

慢正电子束研究电子束固化涂层的微观结构

郑万辉 俞方华 童永彭 吴桂刚

(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

俞惠民 邓斌¹

戴毅刚

(中国科学技术大学近代物理系 合肥 230026) (上海宝山钢铁(集团)公司钢铁研究所 上海 201900)

摘要 用慢正电子束多普勒展宽谱研究环氧丙烯酸酯(EA)体系电子束固化(EBC)涂层。S-E曲线给出了稀释剂分子结构及其相对含量、辐射剂量、预聚物和交联剂含量等对EBC涂层微观结构的影响,以及随深度变化的信息。

关键词 电子束固化涂层,慢正电子束,多普勒加宽,环氧丙烯酸酯

环氧丙烯酸酯(EA)体系电子束固化(EBC)涂层应用范围较广。固化涂层的物理化学性能决定于固化膜的微观结构,而涂料配方组分预聚物和单体的分子结构、辐射条件对EBC涂层的微观结构影响很大。聚合物EBC涂层的微观结构取决于辐射聚合与交联后聚合物链节间未被占据的自由体积尺寸和数目,以及涂层的无序结构、空洞等。正电子湮没谱学可以从原子尺度来监测聚合物的微观结构^[1,2],因而也适用于研究涂层微观结构^[3~5]。能量可调的慢正电子束很适宜于研究EBC涂层(2~5 μm)。慢正电子束还能获得涂层的深度分布信息。本文用慢正电子束初步研究了稀释剂的分子结构、辐照剂量、以及预聚物和交联剂含量等对EBC固化涂层微观结构的影响。

1 实 验

1.1 样品制备

固化涂层以EA预聚物为主剂,由上海交通大学科欣防腐新技术发展中心提供。丙烯酸稀释剂包括长链和短链两种,交联剂为TPGDA(二缩三丙二醇二丙烯酸酯)。配方配制后静置24 h后供涂覆用。电子束固化实验在N₂保护下进行(通N₂ 2 min)。电子束能量0.5 MeV,束流40 μA。剂量率为 $5 \times 10^2 \text{ Gy/s}$,辐照剂量 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5 \text{ Gy}$ 。然后固化膜连同基体切成10 mm × 10 mm的小片,供慢正电子束测量用。

1.2 慢正电子测量

实验在中国科技大学近代物理系的慢正电子束装置上进行^[6]。能散(FWHM) < 2 eV。靶室真空度保持 $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。在0.5~16 keV之间改变入射正电子能量,测量相应的S-E曲线。采用正电子湮没多普勒加宽技术,用高纯锗探头测量正电子湮没的511 keV的γ能谱。测量峰下面

上海市自然科学基金资助课题

¹ 现在中国科学院高能物理所

收稿日期:初稿1996-01-26,修回1996-05-09

积总计数为 1×10^5 , 用多普勒展宽谱解出实验 S 参数。

$$S = \int_{-a}^a C(E) dE / \int_{-\infty}^{\infty} C(E) dE \quad (1)$$

式中 $C(E)$ 为除去本底的实验谱, $(-a, a)$ 为能量区间, 取 $511 \pm 1 \text{ keV}$ 。 S 参数一般由以下四部分组成^[7]

$$S = F_s S_s + F_o S_o + F_i S_i + F_b S_b, \quad F_s + F_o + F_i + F_b = 1 \quad (2)$$

式中 S_s 、 S_o 、 S_i 、 S_b 分别表示薄膜表面、固化膜、界面、基体的 S 参数, F 表示权重因子, 为入射正电子能量的函数。因 EA 固化膜样品厚约 $5 \mu\text{m}$, 而入射正电子在其中的最大深度约 $3 \mu\text{m}$, 所以仅考虑 S_s 和 S_o 的贡献, 按拟合实验数据的程序 VEPFIT^[7], 拟合计算后得到体参数 S_o 和膜表面参数 S_s 。

1.3 固化膜的宏观性能测量

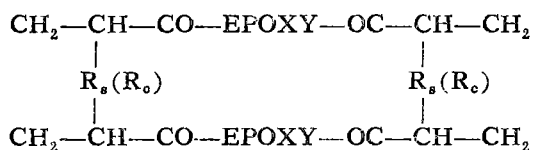
按 GB-169 标准测量了固化膜的硬度、T 弯性能和表面光洁度等, 并以其综合性能来定性表示(见表 1)。

Tab 1. EBC formulae and irradiation condition

Samples		Components/wt%		Irradiation	Macroscopic
No	Prepolymer	Diluents (long/short chain)	Crosslinking agent	dose/ 10^4 Gy	property
1	40	50/0	10	5	poor
2	50	40/0	12	10	good
3	50	20/20	10	10	better
4	50	30/10	10	10	better
5	50	35/5	10	10	better
6	50	30/0	20	5	good

2 结果和讨论

在电子束辐射下高能电子与 EA 预聚物分子、反应性稀释剂(Rs)和交联剂(Rc)分子发生相互作用, 产生自由基, 这些自由基与不饱和双键反应形成增长链, 增长链与 EA 体系中的分子反应可获得三维网状交联结构, 示意如下:



慢正电子入射到聚合物 EBC 涂层后, 正电子素 $\text{Ps}(e^+e^-)$ 的束缚态)可以在聚合物涂层膜中的自由体积中形成。分子固体总是存在着大量的空位、空洞、杂质和晶粒边界等。大于某一临界

体积的空洞可以视为自由体积, 它们有助于正电子素 Ps 的形成和捕获。大的自由体积导致长的 $o\text{-Ps}$ 寿命。在三成分寿命谱分析中即导致长的 τ_3 寿命, 自由体积的数目多导致相对强度 I_3 增大。另一方面 $p\text{-Ps}$ (它与 $o\text{-Ps}$ 同时产生, 其强度比为 1:3) 的湮没辐射具有窄的动量分布, 使得多普勒展宽谱(DBS)与角关联谱(ACAR)产生一个窄峰。在 DBS 分析中就是 S 参数增大。Kobayashi 等^[8] 已经证实, S 参数是形成 Ps 数目的一个很好的量度。在半晶质的 Poly (aryletherether ketone) (PEEK) 聚合物中 $o\text{-Ps}$ 的形成率为 18%, 当聚合物被严重辐射损伤, 即聚合物分子键被分解时 Ps 不再形成。所以在实验中可以认为 S 参数的增加即意味着聚合和交联度的增加。电子束固化主要发生交联反应, 则 S 参数和 $S\text{-E}$ 曲线(图 1~4)能表征 EB 固化膜中的微结构变化即自由体积及其随深度的变化。由(2)式拟合计算得到的 EA 固化膜体参数(S_o)和面 S 参数(S_s) 列于表 2。

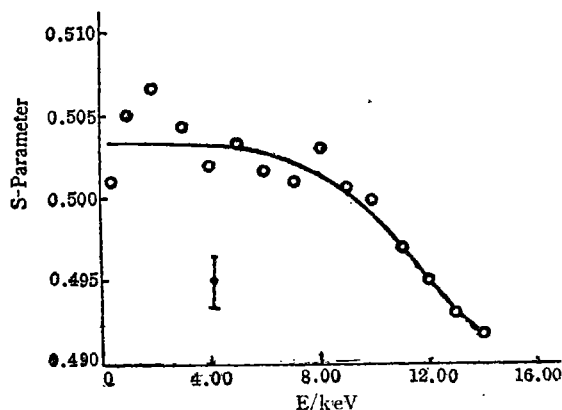


Fig 1. The S-E curve for the sample 1
 $5 \times 10^4 \text{Gy}$

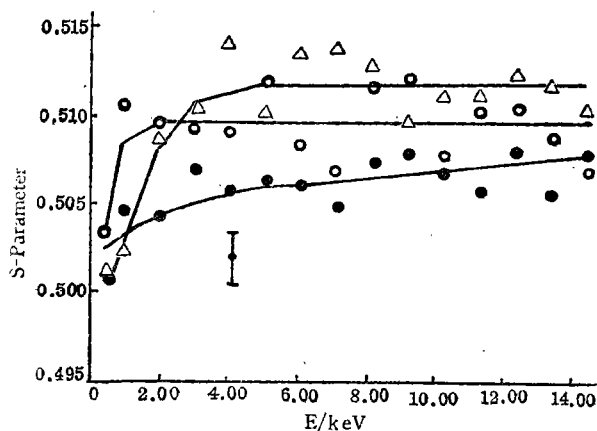


Fig 2. The effect of the content of the reactive diluents with long chain in EA system on the S-E curves

(●) Sample 3 (○) Sample 4
(△) Sample 5 $1 \times 10^5 \text{Gy}$

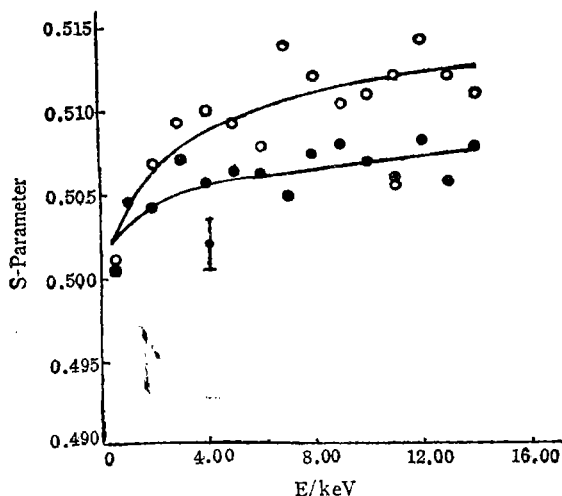


Fig 3. The effect of the content of reactive diluents with long chain in EA system on the S-E curves

(○) Sample 2 (●) Sample 3
 $1 \times 10^5 \text{Gy}$

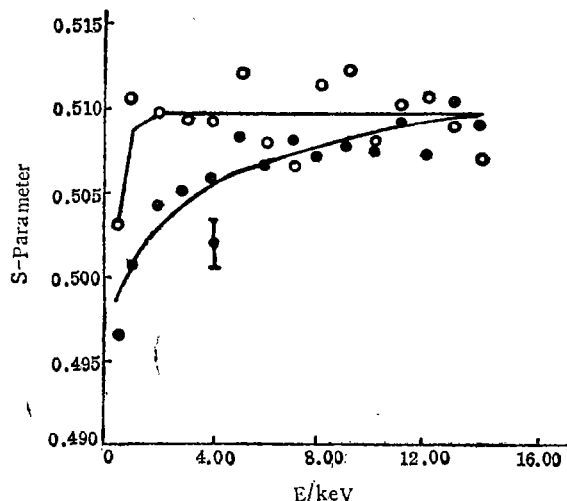


Fig 4. The Effect of the content of the crossing agent and irradiation dose in EA system on the S-E curves

(○) Sample 4, $1 \times 10^5 \text{Gy}$
(●) Sample 6, $5 \times 10^4 \text{Gy}$

对于预聚物和交联剂含量均较低的1号样品,辐照 $5 \times 10^4 \text{Gy}$ 后, S-E 曲线随 E(深度) 增加实验 S 参数反而下降(图1),从表面 S 参数 = 0.503 降至膜内 $S = 0.488$, 即拟合计算的体 S 参数值,表明1号样品仅在表面层发生固化并形成交联结构,但表面层下交联度较低,聚合物涂层结构可能是非晶态的,其中网状结构很少,而且随着固化膜的深度增加其交联结构几乎完全消失。因此 S 参数反映了 EBC 涂层的微结构,且与较差的宏观性能相对应。与样品1为明显对照,样品6的预聚物含量和交联剂含量都较高,在相同的辐照剂量下它的面 S 参数略低于样品1,但

Tab 2. S-parameters for EA curing films

Samples	S-parameters	
	for bulk of the film	for surface of the film
1	0.488(0.0034)	0.503(0.0073)
2	0.516(0.0028)	0.488(0.0041)
3	0.507(0.0015)	0.490(0.0014)
4	0.509(0.0019)	0.484(0.0026)
5	0.511(0.0020)	0.494(0.0038)
6	0.522(0.0017)	0.499(0.0062)

体 S 参数要高得多(见表 2), 说明它的聚合度较大。因此 S 参数能表征交联剂和预聚物含量对固化膜微观结构的影响。

在交联剂和辐照剂量相同的情况下, 从 3、4、5 三个样品的 S - E 曲线(图 2)可看到长链稀释剂含量增加, 实验 S 参数变大。体 S 参数也增加。即随着长链稀释剂含量增加, 辐射交联后涂层中的自由体积尺寸增大。这对应于涂层柔顺性增加, 涂层的 T 弯性能提高。然而短链稀释剂含量增加, S 参数有相反的结果。这与自由基交联机理相一致, 即交联是从双键断裂处开始的, 使得它们的自由体积大小在同一个 EA 体系中对应于脂肪链稀释剂中链的长短及其含量的多少。4 号样品的 S - E 曲线从 $E = 2 \text{ keV}$ 后, 实验 S 参数不随着 E 增加而变化, 但实验数据点的相对误差较大。同样, 2 号配方中含长链稀释剂高于 3 号一倍, 虽然 2 号样品中交联剂含量比 3 号高 2%, 仍可清楚地看到长链稀释剂含量对辐射交联后的 S 参数影响很大(图 3), $S_2 > S_3$, 即 2 号固化膜的自由体积大于 3 号, 尤其是在 2 号样品的膜内层。

4 号和 6 号样品的 S - E 曲线差异较大(图 4), 是由辐照剂量和交联剂含量不同所引起的。虽然 6 号的交联剂含量高于 4 号一倍但辐照剂量却低一半, 其 S 参数较低, 而且 S - E 曲线上升很缓慢。即 S 随 E 增加而缓慢增加。这表明辐照剂量对 EBC 涂层辐照交联度的影响最大。

从表 2 还看到样品 1 和 6 的面 S 参数很接近, 它们的辐照剂量都是 $5 \times 10^4 \text{ Gy}$, 而辐照剂量达到 $1 \times 10^5 \text{ Gy}$ 的 2、3 和 4 样品的面 S 参数也彼此接近, 但低于 1 和 6 的样品。交联剂含量相同的 3、4、5 号样品的体参数也很接近。样品 6 的体参数最大, 样品 2 次之, 这对应于它们固化前配方中的交联剂含量。因此配方中各成分的相对含量对面 S 参数的影响小于对体 S 参数。

3 结 论

慢正电子束多普勒加宽谱是研究 EBC 涂层的有力工具, 它能表征配方组分(预聚物、交联剂和稀释剂的用量)分子结构及其相对含量、辐照剂量等对辐射固化膜交联结构的影响, 并给出 EBC 涂层微观结构的深度分布信息。固化膜多普勒加宽谱的 S 参数的大小, 可作为样品宏观性能优劣的判断。大的 S 参数对应于聚合度高的样品。 S 参数随深度变化的情况可以反映涂层聚合交联随深度变化的信息。

致谢: 感谢上海交通大学李国莱教授对 EA 预聚物合成的支持

参 考 文 献

- 1 Jean Y C, Microchem. J., 1990, 42: 72
- 2 Jean Y C, Sandreczhi T C and Ames D P, J. Polym. Sci., 1986, B 24: 1247
- 3 Leidheiser H Jr, Szeles Cs and Vertes A, Nucl. Instr. Meth., 1987, A 255: 606
- 4 James P Pfau and Bert A Mayo, Polym. Mater. Sci. Eng., 1988, 59: 273
- 5 MacQueen R C and Granata R D, Mater. Sci. Forum., 1992, 105: 1649
- 6 Weng Huimin et al, Nucl. Instr. Meth., 1991, A 307: 577
- 7 翁惠民等, 高能物理与核物理, 1993, 17(9): 775
- 8 Kobayashi Y, Phys. Rev. B, 1995, 52(2): 823

A STUDY OF MICROSTRUCTURE OF EBC COATING BY SLOW POSITRON BEAM

Zheng Wanhui Yu Fanghua Tong Yongpeng Wu Guigang

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Weng Huimin Deng Bin

(Depart. of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Dai Yigang

(Institute of Iron and Steel, Baoshang Iron and Steel Company, Shanghai 201900)

ABSTRACT The electron beam cured(EBC) coating composed of epoxy-acrylates resin as oligomer have been used in vast area. The microstructure of the coating is closely correlated with moluculers structure the components and radiation dose during curing. The S-parameter of positron annihilation doppler broadening was measurred as a function of positron energy to study electron irradiation induced polymerization and crosslinking. The correlations of S-parameter with content, moluculers structure of reactive diluent, and irradiation dose were observed.

KEYWORDS Irradiation curring coating, Slow positron beam, Doppler broadening, Epoxy acrylate