

电子束辐射固化环氧树脂的动态力学分析* ——树脂化学结构、分子量及其分布的影响

张佐光¹ 隋 刚^{1**} 李凤梅² 陈昌麒¹ 袁宇慧¹

(¹ 北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100083) (² 北京师范大学低能核物理研究所 北京 100875)

摘 要 应用不同化学结构、分子量及其分布的环氧树脂进行了电子束辐射固化实验,对固化物进行了动态力学分析,研究了不同样品凝胶含量、内耗 $\tan\delta$ 及动态模量的变化规律.分析结果表明环氧树脂辐射反应活性与其化学结构有很大关系,酚醛型环氧树脂的辐射反应活性高,固化后高温模量及玻璃化温度较高,而脂环族环氧树脂反应活性小.在低辐射剂量下,环氧树脂的固化度随分子量增大略有下降,但固化物的玻璃化温度随分子量增加而升高.增大辐射剂量,树脂固化度的提高受分子量大小的影响很小,分子量较大样品的网络均匀程度有所提高,在较高反应程度下,玻璃化温度主要受固化度影响.树脂固化程度也是决定其模量高低的主要因素,而在固化程度相近的情况下,分子量的影响作用很大.在同样辐射剂量下,分子量分布宽的树脂固化反应程度高,但交联网络均匀性低.

关键词 环氧树脂,电子束,辐射固化,化学结构,分子量,分布指数,剂量,玻璃化温度

电子束固化是通过各种电子加速器产生的高能电子束流辐射含有特定组分的树脂体系,引发其聚合、交联反应,从而实现固化的一门工业技术^[1].作为新型的固化工艺,电子束辐射固化技术的研究受到业内人士的广泛关注,在电子加速器及可用于电子束固化的树脂研究方面都作了大量工作,取得了很大进步^[2-5].如同其它一些新兴的工业技术,关于电子束固化技术的基础研究还很有限,特别是加强电子束辐射参数、被辐射树脂体系组成方面的研究才能够帮助理解电子束固化工艺如何满足使用要求,如何能够按照使用目的来选择固化体系、设计辐射过程参数,从而使这一技术真正实现工业化^[6-9].

纤维增强环氧树脂复合材料已被广泛应用于各种领域,作为高性能的树脂基体,环氧树脂中的大多数品种已被证实具有辐射反应活性,成为可电子束固化复合材料的主要树脂基体,因此对环氧树脂电子束固化反应特性的研究有着重要的理论及应用价值^[10-14].关于环氧树脂体系中引发剂含量及电子束辐射剂量对其动态力学性能的影响已在另一篇文章中进行了讨论^[15],本文则应用DMTA对环氧树脂化学结构、分子量及其分布的影响规律进行了分析.

1 实验部分

1.1 原材料

在实验中研究了6种环氧树脂,它们在化学结构、分子量及其分布方面存在着差别.环氧树脂EB-I、II、III、IV为双酚A型环氧树脂,由无锡市树脂研究所提供,其化学结构式见图1.其中环氧树脂EB-I的数均分子量 $M_n = 400$,分子量分布指数 $PDI = 1.05$;环氧树脂EB-II的数均分子量 $M_n = 900$,分子量分布指数 $PDI = 1.05$;环氧树脂EB-III的数均分子量 $M_n = 1400$,分子量分布指数 $PDI = 1.05$;环氧树脂EB-IV的数均分子量 $M_n = 900$,分子量分布指数 $PDI = 1.22$.环氧树脂EB-V为酚醛型环氧树脂,由上海合成树脂研究所提供,其化学结构式见图2,其数均分子量 $M_n = 500$,分子量分布指数 $PDI = 1.05$.环氧树脂EB-VI为脂环族环氧树脂,由天津合成材料工业研究所提供,其化学结构式见图3.阳离子光引发剂二苯基碘磷六氟磷酸盐,按文献[16]合成,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.

* 2001-07-19 收稿, 2001-09-18 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59833110); ** 通讯联系人

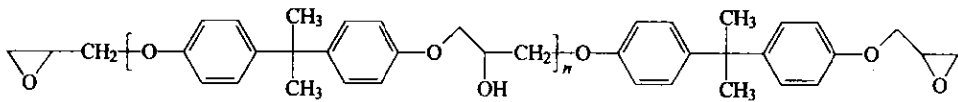


Fig. 1 The chemical structure of bisphenol A epoxy resin

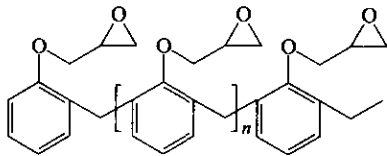


Fig. 2 The chemical structure of phenolic aldehyde epoxy resin

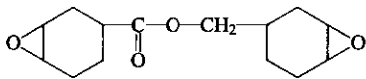


Fig. 3 The chemical structure of alicyclic epoxy resin

1.2 辐射设备

电子束辐射设备,采用北京市辐射中心 BF-5 型电子直线加速器.功率为 0.7 kW ;能量为 5 MeV ;辐射剂量率为 100 Gy/s ;束流为 $2 \times 10^{-4} \mu\text{A}$.

1.3 实验方法及仪器

将配制好的含有碘镓盐引发剂的环氧树脂混合物浇注在 50 mm × 10 mm × 2 mm 的模具中在空气气氛下进行电子束辐射,固化后脱模.对辐射后环氧树脂凝胶含量的测定采用了溶剂萃取法.采用美国流变公司 DMTA-IV 对辐射后环氧树脂样品进行了动态热力学分析,得到其贮能模量 E' 及内耗 $\tan\delta$ 随温度变化曲线,测试温度范围为室温 ~ 300℃,升温速度为 5 K/min,测试频率为 1 Hz,样品的玻璃化温度 T_g 通过 $\tan\delta$ 曲线的最高峰位置确定.

2 结果与讨论

实验研究当中所用到的几种环氧树脂,在电子束辐射下有着相似的反应机理,都发生由碘镓盐引发剂引发的阳离子聚合、交联反应.它们之间的不同在于环氧官能团的反应活性以及在辐射交联体系当中的分子活动能力上的差异,而这对在常温下进行的电子束辐射固化反应显得尤为重要,因为玻璃化作用(Vitrification)将会在反应的某一阶段出现,从而对固化反应产生重要影响^[17,18].下面就从环氧树脂的化学结构、分子量及其分布等几个方面对其辐射产物的动态力学性能进行讨

论.

2.1 化学结构的影响

实验当中所选用的 EB- I 、 V 、 VI 环氧树脂的分子量均较低,它们的主要差别在于分子的化学结构,而环氧树脂的辐射反应活性与其分子内的电荷分布、官能团密度、空间阻碍等都有很大关系.表 1 显示出 3 种环氧树脂体系接受 50 kGy 和 300 kGy 辐射后的凝胶含量.通过比较可知 3 种环氧树脂的辐射反应活性存在很大差异,环氧树脂 EB- I 、 V 的环氧官能团均以环氧丙基醚的形式连接在主链上,易于同辐射产生的活性中心碰撞、反应,因环氧树脂 EB- V 的官能团空间密度较大,所以辐射活性最好.而环氧树脂 EB- VI 的环氧官能团直接连在脂环上,由于脂环的空间阻碍作用使得环氧官能团反应活性减小.官能团的反应活性高,反应放热迅速,就会使体系局部温度较高,易于反应活性中心与官能团碰撞反应,进一步提高交联反应速率.从表 1 可见,环氧树脂 EB- V 在 50 kGy 辐射剂量下已经拥有很高的凝胶含量,但随着辐射剂量的增加变化幅度不大,这是由于体系在低剂量辐射时已进入玻璃态,残余反应基团的活动能力低,交联反应速率过于缓慢所致.环氧树脂 EB- I 的凝胶含量随辐射剂量增大有较大幅度的提高,而环氧树脂 EB- VI 的凝胶含量一直保持在较低的水平.这 3 种环氧树脂经过 300 kGy 电子束辐射后的 $\tan\delta$ 、 E' 随温度变化曲线见图 4、图 5,从图 4 中可以看出,虽然 EB- I 、 V 的凝胶含量相似,但由于环氧树脂 EB- V 的酚醛主链结构的刚度大,所以 T_g 高,而 EB- VI 环氧树脂的凝胶含量虽然低,主链上的脂环结构使其也具有较高的

Table 1 Effect of chemical structure on radiation curing of epoxy resin systems

Radiation dosage (kGy)	Epoxy resin	Gel fraction (%)
50	EB- I	76.6
	EB- V	89.1
	EB- VI	71.4
300	EB- I	92.4
	EB- V	92.7
	EB- VI	77.4

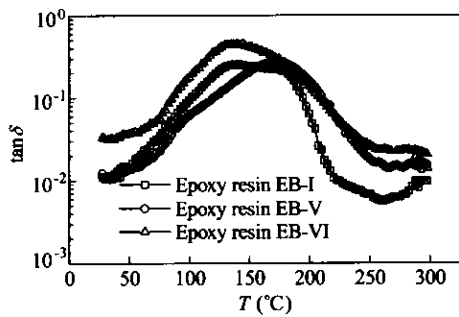


Fig. 4 The $\tan\delta$ as function of temperature for epoxy resin systems with different chemical structure (The dosage of initiator is 1.5 phr, and the radiation dosage is 300 kGy.)

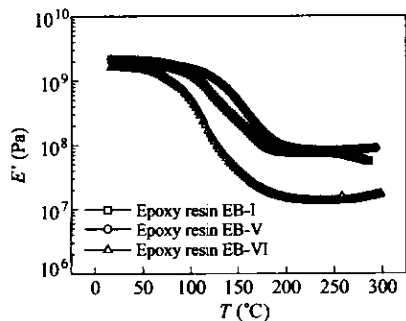


Fig. 5 The E' as function of temperature for epoxy resin systems with different chemical structure (The dosage of initiator is 1.5 phr, and the radiation dosage is 300 kGy.)

T_g . 接受 300 kGy 辐射后的 EB- I 样品,其 $\tan\delta$ 曲线中出现了宽大的顶峰,根据 Anseth 等的研究^[18],在辐射固化度很高的体系当中局部仍会有大量的活性中心存在,因此很可能是由于体系玻璃化作用而被“冻结”的活性中心与未反应的官能团在热分析的升温过程中获得了足够的活动能力而相互碰撞反应,产生了进一步的交联,从而使树脂在热分析测试过程中的 T_g 得到提高而产生了宽峰.从图 5 可以看到几种环氧树脂辐射后的高温(120℃)模量同样受反应程度和分子结构的影响,按 EB- V、I、VI 的顺序递减,由于 EB- VI 的辐射固化程度低,其弹性模量的温度依赖性强,在玻璃化转变区的下降幅度较大.

2.2 分子量的影响

表 2 显示出 3 种双酚 A 型环氧树脂 EB- I、II、III 接受 50 kGy 及 300 kGy 辐射后的凝胶含量.含 1.5 份碘鎓盐引发剂的 EB- I、II、III 树脂体系经 50 kGy 及 300 kGy 电子束辐射后,其 $\tan\delta$ 随温度变化如图 6、图 7 所示,随辐射剂量增加,交联网络逐渐密实,三种树脂样品的 T_g 和凝胶含量均有所增大.在 50 kGy 低辐射剂量下,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.但辐射物的玻璃化温度随 EB- I、II、III 的分子量增加而升高,说明在固化程度较低、相差不大的体系当中,分子量大小对 T_g 影响很大.

Table 2 Effect of molecular weight on radiation curing of epoxy resin systems

Radiation dosage (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

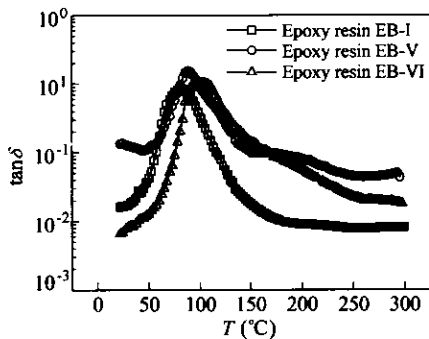


Fig. 6 The $\tan\delta$ as function of temperature for epoxy resin systems with different molecular weight (The dosage of initiator is 1.5 phr, and theradiation dosage is 50 kGy.)

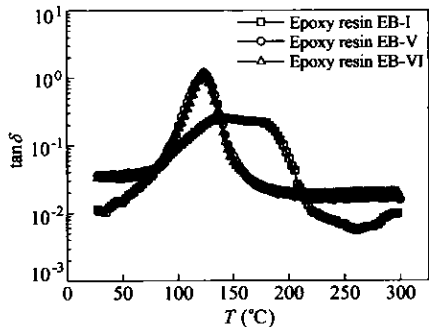


Fig. 7 The $\tan\delta$ as function of temperature for epoxy resin systems with different molecular weight (The dosage of initiator is 1.5 phr, and theradiation dosage is 300 kGy.)

经过 300 kGy 辐射后,3 种环氧树脂凝胶含量均有较大幅度提高,说明反应体系进入玻璃态以

后,交联过程以反应扩散为主,分子扩散作用弱,所以反应受分子量大小的影响很小,但分子量较低的样品最终达到的固化程度较高.由于辐射交联是在常温下进行,很难达到完全的反应程度,这也说明分子扩散作用虽然小,仍然对样品最终性能产生了影响.从图7来看,环氧树脂 EB-I 的 T_g 高于 EB-II、III,说明在较高反应程度下, T_g 主要受固化度影响.

从几种环氧树脂的 $\tan\delta$ 曲线可以看出,随着辐射剂量增加,EB-II、III 的 $\tan\delta$ 峰宽变窄,这主要是由于它们的分子量比较大,交联反应基本上是在玻璃态下进行的,交联反应程度随辐射剂量增大而逐渐增加,网络均匀性提高,并且由于其分子活动能力低,没有象 EB-I 样品因在 DMTA 测试升温过程中又发生交联反应,使得 $\tan\delta$ 曲线出

现大顶峰或凸起现象.

3 种环氧树脂经受 50 kGy、300 kGy 辐射后, E' 随温度变化曲线见图 8、图 9. 根据 Flory 的弹性理论,交联样品的弹性模量 E' 和交联点间平均分子量 $\bar{M}_c$ 之间存在关系: $E' = 3\rho RT/\bar{M}_c$, 其中 ρ 为比重, R 为气体常数, T 为绝对温度. 在这几种化学结构相同的环氧树脂中,由于 EB-I 的固化反应程度高, $\bar{M}_c$ 较小,在高、低辐射剂量下,其常温、高温(120℃)模量均明显高于 EB-II、III. 同时 EB-III 的常温、高温(120℃)模量又略高于 EB-II,说明在固化程度相近的情况下,分子量对辐射样品的模量高低也有影响. 在 50 kGy 辐射剂量下,由于 EB-III 的交联密度较低,其弹性模量在玻璃化转变区的下降幅度很大.

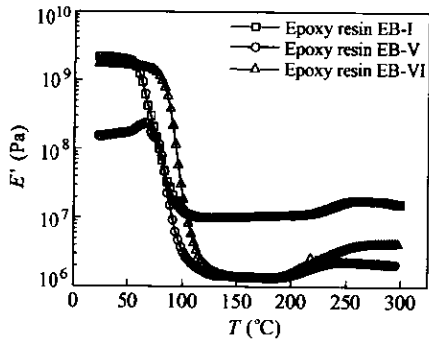


Fig. 8 The E' as function of temperature for epoxy resin systems with different molecular weight (The dosage of initiator is 1.5 phr, and the radiation dosage is 50 kGy.)

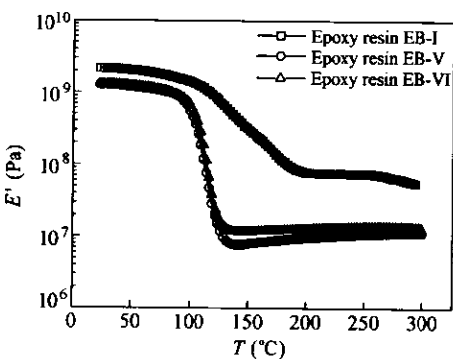


Fig. 9 The E' as function of temperature for epoxy resin systems with different molecular weight (The dosage of initiator is 1.5 phr, and the radiation dosage is 300 kGy.)

2.3 分子量分布的影响

环氧树脂 EB-II、IV 在 50 kGy 及 300 kGy 辐射后的凝胶含量见表 3 所示,可见两种树脂固化度均随辐射剂量增加而提高.在同样辐射剂量下,分子量分布宽的 EB-IV 树脂凝胶含量高于 EB-II,这主要是树脂体系分子量分布宽,则分子量较低部分活动能力强,在同样辐射条件下与活性中心发生反应的几率大,使得总的固化速率提高,固化度能达到较高水平.

Table 3 Effect of molecular weight on radiation curing of epoxy resin systems

Radiation dosage (kGy)	Epoxy resin	Gel fraction (%)
50	EB-II	74.5
	EB-IV	82.1
300	EB-II	87.5
	EB-IV	90.8

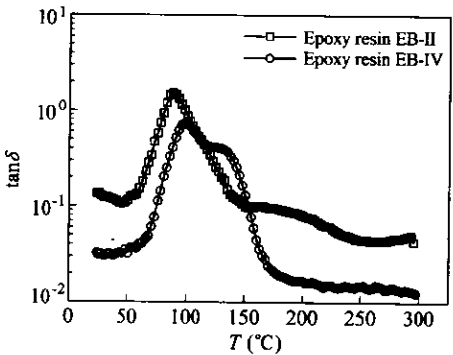


Fig. 10 The $\tan\delta$ as function of temperature for epoxy resin systems with different molecular weight distribution (The dosage of initiator is 1.5 phr, and the radiation dosage is 50 kGy.)

经 50 kGy 及 300 kGy 辐射后两种样品 $\tan\delta$ 随温度变化曲线见图10及图11,可以看出,在同

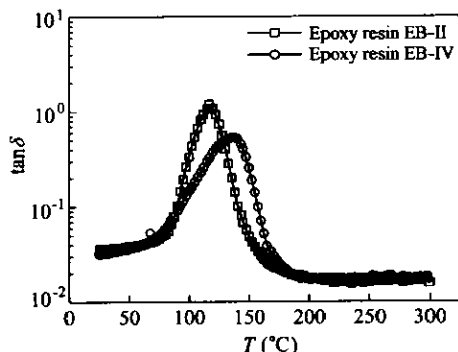


Fig. 11 The $\tan\delta$ as function of temperature for epoxy resin systems with different molecular weight distribution (The dosage of initiator is 1.5 phr, and the radiation dosage is 300 kGy.)

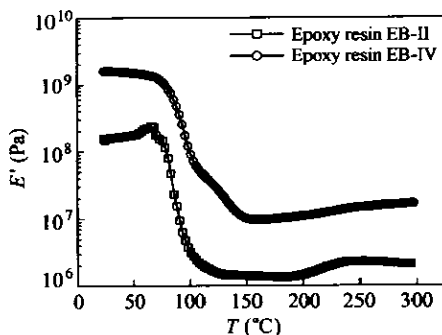


Fig. 12 The E' as function of temperature for epoxy resin systems with different molecular weight distribution (The dosage of initiator is 1.5 phr, and the radiation dosage is 50 kGy.)

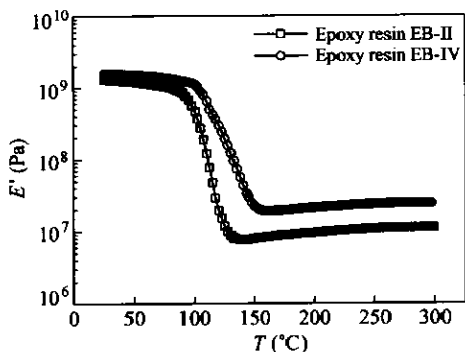


Fig. 13 The E' as function of temperature for epoxy resin systems with different molecular weight distribution (The dosage of initiator is 1.5 phr, and the radiation dosage is 300 kGy.)

样辐射剂量下,分子量分布宽的 EB-IV 树脂的 T_g 要比 EB-II 树脂高,这与其凝胶含量高、交联网络密度大是密切相关的.但从图中也可以看到,EB-IV 树脂的 $\tan\delta$ 峰宽较 EB-II 大,这主要是由于其分子量大小不同的组分在交联过程中反应能力不同,形成了密实度不同的局部交联网络造成的.随着辐射剂量的增加,EB-IV 样品的结构均匀性有所改善.

经 50 kGy 及 300 kGy 辐射后两种样品的 E' 随温度变化曲线见图 12 及图 13 所示,可见在同样的辐射剂量下,分子量分布宽的 EB-IV 树脂常温模量和高温(120°C)模量明显高于 EB-II,这也可归因于其较高的固化程度.

REFERENCES

- Mao Shuli(毛淑莉), Sui Gang(隋刚), Zhong Weihong(仲伟虹), Zhang Zuoguang(张佐光). Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics(北京航空航天大学学报), 2000, 26(6): 628 ~ 632
- Korenev S. Vacuum, 2001, 62: 233 ~ 236
- Hoyt A E, Harrah L A, Allred R E. 42nd International SAMPE Symposium, 1997, 42: 509 ~ 514
- Crivello J V, Bi D. Polymer Preprints, 1994, 35: 498 ~ 499
- Crivello J V, Malik R, Thomas C W. Polymer Preprints, 1994, 35: 890 ~ 891
- Raghavan J, Baillie M R. Polymer Composites, 2000, 21(4): 619 ~ 629
- Lopata V J, Janke C J. 44th International SAMPE Symposium, 1999, 44: 602 ~ 610
- Sui G, Zhong W H, Zhang Z G. J Mater Sci Technol, 2000, 16(6): 627 ~ 630
- Abrams F, Tolle T B. 42nd International SAMPE Symposium, 1997, 42: 548 ~ 557
- Singh A, Silverman J. Radiation Processing of Polymers. New York: Hauser Publishers, 1992. 187 ~ 203
- Crivello J V, Fan M, Bi D. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 44: 9 ~ 16
- Davidson R S, Wilkinson S A. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1991, 58: 123 ~ 134
- Janke C J, Dorsey G F, Havens S J, Lopata V J. 41st International SAMPE Symposium, 1996, 41: 196 ~ 206
- Sui Gang(隋刚), Zhong Weihong(仲伟虹), Zhang Zuoguang(张佐光), Mao Shuli(毛淑莉). Journal of Radiation Research and Radiation Processing(辐射研究与辐射工艺学报), 2000, 18(4): 252 ~ 256
- Sui Gang(隋刚), Zhang Zuoguang(张佐光), Li Fengmei(李凤梅), Chen Changqi(陈昌麒), Yuan Yuhui(袁宇慧). Acta Materiae Compositae

Sinica(复合材料学报),2002,19(3):10~15

16 Beringer F M, Drexler M, Gindler E M, Lumpkin C C. J Am Chem Soc, 1953, 75(5): 2705 ~ 2708

17 Glauser T, Johansson M, Hult A. Polymer, 1999, 40: 5297 ~ 5302

18 Anseth K S, Bowman C N, Peppas N A. Polymer Bulletin, 1993, 31: 229 ~ 233

DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS ON ELECTRON BEAM CURING OF EPOXY RESINS ——INFLUENCE OF THE CHEMICAL STRUCTURE, MOLECULAR WEIGHT AND DISTRIBUTION OF EPOXY RESINS

ZHANG Zuoguang¹, SUI Gang¹, LI Fengmei², CHEN Changqi¹, YUAN Yuhui¹

(¹ School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics & Astronautics, Beijing 100083)

(² Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract Electron beam (EB) curing of polymer matrix composites offers many particular advantages compared to conventional thermal curing. There has been a considerable development about the EB curing advanced composites for the use of aerospace and other industries in recent years. Most variety of epoxy resin has been confirmed to possess radiation reactivity and have already become chief resin matrix used in EB curable composites. The dynamic mechanical analyses on EB-cured epoxy resin were made in the paper. Epoxy resins with varied chemical structure, molecular weight and distribution index were used in the EB radiation experiment. The variation regularities of gel fraction, damping factor and dynamic modulus for different samples were studied. The experimental results indicate that the radiation reactivity of epoxy resins is directly associated with their chemical structures. Phenolic aldehyde epoxy resin exhibits high radiation reactivity, glass transition temperature and high temperature modulus after curing. But the radiation reactivity of alicyclic epoxy resin is low. The curing level of epoxy resin descends slightly with increasing molecular weight under low radiation dosage, but the glass transition temperature is enhanced. The molecular weight has a little influence on the enhanced extent of curing level with increasing radiation dosage and the degree of homogeneity in cross-linked structure is improved for samples with high molecular weight. The glass transition temperature is under the influence of curing density at high reaction level. Similarly, the curing density is key factor to determine modulus of cured samples, but the molecular weight plays chief role in the samples with similar curing density. The reaction extent in sample with high polydispersity is higher under same radiation dosage, but the degree of homogeneity in cross-linked structure is lower than that of low polydispersity sample.

Key words Epoxy resin, Electron beam, Radiation curing, Chemical construction, Molecular weight, Distribution index, Dosage, Glass transition temperature