

环氧树脂分子量对电子束辐射固化效果的影响

隋刚¹ 梁吉¹ 张佐光² 李聃¹ 陈慧娟²

¹ (清华大学机械工程系 北京 100084)

² (北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100083)

摘要 研究了分子量对于环氧树脂电子束辐射固化行为的影响规律。环氧树脂体系的辐射反应速率随分子量增加而下降,在低辐射剂量下,高分子量树脂的固化度和固化层厚度较小,提高辐射剂量,分子量的影响减弱。对于辐射固化程度较高的样品,其玻璃化温度(T_g)和贮能模量(E')主要受固化度控制。电子束辐射固化的环氧树脂进行热处理后,样品的玻璃化温度和高模量 E' 均有所提高,低分子量树脂的热处理效果更为明显。

关键词 环氧树脂,电子束,辐射固化,分子量,固化度

中图分类号 TB332, O644.2

当前,先进树脂基复合材料大多采用加热固化成型,工艺周期长,复合材料的制造成本较高,限制了复合材料在国防工业和民用领域的广泛应用。同时,热固化采用的固化剂和有机溶剂,还往往会对操作人员及环境造成危害。为顺应复合材料低成本化和无公害化的发展趋势,自20世纪80年代初开始,电子束辐射固化技术逐渐发展起来,它可以实现复合材料的常温、快速固化,增加材料设计自由度,提高预浸料的保存期,降低加工成本。为此,大批专业人士积极从事于研究和利用此项技术,在适于辐射固化的复合材料基体开发和工艺设计方面已经取得了诸多成果^[1-3]。但作为一项发展中的技术,对于电子束固化的许多应用基础问题还未进行系统研究^[4,5]。通过分析辐射体系组成因素对于固化效果的影响,可以实现根据使用目的来选择固化体系,设计辐射工艺参数,更好地发挥其技术优势。由于环氧树脂本身具有优良的性能,是目前用于电子束固化复合材料的主要树脂基体,对其辐射固化反应特性的研究有着重要的理论及应用价值^[6-9]。针对不同分子量环氧树脂的电子束辐射固化特征进行了分析。

1 材料和方法

1.1 材料

在实验中研究了3种环氧树脂:EB-I、EB-II、EB-III,均为双酚A型环氧树脂,由无锡市树脂研究所提供。其中环氧树脂EB-I的数均分子量

$M_n=400$;环氧树脂EB-II的数均分子量 $M_n=900$;环氧树脂EB-III的数均分子量 $M_n=1400$ 。几种环氧树脂的分子量分布指数PDI均为1.05。阳离子光引发剂二苯基碘鎓六氟磷酸盐(以下称作碘鎓盐),按文献合成^[10],经熔点测试、元素分析、质谱及核磁共振技术分析符合要求;其它化学试剂均为市售,所有试剂使用前都经过纯化。

1.2 辐照设备

电子束辐照设备,采用北京市辐照中心BF-5型电子直线加速器。功率为0.7kW;能量为5MeV;辐照剂量率为100Gy/s;束流为20 μ A。

1.3 实验方法和仪器

应用环氧树脂的乙腈溶液研究各种环氧树脂在电子束辐照下的反应速率,样品中碘鎓盐的浓度为 5×10^{-3} mol/L,环氧树脂浓度约为0.5mol/L。将环氧树脂溶液放入试管中,在氮气保护下进行电子束辐照,采用盐酸丙酮法测定不同辐照时间样品中环氧官能团浓度,用环氧单体的消耗速率作为辐射交联反应速率。

辐射样品中固化度的变化用凝胶含量来表征,固化样品的凝胶含量采用索氏提取法测定。称取一定质量样品置于索氏提取器中,以甲苯为溶剂萃取24h后真空干燥至恒重,按式(1)计算样品的凝胶含量。式中, α 为凝胶含量; W_1 为萃取前样品质量; W_2 为萃取后的样品质量。

国家自然科学基金(59833110)与国家863高技术项目(2001AA335020)资助

第一作者:隋刚,男,1972年12月出生,2002年在北京航空航天大学获博士学位,材料科学与工程专业,现为清华大学材料加工技术研究所博士后,主要从事高分子材料及纳米复合材料的基础研究工作

收稿日期:初稿2002-11-06,修回2003-03-07

$$\alpha = \frac{W_2}{W_1} \times 100 \% \quad (1)$$

将环氧树脂辐照体系混合均匀后,放入方形玻璃模具中进行电子束辐射。模具周围用1cm厚的铝板屏蔽,在电子束入射方向上开一顶端直径9mm、底端直径5mm的锥形孔。用二氯甲烷洗净辐照样品的固化区域表面,经真空干燥后,测量沿电子束入射方向上固化区域的最大值作为固化厚度。将环氧树脂辐照体系混合均匀后,倒入10mm×5mm×3mm的钢制模具中,平放在样品台上,进行薄层样品的电子束辐照,样品固化后脱模。所得薄层样品用于动态力学性能测试。

采用美国流变公司 DMTA-IV 对辐照后环氧树脂样品进行了动态热力学分析,得到其储能模量 E' 及内耗 $\tan \delta$ 随温度变化曲线,测试温度范围为室温至 300°C,升温速度为 5°C/min,测试频率为 1Hz,样品的玻璃化温度 T_g 可通过 $\tan \delta$ 曲线的最高峰位置确定。

2 结果和讨论

2.1 环氧树脂溶液的辐射反映速率

通过实验测得不同分子量的双酚 A 型环氧树脂乙腈溶液的辐照反应速率随时间及环氧官能团转化率的变化情况见图 1 和图 2。从图 1 和图 2 中可以看出,在辐照过程中这几种树脂体系的反应速率都是迅速增加到最大值,然后因活性中心和环氧官能团浓度的下降以及辐照体系粘度的增加而逐渐减小。但它们之间又存在明显差异,反应速率以及达到最大反应速率所需的时间均按照分子量由低到高而下降,这说明树脂分子量大小对于辐照反应的动力学过程有重要影响,分子量小的树脂体系中分子扩散能力强,反应速率相对较快,最终达到的反应程度也高。

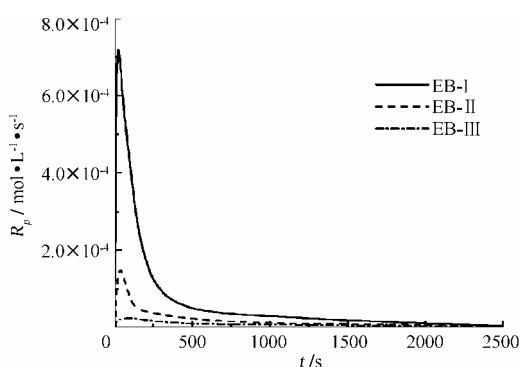


Fig.1 Reaction rate, R_p , as a function of time for solution of epoxy resin with different molecular weight

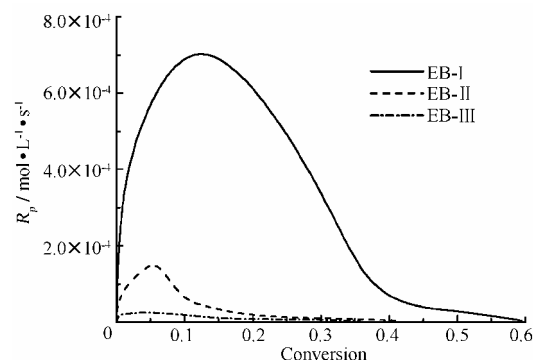


Fig.2 Reaction rate, R_p , as a function of epoxy group conversion for solution of epoxy resin with different molecular weight

2.2 环氧树脂的辐射固化效果

将 1.5phr (以树脂 100 份计,其它成份所加入的质量份数) 引发剂加入不同分子量的双酚 A 型环氧树脂中,考察分子量对树脂固化区域大小的影响规律。图 3 显示了分子量对环氧树脂固化厚度的影响,由图 3 中可见,由于 EB-I 环氧树脂在 3 者中的分子量最小,反应速率快,在低剂量辐照下的固化层较厚。分子量高的环氧树脂,体系粘度大,受电子束辐照时,产生的活性中心和分子链的活动能力低,对固化反应的进行有影响,因而在低辐照剂量下的固化层厚度小。提高电子束辐照剂量,大量高能电子进入树脂体系内部,引发固化反应,3 种环氧树脂的固化层厚度均不断增加,但增加幅度逐渐减小。由于 EB-I 环氧树脂的固化层反应程度相对较高,对入射电子束的吸收强,限制了电子向树脂体系内部的渗透,从而影响了固化区域的扩展。同时,EB-II 和 EB-III 环氧树脂的表面层固化程度较低,更多高能电子能够进入树脂体系内部,由此引发的反应活性中心浓度高,发生固化反应的区域增幅较大。所以,在高辐照剂量下,几种环氧树脂固化层厚度的差别变小。

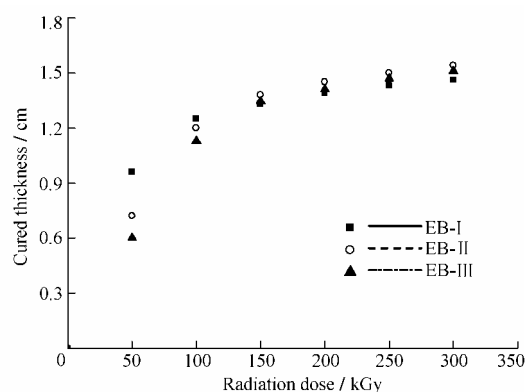


Fig.3 Effect of molecular weight on cured thickness of epoxy resin systems

表 1 显示了 3 种分子量不同的双酚 A 型环氧树脂薄层样品接受 50kGy 及 300kGy 剂量辐照后的凝胶含量, 碘鎓盐引发剂用量为 1.5phr。EB-I、II、III 树脂体系经 300kGy 电子束辐照后, 其 $\tan \delta$ 及 E' 随温度变化情况如图 4 所示。在 50kGy 低剂量辐照下, 随环氧树脂分子量增大, 受反应速率影响, 凝胶含量下降。增加剂量后, 由于环氧树脂随交联密度的提高逐渐进入玻璃态, 交联过程转变为以反应扩散为主, 分子扩散作用弱, 受分子量大小的影响已很小^[11], 3 种环氧树脂的凝胶含量均有较大幅度提高, 但经过 300kGy 剂量辐照后, 低分子量样品达到的固化程度仍较高。从图 4(a)可以看出, 环氧树脂 EB-II 与 EB-III 的玻璃化温度基本相当并且低于 EB-I 树脂, 表明在较高反应程度下, 样品的玻璃化温度主要受固化度影响。由于样品的常温模量主要与树脂的分子化学结构, 分子间作用力以及微晶结构等相关, 而辐射交联反应优先发生在树脂的无定形区, 所以树脂固化程度对于固化样品高温模量的影响更明显^[12]。由图 4 (b) 可见, 对于这几

种化学结构相同的环氧树脂, 因 EB-I 树脂体系的固化度高, 交联点间的分子链段短, 其高温 E' 明显高于 EB-II、EB-III。同时 EB-III 的 E' 又略高于 EB-II, 说明在固化程度相近的情况下, 分子量对辐照样品的 E' 高低也有影响。

Table 1 Effect of molecular weight on gel fraction of epoxy resin systems

Radiation dose / kGy	Epoxy resin	Gel fraction / %
50	EB-I	76.6
	EB-II	74.5
	EB-III	72.5
300	EB-I	92.4
	EB-II	87.5
	EB-III	87.3

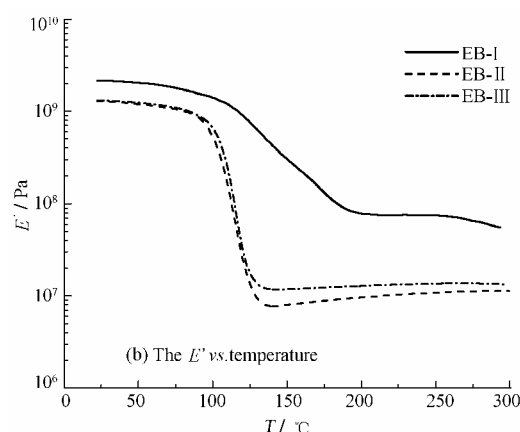
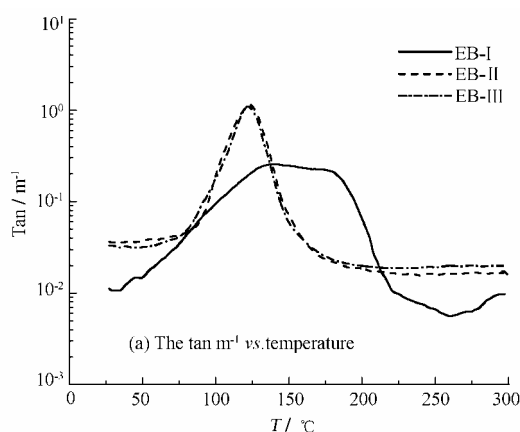


Fig.4 The DMTA curves of epoxy resin systems with different molecular weight

有关研究发现, 由于辐射固化的树脂样品中还存在被冻结的引发活性中心以及未反应官能团, 对电子束辐射固化物进行加热后处理, 能够提高最终产物的某些物理性能^[13]。将经过 50kGy 电子束辐照后的几种环氧树脂体系在 250°C 下进行真空热处理, 表 2 中列出了不同分子量的双酚 A 型环氧树脂体系在热处理前后的凝胶含量变化情况。从中可以看出, 在 50kGy 低剂量辐照下, 随环氧树脂分子量

增大, 凝胶含量略有下降, 这与分子量大的树脂分子活动能力弱, 交联反应速率低有关。经过热处理, 几种环氧树脂凝胶含量都有所提高, 提高的幅度为 EB-I > EB-II > EB-III, 因热处理的作用效果与辐照样中的分子链活动能力有关, 对于辐射固化程度较低的树脂体系, 低分子量环氧树脂体系的活性基团在热处理过程中运动能力强, 易于同活性中心重新发生反应, 提高样品的固化程度。

Table 2 Effect of heat treatment on gel fraction of bisphenol A epoxy resin systems with different molecular weight

Epoxy resins	Radiation dose / kGy	Dosage of initiator (phr)	Gel fraction / %	
			Untreated	Treated at 250°C
EB-I	50	1.5	76.6	96.4
EB-II	50	1.5	74.5	86.5
EB-III	50	1.5	72.5	83.2

图 5 显示了几种环氧树脂体系在热处理前后的 $\tan \delta$ 随温度变化情况。热处理前, 随分子量增加, 尽管样品的凝胶含量略有下降, 其玻璃化温度却有所升高, 这表明在固化程度较低且相差不大的体系

当中, 分子量大小对 T_g 影响很大。经过 250°C 热处理后, 环氧树脂样品的 $\tan \delta$ 峰位置普遍增高, 几种环氧树脂的玻璃化温度为 EB-I > EB-II > EB-III, 这与树脂凝胶含量的顺序相一致。

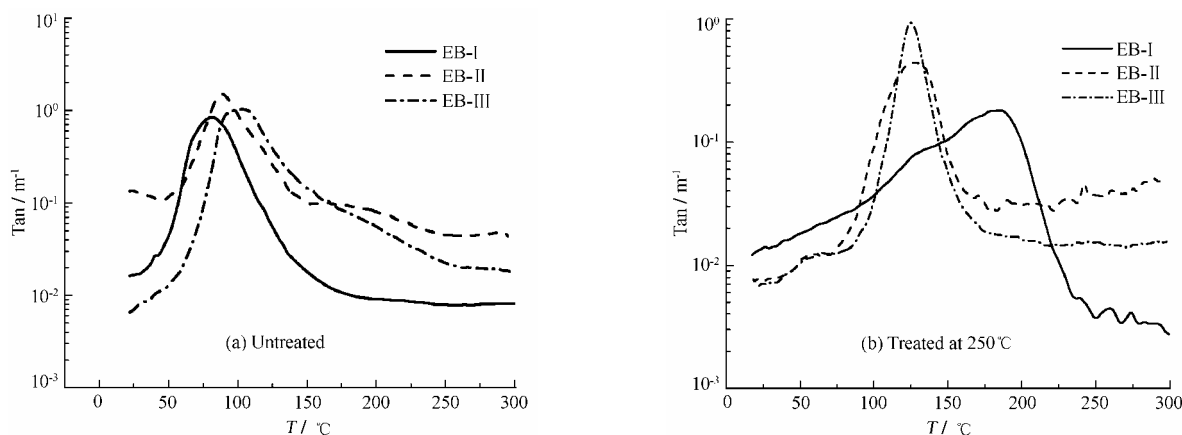


Fig.5 The $\tan \delta$ as function of temperature for epoxy resin systems with different molecular weight

图 6 显示了几种环氧树脂体系在热处理前后的 E' 随温度变化情况。经热处理后的几种环氧树脂, 常温模量变化不大, 但由于树脂体系的总体固化程

度加大, 模量对温度的依赖性减弱, 高温模量明显提高, 其中以 EB-I 树脂体系的提高幅度最为明显。

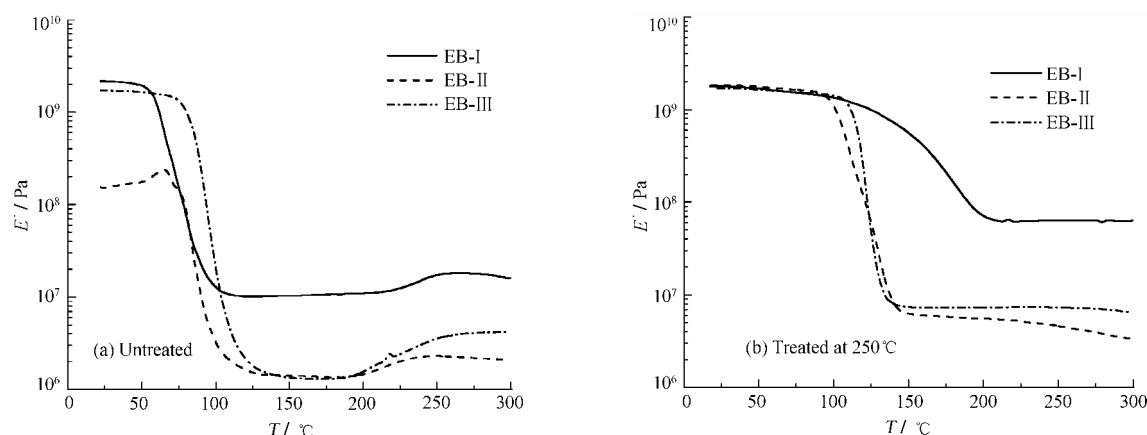


Fig.6 The E' as function of temperature for epoxy resin systems with different molecular weight

3 结论

环氧树脂体系的电子束辐射反应速率按照分子量由低到高而减小, 反应速率大的树脂体系最终达到的反应程度较高。在低剂量辐照下, 环氧树脂的固化度和固化层厚度随分子量增大而下降。而高剂量辐照时, 树脂的固化度提高幅度和固化层厚度受分子量影响很小。对于固化程度较高的样品, 玻璃化温度和 E' 主要由固化度控制, 在固化程度相近的情况下, 分子量的影响作用较大。对电子束辐射固化的环氧树脂进行热处理后, 样品的玻璃化温度和高温模量均有所提高, 在辐射固化度相近的情况

下, 低分子量树脂体系受热处理的影响更为明显。

参考文献

- 1 Sui G, Zhang Z G, Chen C Q *et al.* Mater Chem Phys, 2002, **78**(2): 349-357
- 2 Fouassier J P, Rabek J F. Radiation Curing in Polymer Science and Technology. Vol1.Fundamentals and Methods. London: Elsevier Science Publishers LTD, 1993, 123-176
- 3 Czvikovszky T, Alpar T *et al.* Radiat.Phys.Chem. 1988,

- 31 (4-6): 639-645
- 4 Janke C J, Norris R E, Yarborough K *et al.* 42nd International SAMPE Symposium, 1997, 42: 477-487
- 5 Sui G, Zhong W H, Zhang Z G. J Mater Sci Technol (China), 2000, **16**(6): 627-630
- 6 Crivello J V. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1999, **B151**(1-4): 8-21
- 7 Crivello J V, Walton T C, Malik R. Chem Mater, 1997, **9**(5): 1273-1284
- 8 Davidson R S, Wilkinson S A. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1991, **58**(1): 123-134
- 9 隋 刚, 仲伟虹, 张佐光等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2000, **18**(4): 252-256
- SUI Gang, ZHONG Weihong, ZHANG Zuoguang *et al.* J Radiat Res Radiat Proces, 2000, **18**(4): 252-256
- 10 Beringer F M, Drexler M, Gindler E M *et al.* J Am Chem Soc, 1953, **75**(5): 2705- 2708
- 11 Glauser T, Johansson M, Hult A. Polymer, 1999, **40**(19): 5297-5302
- 12 黄光琳, 冯雨丁, 吴茂良. 高分子辐射化学基础, 成都: 四川大学出版社, 1993, 198-232
- HUANG Guanglin, FENG Yuding, WU Maoliang. The Foundation of Macromolecule Radiation Chemistry, Chengdu: Sichuan University Press, 1993, 198-232
- 13 Raghavan J, Baillie M R. Polymer Composites, 2000, **21**(4): 619-629

Influences of molecular weight on curing effect of epoxy resin irradiated by electron beam

SUI Gang¹ LIANG Ji¹ ZHANG Zuoguang² LI Dan¹ CHEN Huijuan²

¹ (Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

² (School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

ABSTRACT The influences of molecular weight on electron beam (EB) curing in epoxy resins were studied. The rate of radiation reaction in epoxy resin systems decreases with the increasing molecular weight. Under the low radiation dose, the curing thickness and curing degree is small for samples with high molecular weight. The effect of molecular weight decreases with the increasing radiation dose. The glass transition temperature (T_g) and the storage modulus (E') are under the control of curing degree in samples, and the molecular weight will play a role on the samples with similar curing degree. After heat treatment, the T_g and E' of epoxy resins cured by radiation will increase. The molecular weight is directly associated with effect of heat treatment.

KEYWORDS Epoxy resin, Electron beam, Radiation curing, Molecular weight, Curing degree

CLC TB332, O644.2