

# 127-环氧树脂胶及其组分的辐射效应研究

钟志京 罗世凯 傅依备 罗顺忠  
(中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621900)

**摘要** 研究了在室温条件下,空气、氮气或真空气氛中, $\gamma$ 射线对 127-环氧树脂胶及其组分: E-44 环氧树脂、邻苯二甲酸二丁酯和无水乙二胺的辐射效应。以气相色谱(GC)法对各种样品 $\gamma$ 辐解所产生的  $H_2$ 、 $CH_4$  和  $CO_2$  等气体产物进行了测定。结果表明,气氛条件和辐射剂量对各种样品辐解生成 3 种气体产物的量有重要影响。其中  $CO_2$  的生成量不仅直接受气氛中  $O_2$  含量影响,而且与样品分子结构中是否含氧关系密切。127-环氧树脂胶和邻苯二甲酸二丁酯 $\gamma$ 辐解所生成的  $H_2$ 、 $CH_4$  和  $CO_2$  等气体产物的量均随辐射剂量的增大而增大。而且 127-环氧树脂胶的 $\gamma$ 辐解产物  $H_2$  和  $CH_4$  的量以及邻苯二甲酸二丁酯的 $\gamma$ 辐解产物  $CH_4$  的量均与辐射剂量呈线性递增关系。从辐射化学效应来说,127-环氧树脂的抗辐照性能较差。

**关键词** 127-环氧树脂胶, $\gamma$ 辐照,辐射降解效应

**中图分类号** TQ316,TQ317.6,O621.25,O644.2

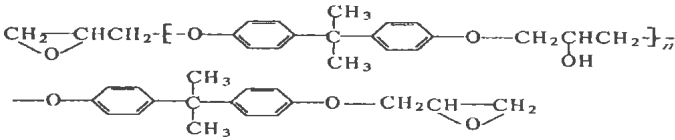
环氧树脂胶具有电绝缘、耐热、耐化学腐蚀、易粘接和高机械强度等诸多优良性能,在绝缘材料、涂料、胶粘剂、建筑等许多领域都有着广泛的应用<sup>[1-3]</sup>,有些在国防、航天和微电子技术工业领域也有着十分重要的应用<sup>[4,5]</sup>。在国防和航天领域的应用中,环氧树脂胶往往受辐射环境的影响,其辐解所产生的  $H_2$ 、 $H_2O$  和酸等化学性质活泼的物质,可能使某些重要装置或部件材料受到腐蚀,因此对其辐射效应研究应予以高度重视。然而,自 80 年代初以来,由于实用和商业价值的原因,对环氧树脂类聚合物的辐射化学研究,绝大多数都侧重于辐射交联、接枝和共混改性等方面<sup>[6-9]</sup>。而有关其辐射老化降解效应的研究则十分少见,即使有也主要集中在研究辐射对环氧树脂胶粘接强度等宏观力学性能的影响方面<sup>[10,11]</sup>。

未经固化的环氧树脂,经紫外光或 $\gamma$ 射线诱导老化降解产生气体产物的现象已有少量报道<sup>[12-16]</sup>。本工作研究了一种实用 127-环氧树脂胶固化态复合物及其配方组分的 $\gamma$ 辐射效应,探讨了空气、氮气或真空气氛条件以及辐射剂量对其辐射效应的影响,初步评价了 127-环氧树脂胶的辐抗性能。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

1.1.1 环氧树脂 由化工部晨光化工研究院二厂生产的原名为 E-44,现为 EPO1451-310,结构式为



中国工程物理研究院“九五”国防重点预研基金(1999Z0503)和一般预研基金(990555)资助

第一作者:钟志京,男,1973 年出生,1995 年毕业于江西师范大学化学系,1998 年于中国工程物理研究院核化学化工专业硕士毕业,现正攻读该专业博士学位

(收稿日期:2000年10月24日;修回日期:2001年1月10日) Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www>

$n=0.30$ ,分子量在 400—450 之间。

1.1.2 邻苯二甲酸二丁酯 郑州化学试剂二厂生产 (HGB3135-59),分析纯,分子量 278.34,化学式为:  $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$

1.1.3 无水乙二胺 成都联合化工试剂研究所生产(3-1219-84),分析纯,分子量 60.10,化学式为  $H_2NCH_2CH_2NH_2$

1.1.4 127-环氧树脂胶 自制。以重量比 100:20:7 分别称取一定量的环氧树脂 E-44、邻苯二甲酸二丁酯和无水乙二胺,先将前两种物质混合,于烘箱中气浴加热至  $75^{\circ}C$ ,保持 40min,并搅匀,冷却至室温  $20^{\circ}C$ ,再加入无水乙二胺,再搅匀后制得。

## 1.2 样品制备

样品分成两组进行制样,一组包括 127-环氧树脂胶及其组分:E-44 环氧树脂、邻苯二甲酸二丁酯和无水乙二胺 4 种物质,以重量比 127:100:20:7,依次对应称取 6.35、5.0、1.0 和 0.35g 上述样品各若干份,用于考察气氛条件对它们辐射效应的影响,以及 3 种配方组分对 127-环氧树脂胶辐射降解性能的影响;另一组以 127-环氧树脂胶和邻苯二甲酸二丁酯两种物质为代表,每种样品各称取若干份,每份 3.0g,用于考察剂量对其辐照效应的影响。对于 127-环氧树脂胶,用聚四氟乙烯模具将其预制成  $30mm \times 20mm \times 3.5mm$  片状样品。所有样品均装入带真空活塞的玻璃管中进行辐照,分别在常压空气、充入氮气或抽真空条件下封装。充氮先用真空泵快速将样品管内空气抽去,然后充入高纯  $N_2$  至  $1 \times 10^5 Pa$ ;真空条件为 0.5Pa,样品管容积为 50mL。

## 1.3 $\gamma$ 辐照

按样品制备的不同,辐照实验分两组进行,前一组 4 种物质的样品管置于试管架中,辐照的剂量率为  $12-15 Gy/min$ ,累积剂量  $15.5 kGy$ ;后一组两种物质的样品管平行挂于  $^{60}Co$  源板前,剂量率  $105-135 Gy/min$ 。辐照前用硫酸铈剂量计对各样品辐照点位的剂量率进行标定。对 127-环氧树脂胶和 E44 环氧树脂进行空气、 $N_2$  和真空 3 种气氛条件的  $\gamma$  辐照,而对邻苯二甲酸二丁酯和无水乙二胺进行空气和  $N_2$  气氛条件下的  $\gamma$  辐照。

## 1.4 分析仪器及方法

Beifen(北分)3700 型气相色谱分析仪。色谱柱:碳分子筛(80/100 目)担体,1.0m 玻璃柱,柱内径为 3mm,柱温  $150^{\circ}C$ 。高纯  $N_2$  作载气,载气流量为  $35 mL/min$ 。TCD 检测器,检测器温度  $180^{\circ}C$ ,检测器热丝温度为  $280^{\circ}C$ 。样品辐照后,将样品管连接至气体进样阀,打开真空活塞,抽取上层气体作 GC 检测,每次定量进样  $100 \mu L$ ,样品管与进样阀间连接管体积为 3mL。

# 2 结果和讨论

## 2.1 气氛条件对 127-环氧树脂胶及其组分的辐射效应影响

127-环氧树脂胶及其组分 E-44 环氧树脂、邻苯二甲酸二丁酯和无水乙二胺  $\gamma$  辐射降解气体产物的气相色谱图如图 1—6 所示。图 1 和图 2 分别为 127-环氧树脂胶在空气和  $N_2$  气氛条件下  $\gamma$  辐射降解气体产物的气相色谱图;图 3—6 分别为空气气氛条件下 E-44 环氧树脂、邻苯二甲酸二丁酯、无水乙二胺和空白试样  $\gamma$  辐射降解气体产物的气相色谱图。图 1—6 的结果显示,除无水乙二胺外,其它物质  $\gamma$  辐射降解的主要气体产物为  $H_2$ 、 $CO_2$  和  $CH_4$ 。从图 1 和图 2 可以看出,即使是在  $15.5 kGy$  低剂量,127-环氧树脂胶的  $\gamma$  辐射降解效应仍很严重,生成  $H_2$ 、 $CO_2$  和  $CH_4$  等气体产物的量十分显著。图 1 中  $CO_2$  的峰高远强于图 2 中  $CO_2$  的峰

高,表明气氛中的  $O_2$  含量对  $CO_2$  的生成起了十分重要的作用,  $O_2$  在很大程度上直接参与生成  $CO_2$  的有关反应。但是,图 1 中的  $H_2$  峰则远比图 2 中的  $H_2$  峰弱,表明  $O_2$  对  $H_2$  的生成有很强的抑制作用。另外,两图中  $CH_4$  峰的强度相当,表明  $CH_4$  的生成受气氛条件的影响较弱。

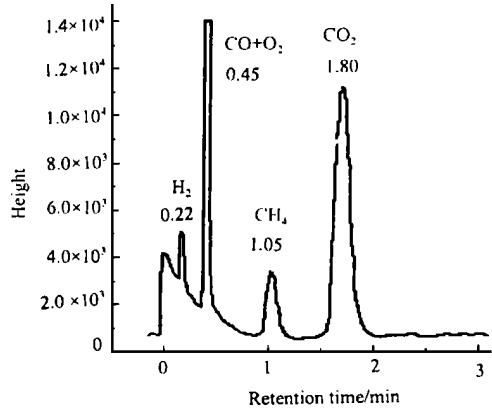


Fig. 1 The chromatogram of gaseous products of 127-epoxy resin a dhesive irradiated by  $\gamma$  rays in air ambience

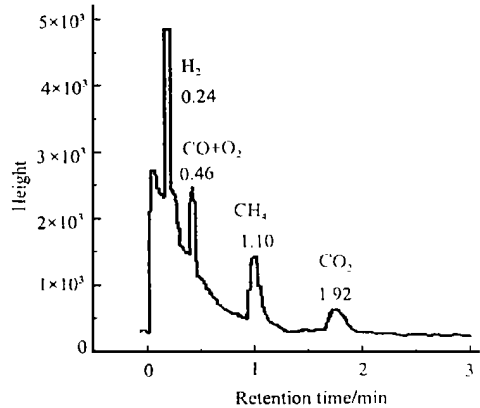


Fig. 2 The chromatogram of gaseous products of 127-epoxy resin adhesive irradiated by  $\gamma$  rays in nitrogen ambience

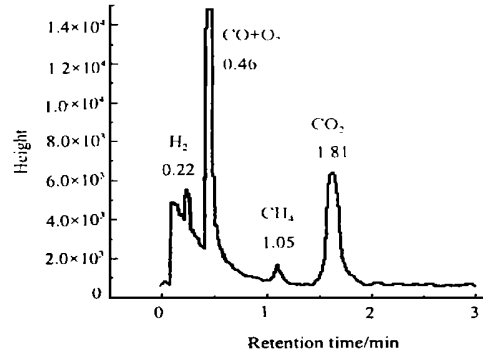


Fig. 3 The chromatogram of gaseous products of E44 epoxy resin irradiated by  $\gamma$  rays in air ambience

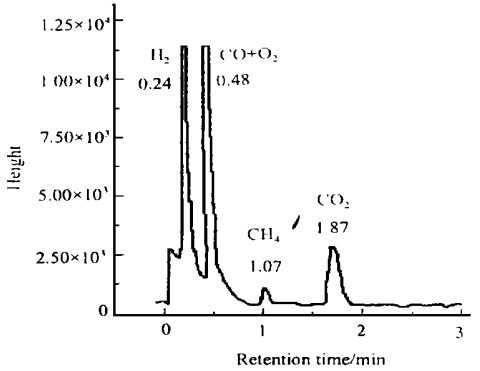


Fig. 4 The chromatogram of gaseous products of dibutyl-terephthalate irradiated by  $\gamma$  rays in air ambience

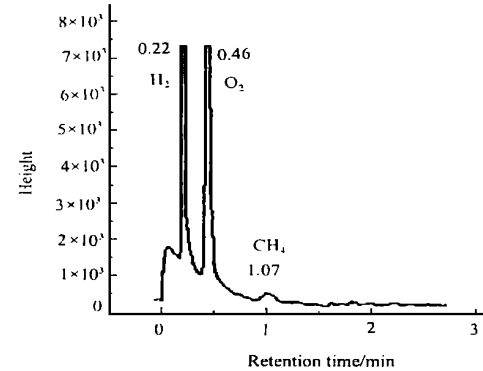


Fig. 5 The chromatogram of gaseous products of anhydrous ethylenediamine irradiated by  $\gamma$  rays in air ambience

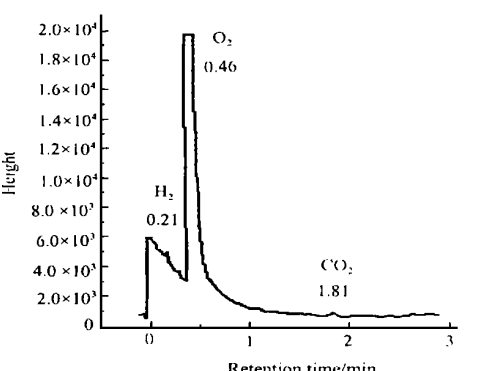


Fig. 6 The chromatogram of gaseous products of blank reference sample irradiated by  $\gamma$  rays in air ambience

图 5 中的 CO<sub>2</sub> 峰很弱, 低于图 6 空白样中的 CO<sub>2</sub> 峰, 表明无水乙二胺 γ 辐射降解无 CO<sub>2</sub> 生成, 此结果在表 1 中得到了进一步证实。表 1 为 127-环氧树脂胶及其组分 γ 辐射降解所生成的 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 等气体产物的定量分析结果。表 1 中结果显示, 无水乙二胺 γ 辐解气体产物中未检出 CO<sub>2</sub>。这一结果表明, CO<sub>2</sub> 的生成不仅与气氛条件中 O<sub>2</sub> 含量有关, 而且更主要取决于样品分子结构中是否有含氧基团存在。

Tab.1 The concentration of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> produced by 127-epoxy resin adhesive and its components γ irradiated in air, nitrogen and vacuum (15.5kGy)

| Samples and ambiances             |          | H <sub>2</sub> /μg·g <sup>-1</sup> | CH <sub>4</sub> /μg·g <sup>-1</sup> | CO <sub>2</sub> /μg·g <sup>-1</sup> |
|-----------------------------------|----------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 127-epoxy resin adhesive<br>6.35g | Air      | 214                                | 31                                  | 1278                                |
|                                   | Nitrogen | 423                                | 40                                  | 523                                 |
|                                   | Vacuum   | 398                                | 16                                  | 925                                 |
| E44 epoxy resin<br>5.00g          | Air      | 242                                | 12                                  | 718                                 |
|                                   | Nitrogen | 503                                | 20                                  | 298                                 |
|                                   | Vacuum   | 481                                | 3                                   | 474                                 |
| Dibutyl-terephthalate<br>1.00g    | Air      | 307                                | 3                                   | 626                                 |
|                                   | Nitrogen | 609                                | 13                                  | 386                                 |
| Anhydrous ethylenediamine 0.35g   | Air      | 268                                | Undetected                          | Undetected                          |
|                                   | Nitrogen | 518                                | 5                                   | Undetected                          |

对表 1 的数据进行比较后发现, 对各样品 γ 辐解的同一种产物而言, 气氛条件对其生成量的影响规律是相同的, 以浓度大小来比较, H<sub>2</sub>: 氮气>真空>空气, CH<sub>4</sub>: 氮气>空气>真空, CO<sub>2</sub>: 空气>真空>氮气。

此外, 表 1 的结果还显示, 相同条件下, 作为固化态复合物的 127-环氧树脂胶, 其 γ 辐射降解所生成 H<sub>2</sub> 量小于按配方重量比制样的其它组分 γ 辐射降解所生成 H<sub>2</sub> 的量, 但与 E-44 环氧树脂的辐解产物 H<sub>2</sub> 的量较接近, 表明 127-环氧树脂胶的辐射效应主要取决于其分子结构本身。

另一方面又发现, 127-环氧树脂胶 γ 辐射降解生成的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的量, 与相同条件下各配方组分 γ 辐射降解所生成的对应各产物的量之和接近。这一结果表明, 与 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 生成相关的各基团的反应活性, 在各组分反应制备 127-环氧树脂胶前后并未发生大的变化。从各样品 γ 辐射降解生成同一产物之间量的关系, 大体上可以判断出 3 种配方组分对 127-环氧树脂胶 γ 辐射降解效应贡献的大小。结合前面产物 H<sub>2</sub> 的情况, 整体而言, 3 种配方组分对 127-环氧树脂胶 γ 辐射降解效应贡献的大小顺序为: E-44 环氧树脂>邻苯二甲酸二丁酯>无水乙二胺。

2.2 辐照剂量对 127-环氧树脂胶和邻苯二甲酸二丁酯的辐射效应影响

在空气、氮气或真空气氛条件下, 以剂量率 105-135Gy/min 对 127-环氧树脂胶和邻苯二甲酸二丁酯进行辐照, 所生成 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 等气体产物的量随辐照剂量的变化分别如图 7-9 和图 10-12 所示。从这些图中可以看出, 在 50-1000kGy 辐射剂量范围内, H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 等气体产物的量整体上都随辐照剂量的增大而增大。其中, 由 127-环氧树脂胶 γ 辐解所生成的 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的量以及由邻苯二甲酸二丁酯 γ 辐解所生成的 CH<sub>4</sub> 的量都随辐照剂量呈良好的线性递增关系。邻苯二甲酸二丁酯 γ 辐解所生成的 H<sub>2</sub> 的量与辐射剂量的关系曲线如图 10 所示, 从图 10 可见, 当辐射剂量 < 500kGy 时, H<sub>2</sub> 的量迅速增大, 而当辐射剂量 >

500kGy 时, H<sub>2</sub> 的量增长变慢。

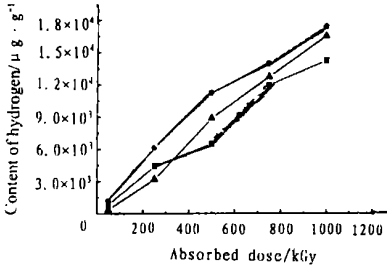


**Fig. 7** The relationship between content of hydrogen and absorbed dose in 127 – epoxy resin adhesive γ irradiated in air, nitrogen and vacuum ambience  
■ In air, ● In nitrogen, ▲ In vacuum (0.5Pa)

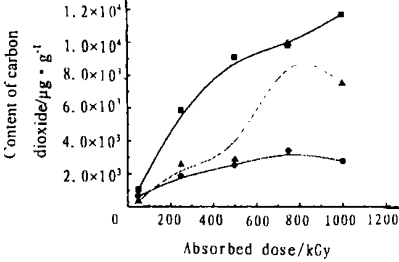


**Fig. 8** The relationship between content of carbon dioxide and absorbed dose in 127 – epoxy resin adhesive γ irradiated in air, nitrogen and vacuum  
■ In air, ● In nitrogen, ▲ In vacuum (0.5Pa)

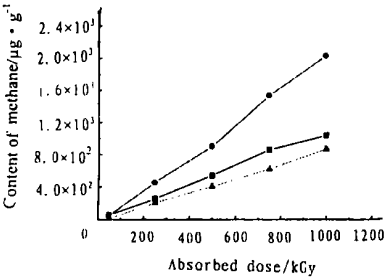


**Fig. 9** The relationship between content of methane and absorbed dose in 127 – epoxy resin adhesive γ irradiated in air, nitrogen and vacuum ambience  
■ In air, ● In nitrogen, ▲ In vacuum (0.5Pa)

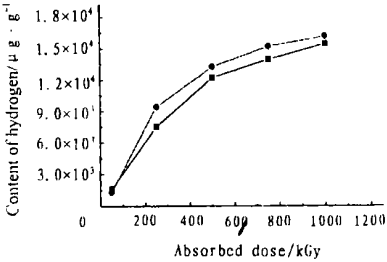


**Fig. 10** The relationship between content of hydrogen and absorbed dose in dibutyl – o – phthalate γ irradiated in air and nitrogen and ambience  
■ In air, ● In nitrogen

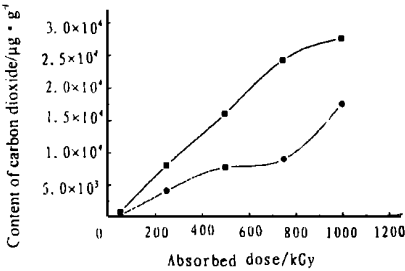


**Fig. 11** The relationship between content of carbon dioxide and absorbed dose in dibutyl phthalate γ irradiated in air and nitrogen  
■ In air, ● In nitrogen

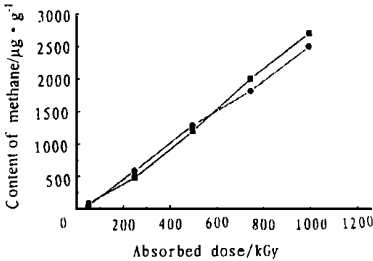


**Fig. 12** The relationship between content of methane in dibutyl – o – phthalate and absorbed dose γ irradiated in air and nitrogen  
■ In air, ● In nitrogen

CO<sub>2</sub> 的量随辐射剂量的变化情况则较为复杂(见图 8 和图 11)。比较两图可发现,在空气气氛下,127-环氧树脂胶和邻苯二甲酸二丁酯  $\gamma$  辐解所生成的 CO<sub>2</sub> 的量,均呈现随辐照剂量的增大而先以线性关系快速递增,后增长变慢,这与 O<sub>2</sub> 直接参与反应并逐渐耗竭的推断是一致的。对于 127-环氧树脂胶,随着 O<sub>2</sub> 消耗,曲线在 500kGy 开始出现一段类平台期,然后以较慢速度增长。而对于邻苯二甲酸二丁酯,直到 >750kGy,增长才变慢。在 N<sub>2</sub> 气氛条件下,由于 CO<sub>2</sub> 的生成缺少 O<sub>2</sub> 参与反应,因此曲线中呈线性关系增长部分的斜率要低得多,在辐射剂量 >750kGy 后,127-环氧树脂胶辐解生成 CO<sub>2</sub> 的量随剂量的增大而降低,而邻苯二甲酸二丁酯辐解产物 CO<sub>2</sub> 的量随剂量的变化关系曲线也在 500kGy 开始出现类平台期,但随后则以更快的速度增长。127-环氧树脂胶在真空条件下  $\gamma$  辐射降解生成 CO<sub>2</sub> 的量,呈现先随辐照剂量增大,以略快于 N<sub>2</sub> 气氛条件下辐照的速度增长,在 250—500kGy 出现平台,500kGy 后变为快速增长,在辐射剂量 >750kGy 后,CO<sub>2</sub> 的量随剂量的增大而降低。127-环氧树脂胶在 N<sub>2</sub> 和真空两种缺 O<sub>2</sub> 气氛条件下  $\gamma$  辐射降解生成 CO<sub>2</sub> 的结果表明,在剂量 >750kGy 后,出现了不利于 CO<sub>2</sub> 生成的辐解反应过程。此外,比较图 7—12 各图中的曲线后发现,同一剂量下对应的 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 等气体产物的量受气氛条件的影响,与 2.1 节中所述的相一致。

### 3 结 论

(1) 127-环氧树脂胶及其配方组分 E-44 环氧树脂、邻苯二甲酸二丁酯和无水乙二胺在  $\gamma$  射线作用下会发生严重的辐射降解,生成 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 等主要气体产物;对 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 等产物的分析结果表明,气氛条件对辐解效应有重要影响,辐照相同的剂量,以气体产物浓度大小来比较,H<sub>2</sub>:氮气>真空>空气,CH<sub>4</sub>:氮气>空气>真空,CO<sub>2</sub>:空气>真空>氮气。综合结果显示,配方组分对 127-环氧树脂胶样品  $\gamma$  辐射降解效应贡献的大小顺序为:E-44 环氧树脂>邻苯二甲酸二丁酯>无水乙二胺。气氛中 O<sub>2</sub> 含量以及样品分子结构中的含氧基团,对辐解产物 CO<sub>2</sub> 的生成有直接影响。

(2) 127-环氧树脂胶和邻苯二甲酸二丁酯在给定气氛和剂量范围条件下,H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 等气体产物的生成量随  $\gamma$  辐照剂量的增大而增大,且在 50—1000kGy 剂量范围内,127-环氧树脂胶的 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 及邻苯二甲酸二丁酯的 CH<sub>4</sub> 生成量均与辐照剂量呈线性关系增长。

### 参 考 文 献

- 1 汪锡安. 粘合剂及其应用. 上海:科技文献出版社,1981  
WANG X A. Adhesive and its Application. Shanghai: Science and Technology Literature Press, 1981
- 2 王致禄. 合成胶粘剂概况及其新发展. 北京:科学出版社,1991  
WANG Z L. The General Situation and New Development of Synthesize Adhesive. Beijing: Science Press, 1991
- 3 上海树脂厂编. 环氧树脂生产与应用. 北京:燃料化学工业出版社,1972  
Shanghai Resin Factory. The Production and Application of Epoxy Resin. Beijing: Fuel Chemical Industry Press, 1972
- 4 郑瑞琪,余云照. 结构胶粘剂及其胶接技术. 北京:科学出版社,1993  
ZHEN R Q, YU Y Z. Texture Adhesive and its Bonding Technology. Beijing: Science Press, 1993
- 5 Brief Arnold, Skeist Irving. Adhesives Age, 1983, 26(12): 26—30
- 6 Lemay J D, Kelley F N. Adv Polym Sci, 1990, 78: 125—148
- 7 Vazirani, H N. Adhesives Age, 1980, 23(10): 31—35

- 8 Piotr P. Adhesion, 1986, **30**(4):42—48
- 9 Ostanina N Y. Plast Massy, 1998, 2
- 10 Suzuki, Takeshi. Jpn Kokai Tokkyo Koho, 1998, **10**(158):361—366
- 11 Makoto, Kenki. Jpn Kokai Tokkyo Koho, 1998, **10**(182):763—769
- 12 Raff R A V, Subramanian R V. J Appl Polym Sci, 1971, **15**:1535—1537
- 13 Wilson T W, Raymond E F, Richard D G. Poly Mater Sci Eng, 1987, **56**:105—112
- 14 Ranby B, Rabek J F. Photodegradation Phototo—oxidation and Photostabilization of Polymers. John Wiley and Sons, 1975
- 15 Kelleher P G, Gesener B D. J Appl Polym Sci, 1969, **13**:9—15
- 16 陈文琇, 贾丰, 包华影 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1995, **13**(1):42—46
- CHENG W X, JIA F, BAO H Y *et al.* J Radiat Res Radiat Proc, 1995, **13**(1):42—46

## THE STUDY OF RADIATION EFFECT ON 127—EPOXY RESIN ADHESIVE AND ITS COMPONENTS

ZHONG Zhijing LOU Shikai FU Yibei LUO Shunzhong

(*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Chinese Academy of Engineering Physics, Sichuan 621900*)

**ABSTRACT** 127—epoxy resin adhesive and its components: E—44 epoxy resin, dibutyl—o—phthalate and anhydrous ethylenediamine were irradiated with  $\gamma$ ray in air, nitrogen or vacuum at ambient temperature respectively. The gaseous products such as hydrogen, methane and carbon dioxide were examined by means of GC. Remarkable effect of ambiances and dose on  $\gamma$ radiated degradation of these specimen were found. The results indicated that the content of gaseous products increased with dose, but changed with ambiances. The forming of carbon dioxide was not only determined by the amount of oxygen in ambience, but also by whether the specimens structure contained oxygenous groups or not. It was shown that there were good linear increasing relationships between dose and the concentration of gaseous products hydrogen and methane for 127—epoxy resin adhesive, and methane for dibutyl—o—phthalate. All above indicated low radiation—resistance of 127—epoxy resin adhesive.

**KEYWORDS** 127—Epoxy resin adhesive,  $\gamma$  irradiation, Radiation effect

**CLC** TQ316, TQ317.6, O621.25, O644.2