl phenyl silane) in combination with addition-fragmentation agents[J]. Polymer, 2002, 43: 5839- 5845.

基金项目: 哈尔滨工业大学优秀青年教师培养计划(HIT. 2006. 32)
收稿日期: 2007-08-28; 修订日期: 2008-01-17
作者简介: 刘宇艳(1971), 女, 博士, 从事树脂基复合材料和空间充气展开结构方面的研究工作. 联系地址: 哈尔滨工业大学 410 信箱(150001)。E-mail: liuyy@ hit. edu. cn