

# 热处理对电子束辐射固化环氧树脂 的作用效果\*

隋 刚<sup>1</sup> 张佐光<sup>1</sup> 陈昌麒<sup>1</sup> 孙志杰<sup>1</sup> 李凤梅<sup>2</sup>

(1. 北京航空航天大学 2. 北京师范大学)

**摘 要** 通过对热处理前后电子束辐射固化环氧树脂的动态力学分析,研究了不同样品的凝胶含量、 $\tan\delta$  以及动态模量的变化规律. 结果表明,对电子束辐射固化的环氧树脂进行热处理,可以提高样品的固化程度和玻璃化温度 ( $T_g$ ),热处理后样品的模量随着温度的升高而下降的幅度减少. 随着辐射固化度的增加,热处理的影响减弱. 当热处理温度超过辐射引发剂的热引发温度时,在样品的  $\tan\delta$  曲线上出现反应局部热交联网络的松弛峰. 在辐射固化度相近的情况下,树脂体系中的引发剂含量和分子量对热处理的效果有重要影响. 分子量分布多样性的环氧树脂体系在热处理后的固化程度、 $T_g$  以及高温模量都较高. 对于同样的环氧树脂体系,经过足够剂量的电子束辐射或进行适宜的热处理,所得固化物的  $T_g$  和高温模量均优于热固化样品.

**关键词** 环氧树脂 电子束 辐射固化 热处理 玻璃化温度

**分类号** TB332, O644

**文章编号** 1005-3093(2002)06-0655-09

## EFFECT OF HEAT TREATMENT ON EPOXY RESINS CURED BY ELECTRON BEAM RADIATION

SUI Gang<sup>1\*\*</sup> ZHANG Zuoguang<sup>1</sup> CHEN Changqi<sup>1</sup> SUN Zhijie<sup>1</sup> LI Fengmei<sup>2</sup>  
(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)

\* Supported by The National Natural Science Foundation of China No.59833110.

Manuscript received Jan 7, 2002; in revised form Jul 23, 2002.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)82317122,

E-mail:suig72@sina.com

**ABSTRACT** The effects of heat treatment on electron beam (EB)-cured epoxy resin are studied in the paper. After heat treatment, the gel fraction in epoxy resin systems cured by EB radiation increase. The glass transition temperature ( $T_g$ ) is shifted to a higher temperature and the  $E'$  keep at a high level with the increasing of temperature in the heat-treated samples. The  $\alpha'$ -relaxation peak occurs in the  $\tan\delta$  curves of samples treated at 250 °C because the temperature of heat treatment is higher than the heat-initiating temperature of DPIP66 initiator. When the curing density of radiation in samples increase, the effect of heat treatment is weakened and the position of the  $\alpha'$ -relaxation peak gradually decreases. The content of initiator and molecular mass play an important role during heat treatment in the case of approximately same curing density of radiation exist in samples. The heat-treated samples with wider molecular mass distribution have the higher positions of  $T_g$  and the

\* 国家自然科学基金资助重点项目 59833110. 2002 年 1 月 7 日收到初稿; 2002 年 7 月 23 日收到修改稿.  
本文联系人: 隋 刚, 北京市 100083, 北京航空航天大学材料科学与工程学院

$\alpha'$ -relaxation peak. The curing density and  $E'$  at high temperature are higher in the heat-treated sample with high polydispersity.

**KEY WORDS** epoxy resin, electron beam, radiation curing, heat treatment, glass transition temperature

电子束固化利用高能电子束流辐射复合材料, 引发树脂基体发生聚合、交联反应, 实现材料的固化. 电子束固化技术可以实现常温、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, 减小环境污染等<sup>[1~3]</sup>. 但是, 还需要对复合材料的电子束固化技术进行深入研究<sup>[4~7]</sup>. 大多数环氧树脂具有辐射反应活性, 成为主要的可电子束固化复合材料用树脂基体<sup>[8,9]</sup>. 因为复合材料的电子束辐射固化在常温下进行, 随着固化度的提高树脂体系逐渐进入玻璃态, 固化反应转变为以反应扩散控制为主<sup>[10~12]</sup>. 具有不同化学组成、分子量和体系粘度的树脂在固化过程中的物理状态和分子活动能力不同, 固化产物的固化程度和力学性能有很大差别. 对电子束辐射固化物进行热处理会提高某些物理性能<sup>[13]</sup>, 但有一些研究人员对此持不同的观点<sup>[14,15]</sup>. 本文研究热处理对几种环氧树脂辐射固化体系的影响.

## 1 实验方法

实验用的五种环氧树脂属于双酚 A 型化学结构. Shell Epon 828 环氧树脂的数均分子量  $M_n=350$ , 分子量分布指数  $PDI=1.1$ ; EB-I 环氧树脂的数均分子量  $M_n=400$ , 分子量分布指数  $PDI=1.05$ ; EB-II 环氧树脂的数均分子量  $M_n=900$ , 分子量分布指数  $PDI=1.05$ ; EB-III 环氧树脂的数均分子量  $M_n=1400$ , 分子量分布指数  $PDI=1.05$ ; EB-IV 环氧树脂的数均分子量  $M_n=900$ , 分子量分布指数  $PDI=1.22$ . 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 [16] 中的方法合成, 其它化学试剂在使用前都经过纯化. 将含有碘鎓盐引发剂的环氧树脂混合物浇注在尺寸为  $50\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$  的模具中, 在空气中进行电子束辐射, 固化后脱模. 将辐射后的树脂在真空下在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  或  $250\text{ }^\circ\text{C}$  保温 4 h 后自然冷却至室温. 将一定量辐射后的环氧树脂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, 计算样品中的凝胶含量. 采用相同配方的 828 环氧树脂体系进行热固化实验, 实验条件为  $150\text{ }^\circ\text{C}$  真空保温 2 h、 $200\text{ }^\circ\text{C}$  真空保温 2 h、 $250\text{ }^\circ\text{C}$  真空保温 4 h.

采用美国流变公司的 DMTA-IV 型对环氧树脂样品进行动态热力学分析, 得到其储能模量  $E'$  及内耗  $\tan\delta$  随温度变化曲线, 测试温度范围为室温  $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速度为  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 测试频率为 1 Hz, 样品的玻璃化温度  $T_g$  根据  $\tan\delta$  曲线的最高峰位置确定. 电子束辐射设备是 BF-5 型电子直线加速器, 其功率为 0.7 kW, 能量为 5 MeV, 辐射剂量率为  $100\text{ Gy/s}$ , 束流为  $2\times 10^{-4}\text{ }\mu\text{A}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 辐射剂量对环氧树脂辐射固化物后处理效果的影响

热处理使辐射固化物的凝胶含量提高, 但是电子束辐射剂量过高的样品热处理后凝胶含量提高的幅度较小 (表 1). 经过电子束辐射后, 树脂体系中存在着残余的活性反应中心和反应性官能团, 由于辐射体系内部密实交联网络的限制而不能进一步反应, 高温热处理使体系中的活性中心重新获得运动能力, 与残余的环氧官能团继续碰撞而发生固化反应, 使体系的固化程度得到提高. 电子束辐射剂量越高, 在辐射产物中的交联密度越大, 反应活性中心及官能团在热处理温度下的活动能力越差, 使相应的固化程度提高的幅度较小.

表 1 在 150 °C 热处理对 Shell Epon 828 环氧树脂凝胶含量的影响

Table 1 Effect of heat treatment at 150 °C on gel fraction of Shell Epon 828 epoxy resin

Radiation dose /kGy	dosage of initiator /phr	gel fraction before heat treatment/%	gel fraction after heat treatment/%	increased extent/%
50	3	79.6	90.5	10.9
150	3	86.5	92.1	5.6
250	3	88.5	91.4	2.9
300	3	89.1	91.7	2.6

由图 1 可见, 经过热处理之后, 环氧树脂的  $T_g$  有所提高. 热处理温度必须高于辐射固化物的玻璃化温度, 才能使体系当中未反应的活性中心及官能团获得足够的运动能力而彼此碰撞、发生反应. 在允许范围内, 热处理温度高, 活性基团的反应能力强, 固化度的提高幅度大, 从而使样品的  $T_g$  及高温模量得到很大提高. 因为 150 °C 的热处理接近辐射样品的  $T_g$ , 处理后的样品  $T_g$  及动态模量的变化不大, 而在 250 °C 处理后样品  $T_g$  和高温模量的提高幅度很明显. 但是在  $\tan\delta$  与温度的关系曲线上, 在样品的玻璃化温度前出现一凸起的肩峰. 碘镱盐的热引发温度大约为 200 °C [17], 在 250 °C 热处理过程中, 体系的温度高于残余碘镱盐引发剂的热引发温度, 产生了热引发活性种引起热固化反应, 肩峰反映了样品中由热固化反应形成的局部交联网络的存在, 因此这肩峰是热固化网络的  $\alpha'$  松弛峰. 250 °C 热处理后样品网络结构的多样性, 使其动态模量在很宽的玻璃化转变区内逐渐下降.

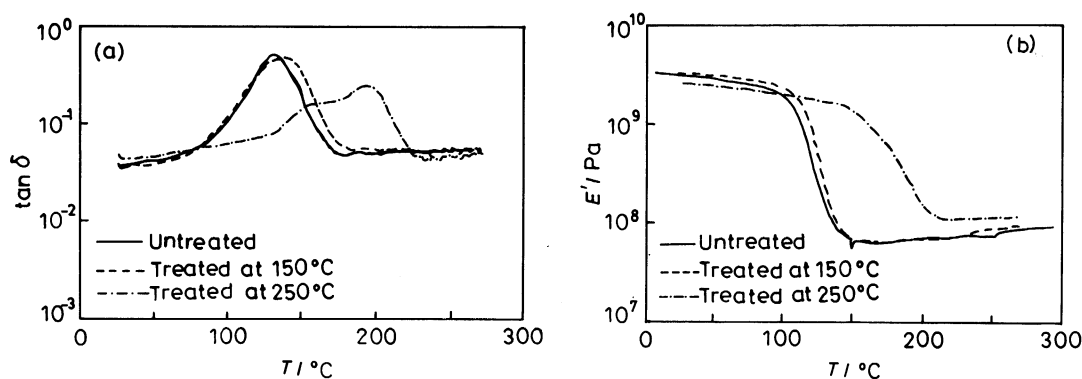


图 1 经 50kGy 辐射后 Shell Epon 828 体系的 DMTA 曲线

Fig.1 DMTA curves of Shell Epon 828 systems radiated with 50kGy (a)  $\tan\delta$  vs temperature, (b)  $E'$  vs temperature

在图 2 中, 由于环氧树脂经 250 kGy 辐射后固化程度已经很高, 使其在热处理后的  $T_g$  及  $E'$  变化范围较小. 在经过 250 °C 处理后的  $\tan\delta$  与温度的关系曲线上, 样品玻璃化温度前仍会出现  $\alpha'$  松弛峰, 只是由于此树脂体系的辐射固化度较高, 辐射交联网络的结构密实, 热处理引发的热固化反应程度不大, 热固化网络的松弛温度较低. 图 3 表明, 因未经辐射的树脂体系热固化交联网络发展完全, 其  $\tan\delta$  峰位置高于上面两种热处理样品的松弛峰. 由比较可知, 环氧

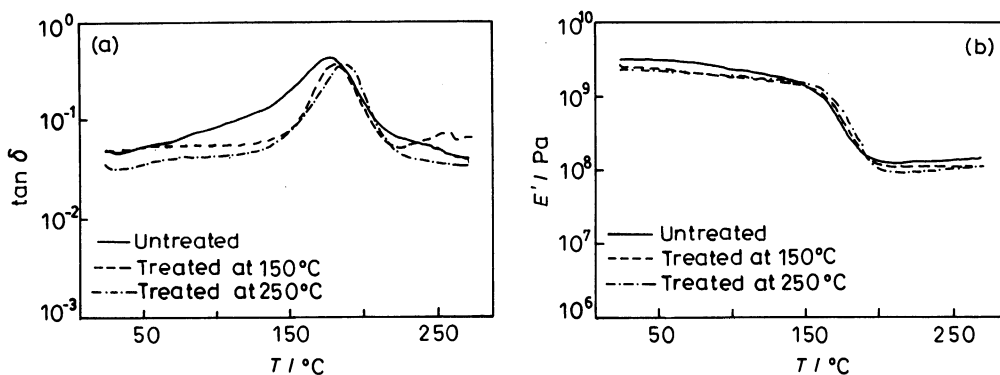


图 2 经 250 kGy 辐射后 Shell Epon 828 体系的 DMTA 曲线  
 Fig.2 DMTA curves of Shell Epon 828 systems radiated with 250kGy  
 (a)  $\tan\delta$  vs Temperature, (b)  $E'$  vs temperature

树脂体系经过足够剂量的电子束辐射或进行适宜的热处理, 所得固化物的玻璃化温度及高温模量优于热固化样品。

## 2.2 引发剂用量对热处理效果的影响

对于同一种树脂体系, 热处理温度高的样品凝胶含量提高幅度较大(表 2)。随着树脂体系中引发剂含量的增加, 电子束辐射后样品的固化程度有所提高, 辐射交联网络的密度增加, 受 150 °C 热处理的影响逐渐降低, 而在 250 °C 热处理时, 由于热处理温度高于引发剂的热引发温度, 树脂固化度的提高受体系内活性基团运动能力和引发活性中心浓度的双重影响, 可以推断, 辐射固化度对热处理的效果影响很大, 在辐射固化程度相近的情况下, 引发剂含量高的样品经过热处理后的固化度提高较多。

从图 4 可以看出, 加入 4.5、9phr 引发剂

样品的玻璃化温度较高, 体系在辐射反应过程中已进入了玻璃化状态, 造成活性中心的“冻结”, 在热分析测试过程中, 被冻结的活性中心及未反应官能团获得足够的活动能力而进一步发生反应, 使得  $\tan\delta$  峰周围出现了凸起部分。Glaser 等人在丙烯酸酯树脂辐射实验中也观察到了类似的现象<sup>[10]</sup>。热处理后, 各样品的玻璃化温度都升高, 并且对于同一树脂体系, 在 250 °C 热处理后的玻璃化温度大大高于在 150 °C 处理过样品。由各样品的  $\tan\delta$  与温度的关系可以发现, 在 250 °C 热处理后的样品曲线中都出现了  $\alpha'$  松弛峰。随着树脂体系中引发剂含量的增加, 电子束辐射后的固化程度逐渐提高, 由热固化形成的交联网络所占比例降低, 因此  $\alpha'$  松弛峰的位置随引发剂用量的增加而下降。但当引发剂用量提高到 9 phr 时, 由于在热处理过程中产生的热引发

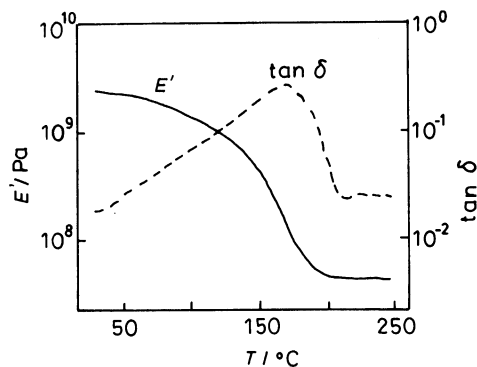


图 3 热固化 Shell Epon 828 体系的  $\tan\delta$  和  $E'$  与温度的关系  
 Fig.3  $\tan\delta$  and  $E'$  as function of temperature for heat-cured Shell Epon 828 systems

表 2 热处理对不同引发剂用量的 EB- I 环氧树脂体系凝胶含量的影响 (辐射剂量 50 kGy)  
 Table 2 Effect of heat treatment on gel fraction of EB- I systems with different initiator dosage (radiation dose 50 kGy)

Dosage of initiator /phr	Gel fraction/%		
	Untreated	Treated at 150 °C	Treated at 250 °C
1.5	76.6	89.6	96.4
3	83.3	91.5	97.2
4.5	85.1	89.2	93.6
9	85.9	88.5	95.1

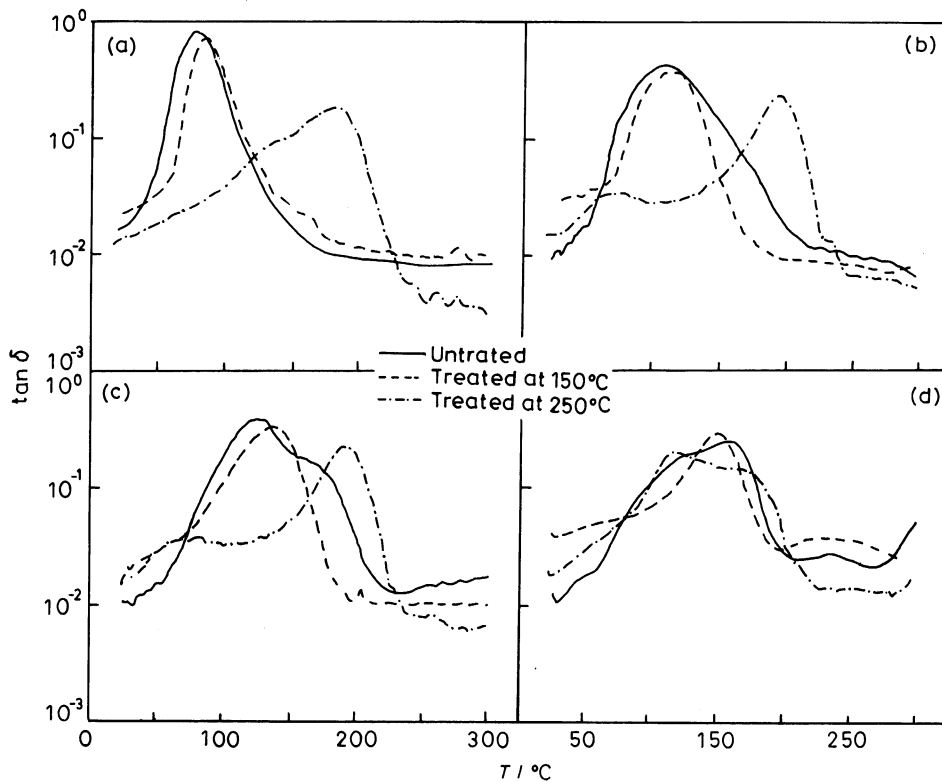


图 4 引发剂含量不同的 EB- I 体系的损耗与温度的关系

Fig.4  $\tan \delta$  as function of temperature for EB- I systems (a) 1.5 phr initiator, (b) 3.0 phr initiator, (c) 4.5 phr initiator, (d) 9.0 phr initiator

活性中心浓度的增加, 使热固化反应程度得到一定提高, 相应的  $\alpha'$  松弛峰位置也有所升高。

图 5 表明, 经热处理后的样品的常温模量略有下降, 而高温模量会有所提高。样品的常温模量主要与树脂的分子化学结构、分子间作用力以及微晶结构等相关, 热处理后样品中微晶区被融化破坏, 部分被低分子量分子链取代, 导致常温模量下降。热处理后各树脂体系的总体固化程度加大, 模量对温度的依赖性减弱, 引发剂含量为 1.5~4.5phr 的样品高温模量均有所改善,

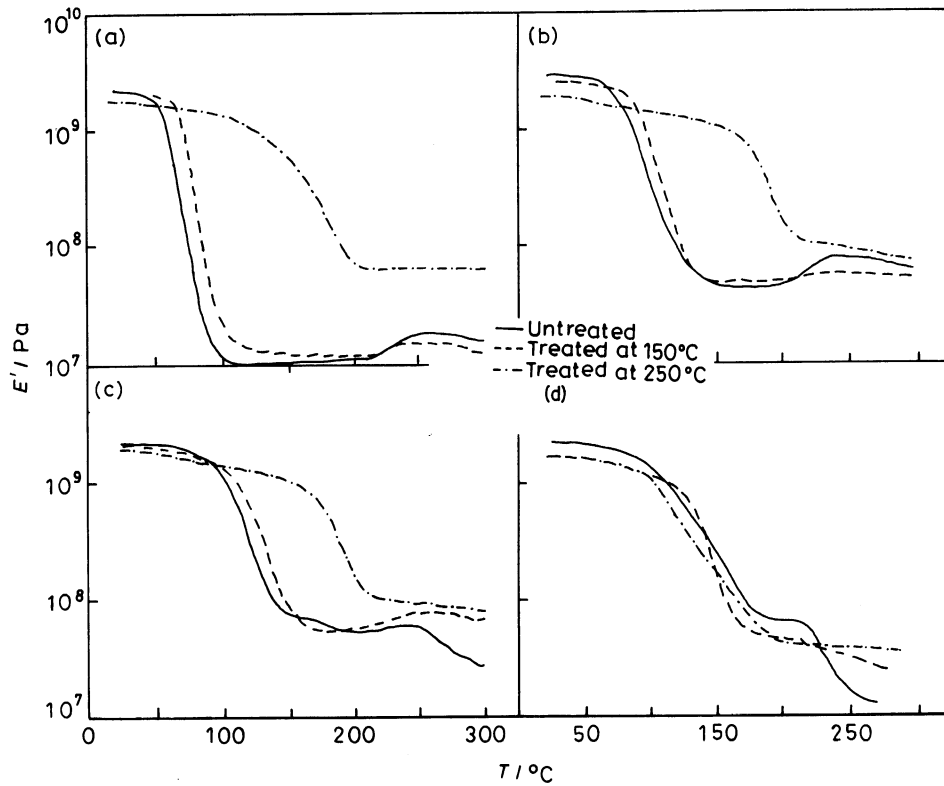


图 5 引发剂含量不同的 EB-I 体系的  $E' \sim T$  曲线

Fig.5  $E'$  as function of temperature for EB-I systems (a) 1.5 phr initiator, (b) 3.0 phr initiator, (c) 4.5 phr initiator, (d) 9.0 phr initiator

尤其是在 250 °C 处理后, 样品的高温模量大幅度提高, 但是热处理增加了树脂体系内部交联结构的多样性, 使样品的玻璃化转变区变宽. 除加入 9 phr 引发剂的样品交联结构均匀性差, 其模量在整个温度范围内持续下降外, 其余未经热处理或在 150 °C 热处理的样品, 在 200 °C 以上模量都会有一段升高过程, 然后逐渐下降. 由于在 250 °C 热处理样品的  $E'$  曲线中没有观察到同样的现象, 说明这种现象与样品内部在 DMTA 升温过程中形成了少量热固化结构有关, 并随测试样品中残余反应基团的活动能力下降而减弱.

### 2.3 分子量对热处理效果的影响

表 3 可以看出, 热处理后环氧树脂凝胶含量增加幅度大小的排序为 EB-I > EB-II > EB-III. 这说明在辐射固化程度较低且相差不大的情况下, 分子量对热处理过程有重要影响, 热处理对辐射后样品的作用效果与其分子链活动能力有关. 在热处理过程中, 分子量小的环氧树脂体系的活性基团运动能力强, 易于发生反应, 从而使凝胶含量增加较多.

图 6 和图 7 表明, 在 250 °C 热处理后, EB-II 及 EB-III 环氧树脂样品的  $T_g$  峰位置普遍增高, 并且在低温处出现  $\alpha'$  松弛峰. 与 EB-I 环氧树脂样品比较, 在 250 °C 热处理后几种环氧树脂玻璃化温度的大小排序为 EB-I > EB-II > EB-III, 这与树脂凝胶含量的顺序相一致. 而

表 3 热处理对不同分子量的双酚 A 型环氧树脂体系凝胶含量的影响

Table 3 Effect of heat treatment on gel fraction of bisphenol A epoxy resin systems with different molecular weight

Epoxy resins	radiation dose /kGy	dosage of initiator /phr	gel fraction /%	
			untreated	treated at 250 °C
EB- I	50	1.5	76.6	96.4
EB- II	50	1.5	74.5	86.5
EB- III	50	1.5	72.5	83.2

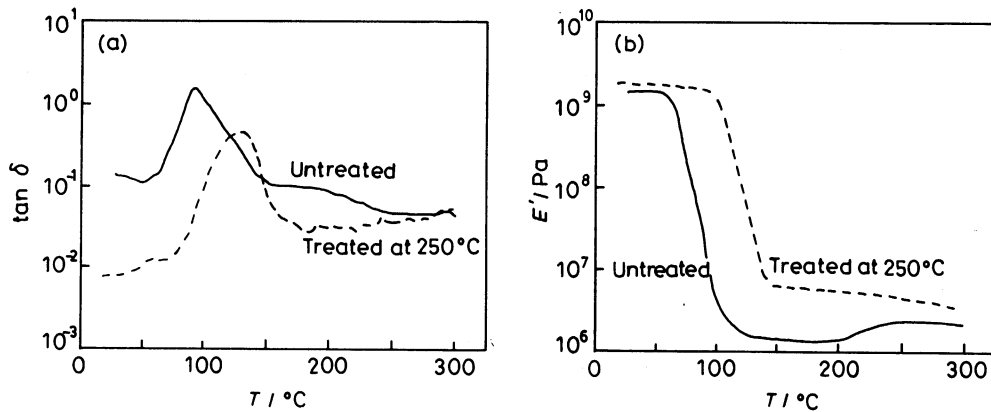


图 6 热处理前后 EB- II 体系的 DMTA 曲线

Fig.6 DMTA curves of EB- II systems before and after heat treatment

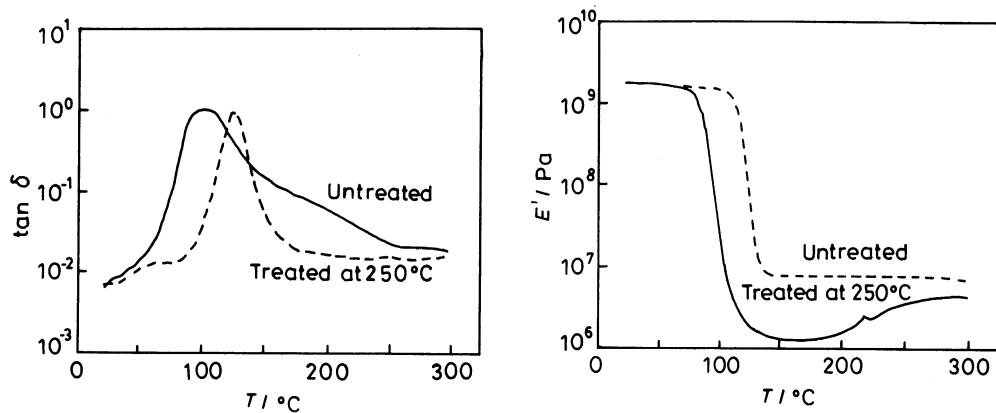
(a)  $\tan\delta$  vs. temperature, (b)  $E'$  vs. temperature

图 7 热处理前后 EB- III 体系的 DMTA 曲线

Fig.7 DMTA curves of EB- III systems before and after heat treatment

(a)  $\tan\delta$  vs temperature, (b)  $E'$  vs temperature

由于 EB- II 和 EB- III 环氧树脂的分子量较高, 在热处理过程中发生的固化反应规模小, 它们的  $\tan\delta$  曲线中  $\alpha'$  松弛峰的位置明显低于 EB- I 环氧树脂. 热处理后 EB- II 和 EB- III 环氧树脂的高温模量明显提高, 常温模量变化不大, 这与树脂的分子量较大, 微晶区的含量小有关.

#### 2.4 分子量分布对热处理效果的影响

尽管热处理前 EB- IV 环氧树脂的辐射凝胶含量明显高于 EB- II 树脂体系, 但由于其体系内部分子量分布较宽, 分子量相对较低的组分占有一定比例, 在热处理过程中活动能力强, 对固化程度的提高起到了重要作用, 所以 EB- IV 环氧树脂的凝胶含量在热处理后能够达到更高值(表 4). 这也表明树脂体系在热处理过程中发生的固化反应是以分子扩散控制为主的.

表 4 热处理对分子量分布不同的双酚 A 型环氧树脂体系凝胶含量的影响

Table 4 Effect of heat treatment on gel fraction of epoxy resin systems with different polydispersity of molecular weight

Epoxy resins	radiation dose /kGy	initiator dosage /phr	gel fraction/%	
			untreated	treated at 250 °C
EB- II	50	1.5	74.5	86.5
EB- IV	50	1.5	82.1	91.8

由于 EB- IV 环氧树脂的分子量分布宽, 辐射固化物中形成了密实程度不同的交联网络, 在其  $\tan\delta$  曲线中存在着两个位置相近的玻璃化转变峰, 并且经过热处理之后, 在曲线的低温处出现  $\alpha'$  松弛峰(图 8), 其位置略高于 EB- II 样品(图 6). 在 250 °C 热处理后, EB- IV 环氧树脂体系的常温模量变化不大, 因其固化程度高, 高温模量的保持率较好, 高弹态模量明显高于相应的 EB- II 样品.

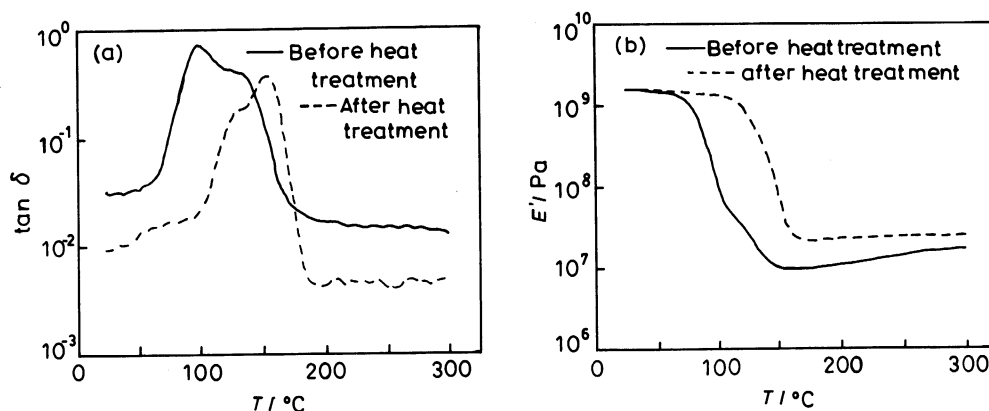


图 8 热处理前后 EB- IV 体系的  $\tan\delta$  和  $E'$  与温度的关系

Fig.8 Relationship between  $\tan\delta$  (a) and  $E'$  (b) and temperature for EB- IV systems before and after heat treatment at 250 °C



### 3 结 论

热处理后, 电子束辐射固化的环氧树脂的固化度和  $T_g$  都有所提高, 模量随温度升高而下降的幅度减少. 在适当温度热处理后, 样品的  $\tan\delta$  曲线中都出现了  $\alpha'$  松弛峰. 随辐射固化度的增加, 样品受热处理影响减少, 松弛峰的位置逐渐下降. 在辐射固化度相近的情况下, 树脂体系中引发剂含量及分子量大小对热处理的作用效果有重要影响. 分子量相同但分布较宽的环氧树脂体系热处理后  $T_g$  和  $\alpha'$  松弛峰的位置高, 最终固化程度及模量的高温保持率也比较高.

### 参 考 文 献

- 1 C.Saunders, V.Lopata, J.Barnard, T.Stepanik, Electron beam curing—taking good ideas to the manufacturing floor, *Radiat.Phys.Chem.*, **57**, 441(2000)
- 2 A.Singh, C.B.Saunders, J.W.Barnard, V.J.Lopata, W.Kremers, T.E.Mcdougall, M.Chung, M.Tateishi, Electron processing of fibre-reinforced advanced composites. *Radiat. Phys.Chem.*, **48**, 153(1996)
- 3 V.J.Lopata, C.B.Saunders, A.Singh, Electron-beam-curable epoxy resins for the manufacture of high-performance composites, *Radiat.Phys.Chem.*, **56**, 405(1999)
- 4 C.J.Janke, R.E.Norris, K.Yarborough, S.J.Havens, V.J.Lopata, Critical parameters for electron beam curing of cationic epoxies and property comparison of electron beam cured cationic epoxies versus thermal cured resins and composites, 42nd International SAMPE Symposium, **42**, 477(1997)
- 5 P.Parrot, S.His, F.Boursereau, Improved epoxy resins cured by electron beam irradiation, 44th International SAMPE Symposium, **44**, 1254(1999)
- 6 G.Sui, W.H.Zhong, Z.G.Zhang, Electron beam curing of advanced composites. *J.Mater. J.Mater.Sci.Technol.*, **16**, 627(2000)
- 7 W.J.Chappas, B.G.Devney, R.P.Olding, W.L.McLaughlin, EB curing of maritime composite structures. *Radiat. Phys.Chem.*, **56**, 417(1999)
- 8 J.V.Crivello, Advanced curing technologies using photo- and electron beam induced cationic polymerization, *Radiat.Phys.Chem.*, **63**, 21(2002)
- 9 SUI Gang(隋 刚), ZHONG Weihong(仲伟虹), ZHANG Zuoguang(张佐光), MAO Shuli(毛淑莉), Research on blend system of epoxy resin cured by electron beam (电子束固化环氧树脂混合体系的研究), *J.Radiat.Res.Radiat.Proces.* (辐射研究与辐射工艺学报), **18**, 252(2000)
- 10 T.Glauser, M.Johansson, A.Hult, Electron-beam curing of thick thermoset composite matrices, *Polymer*, **40**, 5297(1999)
- 11 K.S.Anseth, C.N.Bowman, N.A.Peppas, Dynamic mechanical studies of the glass transition temperature of photopolymerized multifunctional acrylates Peppas, *Polym.Bull.*, **31**, 229(1993)
- 12 SUI Gang(隋 刚), ZHANG Zuoguang(张佐光), ZHONG Weihong(仲伟虹), LI Fengmei(李凤梅), Curing characteristics of bisphenol A epoxy resins system under electron beam action(电子束作用下双酚 A 型环氧树脂体系的固化特征), *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 674(2001)
- 13 J.Raghavan, M.R.Baillie, Electron beam curing of polymer composites, *Polym.Compos.*, **21**, 619(2000)
- 14 A.Yen, R.Vastava, Electron beam cure of composites for aerospace structures, 42nd International SAMPE Symposium, **42**, 498(1997)
- 15 C.J.Janke, Toughened epoxy resin cured by electron beam radiation, In: The Proceeding of Electron Beam Curing of Composites Workshop, 104, Oak Ridge, edited by J. P. Fouassier(London, Elsevier Science Publishers LTD, 1996) p.104
- 16 F.M.Beringer, M.Drexler, E.M.Gindler, C.C.Lumpkin, Diaryliodonium salts. I. Synthesis, *J.Am.Chem.Soc.*, **75**, 2705(1953)
- 17 G.Sui, Z.G.Zhang, W.H.Zhong, Z.J.Sun, Research on Electron Beam Curing of Bisphenol A Epoxy Resins, In: The 13th International Conference on Composite Materials, ID 1094, edited by Zhang R (Beijing, China, Scientific and Technical Documents Publishing House, 2001)p.217