复合材料学报 第22卷 第4期 8月 2005年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 22 No. 4 August 2005

文章编号: 1000-3851(2005)04- -

纳米 SiO_2 对双酚 A 环氧树脂电子束固化特性的影响

李红霞, 张佐光*, 李玉彬
(北京航空航天大学 材料科学与工程学院,北京 100083)

摘 要: 探讨了电子束固化纳米 SiO_2/双酚 A 环氧树脂复合材料体系的温度、固化度、固化区域的尺寸和动态力学性能随纳米粒子含量的变化规律, 研究了纳米 SiO_2 对体系电子束辐射固化特性的影响。结果表明, 随着纳米粒子含量的增加, 体系的放热峰逐渐降低; 少量纳米粒子的加入有助于增大试样固化区域的尺寸、提高固化度、玻璃化转变温度和高温模量; 纳米 SiO_2 的加入改变了电子束的传播途径, 但其电子束固化生长机制与未加入纳米粒子的纯树脂体系相似。

关键词: 环氧树脂; 电子束固化; 纳米 SiO_2; 固化特性
中图分类号: TB332; O644.2 **文献标识码**: A

EFFECT OF NANO-SiO_2 ON ELECTRON BEAM CURING CHARACTERISTICS OF BISPHENOL A EPOXY RESIN SYSTEM

LI Hongxia, ZHANG Zuoguang*, LI Yubin
(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: Nano-SiO_2 particles were added in the bisphenol A epoxy resin. The curing characteristics of the nano-SiO_2/epoxy resin system were researched. The effects of nano-SiO_2 content on reaction temperature, gel fraction, dimension of the cured area and dynamic mechanic performance of the electron beam (EB) cured epoxy resin system were investigated. The results show that the exothermal peak of the curing system decreases with the increasing of nano-SiO_2 content, and a small amount of nano-SiO_2 particles contribute to increasing the dimension of the cured area, gel fraction, glass temperature and high temperature modulus. The growth mechanism of the system with nano-SiO_2 particles is similar to that without nano-SiO_2 particles, although the propagation path of EB is changed by nano-SiO_2 particles.

Keywords: epoxy resin; electron beam cured; nano-SiO_2; curing characteristics

电子束固化技术作为一种新型的复合材料固化技术与传统的热固化工艺相比有明显的优势, 如: 可实现常温快速固化, 增加预浸料的储存时间, 制造大型构件, 可与其他工艺相结合实现自动化控制以及对环境污染小等[1~4]。

环氧树脂具有优异的粘结性能、力学性能、电绝缘性能, 以及收缩率低、价廉等特点, 在民用及国防领域得到广泛应用[5,6]。环氧树脂的电子束固化近年来得到广泛研究[7~11]。环氧树脂电子束固化后呈三维网状结构, 交联密度高, 存在质脆, 耐疲劳性、耐热性、耐冲击性差等不足, 在很大程度上限制了它在某些领域的应用, 因此需要对电子束固化环氧树脂的性能进行改善。由于无机纳米粒子的表面非配对原子多, 与环氧树脂发生物理或化学结合的可能性大, 具有提高环氧树脂性能的潜能[12,13]。目前国内外对纳米粒子/环氧树脂体系的电子束固化研究甚少, 本文中研究了纳米 SiO_2/双酚 A 环氧树脂体系的电子束固化特性, 探讨了纳米 SiO_2 的加入对环氧树脂电子束固化性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 原材料

双酚 A 型环氧树脂 618, 数均分子量 M_n =

收稿日期: 2004-07-09; 收修改稿日期: 2004-09-14
基金项目: 国家自然科学基金项目(59833110); 国家 863 项目(2001AA335020)
通讯作者: 张佐光, 教授, 博士生导师, 主要从事树脂基复合材料的研究 E-mail: zgzhang@buaa.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

400，分子量分布指数为 1.05，由无锡市树脂研究所提供；阳离子光引发剂二苯基碘鎓六氟磷酸盐(以下简称碘鎓盐)，自合成，经熔点测试、元素分析、质谱及核磁共振技术分析符合要求；纳米 SiO_2 由浙江舟山明日纳米科技有限公司提供，粒径约 20 nm；其它化学试剂均为市售，所有试剂在使用前均经过纯化。

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 200 μA。

1.3　实验方法及仪器

用 KQ3200E 型超声波清洗器，采用溶液-超声波法将纳米 SiO_2 和环氧树脂混合均匀。之后加入 1.5 %的引发剂(质量分数，下同)，混合均匀后，浇入模具，在空气气氛下进行电子束辐射。采用 JEOL 公司生产的 JEM-1230 型透射电镜观察纳米 SiO_2 的分散效果，如图 1 所示。

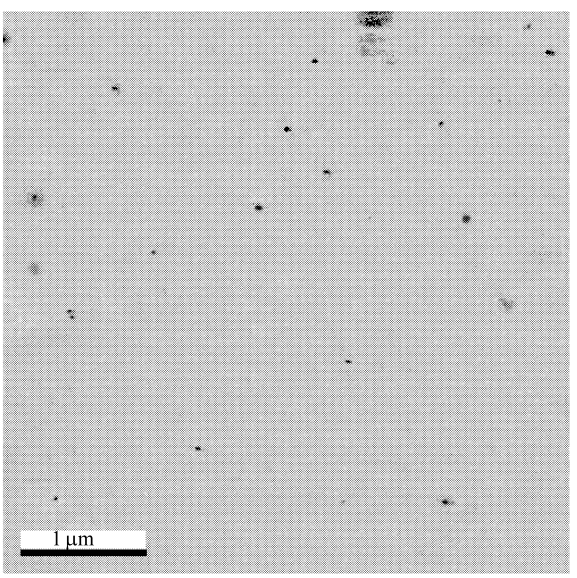


图 1　0.5 % 纳米 SiO_2/环氧树脂辐射体系的透射电镜照片

Fig. 1　TEM image of EB curing nano-SiO_2/epoxy resin composites with 0.5 % nano-SiO_2

在辐射过程中，应用 E 型热电偶实时监测体系的温度变化。辐射后样品的固化度用凝胶含量来表示，对凝胶含量的测定采用了溶剂萃取法。以甲苯为溶剂，将试样萃取 24 h 后干燥至恒重，计算样品的凝胶含量。

为观测电子束固化复合材料的固化尺寸及形貌，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，电子束通过锥形孔对试样进行辐射。用丙酮浸泡固化后的样品，溶解掉未固化部分的树脂，用游标卡尺测量浸泡后样品的固化区域的尺寸。

采用美国流变公司 DMTA-IV 动态力学分析仪对辐射后的样品进行动态热力学分析，测试温度范围为室温～300 ℃，升温速度为 5 ℃/min，测试频率为 1 Hz，样品的玻璃化温度 T_g 通过 tanδ 曲线的最高峰位置确定。

2　结果与讨论

2.1　固化过程中的温度效应

实验应用 E 型热电偶对不同纳米粒子含量的体系在辐射固化过程中的温度变化进行测试。由图 2 可见，在反应初期所有体系的温度陡然升高，在达到一个峰值后逐渐降低，并出现一个温度平台区；随着纳米粒子含量的增加峰值降低。

在电子束固化过程中，电子在体系中传播时将受到体系分子和无机粒子的碰撞、散射等作用，其能量的损失以热的形式散发出去；同时电子束与引发剂的碰撞产生活性中心引发交联固化反应，交联反应放出的热量与能量损失产生的热量在辐射反应初期随辐射剂量的增大急剧增大，来不及与环境发生热交换，从而导致体系的温度迅速升高。随着辐射剂量的增加，体系的交联密度增加，同时引发剂的浓度降低，产生的活性中心减小，从而固化的放热量减少；且随着固化度的增加，体系的热容增加，放热量减少，最终体系与环境热交换达到平衡

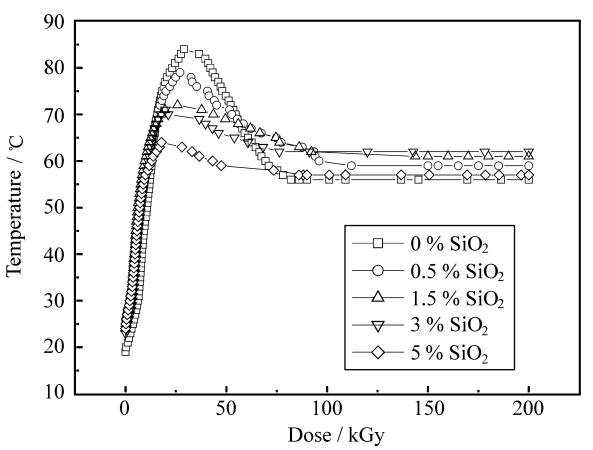


图 2　不同纳米 SiO_2 含量的辐射体系温度变化曲线

Fig. 2　Temperature as a function of dose for different contents of nano-SiO_2 in epoxy resin

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

状态。

随着纳米粒子含量的增加，电子束与纳米粒子的碰撞几率增加，由此损失的热量相应增加；同时电子束与引发剂碰撞的几率相对减小，产生的活性中心减小，使得固化放热量减少，而固化放热是温度升高的主要原因。因此随着纳米粒子含量的增加，峰顶的温度相应降低。

2.2 体系固化度的研究

实验中对纳米 SiO_2 含量不同的电子束固化体系的固化度进行测试，辐射剂量为 300 kGy。由图 3 可见，纳米 SiO_2 含量为 0.5 %体系的固化度最高，而后随着纳米粒子含量的增加，体系固化度降低。纳米粒子的加入对体系的影响主要有两方面：

(1) 电子束与纳米粒子相互碰撞改变电子束的传播方向，使电子的传播途径更曲折，遇到引发剂分子的几率增加，从而增加体系的固化度；

(2) 二者碰撞还会引起电子能量的衰减，使体系产生的活性中心浓度降低，从而使固化度降低。

此外，由前面的分析可知，随着纳米粒子含量的增加，体系的峰值温度逐渐降低。在辐射固化过程中，体系的温度将影响活性中心和体系分子的运动能力，进而对固化度造成影响。综合几个方面得知，当少量纳米粒子加入时，纳米粒子对电子束传播途径的影响起主要作用，同时较高的温度也有利于活性中心扩散，因此体系的固化度增加；但是当加入的无机纳米粒子含量达到一定值时，能量的衰减起主要作用，而且体系温度的降低限制了活性中心和体系分子的运动，因此，随着纳米粒子含量的进一步增加，辐射体系的固化度逐渐降低。

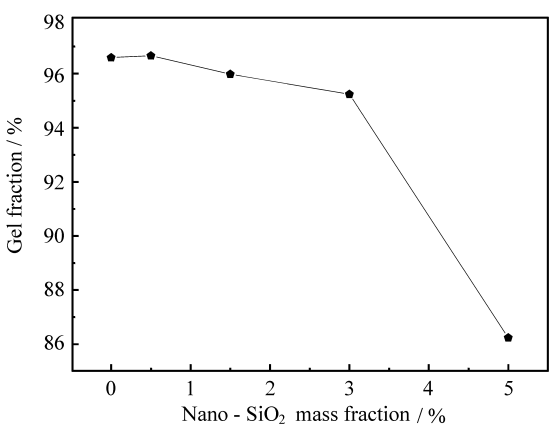


图 3 纳米 SiO_2 含量对体系固化度的影响

Fig. 3 The effect of nano-SiO_2 content on gel fraction of radiated systems

2.3 体系固化区域的尺寸分析

实验中用固化直径和固化厚度来表征辐射体系固化区域的尺寸。由图 4 可知，在经过 300 kGy 的电子束辐照后，体系的固化直径和固化厚度随纳米 SiO_2 含量的增加均呈现先增大后减小的趋势，纳米粒子含量为 0.5 %时试样的固化直径和固化厚度均达到最大值。

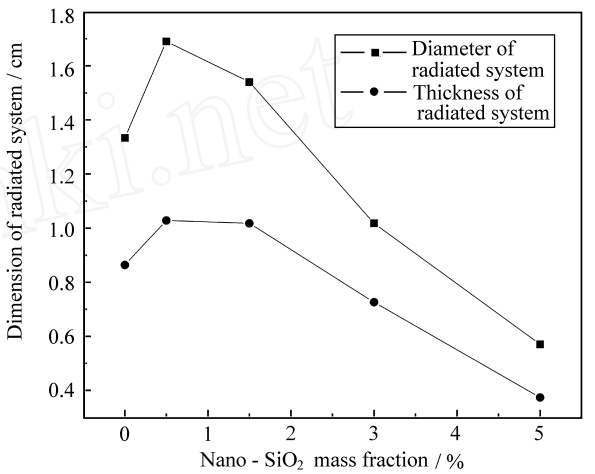


图 4 纳米 SiO_2 含量对试样固化区域尺寸的影响

Fig. 4 The effect of nano-SiO_2 content on dimension of radiated system

这是因为在电子束辐射固化过程中，进入树脂体系的电子除通过碰撞将能量传递给树脂分子外，还会与体系中的纳米 SiO_2 相碰，影响电子的运动方向和能量的分布，进而对固化试样的尺寸造成影响。

具体来说，纳米 SiO_2 与电子之间的相互碰撞首先会改变电子束的传播方向，一定程度上扩展了电子的入射区域，使电子在各个方向上发生能量的传播，引发树脂体系更广范围的固化反应，使树脂固化层的厚度和直径都相应地增大。但是纳米 SiO_2 与电子之间的碰撞结果除了改变电子运动方向外，还同时引起电子能量的衰减，当电子能量衰减到不能穿过先前所形成的固化层时，固化区域将不再增加。纳米 SiO_2 含量越大，单位体积内纳米 SiO_2 与电子的碰撞次数越多，能量的衰减也会随之越快，越不利于固化区域的增加。

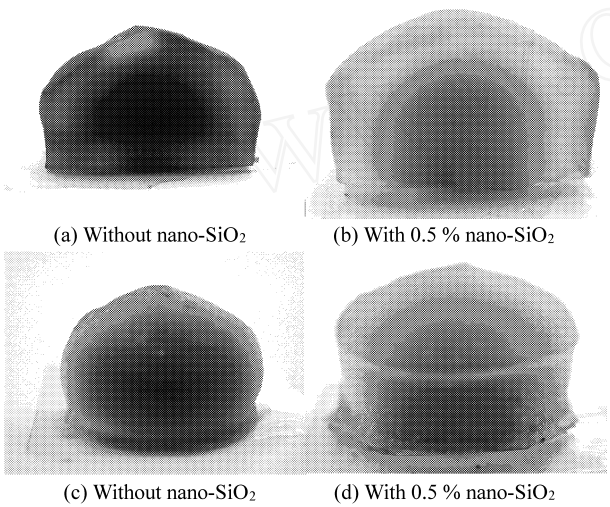
由此可见，纳米 SiO_2 含量对固化区域的影响并不是绝对的，少量纳米 SiO_2 的加入对电子束方向的改变占主导地位，有利于增大电子束能量在树脂体系中的传递范围，使树脂固化直径和固化厚度相应地增大。但是当加入的纳米 SiO_2 含量达到一

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

定值时，纳米 SiO_2 对电子束能量的衰减就起主导作用，从而影响了电子能量的传递范围，纳米 SiO_2 的含量越高，电子束能量衰减的现象就越明显，继续增大纳米 SiO_2 含量反而会引起固化区域的减小。

2.4　对固化物宏观形貌的观察

将未加入纳米 SiO_2 的环氧体系和加入 0.5 % 纳米 SiO_2 的环氧体系，在相同辐射条件下固化(总辐射剂量 300 kGy，剂量率 100 Gy/s)。固化后立即倒出树脂，用丙酮清洗表面，观察此时试样的形貌，见图 5。



(a) Without nano-SiO_2　(b) With 0.5 % nano-SiO_2

(c) Without nano-SiO_2　(d) With 0.5 % nano-SiO_2

图 5　电子束固化试样未浸泡前宏观形貌

((a)、(b)为剖面；(c)、(d)为侧面)

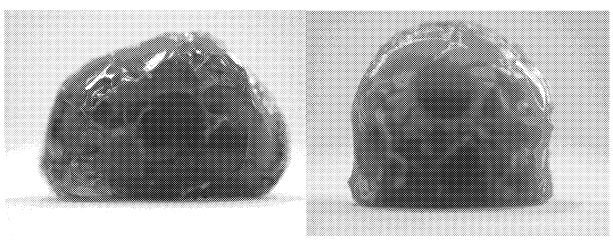
Fig. 5　The appearance of EB cured sample before dipping in acetone ((a), (b) is profile; (c), (d) is side elevation)

对于未添加纳米 SiO_2 的固化体系，固化物从整体上来看颜色较深，整个固化物呈现以电子束入射点为中心的近似半球形，并且从辐射点沿径向到半球边缘部分颜色有规律地由深到浅变化，外层为黄白色半球形凝胶状物质，颜色也由深到浅地变化，并且在外层和内层之间有一层颜色介于中心层和外层之间的过渡层。形成中心层、过渡层和外层的主要原因跟引发固化的电子能量不同、体系的固化程度不同有关。一般来说，由电子束直接入射引发交联固化的部分，因为电子能量较高，所形成的活性中心浓度较高，发生交联固化的程度较高，因而中心层颜色较深；而电子束在进入树脂体系的过程中，电子被慢化散射产生大量次级电子，也会在体系中引发固化反应，但这部分次级电子能量较低，在体系中所引发的活性中心浓度也相对较低，所以固化度较低，在宏观上表现出颜色较浅。

添加有纳米 SiO_2 的环氧树脂体系与未添加纳米 SiO_2 的体系在宏观形貌上有相似之处，都有类似中心层、过渡层和外层的结构，但整体颜色却相对较浅，这是因为纳米 SiO_2 对可见光有较强的反射作用，当它作为分散相添加到环氧树脂后使体系颜色比未添加纳米 SiO_2 体系的颜色要浅一些。

此外，与未添加纳米 SiO_2 体系不同的是添加有纳米 SiO_2 的体系所形成的固化物外形呈现以电子束入射点为中心的圆柱体和圆锥体的“加合体”，这可能与添加纳米 SiO_2 后改变了电子束在树脂体系中的能量传播机制有关。

将上述试样用丙酮泡洗 14 d，取出后干燥，观察此时的形貌，如图 6 所示。



(a) Without nano-SiO_2　(b) With 0.5 % nano-SiO_2

图 6　电子束固化试样浸泡 14 d 后宏观形貌

Fig. 6　The appearance of EB cured sample dipped in acetone 14 days

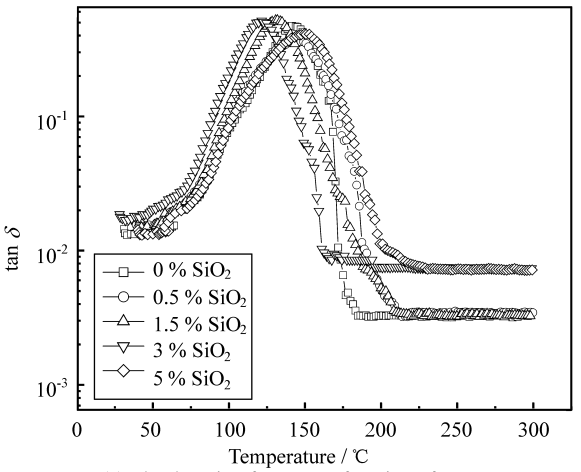
此时二者的宏观形貌也有相似之处，都是由一个个圆片拼成的有棱角的不规则半球体或者“加合体”，这说明两个体系在生长机制上有着相似之处，各个圆片以各自由电子束引发产生的活性中心为起始点，以螺旋式生长相互交联直至成为整体。

2.5　体系的动态力学性能分析

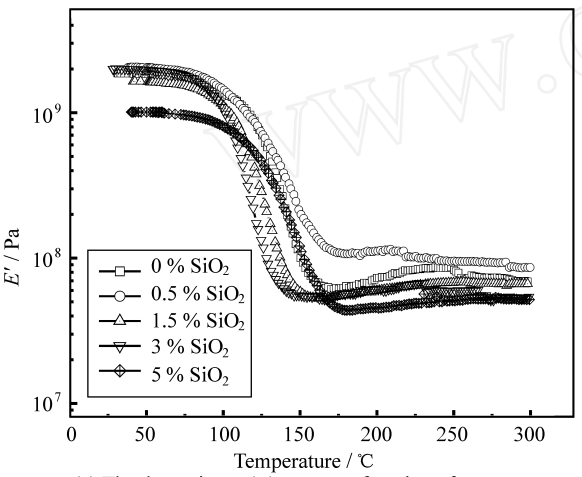
对经过 300 kGy 辐射剂量辐射后的试样进行动态力学性能测试，测试结果如图 7 所示。

从图 7(a)可以看出，除 5 %纳米 SiO_2 体系外，纳米 SiO_2 含量对另外 4 个体系 T_g 的影响与其对固化度的影响保持一致，即 T_g 随纳米 SiO_2 含量的增加呈现先上升后下降的变化趋势，在纳米 SiO_2 含量为 0.5 %时，固化度和玻璃化转变温度均达到最大值。这是因为，固化度越高，表明体系的交联程度越高，其交联网络密度增加越大，分子链活动空间则会相对减少，分子链的运动能力就越低，因而玻璃化转变温度越高。但 5 %纳米 SiO_2 体系的固化度最低，而其玻璃化转变温度却最高。这可能是

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a) The damping factor as a function of temperature



(b) The dynamic modulus E' as a function of temperature

图 7　纳米 SiO_2/环氧树脂体系的动态力学性能曲线

Fig. 7　The dynamic mechanic performance curves of nano-SiO_2/epoxy resin system

因为该体系中纳米粒子含量较大，而且纳米 SiO_2 本身粒径较小，可占据环氧树脂中的一些“小孔”，大量填充链段运动所需的自由体积，使体系分子链段运动的自由体积浓度降低，限制了链段运动，因此出现玻璃化转变温度偏高的现象。

由图 7(b) 可以看到，除 5 % SiO_2 体系外，另外 4 个体系的常温模量大小基本一致，而前者的常温模量则明显偏低。

根据橡胶的弹性理论，交联体系的剪切模量 G 和交联点间平均分子量 $\widetilde{M}c$ 之间存在着一定关系，即

$$G = \rho R T / \widetilde{M}c \qquad (1)$$

式中：ρ 为比重；R 为气体常数；T 为绝对温度。假设在拉伸中无体积变化，泊松比 $\nu = 0.5$，因而根据弹性模量 $E' = 2G(1+\nu)$，可以得到

$$E' = 3\rho R T / \widetilde{M}c \qquad (2)$$

式(2) 在较高固化度范围内也适用于热固性塑料[14]。根据式(2)，在这几种体系中，纳米粒子含量为 5 % 体系的固化度相对较低，分子链上发生交联反应的程度也较低，因而交联点间平均分子量 $\widetilde{M}c$ 较大，所以表现出来的常温模量也最低。而其他 4 个体系固化交联的程度相差不大(均在 90 %以上)，所以这 4 个体系的常温模量基本不受纳米 SiO_2 含量的影响。虽然所添加的纳米 SiO_2 本身模量大，但是当环境温度低于环氧树脂的玻璃化转变温度时，环氧树脂的分子链段因被冻结而紧紧包裹着纳米 SiO_2，纳米 SiO_2 本身的增刚能力没有体现出来。

对比 5 个体系的高温模量，纳米 SiO_2 对高温模量的影响趋势基本上也与纳米 SiO_2 对固化度的影响趋势相同，即固化度和高温模量都随着纳米 SiO_2 含量的增加呈现先上升后下降的变化趋势，在纳米 SiO_2 含量为 0.5 %时，固化度和高温模量均达到最大值。这是因为，固化度越高，体系的平均交联密度越大，交联点间的网链越短，则链段的柔性因被其两端交联点所限制而表现出来体系的高温模量越高。所以纳米 SiO_2 含量对高温模量的影响基本上与其对固化度的影响趋势保持一致。

3　结　论

(1) 在反应初期所有体系的温度都陡然增加，在达到一个峰值后逐渐下降，并出现一个温度平台区；峰值温度随着纳米粒子含量的增加而降低。

(2) 少量纳米 SiO_2 的加入有利于同时提高试样的固化区域尺寸、固化度、T_g 和高温模量。除粒子含量为 5 %的固化试样的常温模量明显偏低外，纳米 SiO_2 含量对其他体系的常温模量基本没有影响。

(3) 电子束固化 SiO_2 粒子/环氧树脂体系与未添加 SiO_2 粒子的电子束固化环氧树脂在生长机制上有相似之处。SiO_2 粒子的加入改变了电子束的传播机制，从而影响了体系的宏观形貌。

参考文献：

[1]　Sui G, Zhang Z G, Chen C Q, *et al*. Analyses on curing process of electron beam radiation in epoxy resins [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 78(2): 349 - 357.

[2]　Sui G, Zhang Z G, Liang Z Y, *et al*. Dynamic mechanical studies on epoxy resins cured by electron beam radiation [J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, A342: 28 - 37.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[3] 隋　刚, 张佐光, 袁宇慧, 等. 增强纤维对环氧树脂基体电子束固化特征的影响研究 [J]. 复合材料学报, 2003, 20(2): 1 - 6.
Sui G, Zhang Z G, Yuan Y H, *et al*. Study on effect of reinforce fiber on characteristic of electron beam curing in epoxy resin matrix [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2003, 20(2): 1 - 6.

[4] Klosterman D A. Characteristics of an electron beam used for basic research studies on composites curing [A]. In: Proceeding of the 48th International SAMPE Symposium and Exhibition (Vol. 48 II) [C]. Long Beach: SAMPE (The Soicety for the Advancement of Material and Process Engineering), 2003. 2370 - 2385.

[5] Li F M, Bao J W, Chen X B, *et al*. Factors influencing EB curing of epoxy matrix [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 2863(3-6): 557 - 561.

[6] 郑亚萍, 宁荣昌, 乔生儒. 环氧树脂基纳米复合材料研究进展 [J]. 化工新型材料, 2001, 28(3): 17 - 18.
Zheng Y P, Ning R C, Qiao R S. Process of epoxy-nanocomposites [J]. *New Chemical Materials*, 2001, 28(3): 17 - 18.

[7] Zhang Z G, Sui G, Zhong W H, *et al*. Effect of heat treatment on thermomechanical properties of electron beam-cured epoxy resins [J]. *Polymer and Polymer Composites*, 2002, 10(6): 467 - 480.

[8] Zsigmond B, Halasz L, Czvikovszky T. Electron beam processing of carbon fiber reinforced braided composites [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, 67(3-4): 441 - 445.

[9] 张佐光, 隋　刚, 仲伟虹. 电子束辐射固化环氧树脂的反应过程分析 [J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(8): 1506 - 1510.
Zhang Z G, Sui G, Zhong W H. Analyses on electron beam-curing of epoxy resin [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24(8): 1506 - 1510.

[10] Lopata V J. The Manufacture and repair of high-performance composites using electron beam curing [J]. *Materials Technology*, 1999, 14(6): 63 - 70.

[11] 隋　刚, 张佐光, 李凤梅, 等. 电子束辐射固化环氧树脂的动态力学分析 ——辐射剂量、引发剂用量及热处理的影响 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(3): 10 - 15.
Sui G, Zhang Z G, Li F M, *et al*. Dynamic mechanical analysis on electron beam curing of epoxy resins ——Influence of radiation dosage, initiator dosage and heat treatment [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2002, 19(3): 10 - 15.

[12] Novak B M. Hybrid nanocomposite material-between inorganic glasses and organic polymers [J]. *Adv Mater*, 2003, 5(6): 422 - 426.

[13] 胡圣飞, 徐声均, 李纯清. 纳米级无机粒子对塑料增韧增强研究进展 [J]. 塑料, 1998, 27(4): 13 - 17.
Hu S F, Xu S J, Li C Q. Process in plastics toughening by nano-inorganic filler [J]. *Plastics*, 1998, 27(4): 13 - 17.

[14] 何曼军, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000. 326 - 359.
He M J, Chen W X, Dong X X. Macromolecule Physics [M]. Shanghai: Fudan University Press, 2000. 326 - 359.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net