

环氧树脂电子束辐射效应研究

包建文 钟翔屿 李晔 陈祥宝

(北京航空材料研究院先进复合材料国防科技重点实验室 北京 100095)

李凤梅 王瑛

(北京师范大学低能核物理研究所 北京 100083)

摘要 为了研究不同结构的环氧树脂在电子束辐射条件下的辐射化学行为及其对环氧树脂辐射固化行为与性能的影响。通过对环氧树脂电子束辐射前后的粘度变化、加热失重率以及辐射产生的小分子的对比研究发现,各种环氧树脂在电子束辐射下均有不同程度的辐射分解反应发生。其中,以缩水甘油酯型环氧树脂和含酯基的环氧树脂的分解最为严重,缩水甘油胺环氧树脂次之,缩水甘油醚环氧树脂受电子束辐射的降解影响最小。

关键词 环氧树脂, 电子束, 辐射效应

中图分类号 TB332, TQ323, TQ327

环氧树脂的品种繁多。按化学结构,环氧树脂大致可以分为^[1]:缩水甘油醚型树脂、缩水甘油酯型树脂、缩水甘油胺型树脂、脂环族环氧化合物和线性脂肪族环氧化合物。某些环氧树脂含有两种以上的环氧官能团,如TDE-85环氧树脂含有缩水甘油酯和脂环环氧基团,而AFG-90树脂含有缩水甘油醚和缩水甘油胺环氧基团。当前,最常用的环氧树脂是缩水甘油醚,其次是缩水甘油酯环氧树脂、缩水甘油胺环氧树脂和脂环族环氧树脂。

环氧树脂是电子束固化复合材料树脂基体的主要原材料之一。与热固化成型技术相比,树脂基复合材料的电子束固化成型技术的独特的优点有^[2,3]:室温固化,利于制件的尺寸控制,并减小复合材料的残余应力;固化速度快,成型周期短;适于制造大型复合材料制件;可选择区域固化;环境友好;利于实现连续化操作;改善材料的工艺操作性。

除所含环氧基团的结构不同外,环氧树脂的化学结构也各不相同。在辐射条件下,各种辐射化学反应及其反应产物不仅会影响树脂体系的固化反应,也会影响固化产物的物理化学性能。因此,对环氧树脂辐射效应的研究,有利于优化电子束固化环氧树脂的材料配方,并提高电子束固化环氧树脂基复合材料的性能。

1 实验材料和方法

1.1 原材料

双酚A缩水甘油醚环氧树脂(E54、E51、E44、E20),无锡树脂厂;酚醛缩水甘油醚环氧树脂(F46及F51),无锡树脂厂;四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂(711),天津京东化工厂;4,5-环氧环己烷-1,2-二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂(TDE-85),天津京东化工厂;4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺环氧树脂(AG-80),上海合成树脂研究所;对酚基缩水甘油醚苯胺二缩水甘油胺环氧树脂(AFG-90),上海合成树脂研究所;3,4-环氧基环己甲酸-3',4'-环氧基环己甲酯(4221),天津合成材料研究所。

1.2 实验方法

1.2.1 树脂电子束辐照处理 BF-5型直线电子加速器,北京师范大学,电子束能量:5 MeV,最大束流:200 μ A。辐照剂量为150 kGy,剂量率为100 Gy/s。

1.2.2 高压液相色谱(High performance liquid chromatography, HPLC)型号:Waters 600E/2996,美国Waters公司。流动相:四氢呋喃,流量:1 mL/min,检测器:示差折光紫外检测器。

国家自然科学基金(59833110)资助

第一作者:包建文,男,1969年11月出生,2003年于北京航空材料研究院获博士学位,材料学专业,高级工程师,主要从事先进复合材料的研究与开发

收稿日期:初稿 2005-04-18,修回 2005-11-11

1.2.3 环氧树脂固化度的测定 Necolet 750 红外光谱仪, 方法: KBr 压片法。

1.2.4 树脂粘度测定 将树脂置于超级恒温槽中, 在测试温度下恒温半小时以上, 用上海天平仪器公司生产的 NDJ-5S 型数字粘度计测定树脂粘度。

1.2.5 树脂辐射失重率 将一定量的树脂经过电子束辐照以后, 在一定温度下处理一定的时间, 再称量树脂的质量, 并计算辐照前后的质量变化率。

2 结果与讨论

电离辐射对化学键无选择性, 如烷烃的 C—C、C—H 键都可被打开, 其分解产物也有多种可能。但是, 化合物的结构不同, 其原子的电负性不同, 各化学键发生被打开的几率大不一样^[4-6]。

环氧树脂的官能团主要有烷烃、芳烃、醚、酯、胺基等。烷烃的辐解产物及其产额, 与烷烃的键能、支链和链长等因数有关。根据辐解形成的自由基或离子的稳定性, 饱和烃的 C—H 键辐解脱氢敏感顺序为 C_叔—H > C_仲—H > C_伯—H; 烷烃 C—C 键辐解敏感程度顺序则为 C_季—C > C_叔—C > C_仲—C > C_伯—C。烷烃辐射分解产物, 除了 H₂、CH₄ 外, 也有碳原子数小于被辐照烷烃的烷烃分子; 也会生成由于自由基偶合而生成的碳原子数大于被辐照烷烃的烷烃分子, 或聚合物生成。芳香烃则因具有高度共轭的 π 电子, 其激发能是高度离域的, 而非与个别的化学键相关。芳香烃结构对电离辐射虽较稳定, 但高剂量辐照下会分解出氢气、乙炔等。含醚键结构的辐解, 主要发生 α 位的 C—H 键和 C—O 键的断裂, 生成的主要产物有氢气、二聚物、羰基化合物、醇和小分子烃类等。酯键辐照生成相应的酸,

同时有氢气、CO、CO₂、CH₄ 和 C₂H₆ 等气体生成, 也有乙醛、丙酮和聚合物生成。生成的羧酸也将进一步辐射分解, 发生脱羧和脱氢反应。含胺基的化合物与其它化合物的不同之处, 在于其 C—N 键的键能低于 C—H、C—C、C—O 等, 系其最不稳定的化学键, 辐照时首先发生 C—N 键断裂, 也伴随着有 C—H、C—C、C—O 键的断裂。总之, 有机化合物的辐射效应, 有小分子产生, 有自由基偶合产生的较大分子, 甚或聚合反应。辐解产物的产额受化合物的相态、环境温度、辐射种类等的影响。例如, 同一化合物的气相状态辐照, 其小分子辐解产物的产率高于其液相和固相条件辐照, 因为两种相态下的辐照存在笼蔽效应, 使自由基发生偶合反应的几率较大而生成较大分子。

我们对未添加引发剂的 E54、F51、TDE 85、AG 80、711、4221 等六种环氧树脂进行了 150 kGy 辐照, 它们均有显著的放气现象, 放气速率与环氧树脂的粘度负相关: 低粘度的 4221、711 环氧的放气在辐照结束后基本停止, TDE 85 树脂在辐照约 1 h 停止放气, E54 在 24 h 后停止放气, 而 AG 80 和 F51 粘度很大, 照后 4 d 仍有气体释放。pH 测试表明, TDE 85、711、4221 环氧树脂辐解释放的气体能使湿润的 pH 试纸呈弱酸性, 说明其气体产物中含有 CO₂。除 AG 80 树脂辐照后颜色变深外, 其它辐照树脂的颜色均变浅, 含酯基的 4221、711 和 TDE 85 树脂尤甚, 这可能是具有助色功能的酯基分解, 而致颜色变浅。

比较辐照前后环氧树脂的高压液相色谱 (见图 1—图 5), 各种环氧树脂的照后色谱变化程度不一, 以 4221 环氧树的色谱变化最为显著。

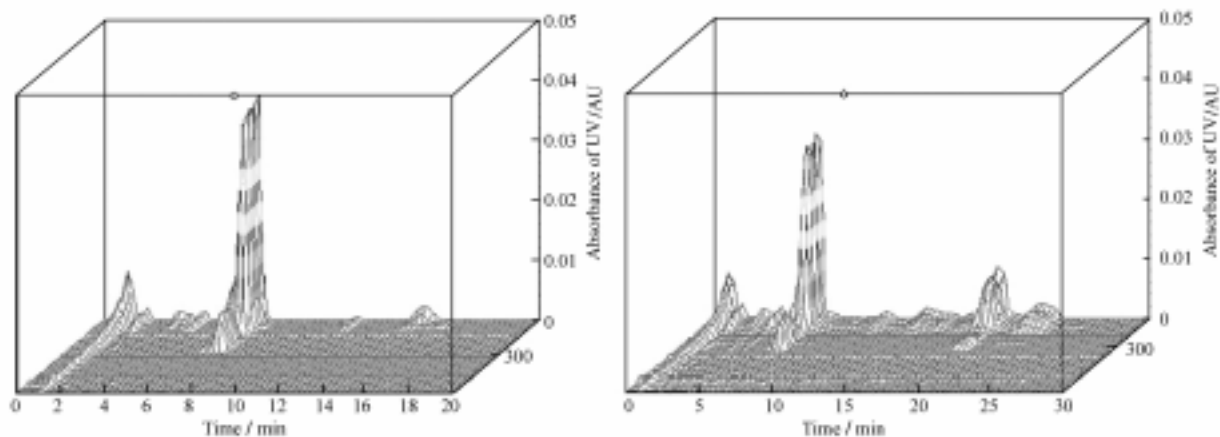


Fig.1 The comparison of HPLC chromatogram of E54 epoxy (left) and irradiated E54 epoxy (right)

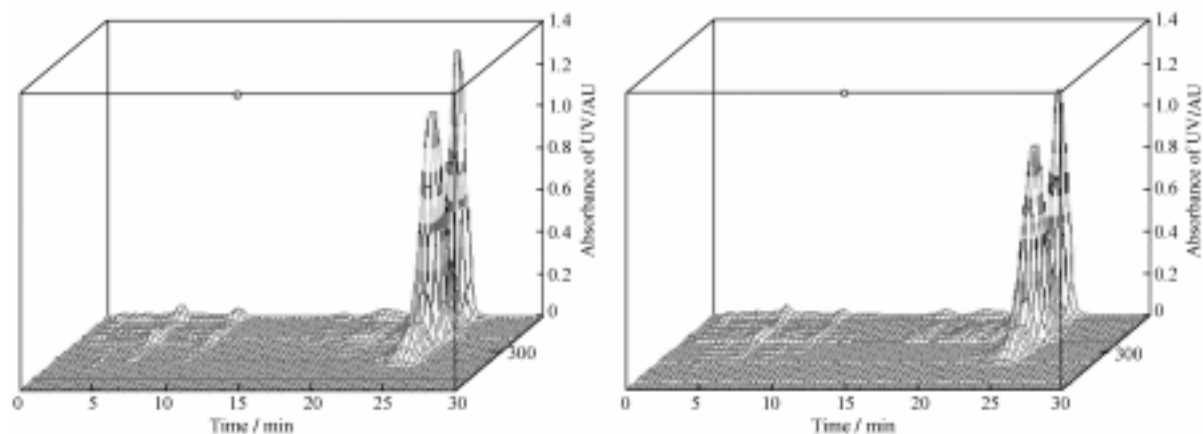


Fig.2 The comparison of HPLC chromatogram of AG80 epoxy (left) and irradiated AG80 epoxy (right)

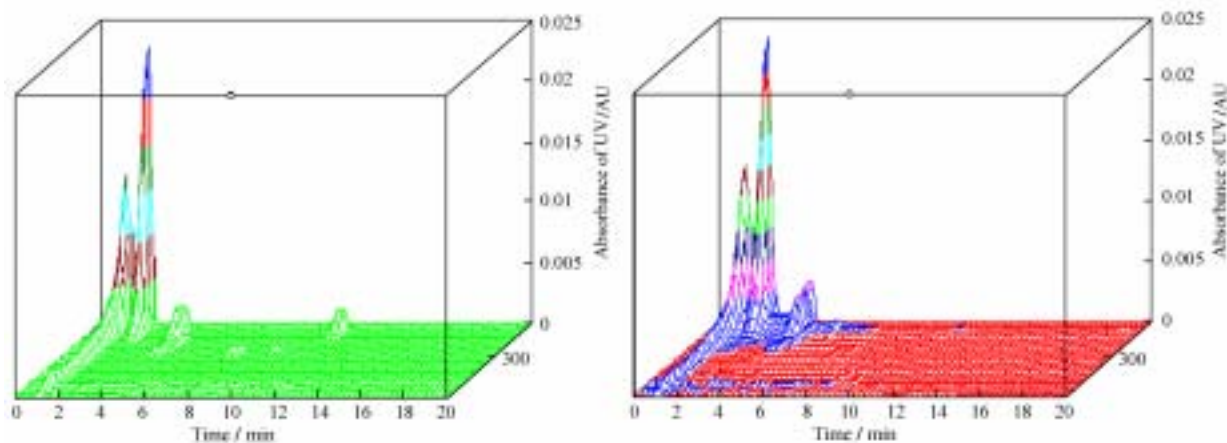


Fig.3 The comparison of HPLC chromatogram of TDE85 epoxy (left) and irradiated TDE85 epoxy (right)

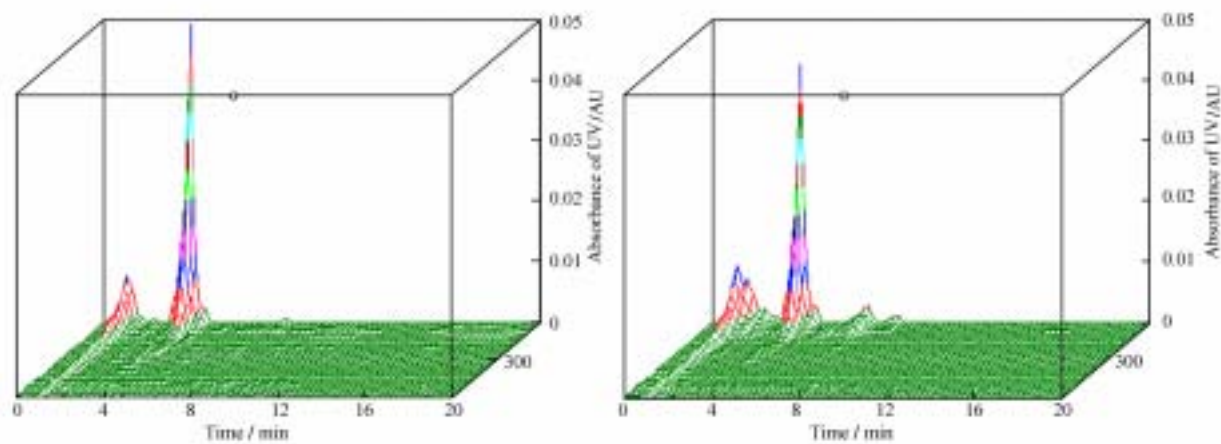


Fig.4 The comparison of HPLC chromatogram of 711 epoxy (left) and irradiated 711 epoxy (right)

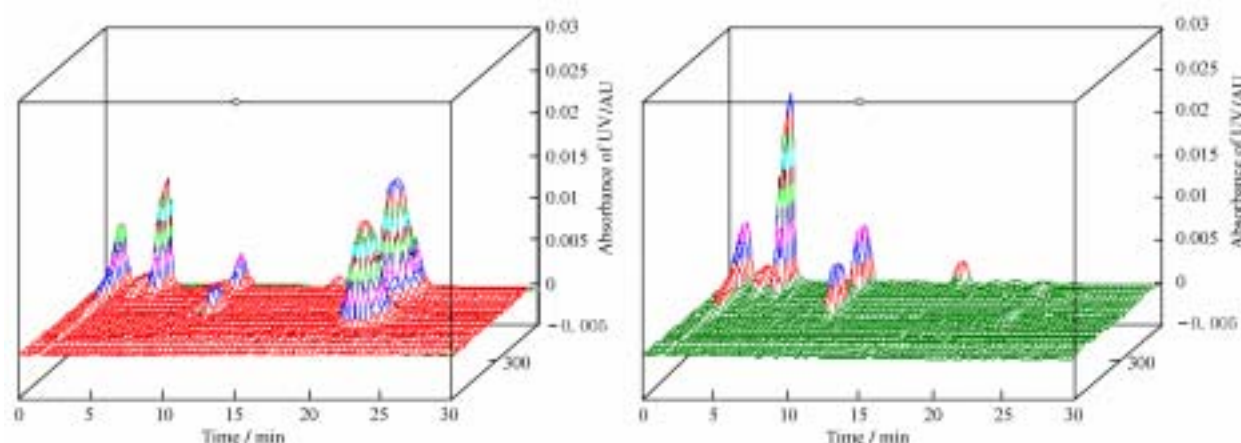


Fig.5 The comparison of HPLC chromatogram of 4221 epoxy (left) and irradiated 4221 epoxy (right)

测试了辐照前后环氧树脂的粘度变化（见表 1）。惟有 AG80 环氧的辐照后粘度下降，从 27300 mPa s 降至 17300 mPa s（降低 36.6%），辐照时生成的小分子可能对该粘度变化起了主要作用。其他环氧树脂的辐照粘度均上升。其中，E 54 和 F 51 环氧树脂的辐照后粘度的变化程度较小。E 54 的粘度上升幅度最小（5.4%），说明其辐照过程中虽略伴随有自由基偶合反应而生成的大分子化合物，但

小分子释放据主要地位。F 51 的粘度上升幅度为（15.9），其辐照过程中伴有更多的大分子化合物生成，此系两者的结构差异所致。含酯基结构的缩水甘油酯环氧树脂 711、TDE 85 和含酯基的 4221 脂环族环氧树脂辐照后气体释放剧烈，但它们的粘度大幅度上升（分别为 21.5%，30.4%与 71.7%），它们在辐照过程中生成的大分子和聚合物，对粘度增加起了主要作用。

Table 1 Viscosity of epoxies before and after electron beam irradiation

Epoxy	Viscosity before irradiation / mPa s	Viscosity after irradiation / mPa s	Ratio of change in viscosity / %
E54 ⁽¹⁾	1120	1180	5.4
F51 ⁽¹⁾	51700	59900	15.9
TDE85 ⁽¹⁾	625	815	30.4
AG80 ⁽¹⁾	27300	17300	-36.6
711 ⁽²⁾	395	480	21.5
4221 ⁽²⁾	258	443	71.7

⁽¹⁾ Testing temperature: 42 °C, ⁽²⁾ Testing temperature: 30 °C

环氧树脂样品的辐照失重率测试表明（见表 2），单官能模型化合物苯基缩水甘油醚环氧 690 的失重率最大（7%），这主要是 690 树脂的分子量本身较小，因此在辐照时更易于生成在 150 °C 以下挥发的小分子。样品的失重率小于 0.6% 的，有 F 51 和 E 54；失重率大于 0.6% 的，主要是缩水甘油酯环氧树脂和含酯基的环氧树脂，如 711、TDE 85、

4221 等，以及缩水甘油胺环氧树脂。在环氧树脂结构中，酯基、羧酸、酸酐以及羰基等对电离辐射最为敏感，其结构中邻近羰基的碳-碳键耐辐射能力很差，极易在此断键，此类树脂也就易于降解失重。缩水甘油胺环氧树脂的碳-氮键也较弱，辐射失重率较大。缩水甘油醚环氧树脂，则醚键的耐辐射能力较差。

Table 2 Weight loss ratios (in %) of epoxies irradiated to 150 kGy by electron beams

Epoxies	A	B	C
690	2.41	5.3	7.25
711	0.70	1.29	1.59
E54	0.22	0.48	0.59
4221	0.30	0.52	0.64
TDE85	0.35	0.62	0.79
F51	0.18	0.43	0.44
AG80	0.25	0.58	0.72
E54-CD1012	—	—	0.06

A: The samples were treated at 100 °C for 1 hour after 150 kGy EB irradiation; B: Treated at 150 °C for 1 hour after weight loss test A; C: Treated at 150 °C for 1 hour after weight loss test B

双酚 A 缩水甘油醚环氧树脂的化学结构中, 连接两个苯环的异丙基和与苯环相连的醚键是树脂结构中辐射分解薄弱环节。其辐射化学反应过程如图

6 所示, 辐照使环氧树脂分子处于激发态, 激发态分子从其薄弱结构点发生均裂, 生成多种自由基, 自由基相互反应生成多种新的化合物。

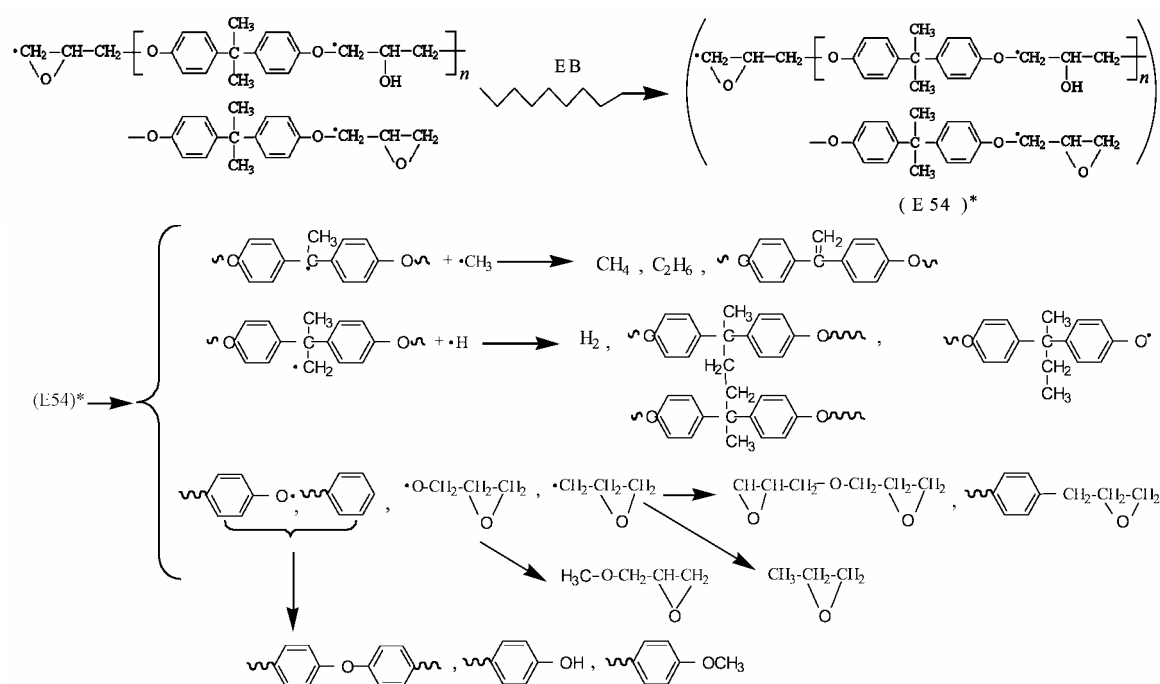


Fig.6 The decomposition mechanism of E54 epoxy

辐解生成的小分子分解产物主要为氢气、甲烷、乙烷等, 部分小分子在辐照、放置过程中释放。辐照后 E54 环氧树脂经 150 °C 加热蒸馏, 产物的红外光谱分析表明, 分解产物中含有二缩水甘油醚、甲醇缩水甘油醚、环氧丙烷等具较高沸点的小分子(见图 7), 它们在树脂体系中起着稀释作用。大分子产物主要有图 6 中的 (A)、(B)、(C) 等明显比原环氧树脂分子大的分子, 这些分子明显增大树脂的粘

度, 甚至进一步发生聚合反应, 生成对树脂的流动性影响更大的聚合物分子, 如与 α 苯基苯乙烯结构类似的 (A) 分子在辐射条件下就将发生聚合反应。F51 环氧树脂与 E54 有相似的辐射化学反应过程。

在缩水甘油醚环氧树脂的辐射分解中, 除了常规的烷基脱氢导致的系列反应外, 其最主要的特征就是缩水甘油酯基的辐射分解反应。其辐照样品的蒸馏馏分的红外光谱分析表明(见图 8)。也有一二

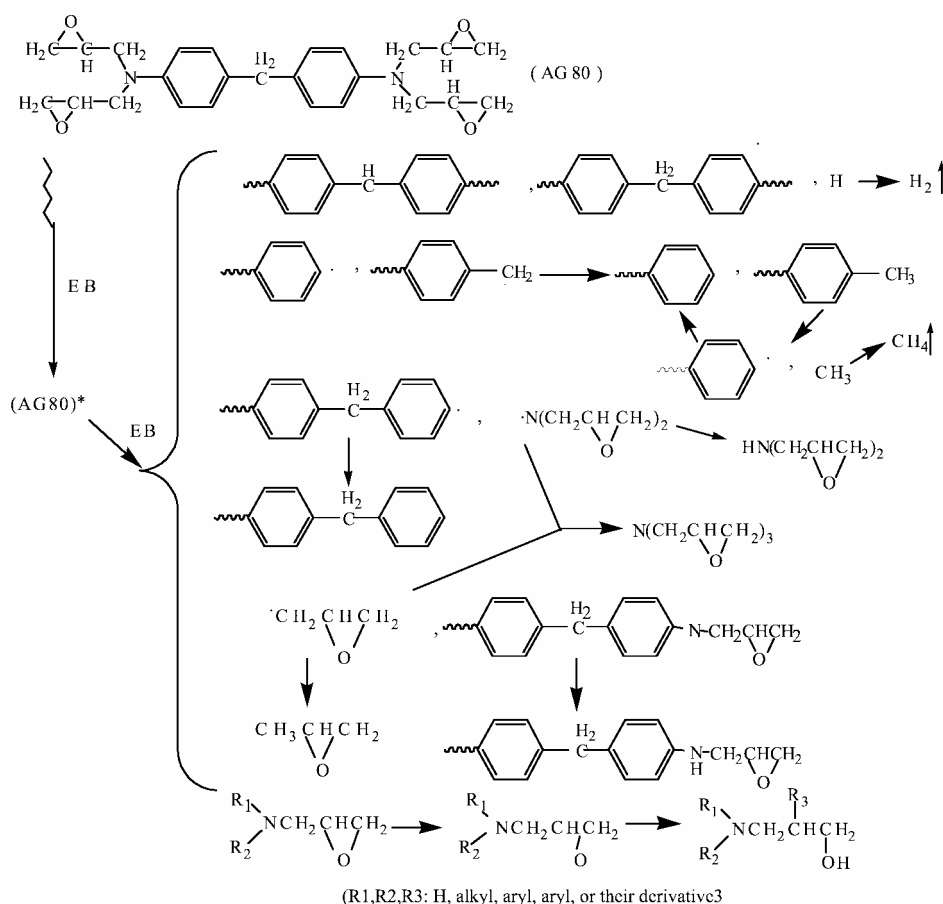


Fig.11 The decomposition mechanism of AG 80 epoxy

3 结论

通过对环氧树脂电子束固化前后的粘度变化,辐射后的树脂的加热失重率以及辐射产生的小分子的对比研究发现,各种环氧树脂在电子束辐射下均有不同程度的辐射分解反应发生。其中,以缩水甘油酯型环氧树脂和含酯基的环氧树脂分解最严重,缩水甘油胺环氧树脂次之,缩水甘油醚环氧树脂受电子束辐射的降解影响最小。

参考文献

- 1 Clayton A. May Epoxy Resins Chemistry and Technology. New York and Basel: Marcel Dekker, 1988. 2-30
- 2 Frances Abrams. "42nd International SAMPE Symposium", California, Society for the Advanced Materials and Process Engineering, International SAMPE Symposium, 1997. 548-557
- 3 Richard Foedinger, David Rea, Rob Grande, *et al.* "44th

International SAMPE Symposium", California, Society for the Advanced Materials and Process Engineering, 1999: 248-258

- 4 刘东元. 辐射化学实验方法. 北京: 原子能出版社, 1992. 96-124

LIU Dongyuan. Experimental methods of radiation chemistry. Beijing: Atomic Energy Press, 1992. 96-124

- 5 吴季兰, 戚生初. 辐射化学. 北京: 原子能出版社, 1993. 199-234

WU Jilan, QI Shengch. Radiation Chemistry. Beijing: Atomic Energy Press, 1993. 199-234

- 6 斯沃罗著, 陈文琇, 译. 辐射化学导论. 北京: 原子能出版社, 1985. 191-225

Translated A J, CHEN Wenxiu. Introduction of Radiation Chemistry. Beijing: Atomic Energy Press, 1985. 191-225

Radiation effect of epoxy resin by electron beams

BAO Jianwen ZHONG Xiangyu LI Ye CHEN Xiangbao

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

LI Fengmei WANG Ying

(Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100083)

ABSTRACT The study was aimed at understanding behaviors of epoxy resins under electron beam irradiation, Epoxy resins of different molecular structures, which include glycidyl ether resin, glycidyl ester resin, glycidyl amine resin, and alicyclic epoxy resin, were irradiated with 5 MeV electron beams. The irradiated samples were investigated with their viscosity changes, weight losses and gaseous molecules generated by the irradiation. The results show that the glycidyl ester resin and the epoxy containing ester group underwent the most serious decomposition by the irradiation, while the glycidyl amine resin was decomposed less seriously and the glycidyl ether resin was the least decomposed.

KEYWORDS Epoxy resin, Electron beam, Radiation effect

CLC TB332, TQ323, TQ327