

含共引发剂的环氧树脂电子束固化特性*

张佐光** 李玉彬 吴 燕 孙志杰

(北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100083)

摘 要 对引发剂组成、含量不同的环氧树脂体系进行了低吸收剂量及高吸收剂量的电子束辐射固化,通过对不同样品辐射过程中的温度特性和辐射后的凝胶含量、内耗 $\tan\delta$ 及动态模量变化趋势的研究,得到共引发剂对环氧树脂辐射固化的影响规律.在相同的树脂含量及吸收剂量下,共引发剂的加入可以提高环氧树脂体系的凝胶含量,但其提高幅度并不随着共引发剂含量的增多而增大,而是存在一个最佳值.随着碘镧盐引发剂含量的增加,共引发剂对体系凝胶含量的提高幅度减小.在辐射过程中,环氧树脂体系的温度会出现一个峰值,共引发剂对峰值温度和辐射后体系的玻璃化转变温度的影响与对凝胶含量的影响类似.碘镧盐引发剂含量较低时,加入共引发剂的体系的常温及高温模量与未加体系相比没有明显变化;碘镧盐引发剂含量较高时,加入共引发剂的体系的常温模量比未加体系有所上升,而高温模量则变化不大.

关键词 共引发剂, 环氧树脂, 电子束, 辐射固化

电子束固化树脂基复合材料起步于20世纪80年代初,是指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新型工业技术.较之传统的热固化手段,电子束固化复合材料具有许多独特的优点,包括可实现复合材料的常温固化,缩短固化时间,使材料收缩率低,残余应力小;还可以使产品设计的自由度大,固化过程容易控制;对模具的要求较低,可实现低成本制造;对环境的污染性也小.正是由于这些优点,电子束固化技术得到了普遍的关注和飞速的发展^[1-3].

大多数分子结构的环氧树脂已被证实具有辐射反应活性,并且具有工艺性好,综合性能优良等优点,所以环氧树脂已经成为主要的电子束固化复合材料用树脂基体,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.如同其他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,而使这一技术真正实现工业化^[4-7].关于辐射参数、树脂结构、分子量、后处理等对环氧树脂电子束固化特性的影响已在以往的文章中进行过讨论^[8-11],本文主要针对树脂体系中的引发剂组成、含量对电子束固化环氧树脂辐射过程中的温度、辐射后的凝胶含量、玻璃化转变温度以及动态模量的影响规律进行分析.

1 实验部分

1.1 原材料

实验中选用双酚A型环氧树脂,环氧值 $E = 0.51$,分子量分布指数 $PDI = 1.05$,由无锡市树脂研究所提供,其化学结构式见图1.正离子型引发剂二苯基碘镧六氟磷酸盐(以下简称碘镧盐, $DPIPF_6$),按文献[12]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.作为共引发剂的二苯甲酮和异丙醇为分析纯,由北京防化学院化工厂提供.其他化学试剂均为市售,所有试剂使用前都经过纯化.

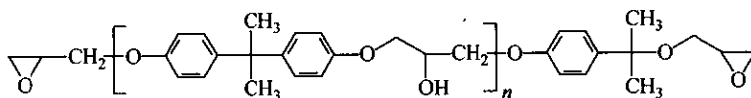


Fig. 1 The chemical structure of bisphenol A epoxy resin

* 2004-11-05 收稿, 2004-12-23 修稿; 国家自然科学基金(基金号 59833110)与 863 计划(项目号 2001AA335020)资助项目; ** 通讯联系人,
E-mail: zgzhang@buaa.edu.cn

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; 吸收剂量率为 100 Gy/s; 束流为 2×10^{-4} A.

1.3 实验方法及仪器

将配制好的含有引发剂的环氧树脂混合物浇注在长 $\times$ 宽 $\times$ 高为 50 mm $\times$ 10 mm $\times$ 2 mm 的模具中, 在空气气氛下进行电子束辐射, 用 BH315-T01 型 3D 温度场采集系统测定辐射过程树脂体系的温度, 固化后脱模. 对辐射后环氧树脂凝胶含量的测试采用索氏提取法, 称取一定量辐射后的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_0 为萃取前样品质量; W_1 为萃取后的样品质量.

$$\alpha = \frac{W_1}{W_0} \times 100\% \tag{1}$$

采用美国流变公司 DMTA-IV 对环氧树脂样品进行动态热力学分析, 采取单悬臂梁方式得到其贮能模量 E' 及内耗 $\tan\delta$ 随温度变化曲线, 测试温度范围为室温 $\sim$ 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 由 $\tan\delta$ 曲线的最高峰位置确定.

2 结果与讨论

2.1 辐射后环氧树脂体系凝胶含量分析

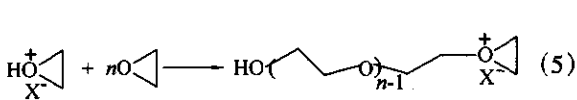
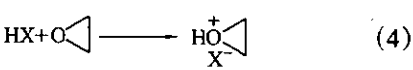
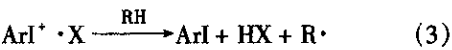
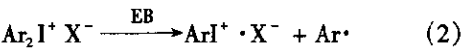
实验分别测试了在低吸收剂量(50 kGy)和高吸收剂量(300 kGy)下含 1.5 phr、3 phr 碘鎓盐及相应共引发剂含量的环氧树脂体系的凝胶含量, 测试结果列于表 1 中.

Table 1 The gel fractions of different epoxy resin systems					
Sample no.	Absorbed dose (kGy)	Content of DPIPFe (phr)	Co-initiator		Gel fraction (%)
			Content of benzophenone (phr)	Content of isopropanol (phr)	
1	50	1.5	—	—	78.6
2	50	1.5	0.6	0.2	83.9
3	50	1.5	1.2	0.4	83.2
4	50	3	—	—	79.1
5	50	3	1.2	0.4	83.5
6	300	1.5	—	—	87.2
7	300	1.5	0.6	0.2	90.3
8	300	1.5	1.2	0.4	89.8
9	300	3	—	—	89.6
10	300	3	1.2	0.4	91.3

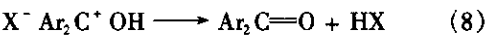
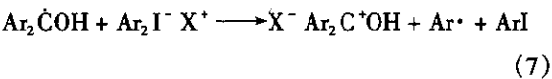
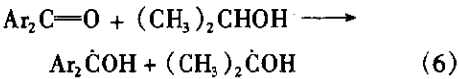
从表 1 中可以明显看出, 不论是在低吸收剂量下(50 kGy), 还是在高吸收剂量下(300 kGy), 在

相同的树脂含量及吸收剂量下, 无论碘鎓盐引发剂的含量为多少, 所有加入共引发剂的环氧树脂体系的凝胶含量都比未加共引发剂体系的凝胶含量有所上升, 而且在低吸收剂量下凝胶含量随共引发剂的加入增幅较大.

我们曾经研究过碘鎓盐 DPIPFe 作引发剂时环氧树脂电子束固化机理^[5], 认为在环氧树脂的辐射固化过程中, DPIPFe 引发剂首先分解产生强质子酸, 然后强质子酸以正离子机理引发环氧官能团开环聚合. 上述反应机理可用下式表示:



共引发剂二苯甲酮和异丙醇的加入会引发下列反应的发生^[13]:



可以看出二苯甲酮及异丙醇反应产生的自由基可以促使碘鎓盐分解产生更多的质子酸, 从而可以更有效地推动环氧官能团的开环聚合, 进而提高体系的凝胶含量.

从辐射引发聚合的本质来讲, 无论是在低吸收剂量下还是在高吸收剂量下, 环氧树脂体系都必不可少的要经历辐射所引发的交联反应、降解反应以及辐射作用下某些物质的辐解反应. 交联、降解反应是一对竞争反应, 如果交联几率大, 宏观上表现为形成网络结构, 反之, 降解为低分子碎片, 因此两种反应所处的主次地位决定着体系凝胶含量的大小. 在高吸收剂量下, 随着吸收剂量的增加, 树脂体系交联网络的密度逐渐变大, 活性中心与分子链的活动能力会减弱, 尽管加入共引发剂的树脂体系可以产生更多的活性中心, 但由于其活动能力降低, 两方面相抵会使凝胶含量的增幅不大; 同时在高吸收剂量下树脂体系的凝胶含量高于在低吸收剂量下的体系, 由于交联饱和效应的存在, 凝胶含量的增加必然会减少交联网络

骨架分子链上可交联官能团的数目,所以进一步发生交联反应的几率会降低,而与此相对应,辐射降解反应则相对独立,降解程度与吸收剂量成正比,吸收剂量越大,降解的程度也就随之增加^[14];另外,辐射也引起了共引发剂中异丙醇的辐解反应,产生了大量的 $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ 自由基,致使反应式(6)向逆反应方向进行的趋势加大,从而影响了 Ar_2COH 自由基的生成,进而导致最终质子的产量减少.这一系列作用的联合发生,就致使在高吸收剂量下,加入共引发剂的树脂体系凝胶含量增幅较小.而在低吸收剂量下,体系处于辐射反应初期,刚刚开始发生交联反应,形成的网络结构还很松散,加入共引发剂后的环氧树脂体系能产生更多的质子酸,也就形成更多的反应活性中心,这些活性中心以及所形成的分子链在松散的网络结构中活动性很大,更容易与单体结合而进一步形成交联结构;而低吸收剂量下以及交联网络的形成初期,降解反应发生的相对较小;并且在低吸收剂量下异丙醇因辐解反应而产生的 $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ 自由基的量也较小,对整个共引发反应体系的影响也较小.综合考虑以上因素,所以在低吸收剂量下,凝胶含量的增幅较大.

比较低吸收剂量下的 1、2、3 号试样,它们的碘镓盐引发剂含量相同,差异仅为共引发剂的含量,从凝胶含量的提高来看,2 号试样提高的最多,3 号次之.可见,对于含有共引发剂的试样来说,并非是共引发剂含量越多越好,而是存在一个最优值.如果共引发剂含量较少,那就不能提供足够量的自由基,也就不能更好地促进碘镓盐分解产生质子酸.如果共引发剂含量较大,由于异丙醇本身也是一种正离子反应的链转移及链终止剂,过量的异丙醇会使动力学链发生终止,而影响环氧树脂凝胶含量的提高.这种情况在高吸收剂量下也类似,比较 6、7、8 号试样,7 号试样的凝胶含量比 8 号试样提高的幅度较大.

此外,在相同吸收剂量下,随着碘镓盐引发剂含量的增加,共引发剂对体系凝胶含量的提高幅度减小.这是因为随着镓盐引发剂的增加,在电子束辐射下由碘镓盐直接引发的固化反应较多,由此消耗的交联官能团数目较多,所以进一步发生交联反应的几率会降低,导致凝胶含量的提高幅度减小.

2.2 辐射过程中的温度特性

图 2 是用实时温度监测系统在辐射过程中采

集的试样的温度曲线.可以看出,加有 1.5 phr 碘镓盐引发剂的 3 种树脂体系在低温时升温速率接近,随着剂量的增加,3 种树脂体系的温度都呈现一个加速上升的过程,在达到一个高点后温度回落,随后达到一个平台值.体系温度的升高是由树脂体系本身吸收辐射能量和在电子束的作用下引发的交联放热反应共同导致的.在反应初期,随着吸收剂量的增加,产生的活性中心会快速增多,单位时间内交联反应的放热就会急剧增大,来不及与环境间发生交换,因此温度会冲得较高,出现过热峰.随着吸收剂量的进一步增加,一方面交联结构越来越密实,树脂体系的热容增大;另一方面,由于交联饱和效应,交联反应速率减小,因此交联反应放热减弱,体系温度逐渐下降.当体系吸收辐射能量、反应放热及体系与外界的热交换之间最终达到平衡时,体系温度将保持一个恒定值.加入共引发剂体系的峰值温度比未加共引发剂体系的峰值温度高,且共引发剂含量较少的 2 号试样的峰值温度高于共引发剂含量较多的 3 号试样,这与凝胶含量的测试结果一致.这进一步证明了共引发剂的加入可以促使体系产生更多的活性中心,使单位时间内的反应更剧烈,最终导致峰顶温度的升高;而且共引发剂含量并非越多越好,而是存在一个最优值.

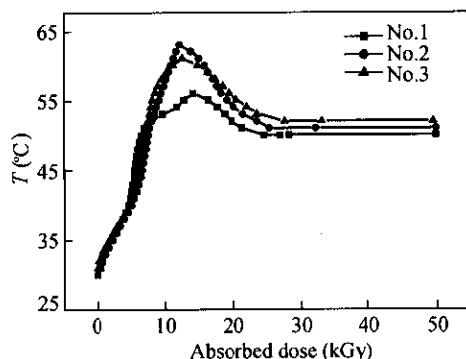


Fig. 2 The temperature curves of no. 1, 2, 3 samples

2.3 辐射后环氧树脂体系动态热力学性能分析

实验中对高吸收剂量(300kGy)下的 5 个样品进行了 DMTA 的测试,不同环氧树脂体系的 $\tan\delta$ 随温度变化的曲线见图 3、4.由图 3、4 可以看出,6、7、8、9、10 号试样玻璃化转变温度的测试结果与凝胶含量的测试结果相类似,所有加入共引发剂的体系较之未加共引发剂的体系的玻璃化转变温度均有所上升,而且 7 号试样的增幅较大,而 8 号

试样增幅较小.

观察含 3 phr 碘镧盐引发剂的 9、10 号试样的 $\tan\delta$ - T 图,可发现相比含 1.5 phr 碘镧盐引发剂的 6、7、8 号试样出现了宽 $\tan\delta$ 峰,即在玻璃化转变温度附近更高的温度下有出现另一个峰的趋势.这表明树脂交联体系的不均匀性随吸收剂量增大而有所增加.根据 Anseth 等的研究^[15],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,因此很可能在热分析测试的过程中由于温度的升高使被冻结的活性中心与未反应的官能团

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,从而产生宽峰.含 3 phr 碘镧盐引发剂的树脂体系,较之含 1.5 phr 碘镧盐引发剂的体系在同一吸收剂量下形成的活性中心浓度大,交联反应速度也快,因而体系的固化度增加得较快,随着剂量的提高体系较早进入了玻璃化状态,因而被冻结的活性中心与未反应的官能团较多,在随后的热分析测试中体系再次发生交联反应的趋势加大,故而会产生宽峰.

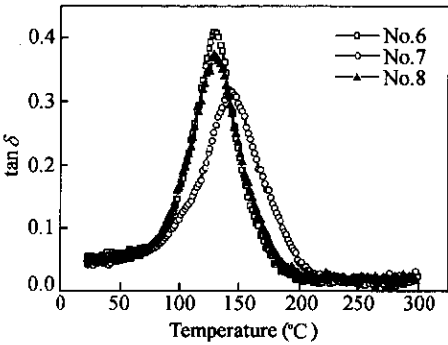


Fig. 3 The damping factor as function of temperature for no. 6, 7, 8 samples

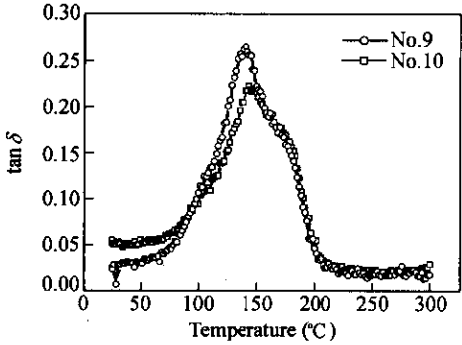


Fig. 4 The damping factor as function of temperature for no. 9, 10 samples

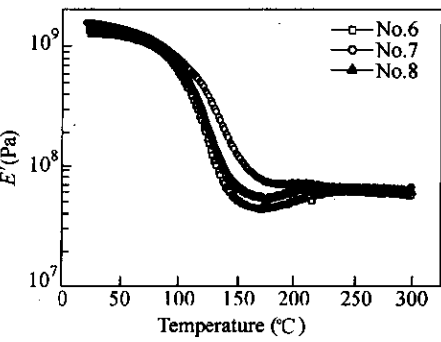


Fig. 5 The dynamic modulus E' as function of temperature for no. 6, 7, 8 samples

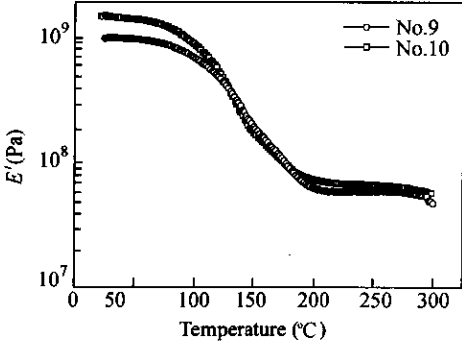


Fig. 6 The dynamic modulus E' as function of temperature for no. 9, 10 samples

不同环氧树脂体系的 E' 随温度变化的曲线见图 5、6.从图 5 中可以看出,当碘镧盐引发剂含量为 1.5 phr 时,加入共引发剂的环氧树脂体系的常温及高温模量与不加共引发剂的树脂体系相比基本保持不变.而在图 6 中,由于碘镧盐引发剂的含量较高,加入共引发剂,产生的活性中心较多,使得辐射交联反应在树脂有序区的发生几率增

加,有序区交联密度相对增大,从而导致常温模量稍有提高;但加入共引发剂所产生的整个树脂交联密度的增大幅度,并不足以使得树脂体系的高温模量产生明显的变化.因此,当碘镧盐引发剂含量为 3 phr 时,加入共引发剂的环氧树脂体系的常温模量要稍高于不加共引发剂的树脂体系,而高温模量基本相同.

REFERENCES

- 1 Raghavan J, Baillie R M. *Polym Compos*, 2000, 21(4): 619 ~ 628
- 2 Zhang Z G, Li Y B, Wu Y, Li F M. *J Appl Polym Sci*, 2004, 94(5): 2217 ~ 2222
- 3 Li F M, Bao J W, Chen X B, Bao H Y, Wang H L. *Radiat Phys Chem*, 2002, 63: 557 ~ 561
- 4 Sui Gang(隋刚), Liang Jie(梁吉), Zhang Zuoguang(张佐光), Chen Huijuan(陈慧娟). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (5): 699 ~ 703
- 5 Sui G, Zhang Z G, Chen C Q, Zhong W H. *Mater Chem Phys*, 2002, 78: 349 ~ 357
- 6 Glauser T, Johansson M, Hult A. *Polym*, 1999, 40: 5297 ~ 5302
- 7 Crivello J V. *Nucl Instrum Meth*, 1999, B151: 8 ~ 21
- 8 Sui G, Zhang Z G, Liang Z Y, Chen C Q. *Mater Sci Eng*, 2003, A342: 28 ~ 37
- 9 Zhang Z G, Sui G, Zhong W H, Sun Z J. *Polym Polym Compos*, 2002, 10(6): 467 ~ 480
- 10 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
- 11 Sui Gang(隋刚), Wu Yan(吴燕), Liang Jie(梁吉), Zhu Yuefeng(朱跃峰), Zhang Zuoguang(张佐光). *High Technology Communication(高技术通讯)*, 2003, (5): 46 ~ 49
- 12 Beringer F M, Drexler M, Gindler E M, Lumpkin C C. *J Am Chem Soc*, 1953, 75(5): 2705 ~ 2708
- 13 Lopata V J, Saunders C B, Singh A, Janke C J, Wrenn G E, Havens S J. *Radiat Phys Chem*, 1999, 56: 405 ~ 415
- 14 Fouassier J P, Rabek J F. *Radiation Curing in Polymer Science and Technology. Vol 1. Fundamentals and Methods*. London: Elsevier Science Publishers LTD, 1993. 118 ~ 120
- 15 Anseth K S, Bowman C N, Peppas N A. *Polym Bull*, 1993, 31: 229 ~ 233

ELECTRON-BEAM CURING CHARACTERIZATION OF EPOXY RESIN SYSTEMS CONTAINING CO-INITIATOR

ZHANG Zuoguang, LI Yubin, WU Yan, SUN Zhijie

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

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 matrices used in EB curable composites. The influences of initiator variety and concentration on the curing characterizations of epoxy resin system containing co-initiator benzophenone and isopropanol were analyzed. The variation regularities of temperature during the radiation, the gel fraction, damping factor and dynamic modulus of samples were studied. The experimental results indicate that under the same condition of epoxy resin content and absorbed dose, the addition of co-initiator can enhance the gel fraction of system, but the enhanced extent of gel fraction does not increase with the increase co-initiator content, there exists an optimal content of the co-initiator. With the increase of onium salt initiator, the enhanced extent of gel fraction induced by co-initiator will decrease. A temperature peak appears during the radiation, and the influences of co-initiator on the peak temperature and the glass transition temperature are the same as those on the gel fraction. The room temperature modulus and high temperature modulus of cured samples with low content of onium salt initiator have little change before and after the addition of co-initiator. When the diphenyliodonium hexafluorophosphate initiator content is high, the room temperature modulus of samples with co-initiator increases, while the high temperature modulus has little changes.

Key words Co-initiator, Epoxy resin, Electron beam, Radiation curing