复 合 材 料 学 报　　第21 卷　第6 期　12 月　2004 年
Acta Materiae Compositae Sinica　　Vol. 21　No. 6　December　2004

文章编号: 1000-3851(2004) 06-0047-06

电子束固化环氧树脂温度效应影响因素分析

袁宇慧, 张佐光*, 李　敏, 李玉彬, 孙志杰
(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘　要:　对环氧树脂电子束辐射过程中的温度特性进行了研究。利用实时3D 温度场采集系统测定了辐射过程树脂体系的温度, 探讨了环氧树脂化学结构、分子量、引发剂、稀释剂及其含量对体系温度的影响。结果表明, 电子束作用于体系后, 体系温度随辐射剂量的加大而升高, 但当剂量达到某一值后, 体系温度不再升高而保持恒定; 此种热效应主要是由被辐射体系吸收高能电子能量引起的。树脂分子的吸电子能力取决于环氧树脂分子的化学结构, 与分子量无关。加入稀释剂之后, 体系会出现温度峰, 且随着稀释剂含量的增多, 温度峰峰顶温度升高。

关键词:　环氧树脂; 电子束辐射; 温度; 稀释剂
中图分类号:　TB332　　**文献标识码**: A

EFFECTING FACTORS ON THE TEMPERATURE CHARACTERIZATION IN ELECTRON-BEAM CURING OF EPOXY RESINS

YUAN Yuhui, ZHANG Zuoguang*, LI Min, LI Yubin, SUN Zhijie
(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics & Astronautics, Beijing 100083, China)

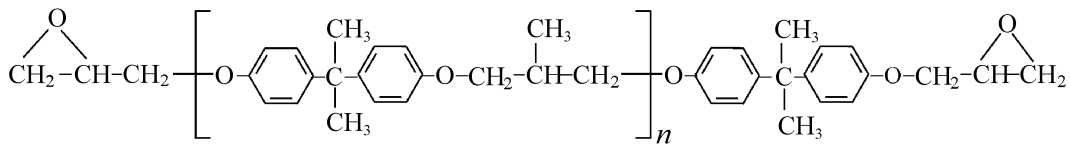
Abstract:　The temperature characterizations of epoxy resin systems during electron-beam curing were measured by using automatic testing and collection systems. The effects of different factors, such as the chemical structures, the molecular weights of epoxy resins and the concentration of resins in the mixture with dilution were investigated. The properties of cured resins were evaluated by the gel mass fraction and the dynamic mechanical analysis. The data indicate that the rising of temperature in resins mainly results from the electron energy absorbance by the epoxy resins, in the process of EB curing, and the absorbency of resin systems depends on its chemical structures rather than the molecular weight of the epoxy oligomer. The addition of diluting agent would change the temperature characterization of resin systems and it was found that the more the concentration of the diluting agent, the higher the peak of temperature curves.

Keywords:　epoxy resins; electron beam curing; temperature; dilution

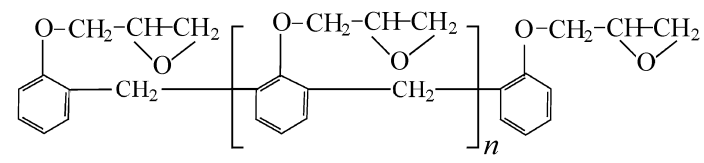
复合材料的成型工艺多种多样, 如手铺成型、树脂转移成型(RTM)、缠绕成型等, 固化工艺多采用传统的热压釜热固化方法。近年来, 出现了诸如X-射线固化、激光固化、电子束固化、微波及超声波等多种辐射固化工艺[1~4], 其中低能电子束固化技术以其独特的优势引起人们重视。电子束固化树脂基复合材料技术是一种不需加热、不用热压罐的新型固化技术, 可以与现有的复合材料成型技术, 如手工/自动铺叠、缠绕、RTM、拉挤等工艺相结合, 得到的固化产物在力学性能、吸水率、玻璃化转变温度等方面可以达到甚至超过传统的热压罐固化产物[5~10]。

环氧树脂以其综合性能好、固化方便、适用范围广等特点成为先进复合材料最主要的基体树脂之一。但用作先进复合材料基体的环氧树脂热固化温度常在120～180 ℃, 固化温度高, 固化周期长, 材料容易产生热应力。电子束固化可以在室温下进行, 使材料收缩率低、残余应力小, 同时可以使用廉价的不耐高温材料来制造模具, 从而降低了产品成本。环氧树脂中的大多数品种已被证实具有辐射

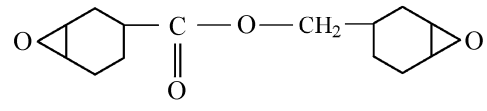
收稿日期: 2004-01-09; 收修改稿日期:2004-05-10
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59833110)
通讯作者: 张佐光, 教授(博导), 主要从事先进树脂基复合材料的研究　E-mail: zhangzuog@263.net



(a) Bisphenol A epoxy resin



(b) Phenol aldehyde epoxy resin



(c) Alicyclic epoxy resin

图1　环氧树脂的化学结构

Fig. 1　The chemical structures of epoxy resins

反应活性，成为可电子束固化复合材料的主要树脂基体，因此对电子束固化反应特性的研究具有重要的理论及应用价值[11~14]。研究发现，在电子束固化过程中会产生热效应，使实际反应温度高于室温。因此，研究室温电子束固化不同环氧树脂体系的温度效应对于进一步研究材料的残余应力以及材料加工和后处理工艺的选择，具有指导意义。

1　实验部分

1.1　原材料

实验研究了5 种环氧树脂，其化学结构如图1 所示。环氧树脂EBI：双酚A 型，数均分子量 M_n = 400，环氧值 E = 0.51，无锡市树脂研究所提供；环氧树脂EBII：双酚A 型，数均分子量 M_n = 900，环氧值 E = 0.22，无锡市树脂研究所提供；环氧树脂EBIII：双酚A 型，数均分子量 M_n = 1400，环氧值 E = 0.14，无锡市树脂研究所提供；环氧树脂EBIV：酚醛型环氧树脂，环氧值 E = 0.61，上海合成树脂研究所提供；环氧树脂EBV：脂环族环氧树脂，环氧值 E = 0.71，天津合成材料工业研究所提供。

阳离子光引发剂二苯基碘鎓六氟磷酸盐(简称碘鎓盐)，按文献[15]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；其他化学试剂均为市售，所有试剂使用前都经过纯化。

1.2　实验方法及仪器

将配制好的含有碘鎓盐引发剂的环氧树脂混合物浇注在50 mm×10 mm×2 mm 的模具中，在空气气氛下进行电子束辐射，用BH315-T01 型3D 温度场采集系统测定辐射过程树脂体系的温度，固化后脱模。采用溶剂萃取法测定了辐射固化后环氧树脂的凝胶含量。采用美国流变公司DMTA-IV，对辐射后环氧树脂样品进行了动态热力学性能分析，得到其贮能模量E′及内耗tan δ随温度变化曲线，测试温度范围为室温～300 ℃，升温速度为5 ℃/min，测试频率为1 Hz，样品的玻璃化温度通过tan δ曲线的最高峰位置确定。

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 Gy/s、50 Gy/s；束流为2×10^{-4} A。

2　结果与讨论

环氧树脂在电子束辐射下将产生热效应，这是由于体系对高能电子束的吸收以及辐射交联反应放热等原因引起的。本文中为了弄清这两种热效应的主导作用，研究了环氧树脂化学结构、数均分子量、稀释剂及其用量等对辐射固化体系温度的影响规律。

2.1　环氧树脂的吸电子能力

图2 为不同环氧树脂体系吸收辐射能量热效应的温度曲线。由图2 可以看出，电子束作用于体系后，体系温度随辐射剂量的加大而升高，当剂量达到一定量后，体系温度不再升高而保持恒定；另外，具有不同化学结构的环氧树脂最终达到的稳定温度不同，而分子量的大小对稳定温度的影响不大。

因为在辐射过程中，随着辐射剂量的增加，进入树脂体系的高能电子逐渐增多。以光速运动的高能电子，撞到介质分子后，与介质分子相互作用，产生电磁辐射、弹性碰撞、非弹性碰撞等，在短时间内将能量传递给介质分子。电子束与介质的相互作用是一个一次性过程，即仅通过一次与介质相互作用，把它们的全部或部分能量传递给介质中的束

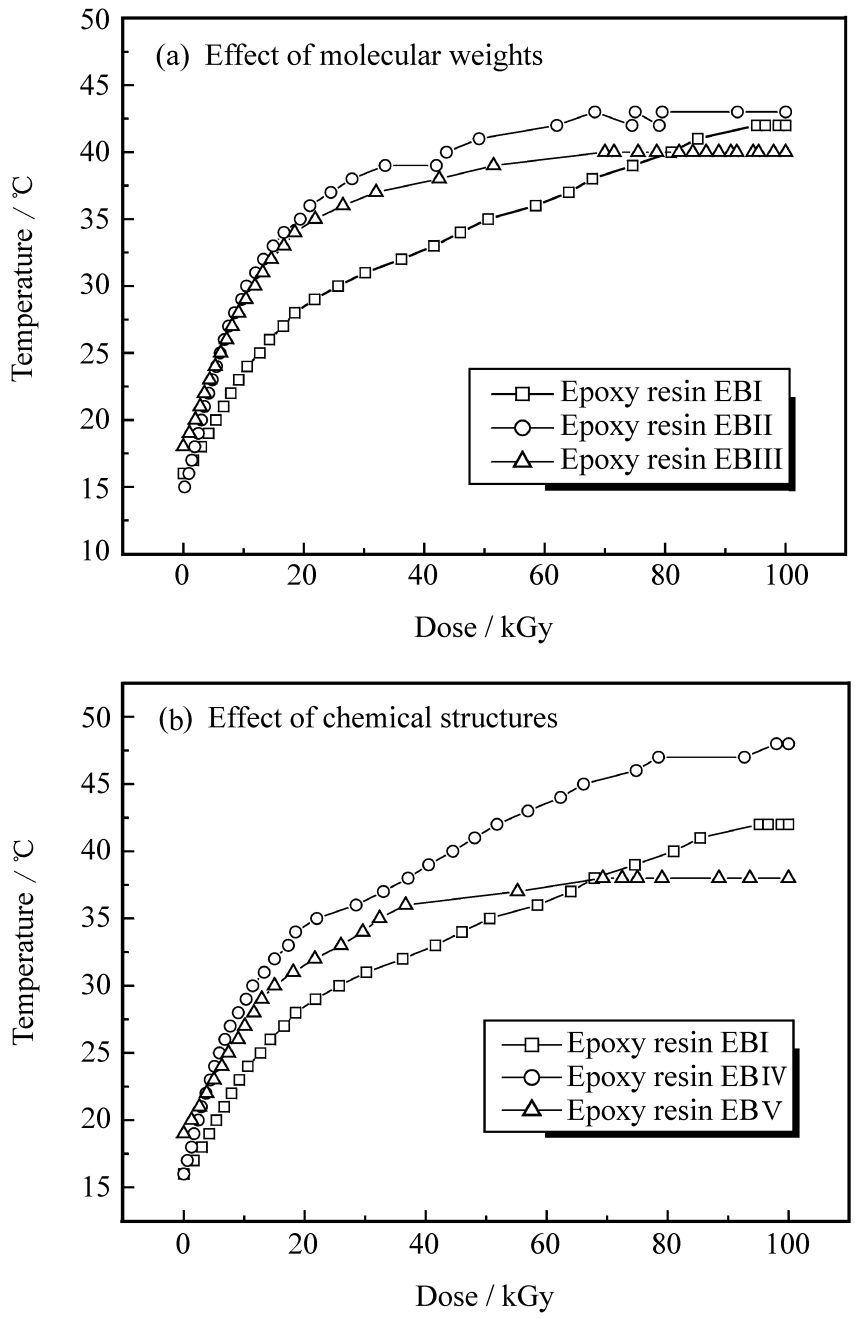


图2 不同种类环氧树脂吸收辐射能量的温度变化

(剂量率为100 Gy/s)

Fig. 2 The temperatures of pure epoxy resins as a function of the radiation dosage of the electron beam (the dose rate is 100 Gy/s)

缚电子，入射粒子本身消失或被散射，产生的次级电子与入射电子一样，在介质中产生电离和激发。介质分子吸收能量后，使原有的热平衡破坏形成活性种(离子、电子、自由基等)，同时因损失能量而慢化的高能电子激发分子振动而热能化，使体系温度升高。分子振动频率、幅度受分子结构(与分子内电荷分布、空间位阻等相关)影响，存在极限值。因此，树脂体系对电子束的吸收存在饱和值，体系温度最终将达到一相对稳定的值。

由于图2中的所有树脂体系均未加入引发剂，不发生化学反应，沉积在体系中的电子束能量(即树脂分子吸收的辐射电子能量)全部转化为热能而引起体系温度升高[16]，可以从体系最后达到的稳定温度的高低判断树脂体系对电子束吸收能力的大小，可知对电子束的吸收能力为环氧树脂EBⅣ > EBI > EBV，即酚醛型环氧树脂的吸电子能力最大(因为苯环具有共轭结构，电子是非定域的，辐射时吸收的能量很快在整个分子重新分布，苯环或脂环含量高的树脂分子吸收电子的速度快)，而酯环族环氧树脂的吸电子能力最小。因为高能电子热能化作用与被辐射物质的化学结构有关，所以环氧树脂的分子量对体系稳定温度的影响不大。

2.2 固化交联反应的影响

图3是不同种类环氧树脂电子束固化过程的温度曲线。可以看出，加入引发剂后，温度曲线出现加速上升的过程，体系温度提前达到稳定值，部分升温曲线还出现过热峰。

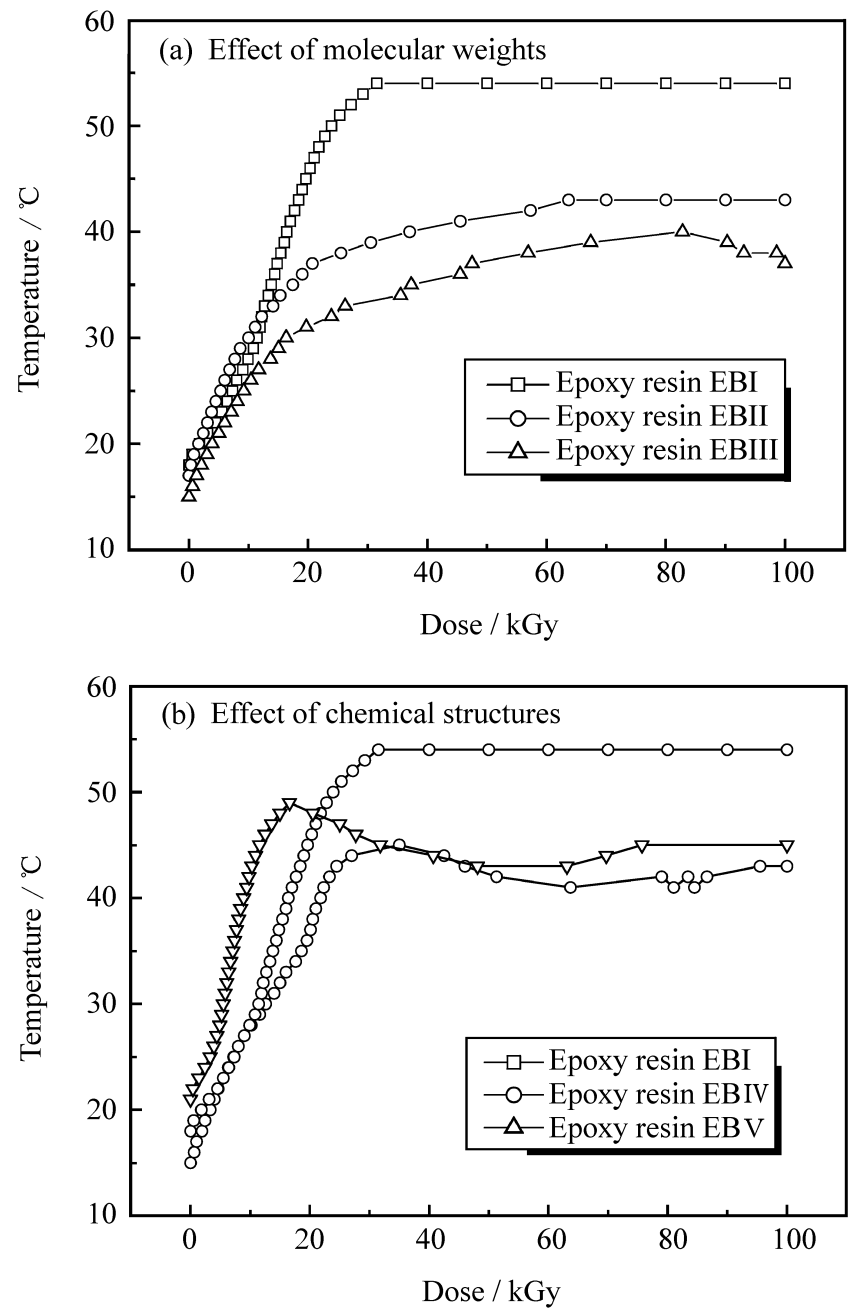


图3 不同种类环氧树脂电子束固化过程的温度变化

Fig. 3 The temperature curves of electron-beam curing epoxy resin systems (the content of initiator is 1.5 wt %, the dose rate is 100 Gy/s)

图3中的所有树脂体系都加有碘鎓盐引发剂，此时辐射过程的热效应包括反应放热和吸收辐射能量两方面。加有碘鎓盐引发剂的树脂体系在电子束辐射下会发生由碘鎓盐引发的阳离子聚合、交联反应。这种反应具有增长速度快的特点，即聚合一旦

开始，单体会迅速减少，并且聚合反应很快趋于饱和。在辐射初期，随着辐射剂量的增加，产生的活性种迅速增多，固化反应速率很大，放出的反应热使体系温度快速上升，升温速率远远高于未加引发剂体系。环氧值高的树脂体系，单位体积内反应官能团较多，反应在一定时间内放热集中，使温度曲线出现峰值(产生过热峰)。树脂体系环氧值越大，过热峰越尖锐。随着辐射剂量的进一步增加，交联反应速率迅速减小，由交联反应产生的热效应作用减弱，体系吸收辐射能量产生的热效应占主导地位。由于交联密度的提高，分子刚性增大，树脂体系吸收高能电子束能量的能力下降，很快达到饱和。表现在温度曲线上，是随着辐射剂量的增加，体系温度呈现出一个加速上升的过程，并很快达到稳定值。

图3(a)中示出的三种树脂体系都是双酚A型环氧树脂，随着分子量的增大，环氧值减小，环氧官能团密度小，分子活动能力弱，交联反应速率低，使得单位时间内反应放热小、达到稳定温度的时间长、交联程度较小(见表1)。三种树脂体系的凝胶含量相差不大，辐射固化前后吸收电子束能力都相当，反应放热对温度的影响较大，因此稳定温度随凝胶含量的增大而升高。凝胶含量随分子量的增大而减小，因此稳定温度随分子量的增大而降低。

表1　分子量对环氧树脂体系凝胶含量的影响

Table 1　Effect of molecular weight on gel mass fraction of EB curing resins

Radiation dosage/ kGy	Epoxy resin	Gel mass fraction/ %
50	EBI	76.6
	EBII	74.5
	EBIII	72.5

虽然环氧树脂EBV的环氧值最大，但环氧官能团直接连在脂环上，由于脂环的空间阻碍作用使环氧官能团反应活性减小，其凝胶含量较低。而环氧树脂EBI、IV的环氧官能团均以环氧丙基醚的形式连接在主链上，易于同辐射产生的活性中心碰撞、反应。且环氧树脂EBIV的环氧官能团空间密度较大，辐射活性很好，在50 kGy辐射剂量下已经拥有很高的凝胶含量，并远远高于其他两种环氧树脂(如表2所示)，因此吸收电子束能力会降低较多，使体系最终的稳定温度反而低于未加引发剂体系。环氧树脂EBI的环氧基团密度较小，凝胶含量也较低。因此EBI、EBV这两种树脂体系吸收电子束能力降低较少，加上反应热效应，稳定温度高于未加引发剂体系。同时也可以说明电子束固化环氧树脂过程中的热效应主要是由被辐射体系吸收高能电子能量引起的。

表2　化学结构对环氧树脂体系凝胶含量的影响

Table 2　Effect of chemical structures on gel mass fraction of EB curing resins

Radiation dosage/ kGy	Epoxy resin	Gel mass fraction/ %
50	EBI	76.6
	EBIV	89.1
	EBV	71.4

2.3　稀释剂四氢呋喃的影响

树脂的粘度是复合材料加工中的一个重要参数，它影响着树脂的流动性和对纤维的浸润效果，由于多数可电子束固化的树脂本身粘度很大，需要加入稀释剂来降低体系的粘度。实验中选用四氢呋喃作为稀释剂，研究了其用量(0～40 wt %)对EBI环氧树脂体系固化特性的影响规律。

图4是加有不同含量四氢呋喃的EBI体系辐射固化过程的温度曲线。比较图4中的温度曲线，可以看到加有稀释剂的体系，无论稀释剂含量的高低，在辐射初始阶段，体系的升温速度接近，在辐射剂量达到10 kGy左右时温度迅速上升，出现过热峰；并且随着稀释剂含量的增加，过热峰峰顶温度升高(即过热峰越尖锐)。这是因为所加入的稀释剂是亲核试剂，能够与辐射产生的阳离子活性中心反应，使其失去引发能力，从而延缓辐射固化反应

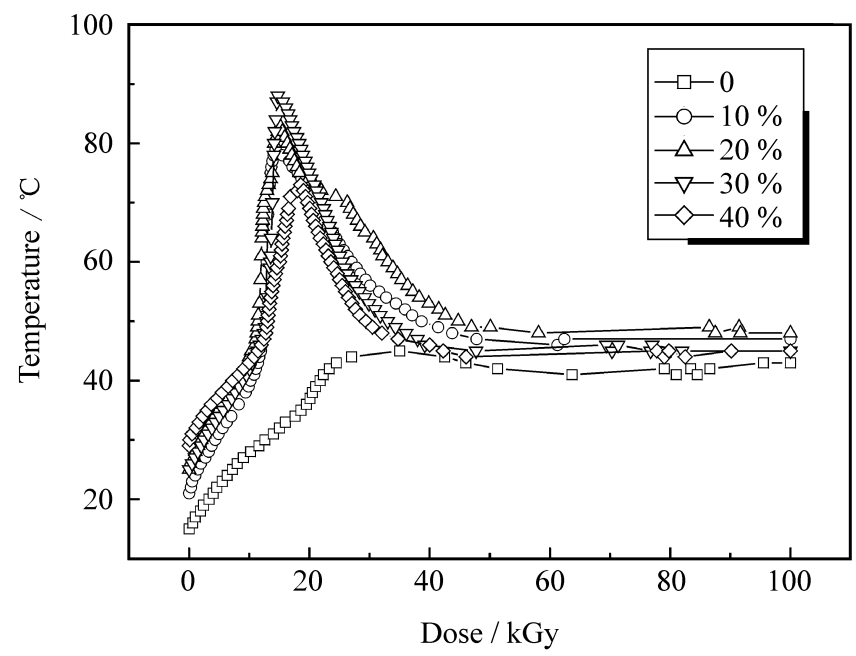


图4　稀释剂用量对环氧树脂EBI温度曲线的影响

Fig. 4　Effect of the dilution concentration on temperature of epoxy resin EBI systems

的进行。只有当产生的阳离子活性中心足够多，反应体系中的稀释剂分子被消耗掉以后，固化反应才可以继续发生。此时反应体系由于温度的升高，稀释剂的加入，粘度降低很大，活性中心和分子链的活动能力大大增加，交联反应集中，反应放出的热来不及扩散出去，使升温曲线出现过热峰。并且四氢呋喃分子具有与苯环共轭π键类似的共轭结构，对电子束的吸收能力大。当体系中吸收的电子束达一定量时，四氢呋喃分子运动剧烈，突破分子间作用力时，吸收的能量迅速热能化，使体系温度迅速上升。因此，随着稀释剂含量的增多，过热峰峰顶温度升高(过热峰更尖锐)。

由于稀释剂的加入显著地改变了电子束固化过程环氧树脂体系的升温曲线，本文中还研究了稀释剂对辐射固化物凝胶含量和动态力学性能的影响。表3 示出了五种体系经100 kGy 辐射固化后的凝胶含量，图5 是不同固化体系的动态力学性能曲线。

表3 稀释剂用量对环氧树脂EBI 凝胶含量的影响

Table 3 Effect of dilution concentration on gel mass fraction of EBI curing resin

Radiation dosage / kGy	Dilution concentration / %	Gel mass fraction/ %
100	0	87.0
	10	86.2
	20	85.5
	30	83.1
	40	81.8

从表3 可以看出，固化样品的凝胶含量随稀释剂含量的增多而减小。这是因为稀释剂的加入会降低体系中环氧官能团和活性种的浓度，减少环氧官能团相互碰撞反应的几率，使交联程度降低，交联网络松散。

由图5 可以看出，当稀释剂的含量不大时，固化样品的弹性模量和玻璃化转变温度基本不变，当稀释剂含量较大时，弹性模量和玻璃化转变温度都降低；但加入稀释剂体系的tan δ峰都变窄。根据Flory 的弹性理论，交联样品的弹性模量E′和交联点间平均分子量$\bar{M}_c$之间存在定量关系[17]。当稀释剂含量少(< 20 wt %)时，稀释剂对交联网络影响不显著，凝胶含量相差不大，弹性模量E′和玻璃化转变温度也相差不大。而当稀释剂含量较多(30 wt %)时，对交联网络的影响显著，凝胶含量降低较多，相应的弹性模量E′和玻璃化转变温度也较低。tan δ峰变窄，说明体系的固化均匀性提高，这是因为固化体系中加入稀释剂后，体系粘度降低，使体系内各种分子链段、反应基团和活性中心的活动能力增大，固化试样的均匀性提高。

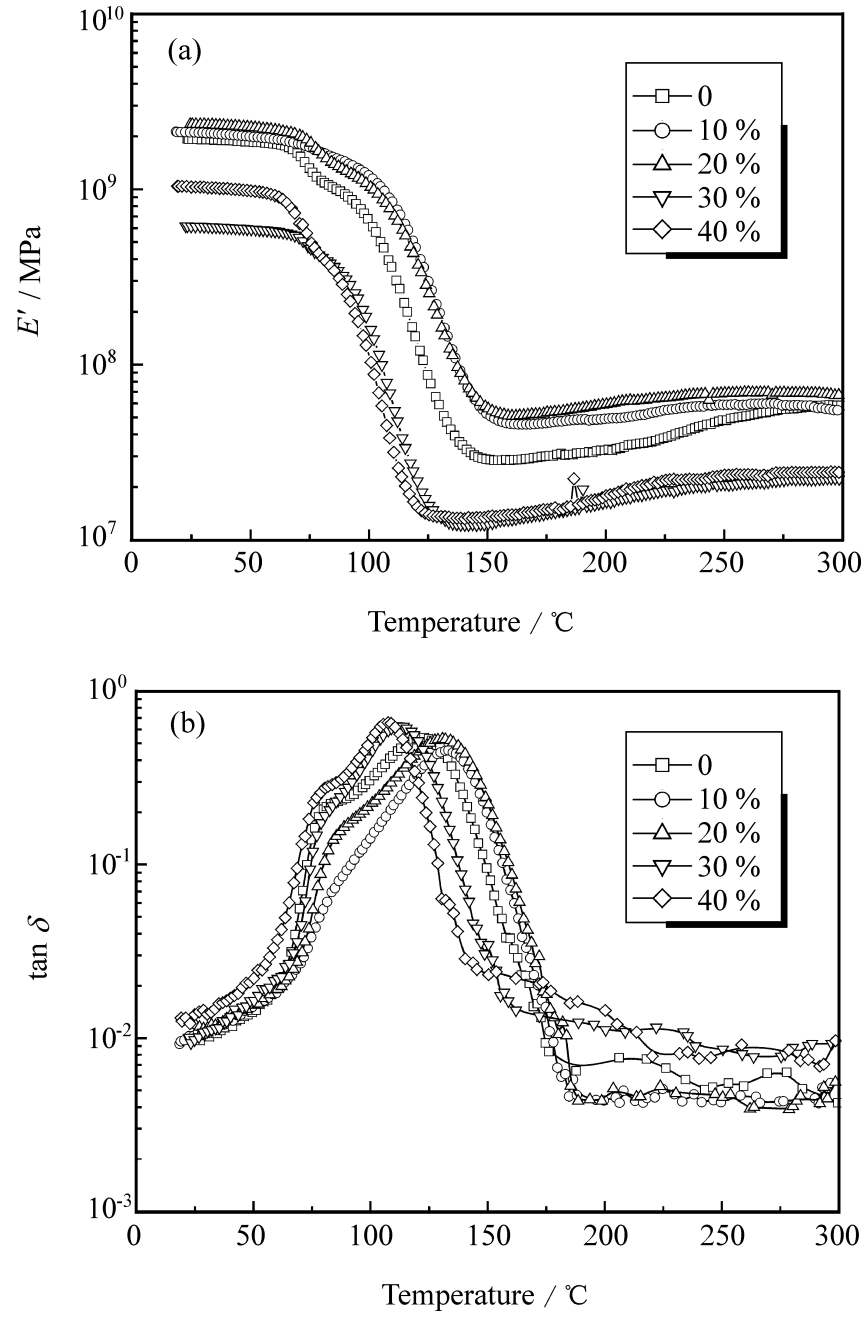


图5 不同稀释剂含量环氧树脂体系的弹性模量E′和tan δ与温度的关系

Fig. 5 E′and tan δvs. temperature of epoxy resin EBI system mixed with different concentrations of dilution

3 结 论

(1) 电子束作用于体系后，体系温度随辐射剂量的加大而升高，但当剂量达到某一值后，体系温度不再升高而保持恒定。且此种热效应主要是由被辐射体系吸收高能电子能量引起的。

(2) 环氧树脂分子对高能电子束的吸收存在饱和值，并且环氧树脂分子的吸电子能力取决于树脂分子的化学结构，与分子量无关。

(3) 加有引发剂的树脂体系，由于交联反应的放热效应，辐射初始阶段升温速率远远高于未加引发剂体系，同时出现过热峰。

(4) 环氧树脂体系中加入稀释剂后，凝胶含量

减小，升温曲线出现过热峰。并且随着稀释剂含量的增加，过热峰峰顶温度升高。

参考文献:

[1] reelin Gary, Hohenwarter Thomas. EB/UV curing and drying [J]. Film and Foil Converter, 2002, 76(11): 14-15.

[2] ui Gang, Zhang Zuoguang, Chen Changqi, et al. Analyses on curing process of electron beam radiation in epoxy resins [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 78(2): 349-357.

[3] ohnston Andrew, Cole Kenneth C, Hojjati Mehdi, et al. A basic process model for EB curing of composite materials [J]. International SAMPE Symposium and Exhibition (*Proceedings*), 2002, 47(1): 874-888.

[4] 隋　刚，仲伟虹，张佐光，等. 电子束固化环氧树脂混合体系的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2000, 18(4): 252-256.

[5] erejka Anthony J, Eberle Cliff. Electron beam curing of composites in North America [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 63(3-6): 551-556.

[6] 隋　刚，仲伟虹，张佐光，等. 828 环氧树脂体系电子束固化反应机理的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 49-53.

[7] ands James M, Palmese Giuseppe R, Paesano Antonio. Stageable resins for electron beam cured composites manufacture [J]. International SAMPE Symposium and Exhibition (*Proceedings*), 2002, 47(1): 889-901.

[8] 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, 13(5): 46-49.

[9] hang Zuoguang, Sui Gang, Zhong Weihong, et al. Effect of heat treatment on thermomechanical properties of electron beam-cured epoxy resins [J]. Polymers and Polymer Composites, 2002, 10(6): 467-480.

[10] 李柏松，王宇光. 电子束固化树脂基复合材料[J]. 航空制造技术, 2002(9): 30-33.

[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.

[12] anke C J, Lomax R D, Robitaille S, et al. Improved epoxy resins cured by electron beam irradiation [J]. International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 2001, 46(2): 2048-2062.

[13] 隋　刚，梁　吉，吴　燕，等. 阳离子引发剂对环氧树脂电子束辐射固化的影响[J]. 高技术通讯, 2003, 13(3): 60-64.

[14] ui Gang, Zhang Zuoguang, Liang Zhiyong, et al. Dynamic mechanical studies on epoxy resins cured by electron beam radiation [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 342(1-2): 28-37.

[15] eringer F M, Drexler M, Gindler E M, et al. Synthesis of diaryliodonium salts [J]. J Am Chem Soc, 1953, 75(5): 2705-2708.

[16] 张利民，顾继青，徐佩玲，等. 电子束辐射加工吸收剂量标准的测量系统[J]. 核技术, 1995, 18(4): 238-246.

[17] 张佐光，隋　刚，李凤梅，等. 电子束辐射固化环氧树脂的动态力学分析 树脂化学结构、分子量及其分布的影响[J]. 高分子学报, 2002, 8(4): 426-431.