

环氧树脂的辐射效应

陈文琇 贾 丰 包华影

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

摘要 用 IR、UV、NMR 和 GC/MS 等手段检测并分析了经 γ 辐照后 E51-618 环氧树脂的环氧值, 羟基、羧基和不饱和键的含量、聚合度以及生成气态产物的变化, 发现了该体系未曾报道过的辐

射引发产物, 如二聚体(化合物 I, $\text{RO}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{CH}-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{OR}$)、被氧化的羟基化合物

(化合物 IV, $\text{ROCH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{CH}-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OR}$) 和气态产物(化合物 V, $\text{HO}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{CH}_3$), 论述了该体系的自由基反应机制。

关键词 环氧树脂, γ 辐照, 辐射效应

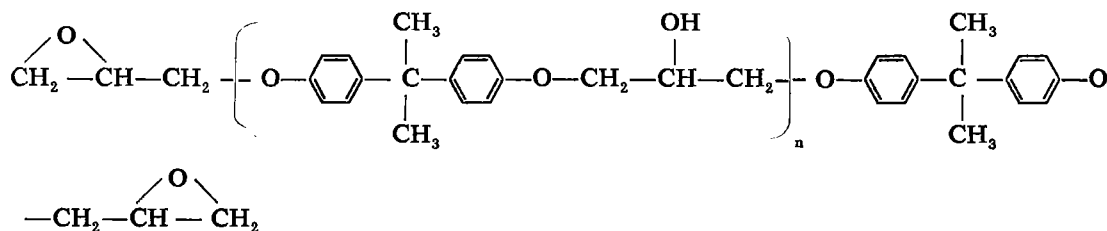
环氧树脂粘合剂的应用, 50 年代已有较快的发展, 被广泛用于各种材料的胶接。70 年代后由于辐射(X 射线, ^{60}Co γ 射线, 电子束)技术的发展, 研究环氧树脂的辐射效应受到重视, 这对于了解环氧树脂的固化和它在航天和空间技术中的应用具有实际意义。

环氧树脂经 ^{60}Co γ 射线辐照后, 颜色加深, 粘度加大, 产生气态产物等现象已为前人所知^[1-3]。本文观察分析 E51-618 环氧树脂的辐解产物, 并讨论其反应机制中与前人所不同之处。

1 实验条件

1.1 材料

1.1.1 环氧树脂 无锡树脂厂生产 E51-618, 结构为



$n = 0.11$, 分子量在 350—400 之间。

1.1.2 化学试剂 容量分析、光谱分析、高压液相及粘度测定中均用 A.R. 级试剂, 其余用 C.P. 级试剂。

1.2 ^{60}Co 辐射源

剂量率 10—15 kGy/h, 硫酸铈剂量计标定。

第一届中国辐射固化会议论文

收稿日期: 1994-07-15

1.3 仪器设备

红外光谱仪, Nicolet 公司 170 SX 美国产; GC/MS 仪, Finnigan Mat. 4510 美国产; 高压液相色谱仪, 中国科学院上海分院科学仪器厂产, 柱 YWG, $C_{18}H_{37}$; 紫外分光光度仪, 东芝 200 型, 日本产。

1.4 检测与样品制备

环氧值单位用环氧基 $\text{mmol}/1\text{ g}$ 树脂^[4]。粘度的测定^[5], 选 CHCl_3 为溶剂, 水浴温度 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。溶液均经 2 号砂芯漏斗过滤。

气体分析样的制备, 将环氧树脂封在带橡胶塞的小瓶内, 用注射针筒多次抽气, 至树脂内气泡大量逸出, 辐照后抽上层气体做 GC/MS 检测。

2 结果与讨论

2.1 环氧基的变化

环氧树脂的环氧值随剂量的增高逐步下降。由图 1 看出真空条件下照射时, 开始环氧值下降幅度大, 这是因为反应为自由基机制, 此时没有空气中 O_2 的干扰, 所以反应不受抑制。而在空气

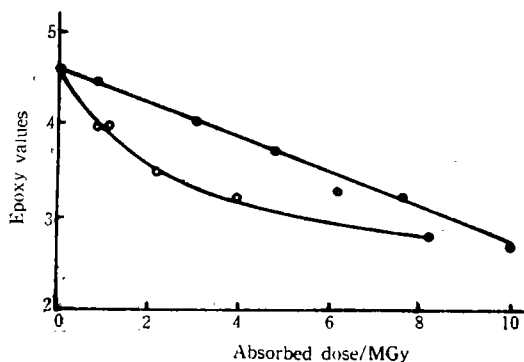


Fig 1. The curve of epoxy values vs. absorbed dose
(●) irradiated in air
(○) irradiated in vacuum

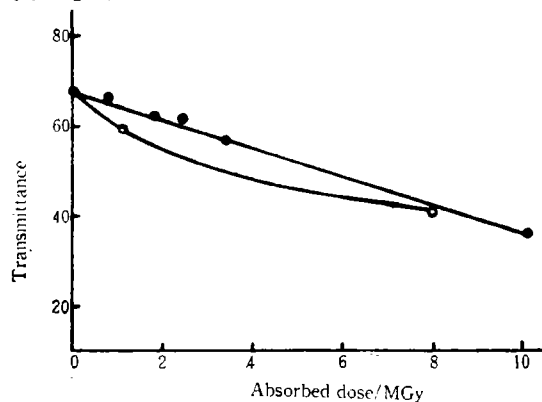


Fig 2. The relationship between transmittance (915 cm^{-1}) of epoxy and absorbed dose
(●) irradiated in air
(○) irradiated in vacuum

中辐照时, 由于 O_2 抑制了自由基反应, 在一定剂量范围内环氧值下降缓慢。在较高剂量下 ($\sim 8\text{ MGy}$), 由于树脂变得粘稠, 外部的氧不易扩散进入树脂中, 原来吸附在树脂中的 O_2 已经消耗, 因此空气下辐照与真空下辐照的样品, 其环氧值趋于一致。

红外光谱中环氧基在 913 cm^{-1} 的吸收随剂量的变化如图 2 所示。由图可见, 在空气中和在真空中照射所得两条曲线的关系与图 1 中的变化规律是一致的。

2.2 羟基和羰基

照射过的树脂, 其红外光谱与未经照射的作对比, 发现: 3420 cm^{-1} ($-\text{OH}$ 基的伸缩振动) 处的吸收随剂量加大逐渐增高; 同时在 1721 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$ 基的吸收) 产生了新的谱带。 3420 cm^{-1} 与 1721 cm^{-1} 处吸收的相对强度随剂量的变化如图 3 所示。在开始阶段 ($< 4\text{ MGy}$) 真空下照射, 树脂的羟基增加 (曲线 1*) 比空气中 (曲线 1) 的快, 这与图 1 中环氧基减小的趋势相对应, 同样当剂量增大时 O_2 耗尽后空气中羟基的增加也与真空中一致。剂量大时羟基到羰基的转化有所增加, 在真空无 O_2 时羰基的增加很缓慢。

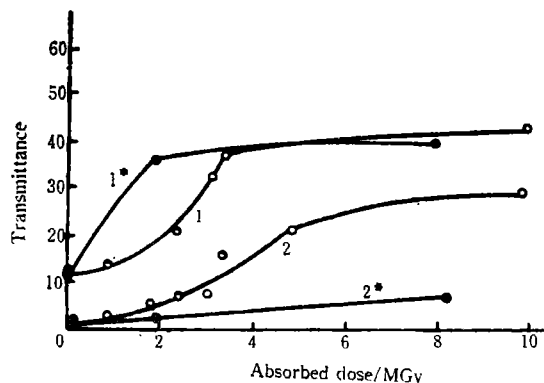


Fig 3. The relationship between transmittance of hydroxy or carbonyl and absorbed dose at various frequency of IR spectra on epoxy resin
(1) transmittance of hydroxy, frequency 3420 cm^{-1}
(2) transmittance of carbonyl, frequency 1721 cm^{-1}
* irradiated in vacuum

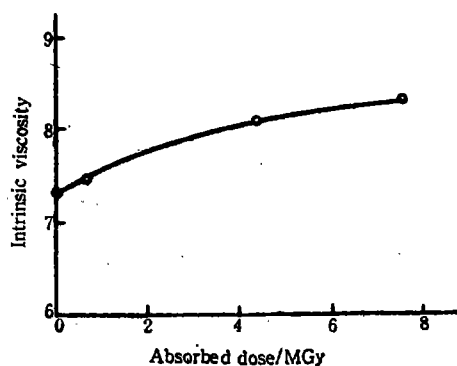


Fig 4. The curve of intrinsic viscosity of epoxy resin vs. absorbed dose

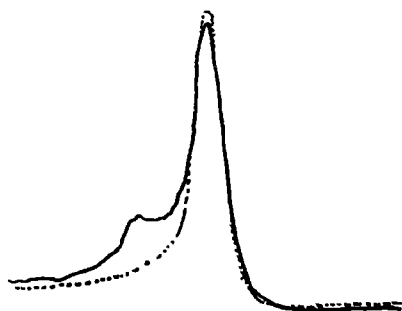


Fig 5. The HPLC spectra of irradiated epoxy resin (C_{18} reversed-phase column, flow-phase $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 9:1$, flow speed 0.60 mm/min , paper speed 4 mm/min)

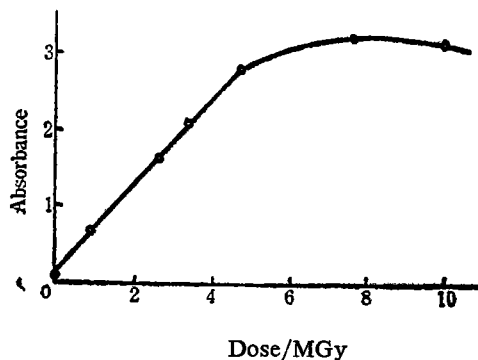


Fig 6. The curve of absorbance vs. dose
($\lambda = 323\text{ nm}$ $C = 0.01\text{ g/ml}$
 $T = 15^\circ\text{C}$ solvent CHCl_3)

2.2 双键的生成

核磁共振谱证明辐照过的树脂有双键生成。

2.3 聚合度的分析

对辐照过的环氧树脂进行溶剂抽提, 当辐射剂量高达 10 MGy 时, 树脂中仍无凝胶生成, 但其粘度随剂量逐渐增加(见图 4)。用液相色谱分离经 7.66 MGy 辐照的树脂(见图 5), 可知除了原来树脂的峰之外, 只有一个小的流洗液的峰。由此判断, 辐射聚合产物全部或绝大部分为二聚体。

图 6 所示为环氧树脂在 323 nm 的吸光度随吸收剂量的变化。由图可见照射剂量在 7.66 MGy 以下, 环氧树脂的吸收符合郎伯-比尔定律, 这也证实辐解产物是单一的。

2.5 气体产物的分析

用 GC/MS 检定气态产物, 发现除小的分子之外, 还有分子量为 74 的物质。根据环氧树脂的分子结构和所得质谱数据分析, 环氧树脂在 γ 射线作用下发生了苯氧键断裂, 生成了 α -羟基

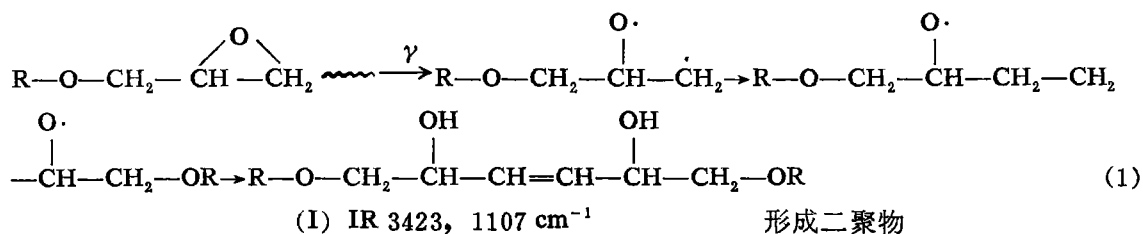
丙酮 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OH}$ (不排除少量的 α -羟基丙醛 $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\mid}{\text{CH}}-\text{CHO}$), 可能产生的碎片与 MS 吻合很好。业已知道环氧树脂光分解可以得到 H_2 、 CO 、 CO_2 、丙烯醛、丙烯、丙烷等气体产物^[11], 但 $M=74$ 的物质, 前人未曾报道过。

M/E	74	59	45	43
分子碎片	分子离子	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ \mid \quad \parallel \\ \text{CH}_2-\text{C}\cdot \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \mid \\ \cdot\text{CH}-\text{CHO} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \mid \\ \text{CH}_3-\text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}\cdot \end{array}$

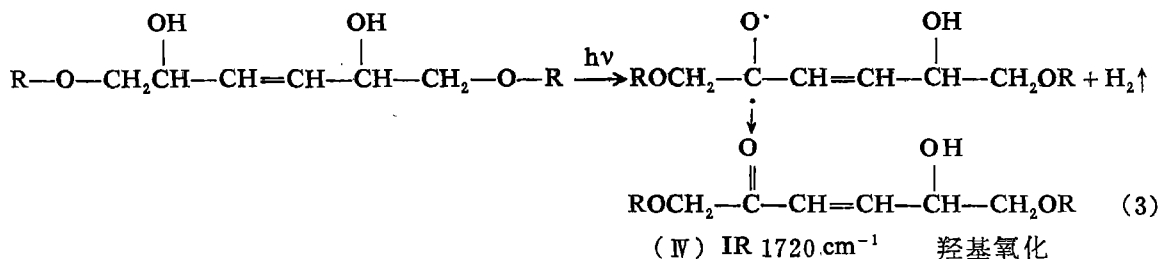
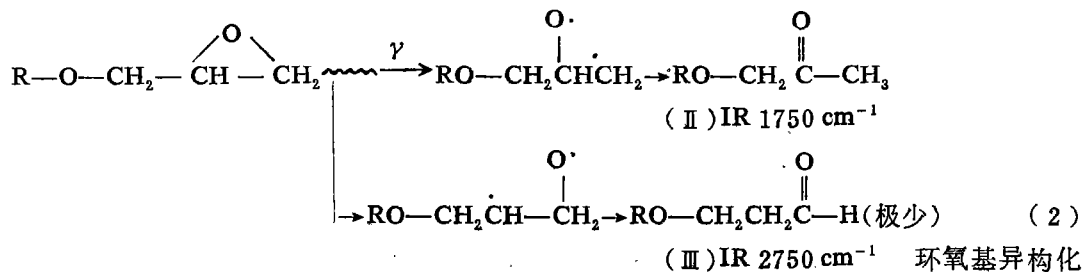
2.6 反应机理的讨论

按以上测试结果分析推断, 双酚 A 环氧树脂在 γ 射线辐照下可能发生以下几种反应:

(1) 羟基、双键的生成



(2) 羰基的生成



(3) 小分子产物的生成

