

电子束固化环氧树脂的物理特征及其分析*

隋 刚^{1,2**} 梁 吉¹ 张佐光² 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 分析了环氧树脂电子束辐射固化的物理特征,电子束辐射固化过程受活性中心扩散控制,整个固化区域由片层状结构组成.与电子能量沉积分布相对应,环氧树脂辐射固化度的最高值是在一定深度而不是在辐射表面出现.对电子束辐射环氧树脂体系的固化过程进行了模型解释,固化区域大小主要由电子的能量传递范围和浓度决定,反应活性中心的扩散作用影响较弱.

关键词 辐射固化, 环氧树脂, 电子束, 物理特征, 固化程度

复合材料的电子束固化是通过高能电子束流辐射适当配方的树脂基体,引发复合材料体系发生聚合、交联反应,从而实现材料的固化.与传统热固化工艺相比,电子束固化技术拥有明显优势,如可以实现常温、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,对环境污染性小等等^[1-3].因此,自20世纪80年代初这项技术被开发以来,一些发达国家不断投入大量的人力和财力进行应用研究,至今已取得了很大的进步,显示出广阔的发展前景^[4-6].当然,作为一项发展中的技术,复合材料的电子束固化目前还存在着许多问题,相关的基础研究还很有限.只有深入探索电子束与复合材料体系相互作用的本质,理解固化过程中能量的转移与传递方式,才有可能实现按照设计目标调整固化工艺参数,使电子束固化技术达到真正成熟的水平^[7-9].本文通过实验分析了环氧树脂电子束固化的物理特征,并对其进行了模型解释.

1 实验部分

1.1 原材料

EB-I 环氧树脂,为双酚 A 型化学结构,数均分子量 $M_n = 400$,分子量分布指数 $PDI = 1.05$,由无锡市树脂研究所提供.阳离子型光引发剂二苯基碘鎓六氟磷酸盐(以下简称碘鎓盐),按文献[10]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.

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 $2 \times 10^{-4} \mu A$.

1.3 实验方法及仪器

辐射样品中固化程度的变化用凝胶含量来表征.对凝胶含量的测定采用索氏提取法,在距辐射表面不同深度称取一定质量样品,置于索氏提取器中,以甲苯为溶剂萃取 24 h 后真空干燥至恒重,按式(1)计算样品中的凝胶含量.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.

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

为观测电子束固化区域的增长过程,将装满辐射样品的容器周围用 1 cm 厚的铝板屏蔽,只在电子束入射方向上开一顶端直径 9 mm、底端直径 5 mm 的锥形孔.将辐射后的样品在二氯甲烷中洗净表面、真空干燥后,应用日本 JEOL 公司 JSM-5800 型扫描电子显微镜(SEM)观察辐射样品的固化增长表面.

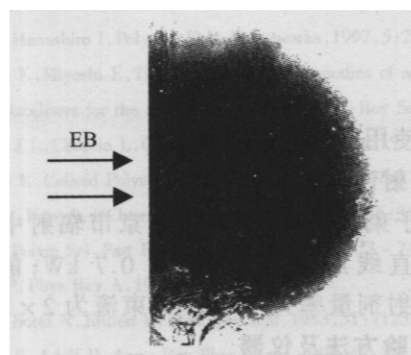
2 结果与讨论

2.1 环氧树脂电子束固化区域的增长机制

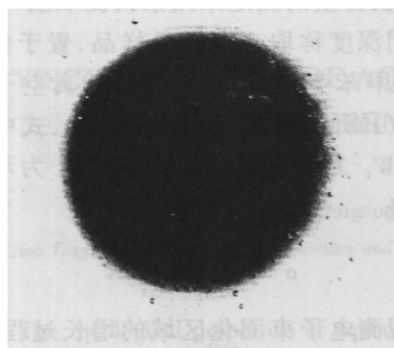
实验中发现树脂体系经电子束辐射后会形成以入射孔隙为中心,向四周扩展的近似半球形固化区域,并且沿着径向颜色逐渐变浅,参见图 1.

* 2002-10-30 收稿,2003-01-05 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59833110)和国家 863 项目(项目号 2001AA335020)资助;** 通讯联系人

随着辐射剂量的提高,固化区域的范围变大,但变化幅度逐渐减小,并且在未固化区域的树脂中还存在一些不能完全溶解的半透明状小颗粒,是树脂体系在交联反应初期形成的少量凝胶.产生这种固化区域的原因,是高能电子在穿透树脂体系过程中,与树脂分子间发生能量的转移和传递,同时被强烈地散射,产生的活性种分散在入射电子束的各个方向上,引发固化反应.同时,活性中心在树脂体系中的扩散作用也能引发周围一定区域内的固化反应^[11].



(a) Front elevation



(b) Side elevation

Fig. 1 The appearance of the EB-radiated resin

为考察辐射固化区域的增长原因以及电子束在树脂体系中的穿透能力,将不含引发剂的 EB-I 环氧树脂放入 1 mm 厚玻璃制成的模具中,同时把含有 1.5 phr 引发剂的 EB-I 环氧树脂制成 3 mm 厚的片层,置于电子束入射方向的表面,进行辐射实验,实验装置如图 2(a)示意.实验结果显示辐射体系的固化层厚度与含有引发剂的树脂层厚度基本一致,而其余部分除靠近固化层处含有少量凝胶外,均未发生反应.这表明在辐射体系中,引发剂分子及辐射产生的活性中心扩散作用较弱,对于固化区域的增加作用很小.

将不含引发剂的 EB-I 环氧树脂放入 1 mm

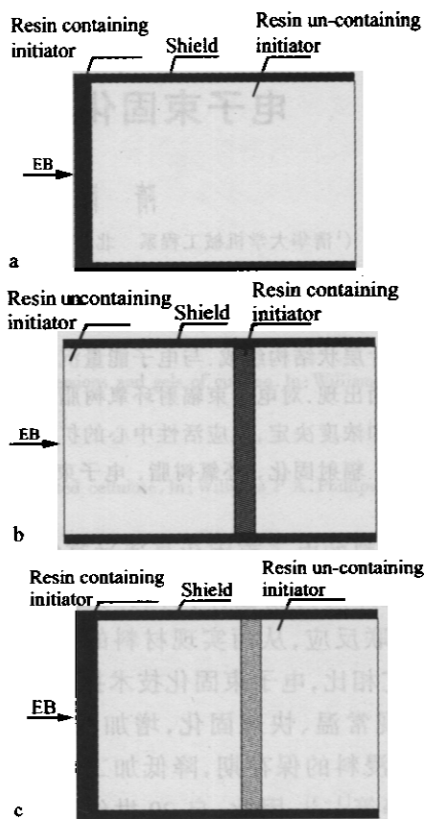


Fig. 2 The sketch map of device for research on EB penetration in resin

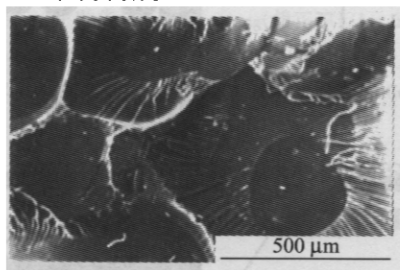
厚玻璃制成的模具中,同时把含有 1.5 phr 引发剂的 EB-I 环氧树脂制成 3 mm 厚的片层,置于距电子束入射表面 1.5 cm 处,进行辐射实验,实验装置如图 2(b)示意.实验结果显示树脂体系中只有含引发剂的树脂层发生固化,但其固化度小于放置在电子束入射表面的环氧树脂片层.这些现象说明电子束的穿透能力较强,能够穿透一定厚度的树脂体系,但在透射过程中会逐渐损失能量,并且浓度下降,使得含引发剂的树脂层固化反应程度降低.

将把不含引发剂的 EB-I 环氧树脂放入 1 mm 厚玻璃制成的模具中,同时把含有 1.5 phr 引发剂的 EB-I 环氧树脂制成 3 mm 厚的片层,分别置于电子束入射方向的表面和 1.5 cm 处,进行辐射实验,实验装置如图 2(c)示意.实验结果显示辐射体系中只有含引发剂的两层树脂发生了固化,其中表面层的树脂固化度与图 2(a)中的固化层基本相同,而距电子束入射表面 1.5 cm 处的树脂层固化度与图 2(b)中的固化层相比有所下降.这些实验现象说明固化后的树脂层由于结构密实,增加了对电子束的吸收,使透射到树脂体系内部的

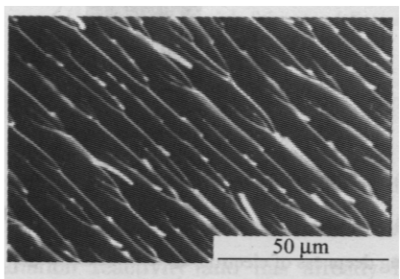
电子数量和能量大大降低.如果表面含引发剂的树脂片层厚度继续增加,或者两层含引发剂的树脂距离进一步加大,则体系内部含引发剂的环氧树脂片层固化度会继续下降,并最终无法固化.

这些实验结果表明,电子束在树脂辐射体系中具有一定的穿透能力,而反应活性中心的扩散作用相对较弱,树脂体系依靠不断吸收电子能量、产生活性中心而扩展固化区域.

将辐射后的 EB-I 环氧树脂样品从容器中取出,用溶剂洗净表面、真空干燥后,在扫描电子显微镜下观察样品的固化增长表面.从图 3(a)中可以看出,电子束固化后的环氧树脂表面呈现明显的旋转片层状结构,这通过图 3(b)中平行辐射方向的剖面照片也可得到证实.这些观测结果表明,当电子束辐射环氧树脂体系时,固化反应是从各个活性中心开始,生成的固化结构向四周旋转增长,并逐渐向体系内部层层扩展,整个固化区域由很多的层状结构构成.



(a) Lamellar structures in the surface of cured resin



(b) The cross-sectional microstructure parallel with the direction of EB radiation

Fig. 3 SEM micrographs of radiation-cured area in EB-I epoxy resin system

对同样配方的 EB-I 环氧树脂体系进行热固化实验.根据以前的研究结果,由碘镓盐引发的环氧树脂热固化反应在 200℃ 左右进行^[12].为此,将环氧树脂样品在真空下 200℃ 保温半小时后取出冷却,由于受热时间较短,样品只是外部发生了固化,应用扫描电子显微镜对上述热固化样品的固

化区域增长表面观察后发现,与电子束固化样品相比,热固化样品的微观结构存在很大差异(见图 4).在本文的热固化实验条件下,整个树脂体系处于热量由外向内的传递过程中,在固化区域的扩展前锋,固化反应还在起始阶段,主要受热量的传递模式和反应动力学的影响.而对于电子束固化样品,由于反应在常温环境下进行,固化反应本身放热有限,树脂体系内部的活性中心不易扩散,是固化反应过程的控制步骤^[13].因此,热固化与电子束固化的能量形式与控制机制均有所不同,从而导致了它们在固化条件和结构上的差别.

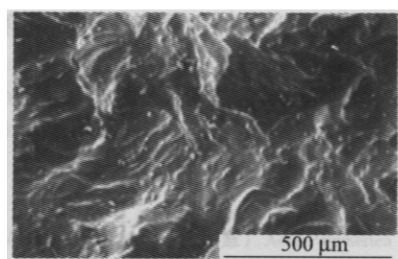


Fig. 4 SEM micrographs of heat-cured area in EB-I epoxy resin system

2.2 环氧树脂辐射固化度的梯度分布

与离子注入过程相比,高能入射电子因受原子核和核外电子的散射而不断改变运动方向,造成其在介质内部的运动径迹十分曲折,但对于任何高能粒子射程的统计分布,都与粒子的散射过程无关.因此,对于电子束的辐射加工,其加速电子的穿透深度可以用类似离子注入在非晶靶中射程分布的数学观点来描述.根据累积效应,随着电子束辐射剂量的增加,进入到辐射体系内部的高能电子总数增加,并沿着入射方向呈一定的浓度分布,这种分布与辐射剂量和投影射程相关.参照非晶靶中的离子注入理论^[14],高能电子在树脂体系中浓度分布可表示为:

$$N(x) = \frac{D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-R_p}{\Delta R_p}\right)^2} \quad (2)$$

上式中 D 代表电子束的累积辐射剂量; $N(x)$ 代表沿电子束入射方向上与辐射表面距离为 x 处的电子浓度.由此可以得出,电子的浓度在距树脂体系辐射表面 R_p 处将出现最大值,在 R_p 两侧入射电子浓度逐渐下降,与辐射表面距离越远($x - R_p$ 增大),电子的浓度下降越快.

在环氧树脂体系的任一体积元中,吸收的高能电子能量越多,反应越充分,固化程度越高.所以,与高能电子的浓度变化相对应,在辐射深度方

向上,凝胶含量会出现一个峰值.图5显示了辐射剂量对 EB-I 环氧树脂固化度梯度分布的影响,从中可以看出,几种样品都是在一定深度而不是在辐射表面呈现出最高的凝胶含量.树脂体系内部各处的电子浓度与辐射剂量 D 成正比,几种环氧树脂样品在相同辐射深度的固化程度按照辐射剂量由低到高而上升,但由于加大辐射剂量会使已固化的树脂层不断加厚,密度提高并逐渐进入玻璃态^[15],增加对电子束的能量吸收,因此树脂的固化层厚度和固化程度虽有提高,但幅度逐渐变小.另外,在所有样品中,随着辐射深度增加,树脂体系的辐射固化度加速下降,这与入射电子的

能量沉积分布相对应.

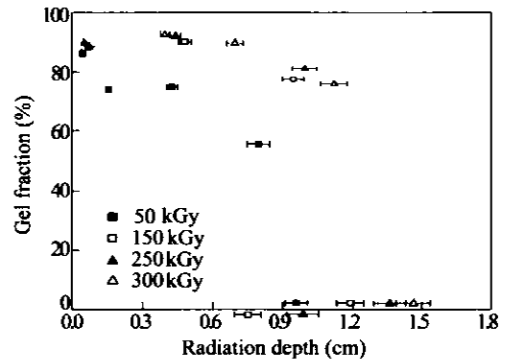


Fig. 5 Gel fraction versus radiation depth for EB-I epoxy resin radiated with different radiation dose

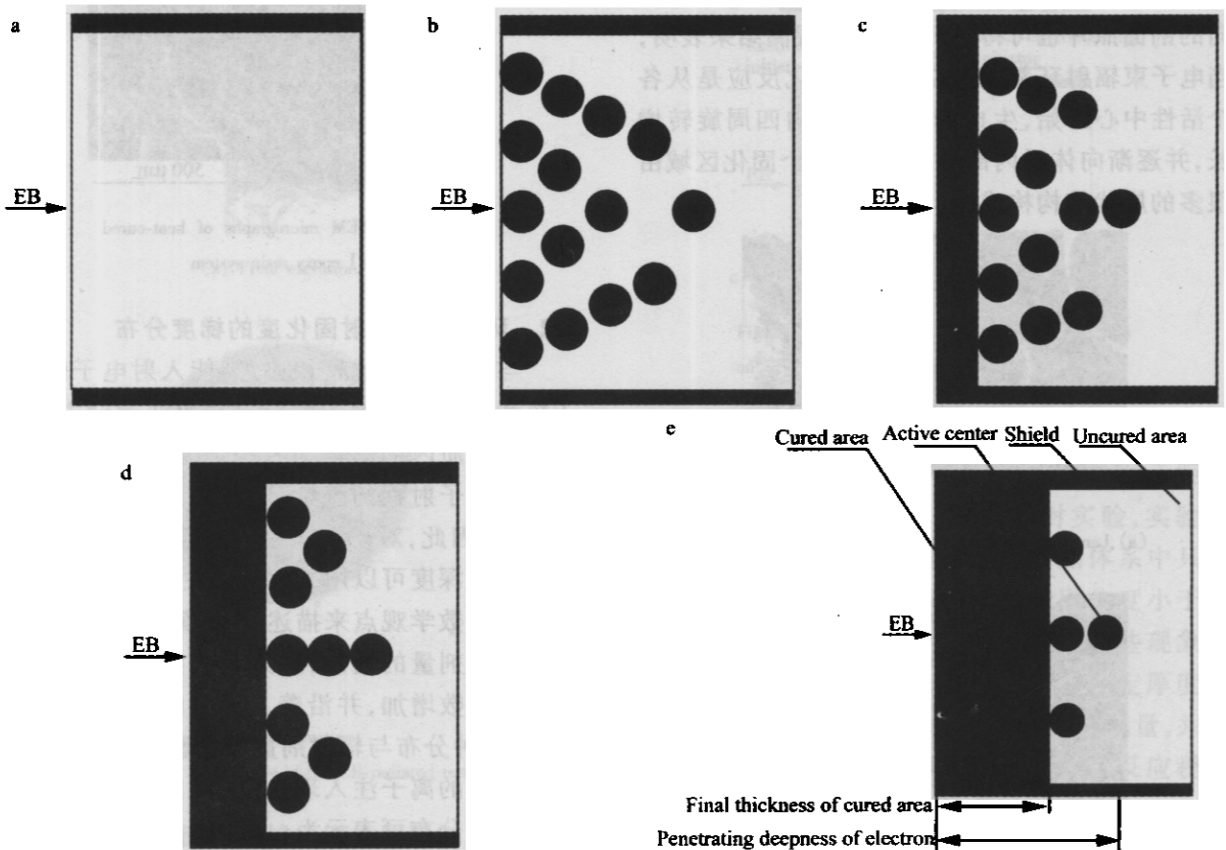


Fig. 6 The sketch map of model for process of EB curing in epoxy resin

2.3 环氧树脂电子束固化过程的模型解释

经过上面的研究分析,电子束辐射环氧树脂体系的固化过程,可以通过图6的模型示意.辐射固化区域大小主要由电子的能量传递范围和浓度决定,只有当树脂体系内部某处高能电子通过能量传递产生的活性中心达到一定浓度,才能够发生固化反应.电子束在辐射伊始,就能够穿透到树脂内部的一定深度,但由于电子在透射过程中,能

量逐渐减小,浓度降低,在树脂表面层存在着活性中心富集区,所以靠近辐射表面的树脂先被固化,并随着辐射剂量的增大,固化度不断提高.增加的辐射剂量使更多的电子进入树脂体系内部,引发大量的树脂固化反应,固化层厚度相应增加,在高能电子浓度大的区域,产生较多的反应活性中心,树脂的固化度就高,而活性中心浓度过低的区域只能形成少量凝胶.随着树脂固化层固化程度的

提高,电子透射深度逐渐下降,当入射电子能量不足以穿透固化层厚度,或者穿透固化树脂层的入射电子能量衰减到一定程度,已不能再继续引起

树脂体系分子的电离或激发,产生新的活性种,这时树脂体系的固化区域就达到最大。

REFERENCES

- 1 Sui G, Zhang Z G, Liang Z Y, Chen C Q. *Mater Sci Eng*, 2003, A342(1-2): 28 ~ 37
- 2 Singh A, Saunders C B, Barnard J W, Lopata V J, Kremers W, McDougall T E, Chung M, Tateishi M. *Radiat Phys Chem*, 1996, 48(2): 153 ~ 170
- 3 Hoyt A E, Harrah L A, Allred R E. 42nd International SAMPE Symposium, 1997, 42: 509 ~ 514
- 4 Parrot P, His S, Boursereau F. 44th International SAMPE Symposium, 1999, 44: 1354 ~ 1358
- 5 Crivello J V. *Nucl Instr Meth*, 1999, B151: 8 ~ 21
- 6 Saunders C B, Lopata V, Barnard J, Stepanik T. *Radiat Phys Chem*, 2000, 57(3 ~ 6): 441 ~ 445
- 7 Lopata V J, Janke C J. 44th International SAMPE Symposium, 1999, 44: 602 ~ 610
- 8 Sui G, Zhong W H, Zhang Z G. *J Mater Sci Technol*, 2000, 16(6): 627 ~ 630
- 9 Raghavan J, Baillie M R. *Polym Compos*, 2000, 21(4): 619 ~ 629
- 10 Beringer F M, Drexler M, Gindler E M, Lumpkin C C. *J Am Chem Soc*, 1953, 75(5): 2705 ~ 2708
- 11 Sui Gang(隋刚), Zhang Zuoguang(张佐光), Zhong Weihong(仲伟虹), Li Fengmei(李凤梅). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (5): 674 ~ 677
- 12 Sui G, Zhang Z G, Chen C Q, Zhong W H. *Mater Chem Phys*, 2003, 78(2): 349 ~ 357
- 13 Zhang Zuoguang(张佐光), Sui Gang(隋刚), Li Fengmei(李凤梅), Chen Changqi(陈昌麒), Yuan Yuhui(袁宇慧). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (4): 426 ~ 431
- 14 Wang Yihua(王贻华), Hu Zhengqiong(胡正琼). *Ion Implantation and Analysis foundation(离子注入与分析基础)*. Beijing(北京): Aeronautics Industry Press(航空工业出版社), 1992
- 15 Zhang Z G, Sui G, Sun Z J, Zhong W H. *Polym Polym Compos*, 2002, 10(6): 467 ~ 480

PHYSICAL CHARACTERISTIC AND ANALYSES OF ELECTRON BEAM CURING IN EPOXY RESINS

SUI Gang^{1,2}, LIANG Ji¹, ZHANG Zuoguang², CHEN Huijuan²

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

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

Abstract In accordance with the trend towards cheap and trouble-free curing techniques, electron beam (EB) curing of composites involves using electron radiation to initiate the polymerization and crosslinking reaction in suitable matrix resins. EB curing technology of composites offers many advantages compared to conventional thermal curing and is an important innovative technology at present. Most variety of epoxy resins has been confirmed to possess radiation reactivity and has already become the chief resin matrix used in EB curable composites. The physical characteristics of epoxy resin systems cured by electron beam radiation were studied. The results of observing the cured areas indicate that EB-cured resins extend layer upon layer around active centers. Whole cured area consists of many lamellar structures. Through the analyses on the changes of curing degree with the radiation depth in the cured samples, it can be found that the gel fraction of cured epoxy resin increases with the rising of radiation dose. A maximum curing degree occurs at a certain depth of resin systems, but not at the top surface. A model interpretation was made for the process of electron beam curing. The dimension of cured areas is dependent on the pervasion power and concentration of high-energy electrons in the resin systems, and the influence of diffusion of reaction active centers is weak.

Key words Radiation curing, Epoxy resin, Electron beam, Physical characteristic, Curing degree