

·研究简报·

电子束作用下双酚 A 型环氧树脂体系的固化特征*

隋 刚 张佐光 仲伟虹

李凤梅

(北京航空航天大学 材料科学与工程系 北京 100083) (北京师范大学 低能核物理研究所 北京 100875)

关键词 电子束, 环氧树脂, 辐射, 固化, 剂量

当前,先进树脂基复合材料基本上都是采用加热固化成型的,由于其工艺周期长,造成复合材料的制造成本较高,同时,热固化采用的固化剂和有机溶剂往往会对操作人员及环境造成危害.为顺应复合材料低成本化和无公害化的发展趋势,树脂基复合材料的电子束辐射固化技术逐渐发展起来.复合材料的电子束固化技术是在20世纪80年代初,由法国 Aeropaticle 的研究人员首先进行的^[1].近年来,美国、日本、加拿大及欧洲的许多国家都在积极从事于研究和利用此项技术,并且已经取得了可观的成果^[2].我国在这方面的研究工作也开始起步.

作为复合材料广泛应用的树脂基体之一,环氧树脂具有许多优良的性能,品种多样,并且大多数分子结构的环氧树脂已被证实具有辐射反应活性,目前已经成为主要的电子束固化复合材料用树脂基体^[3,4].本文对工业上应用较广泛的双酚 A 型环氧树脂的电子束辐射固化特点进行了研究.

1 原材料

828 环氧树脂,由中科院化学研究所提供;引发剂二苯基碘鎓六氟磷酸盐(以下简称碘鎓盐),按文献[5]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.

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 3~5 MeV;辐射剂量率为 100 kGy/s;束流为 $2 \times 10^{-4} \mu\text{A}$.

3 测试方法及仪器

将配制好的环氧树脂混合物浇注在长×宽×

高为 50 mm×10 mm×2 mm 的模具中在空气气氛下进行辐射,对辐射后环氧树脂凝胶含量的测定采用了溶剂萃取法.称取一定量辐射后的样品置于索式提取器中,以甲苯为溶剂萃取 24 h 后干燥至恒重,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.

$$\alpha = \frac{W_1}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

实验中研究电子束穿过程的装置如图 1 所示,辐射时装满树脂的容器周围用铝板屏蔽,只在电子束辐射方向上留有 2 mm 宽的缝隙.将经过一定剂量电子束辐射后的样品从容器中取出,经溶剂浸泡洗净后,测量固化区域尺寸,并采用扫描电子显微镜法(SEM)对辐射样品最后固化的表面进行观察和分析,扫描电子显微镜仪器型号为 JSM-5800.

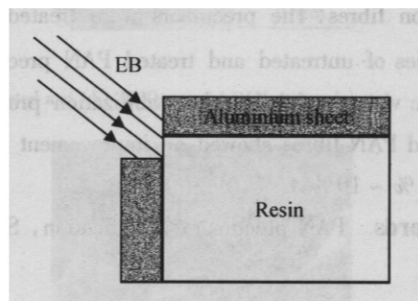


Fig. 1 The sketch map of device for research on EB penetration in resin

4 辐射剂量对环氧树脂体系凝胶含量的影响

采用溶液萃取法测试含 3wt% 碘鎓盐的 828 环氧树脂体系辐射剂量与凝胶含量的关系,所得实验结果见图 2.

* 2000-10-15 收稿,2000-12-11 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59833110)

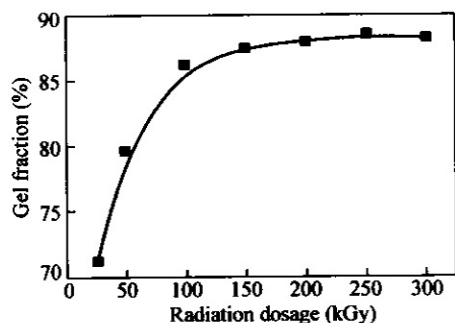


Fig. 2 The curing degree of 828 epoxy resin versus radiation dosage

从图 2 中可以明显看出,在低辐射剂量时,凝胶含量随辐射剂量的增加较快,但当辐射剂量达到 100 kGy 以上时,辐射剂量继续增大,凝胶含量的增加幅度很小,产生这种现象的原因是,在电子束辐照 828 环氧树脂体系的过程中,会同时发生交联和降解两种反应,当辐射初期体系刚刚开始发生交联,形成的交联网络还很松散,反应活性中心和分子链可运动的空间也很大,因此发生交联的几率也大.同时松散网络受电子束辐射造成分子链裂解的影响也较小,整个体系以交联反应为主,再加上这时引发剂的浓度较高,所以小剂量时体系的凝胶含量增加很快.随着辐射剂量增加,三维网状分子不断增多,树脂体系交联网络的密度变大,分子链活动能力减弱,与活性中心结合形成交联键的几率降低,并且由于交联饱和效应,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,因此单位剂量下所发生的交联反应数目必然降低,而辐射降解反应相对独立,降解程度与辐射剂量成正比,这时形成的交联网络受电子束辐射而发生降解的影响增大.因此随着辐射剂量的增加,凝胶含量增加的速率逐渐变慢,甚至在高辐射剂量下会有所降低.所以从成本和效率方面考虑,使用电子束固化并不需要太大的剂量.

根据 Charlesby 提出的辐射交联理论^[6,7],辐射剂量与凝胶含量之间的关系满足 Charlesby-Pinner 公式:

$$S + \sqrt{S} = p_0/q_0 + \frac{1}{q_0 u_1 R} \quad (2)$$

式中 R 为辐射剂量; S 为溶胶分数; q_0 为聚合物接受单位剂量时的交联几率; p_0 为聚合物接受单位剂量时的降解几率; μ_1 代表树脂的起始重均聚合度.以 $1/R$ 对 $S + \sqrt{S}$ 作图,得到图 3.由于实际

情况与其理论假设不完全一致,实验数值与线性关系有些偏差,对所测数据进行线性回归,通过直线截距可得 $p_0/q_0 = 0.417$,小于 1,这也表明此辐射过程中体系以交联反应为主,但同时存在降解反应.

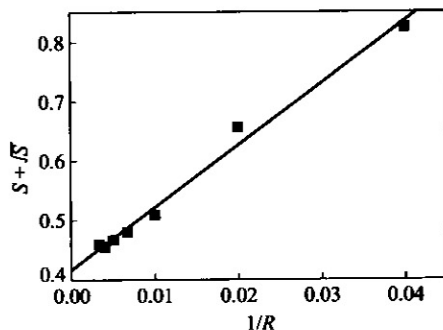


Fig. 3 $1/R$ versus $S + \sqrt{S}$ of 828 epoxy resin in radiation process

5 环氧树脂辐射固化区域的研究

由于电子质量小,在电离、辐射及散射过程中,其运动方向会有很大改变,这使得电子在物质内经过的路径十分曲折,电子束的穿透深度要比电子的实际行程短得多.对电子束辐射树脂时的穿透深度及路径的研究,直接影响到树脂的固化情况,对于辐射物理参数和固化成型工艺的确定都很有意义.

5.1 辐射固化区域的观测与分析 实验中发现树脂经辐射后形成以缝隙为中心,向四周扩展的近似扇形固化区域.固化区域沿着半径方向颜色逐渐变浅,中心部分为深棕色,到边缘变为略显透明的淡黄色.在固化区域的后方,还能看到沿着电子束照射方向上的树脂颜色略深于周围树脂的颜色.其示意图参见图 4.

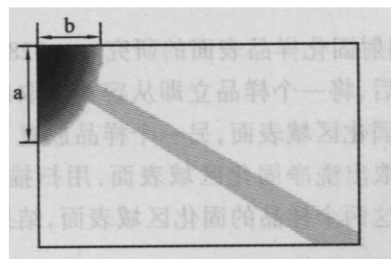


Fig. 4 The sketch map of resin system appearance after EB radiation

用溶剂溶解未固化区域的树脂,发现溶液当中还残存一些不能完全溶解的物质,经过滤并将溶剂挥发后可以看到一些半透明状小颗粒,是树脂在交联反应刚刚开始时形成的少量凝胶.

这些现象表明,当电子束在样品中穿过时,会发生强烈的散射,在辐射方向上以及周围一定区域内都能发生电子与树脂体系间的能量传递和转移.同时根据前人的研究工作,带有复杂阴离子结构的鎗盐引发剂经辐射可以产生很强的超级酸^[8],由此引发树脂的阳离子聚合反应,而生成的酸在树脂体系中的扩散也引发了在辐射方向及周围一定区域内的交联反应.电子束的穿透能力是有限的,随着渗透距离的增加,电子的能量逐渐衰减.

测量经过一定剂量电子束辐射后样品固化区域的几何尺寸,结果见图 5.从图 5 可以看出,随着辐射剂量的增加,固化深度也有所增加,但增加的幅度逐渐变小.这是因为电子束在渗透过程中要与树脂体系分子碰撞而损失能量,并且当树脂的表层固化后,对电子束的吸收会增大,而且固化区域的凝胶含量越大,吸收也会越大,电子的能量衰减越快,造成电子束的穿透深度最终达到一定值.

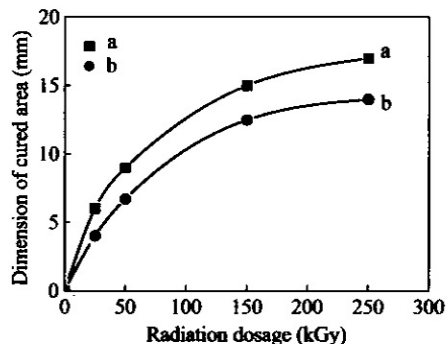


Fig. 5 Relationship between radiation dosage and dimension of cured area

Physical meaning of (a) and (b) vides Fig.4

5.2 辐射固化样品表面的研究 828 环氧树脂经辐射后,将一个样品立即从容器中取出,并用溶剂洗净固化区域表面,另一个样品放置 30 天后从容器中取出洗净固化区域表面.用扫描电子显微镜观察这两个样品的固化区域表面,结果见图 6.

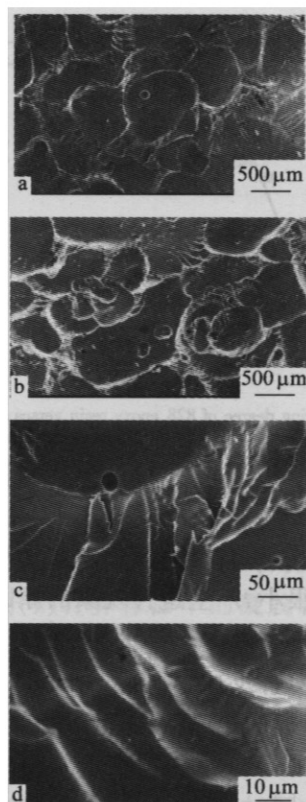


Fig. 6 SEM micrographs of radiation curing area surface of epoxy resin

a) The surface of cured resin which was taken out immediately after radiation; b) The surface of cured resin which was placed for 30 days after radiation; c) The border of lamellar structure in micrograph (a); d) The sectional enlarged micrograph of (c)

在图 6(a)和(b)中可以看出明显的片层状结构,但(b)中的结构看起来要复杂一些,并且(b)中的片层要比(a)中的厚一些,在原有的片层上面又有少量新的小片层出现.这表明,电子束停止辐照后,在树脂体系的中还会残留有活性中心,使得交联反应会继续进行,形成新的片层结构.

由图 6(c)和(d)可以发现,固化物表面的每个层状结构实际上是由更加精细的层状结构组成,当电子束辐射树脂体系时,固化反应是先从活性中心开始,逐渐沿着辐射方向一层层的向外扩展,整个固化区域由很多的层状结构所构成.

REFERENCES

- 1 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
- 2 Saunders C B, Singh A, Lopata V J, Kremers W, Tateishi M. In: Reichmenis E, Frank C W, O' Donnell J H, eds. *Irradiation of Polymeric Materials, Mechanisms, and Applications*. New York: Maple Press, 1993. 305 ~ 314
- 3 Singh A, Saunders C B. In: Singh A, Silverman J eds. *Radiation Processing of Polymers*. New York: Hanser Publishers, 1992. 187 ~ 203
- 4 Crivello J V, Fan M X, Bi D S. *J Appl Polym Sci*, 1992, 44: 9 ~ 16
- 5 Beringer F M, Drexler M, Gindler E M, Lumpkin C C. *J Am Chem Soc*, 1953, 75(5): 2705 ~ 2718
- 6 Charlesby A. *J Polym Sci*, 1953, 11: 513 ~ 525
- 7 Charlesby A, Pinner S H. *Proc Royal Soc*, 1959, A249: 367 ~ 379
- 8 Crivello J V. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1999, B151: 8 ~ 21

CURING CHARACTERISTICS OF BISPHENOL A EPOXY RESIN SYSTEM UNDER ELECTRON BEAM ACTION

SUI Gang, ZHANG Zuoguang, ZHONG Weihong

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

LI Fengmei

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

Abstract As an innovative manufacture technology, there has been a considerable development about the electron beam (EB) curing advanced composites in recent years. Epoxy resin, which has a lot of excellent properties and different molecular structure, is widely used as polymer matrix in composites. Most variety of epoxy resin has been confirmed to possess radiation reactivity and have already become a chief resin matrix used in EB curable composites. The radiation curing feature of bisphenol A epoxy resin was studied in this paper. Firstly, the technique of chemical extraction was used to test the curing degree of epoxy resin and the relationship between radiation dosage and curing degree was analyzed. The experimental data indicate the resin curing degree is increased with the rising of radiation dosage. But after the radiation dosage reached 100 kGy, the increasing extent became very small. The penetration process of electron beam in radiated resin and the structure of cured resin were studied. By analyzing radiation curing area of epoxy resin, it can be seen that EB exhibits intensively scattering in resin system. Around the radiation direction, the curing reaction can be initiated, and the penetration depth of EB will get to a fixed value on account of the gradual attenuation of electron energy. The results of observing the cured areas indicate that EB curing reaction spreads outwards layer upon layer around an active center when EB radiates the epoxy resin. The whole cured area is consisting of many lamellar structures.

Key words Electron beam, Epoxy resin, Radiation, Curing, Dosage