复合材料学报 第18卷 第2期 5月 2001年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 18 No. 2 May 2001

文章编号: 1000-3851(2001)02-0054-03

电子束作用下树脂体系的固化行为

李 敏, 张佐光, 仲伟虹, 张大兴
(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 根据电子束固化复合材料树脂体系的原理,从引入辐敏性的基团入手,合成了含硅丙烯酸酯的活性稀释剂、芳香族酰亚胺活性单体、含丙烯酸的PMR型聚酰胺酸和单官能、双官能的马来酰亚胺单体。在此基础上,对合成所得到的产物和几种环氧树脂进行了辐射交联实验,并考察与分析了不同树脂的辐射固化反应行为。与此同时对合成所得产物进行了表征,对固化物性能进行初步测试。所得研究结果,对电子束固化树脂体系的进一步研究具有重要的参考价值。

关键词: 复合材料; 电子束固化; 树脂基体; 聚酰亚胺; 环氧树脂
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

STUDY OF ELECTRON BEAM CURING RESINS

LI Min, ZHANG Zuo-guang, ZHONG Wei-hong, ZHANG Da-xing
(School of Materials Sci. and Eng, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: The use of electron beams to initiate polymerization reactions is an area on which much interest has focused. The curing of vinyl monomers such as acrylates and maleimides by means of high energy electron beam irradiation normally proceeds via a free-radical mechanism. While e-beam-induced polymerization of epoxy resins proceeds via a cationic mechanism in the presence of an appropriate photoinitiator. This work investigated the synthesis of new maleimide, aromatic imide monomers, active PMR polyamide acid and silaceous acrylates containing vinyl groups. The cure activity of these vinyl monomers was conducted, so as the epoxy resins. The results suggested that the potential curability exists in the active groups and the structure of the chain.

Key words: electron-beam; polyimide; maleimide; epoxy resin

电子束(Electron-Beam)固化复合材料工艺是降低复合材料成本的有效方法之一。所谓电子束固化成型就是应用高能电子束引发复合材料的树脂体系发生聚合或交联反应。相对热固化而言,EB固化成型有许多优点[1~3]: (1) 可以实现室温或低温固化,降低材料的固化收缩率与残余应力,利于复合材料制件尺寸的控制,并有效降低复合材料的制造成本。(2) 固化速度快,成型周期短。(3) 适于电子束固化的树脂体系,较少或不含易挥发的有机溶剂,从而大大降低对环境的污染。(4) 工艺操作性好,比通常的热固性树脂体系的室温储存期长得多。并且EB固化便于实现连续化工艺。它还可以与RTM等成型工艺相结合进一步降低复合材料制造成本。据报道,采用EB固化技术可以节约25%～65%的制造成本。EB固化的关键技术之一是复合材料的树脂体系应有辐敏性。因此研究对电子束具有辐敏性的树脂体系是当前的一个热点[4~7]。本文作者从引入辐敏性基团入手,首先合成了含硅丙烯酸酯活性稀释剂、两种马来酰亚胺单体及含丙烯酸的酰亚胺预聚物。在此基础上,对所合成的产物和四种不同的环氧树脂进行了辐射交联,并考察和分析了这些树脂的辐射固化反应行为。与此同时,对合成产物和固化产物用红外光谱作了表征。其研究结果,对进一步研究电子束固化树脂体系具有很强的指导意义。

1 实验部分

二苯基碘鎓六氟磷酸盐的合成

定量地将乙酸酐和浓硫酸于冰水浴中混合均匀

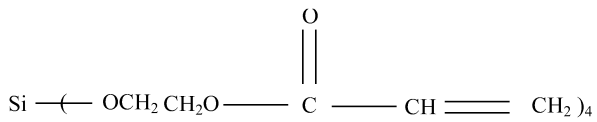
收稿日期: 2000-08-25; 收修改稿日期: 2000-10-13
基金项目: 国家自然科学基金重点项目资助(59833110)
作者介绍: 张佐光(1952),男,博士,教授,主要从事高性能树脂基复合材料方面的研究。

后, 滴入碘酸钾与苯的混合物中充分反应, 再加入 KPF_6 的水溶液, 过滤, 即得到粗产物。然后用重结晶的方法提纯碘鎓盐, 得到白色针状晶体。

2　结果与讨论

2.1　含硅丙烯酸酯活性稀释剂的合成与固化

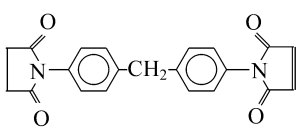
设计其分子结构为



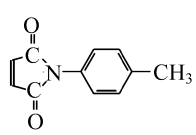
合成方法: 以正硅酸乙酯和丙烯酸 U-羟基乙酯为起始原料, 在月桂酸二丁酯的催化下于 100～110℃条件下进行酯交换反应, 制备上述产物。反应过程中不断蒸出乙醇, 以提高反应的转化率, 同时可以估计反应进度。将所得含硅丙烯酸酯活性稀释剂用红外光谱仪测定, 谱图中波数 1085cm^{-1} 和 1080cm^{-1} 为 Si-O-C 对称伸缩振动和反对称伸缩振动峰; 1721cm^{-1} 为羰基的伸缩振动峰; 1634cm^{-1} 则是双键伸缩振动峰; 由此可以初步确定得到的淡黄色油状液体即为目标产物。产物的粘度较反应物的低, 可以作稀释剂使用。选择设计这一分子作为活性稀释剂, 主要是考虑到含硅分子粘度低、反应活性高, 所得材料韧性好, 同时四官能分子可使固化产物的交联密度提高。由此估计可得到硬而韧的材料。研究表明固化过程体积不收缩, 固化物的硬度为 6H (按铅笔硬度估计) 以上。由其固化前后的红外光谱图知 1634cm^{-1} 处的双键峰明显减小, 但未完全消失, 因此, 辐射后需进行后处理。

2.2　马来酰亚胺单体的合成与固化

设计两种马来酰亚胺单体结构分别如下:



BMI-1



BMI-2

其合成方法为, 以马来酸酐和对甲苯胺为起始原料, 在室温下反应, 第一步生成对甲苯马来酰胺酸, 将其分离提纯后溶于醋酐, 加热回流得初产物。经水洗、干燥, 可得到亮黄色的针状晶体, 即 BMI-2。BMI-1 单体的合成采用马来酸酐和 4, 4′-二氨基二苯甲烷为起始原料, 合成方法与上述相似。用 KBr 压片法, 测定红外光谱确定二者为目标产物。马来酰亚胺的电子束辐射聚合可视为自由基型, 而其羰基的存在使得双键成为贫电子键, 因此马来酰亚胺的辐射敏感性低, 其交联密度较低。为了提高马来酰亚胺的辐射固化度, 需要加入活性稀释剂。合成 BMI-1 和 BMI-2 单体, 是将具有强分子间作用力的单官能度单体和双官能度单体引入大分子网络中, 降低交联点之间分子链的活动性, 从而可以提高 T_g、强度等性能。将含硅丙烯酸酯活性稀释剂、乙烯基吡咯烷酮及马来酰亚胺单体按不同比例配合后, 进行辐射交联, 可获得较高玻璃化转变温度 (T_g) 的固化产物, 且该 T_g 随辐射剂量的变化情况, 如表 1 所示。固化后, 所得产物的交联网络结构可用如下模型表示:

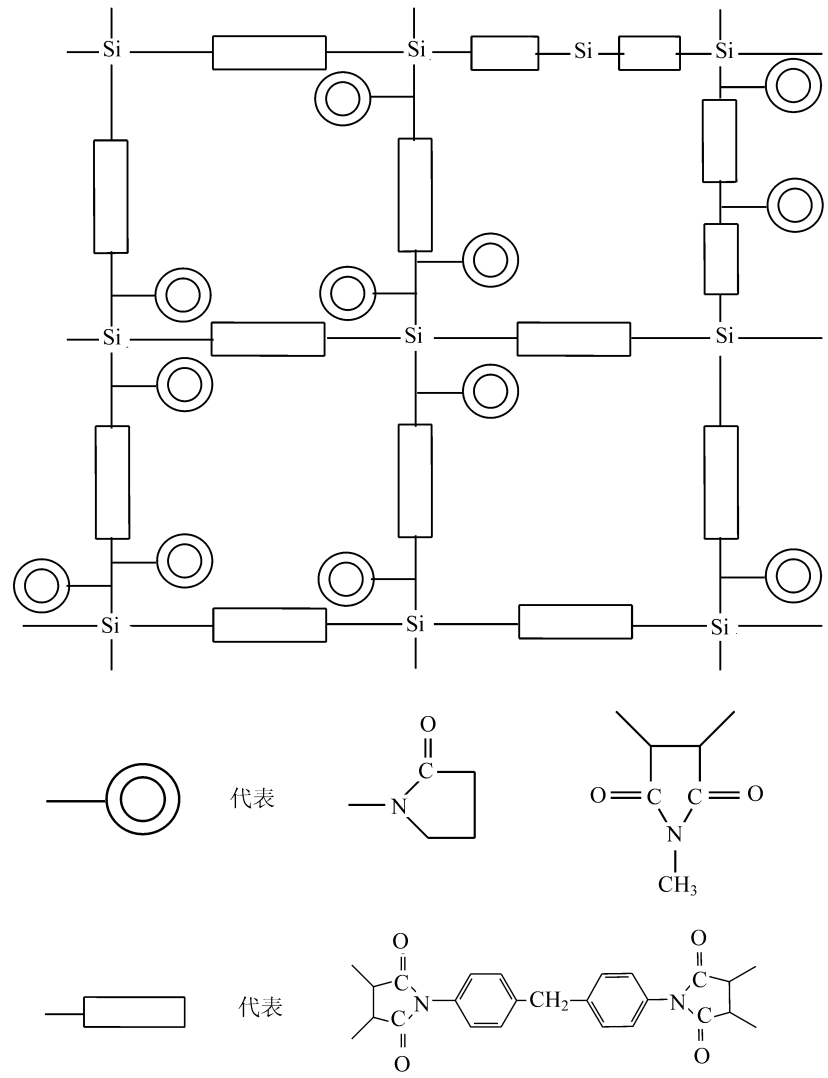


图 1　交联网络结构模型

Fig. 1　The model of cured structure

表 1　A_g 与辐射剂量的相关性

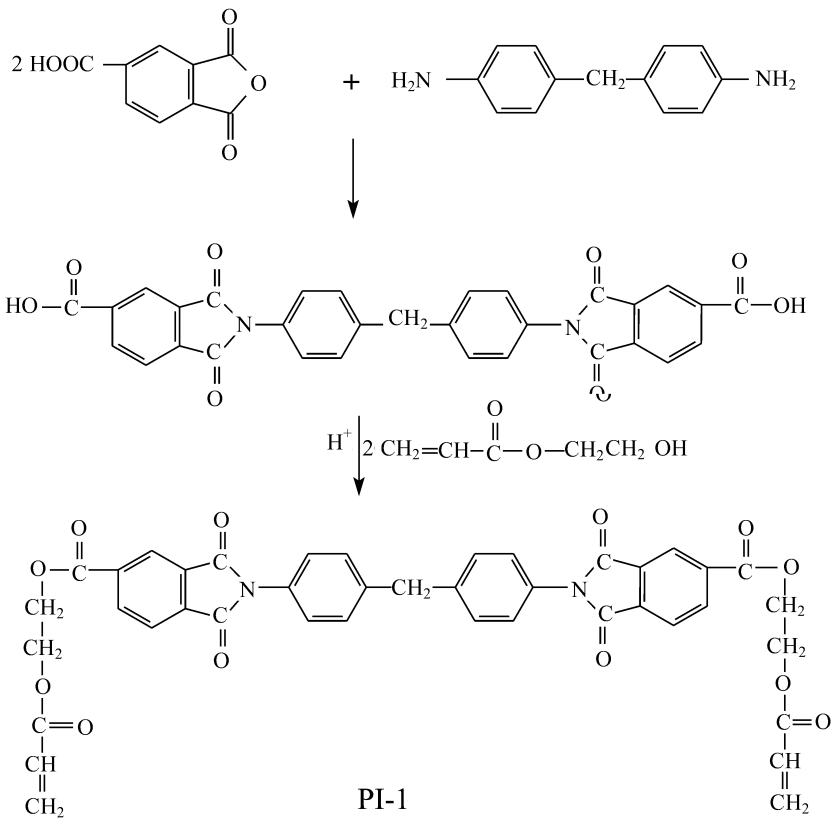
Table 1　The relation of A_g and irradiation doses

辐射剂量/ kGy	T_g/ ℃
150	170
250	202
400	196

2.3　芳香族酰亚胺单体的合成与固化

通常的聚酰亚胺在电子束作用下, 不会直接发生交联反应。若将多官能的电子束活性基团引入到芳香族酰亚胺单体中, 则可使其体系发生固化反应, 制成高性能的聚酰亚胺材料。含电子束活性基团的

芳香族酰亚胺单体的合成原理如下:



将合成的芳香族酰亚胺单体溶于 NVP 中,再加入一定量的含硅丙烯酸酯活性稀释剂,经辐射固化可得到坚硬的材料。实验发现,该单体在常温下溶解度较小。原因是其分子为全芳环结构,分子链僵硬且对称性高,故需要采取在苯环上引入大的取代基团、引入扭曲的非共平面结构或共聚等方法,对单体结构进行改性,以提高它的溶解性和固化物的韧性。

2.4　PMR 型聚酰胺酸的合成与固化

含丙烯酸结构的聚酰胺酸的合成方法是以酮酐和内次甲基四氢苯二甲酸酐(NA)分别与丙烯酸 U-羟乙酯(HEA)作为原料,首先进行酯化反应,反应在回流温度下进行,要防止双键发生热聚合。然后将所得产物定量地与 4,4'-二氨基二苯甲烷制备聚酰胺酸溶液。

将所合成的含有丙烯酸结构的 PMR 聚酰胺酸溶液、传统的 PMR 聚酰胺酸溶液和除去乙醇溶剂后得到的聚酰胺酸粉末,分别用电子束辐射,结果含丙烯酸结构的 PMR 聚酰胺酸溶液在低辐射剂量下即可固化,而另两种样品均未固化。从这一实验结果可以看出,聚酰胺酸的辐射固化属于自由基型反应机理,前者由于含有丙烯酸结构,可通过键的断裂所形成的溶剂化电子或自由基引发反应。而后两者由于"阻障"效应,不能固化。同时可知乙醇对传统的 PMR 型酰胺酸的辐射固化,没有促进作用。

2.5　环氧树脂的辐射固化

为了探讨环氧树脂在电子束作用下的固化行为,本实验分别采用两种缩水甘油醚类环氧(828,648)和缩水甘油胺类环氧树脂(AG80,AFG90)进行电子束固化。其方法是将环氧树脂加热至一定温度,再加入适量的碘铸翁盐使其溶解完全。然后将配好的树脂体系浇入模具中,在设计剂量下进行电子束固化。实验表明,828 环氧树脂和 648 环氧树脂在碘铸翁盐的引发下可以固化,固化物呈深褐色。而 AG80 环氧树脂和 AFG90 环氧树脂则不能固化。这是因为碘铸翁盐在电子束辐射下分解产生强质子酸,而缩水甘油胺实际上是一个碱性的叔胺基团,因此强质子酸一旦生成就会与碱性叔胺发生中和反应,使其失去引发环氧官能团开环固化的功能。

3　结　论

(1) 本研究所合成的含硅丙烯酸酯活性稀释剂与三种马来酰亚胺单体,均可进行自由基型辐射交联,且固化产物有较高的硬度,若把这些可辐射交联的单体引入大分子网络中,可使整个体系实现辐射固化,为辐射固化树脂体系研究开辟了一条新路。

(2) 相同辐射剂量下含丙烯酸的酰亚胺预聚物可以进行自由基交联固化,而传统的 PMR 酰亚胺则不能固化。

(3) 缩水甘油醚类(828,648)环氧树脂在电子束与辅敏剂作用下可以进行阳离子固化,而缩水甘油胺类(AG80,AFG90)环氧树脂由于强质子酸的存在,在上述条件下则不能固化。

参考文献:

[1] Glauser T, Johansson M, Hult A. Electron-beam curing of thick thermoset composite matrices[J]. J Pol, 1999, (40): 5297.

[2] Lopata V J, Janke C J. Analysis of identical epoxy resin formulations cured thermally[A]. 44th Intern SAMPE Symposium[M/CD]. 1999. 602.

[3] Chappas W J EB transport though composite structures[A]. 44th Intern SAMPE Symposium[M/CD]. 1999. 611.

[4] Parrot P, His S, Bourseresu F. Electron Beam cured composites[A]. 44th Intern SAMPE Symposium[M/CD]. 1999. 1354.

[5] Drzal L T, Rich M J, Drown E K. Possible mechanisms responsible for low levels of adhesion between carbon fibers and epoxy matrices in E-Beam processed composites[A]. 44th Intern SAMPE Symposium[M/CD]. 1999. 633.

[6] Crasto A S. Electron Beam cure of composite for aerospace structure[A]. 42nd Intern SAMPE Symposium[M/CD]. 1997. 11.

[7] Hoyt A E. Novel resin for E-Beam manufacturable composites space structure[A]. 42nd Intern SAMPE Symposium[M/CD]. 1997. 509.