

可控交联聚芳醚酮改性电子束固化环氧树脂结构与性能的研究

Study on the Structure and Mechanical Properties of the
Electron Beam Curing Epoxy Resin Modified by the
Controllable Crosslinking Poly Aryl Ether Ketone

秦 明¹, 益小苏²

(1 浙江大学高分子科学与工程系, 杭州 310027;

2 北京航空材料研究院, 北京 100095)

QIN Ming¹, YI Xiao-su²

(1 Department of Polymer Science and Engineering,

Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2 Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 报道了一种可控交联聚芳醚酮 (CCPAEK) 的电子束辐照交联行为, 研究了 CCPAEK 改性电子束固化 EB-3 环氧树脂体系的结构和性能。DMTA 分析表明, 150kGy EB 辐照剂量固化后的改性 EB-3 树脂体系具有介于两单纯组分之间的单一玻璃化转变温度。改性前后 EB-3 树脂基体断口形貌发生很大变化, 改性体系呈现韧性断裂的特征, 其力学性能及抗冲击性能均有较大提高。TGA 分析表明, CCPAEK 的加入对 EB-3 树脂基体的耐热性能影响较小。

关键词: 可控交联聚芳醚酮; 电子束固化环氧树脂; 改性

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2003) 11-0028-04

Abstract: The electron-beam (EB) crosslinking behavior of a novel controllable crosslinking Poly Aryl Ether Ketone (CCPAEK) was studied. The structure and mechanical properties of the EB curable epoxy resin named EB-3 which modified by the CCPAEK were explored. The unitary glass transition temperature of the modified EB-3 cured at 150kGy EB dose was between those of unmodified EB-3 and CCPAEK by means of dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). The modified EB-3 specimens showed tough fracture characters according to the SEM photos and the mechanical properties were improved evidently compared with the unmodified ones. TGA results show that adding CCPAEK has little influence on the thermal stability of the modified EB-3.

Key words: CCPAEK; electron beam curing epoxy; modification

复合材料的电子束 (Electron-beam, EB) 固化成型技术是一种高效快速的非热固化工艺, 具有固化周期短、固化温度低、固化区域具有可选择性、制件尺寸稳定性好以及低成本、无污染等优点, 在欧美发达国家和地区发展迅速^[1-3]。环氧树脂作为目前大量使用的高性能热固性复合材料树脂基体, 适用于 EB 固化工艺的体系已经得到开发, 如美国橡树岭国家实验室的 CAT-B^[4]、北京航空材料研究院的 EB-3^[5] 等, 但是这些环氧树脂体系交联密度高, 耐冲击性能差, 力学性能不够理想。本工作以 EB-3 电子束固化环氧树脂体系为基础, 采用可溶性可控交联聚芳醚酮 (Controllable Crosslinking Poly Aryl Ether Ketone, CCPAEK) 热塑性树脂作为改性剂, 研究了改性 EB-3/CCPAEK 电子束固化体系的结构和力学性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

电子束固化环氧树脂 EB-3 由北京航空材料研究院提供; CCPAEK 由吉林大学提供, 其数均分子量 $M_n = 60466$, 重均分子量 $M_w = 83394$, 分子量分布指数 $D = 1.38$ 。

1.2 树脂制备

将不含引发剂的 EB-3 环氧树脂体系油浴加热至 160℃, 加入 CCPAEK, 搅拌使之完全溶解后, 降温至 120℃, 再加入 盐阳离子引发剂, 搅拌均匀, 浇入玻璃模具中, 置于烘箱内 120℃ 真空脱泡 30min, 自然冷却至室温, 进行电子束固化。

1.3 表征分析

EB 固化专用电子加速器由北京师范大学低能核物理研究所提供: 能量 3~5 MeV, 束流大于 200 μ A, 功率 0.7 kW, 采用的辐照剂量率为 100 Gy/s。

玻璃化转变温度采用英国产 MK 动态机械热分析仪 (DMTA) 测定, 升温速率为 5 $^{\circ}$ C/min; 采用 AMRAY 1000B 型扫描电镜分析仪 (SEM) 进行试样断面形貌分析, 试样表面经过喷金处理; 热重分析在 2050 热重分析仪 (TGA) 上进行, 升温速率为 10 $^{\circ}$ C/min, 空气气氛; 弯曲性能测试参照 GB2570-81 进行; 冲击性能测试参照 GB2571-81 进行。

2 结果与讨论

2.1 CCPAEK 的电子束交联行为及固化条件的选择

CCPAEK 分子链中具有反应活性的硫醚嵌段在电子束辐照能量激发下, 可以发生交联反应, 形成一种介于热塑性和热固性树脂之间的特殊三维交联结构。借用热固性树脂的概念, 把 CCPAEK 交联后不再溶解部分所占的比例称为交联程度。实验发现 CCPAEK 的交联程度随电子束辐照剂量的增加而提高, 且在 300 kGy 辐照剂量时达到 85% 以上 (见图 1)。

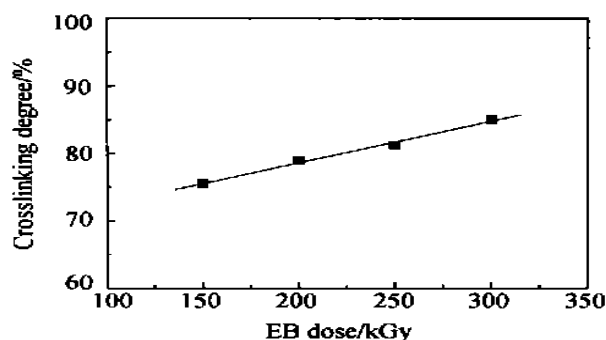


图 1 CCPAEK 交联程度与 EB 辐照剂量的关系

Fig. 1 Crosslinking degree vs EB dose of CCPAEK

本工作是对已有的 EB-3 树脂体系进行增韧改性研究, 其在 150 kGy 的辐照剂量时基本固化完全^[5]。为适应 EB-3 的工艺规程并使实验结果更具可比性, 固化反应也选择在 150 kGy 辐照剂量下进行, 此时 CCPAEK 的交联程度约 75%。

2.2 EB-3/CCPAEK EB 固化产物的玻璃化转变温度

CCPAEK 分子链中含有柔性的硫醚嵌段以及三氟甲基侧基, 在加热条件下 (160 $^{\circ}$ C), CCPAEK 可完全溶解于 EB-3 树脂体系, 但会导致体系粘度增加。当用量大于 13.0% (质量分数, 下同) 时, 树脂体系粘度过高, 无法制备树脂浇铸体, 因此本工作选择 CCPAEK 用量为 4.8% 和 9.1% 两组改性体系进行研究。

未改性的 EB-3 体系 150 kGy 电子束固化产物的

玻璃化转变温度为 192 $^{\circ}$ C^[5], CCPAEK 经 150 kGy 电子束辐照后的玻璃化温度为 150 $^{\circ}$ C (见图 2)。DMTA 分析表明, 4.8% 和 9.1% 两组固化产物的 T_g 分别为 175 $^{\circ}$ C 和 179 $^{\circ}$ C (见图 3、图 4), 介于 EB-3 和 CCPAEK 之间, 也从一个方面说明 CCPAEK 在 EB-3 体系中具有良好的相容性^[6]。

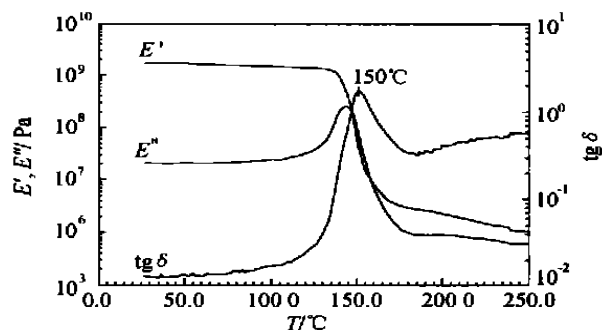


图 2 CCPAEK 150 kGy 辐照剂量处理后的 DMA 谱图

Fig. 2 DMTA spectra of CCPAEK

irradiated at 150 kGy EB dose

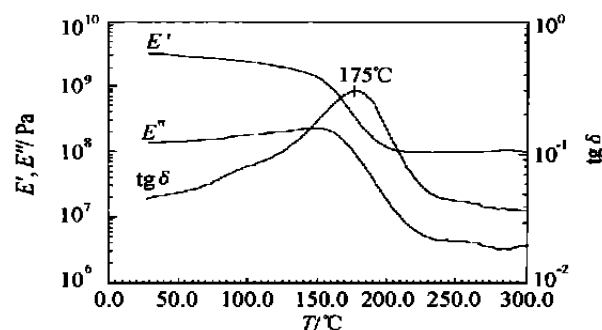


图 3 EB-3/CCPAEK (4.8%)

电子束固化产物的 DMTA 谱图

Fig. 3 DMTA spectra of EB-3/CCPAEK (4.8%)

EB curing specimen

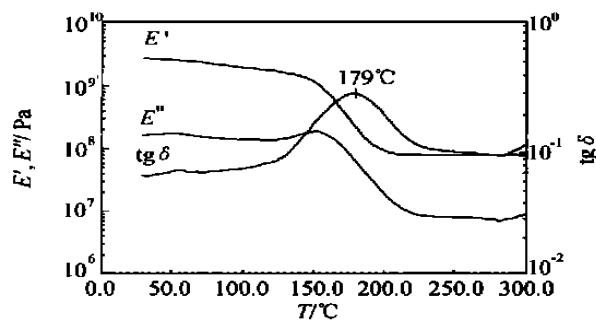


图 4 EB-3/CCPAEK (9.1%) 电子束固化产物的 DMTA 谱图

Fig. 4 DMTA spectra of EB-3/CCPAEK (9.1%)

EB curing specimen

2.3 CCPAEK 的加入对 EB-3 树脂基体力学性能及热稳定性能的影响

不同 CCPAEK 含量的 EB-3/CCPAEK 电子束固

化产物的力学性能列于表 1。改性后固化体系的力学性能均有较大的改善, 其中 4.8% 含量改性体系的弯曲强度比未改性的 EB-3 提高约 28%, 抗冲击强度提高约 130%。另外初步试验结果表明, CCPAEK 的用量存在最优范围, 从表 1 可见, 在 4.8% 时共固化体系的综合力学性能最好, 增加到 9.1% 时, 弯曲性能变化不大, 但抗冲击强度却下降较多, 具体原因有待进一步研究。

CCPAEK 和 EB-3 具有良好的相容性, 且 CCPAEK 本身具有电子束交联特性, 因此 EB-3/CCPAEK 电子束固化产物的结构与一般的热塑性树脂增韧体系应该有所不同。CCPAEK 在 EB-3 环氧树脂基体发生固化的同时, 自身也发生一定程度的交联, 这将对 CCPAEK 的链段运动及分相结构的形成产生重要影响, 得到的双交联树脂体系具有特殊的类互穿网络的拓扑结构形式, 进一步的研究正在进行。试样断口 SEM 分析表明, 未经改性的 EB-3 树脂浇铸体的

断口非常光滑, 呈明显的脆性断裂特征, 而改性后的固化体系的断口形貌发生很大变化, 断口出现褶皱和拔丝等韧性断裂的特征 (见图 5), 这也增加了试样破坏时所吸收的能量, 从而使得改性树脂体系抗冲击性能得到较大幅度提高。

表 1 EB-3/CCPAEK EB 固化产物力学性能
Table 1 Mechanical properties of
EB-3/CCPAEK EB curing specimens

	CCPAEK content	Flexural strength / MPa	Flex ural modulus / GPa	Impact strength / (kJ · m ⁻²)	T _g /
EB-3/ CCPAEK	0%	76.0	2.90	5.49	192 ^[5]
	4.8%	97.7	3.16	12.69	175
	9.1%	100.6	3.13	9.74	179
CAT-B ^[4]		58.8	1.4	—	160

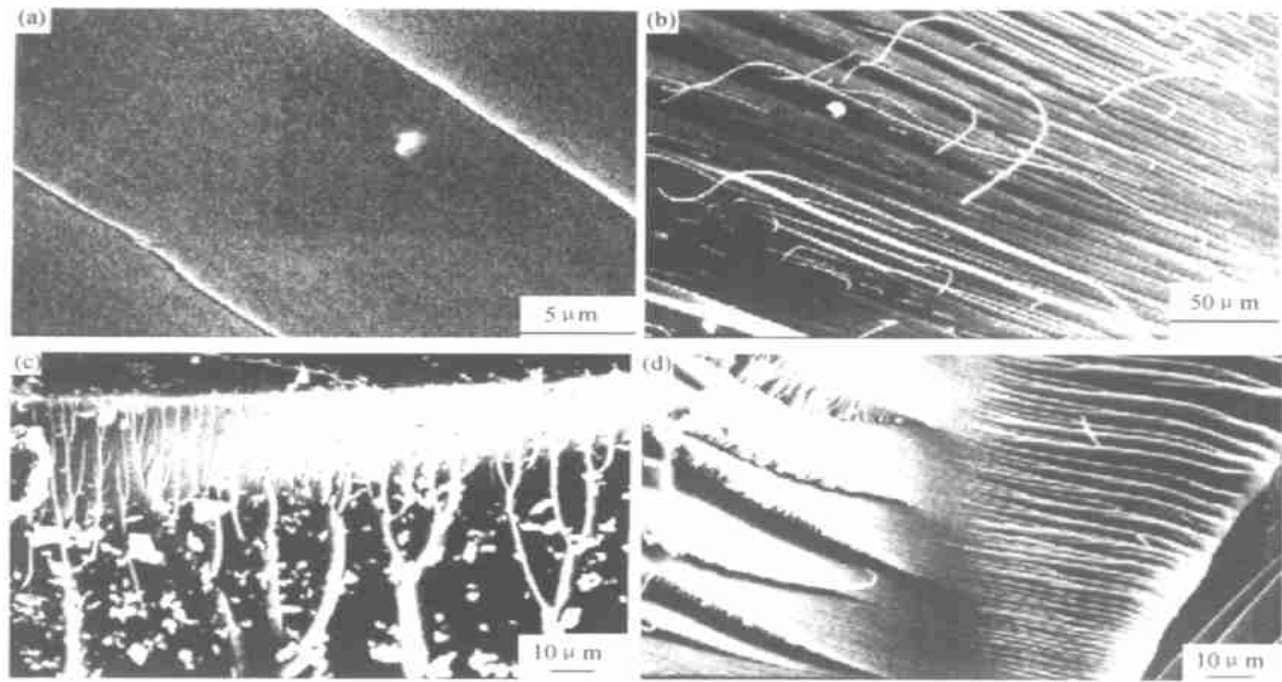


图 5 EB-3/CCPAEK EB 固化产物断口形貌 SEM 照片
Fig. 5 SEM photos of fracture surface of EB curing specimens
(a) unmodified EB-3 specimen; (b) EB-3/CCPAEK (4.8%) specimen;
(c) EB-3/CCPAEK (4.8%) specimen; (d) EB-3/CCPAEK (9.1%) specimen

EB-3/CCPAEK EB 固化产物 TGA 热重分析结果见图 6—8。实验说明, CCPAEK 的加入对改性后树脂基体的热稳定性影响很小。这主要是由于 CCPAEK 含量较少, 并且其本身的耐热性能也较好的缘故。

3 结论

(1) CCPAEK 与电子束固化 EB-3 环氧树脂体系具有良好的相容性, EB-3/CCPAEK 固化产物无明显

的分相分离, 具有单一的玻璃化转变温度。
(2) 改性后 EB-3 环氧树脂基体的断口形貌发生很大变化, 呈现韧性断裂的特征, 其力学性能和抗冲击性能得到较大的提高。
(3) CCPAEK 的加入对 EB-3 树脂基体的热稳定性影响不明显。

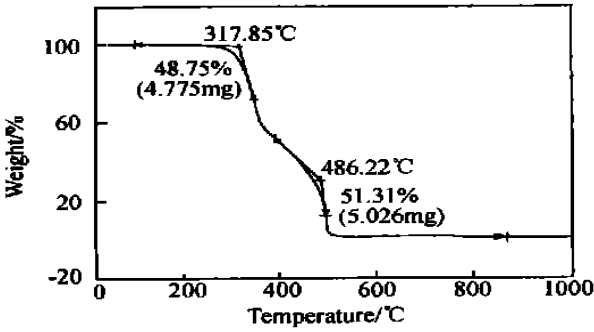


图 6 未改性 EB-3 的 TGA 谱图

Fig. 6 TGA spectra of unmodified EB-3

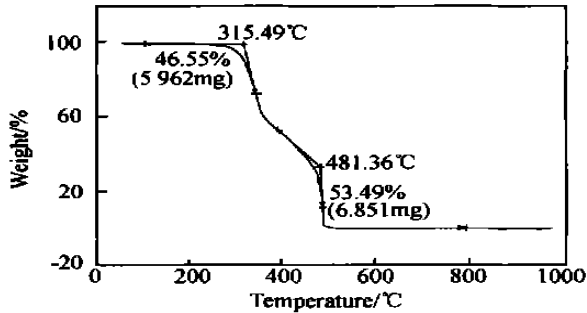


图 7 EB-3/CCPAEK (4.8%) EB 固化产物的 TGA 谱图

Fig. 7 TGA spectra of EB-3/CCPAEK
(4.8%) EB curing specimen

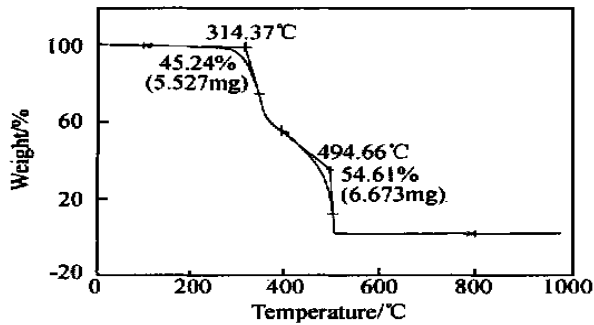


图 8 EB-3/CCPAEK (9.1%) EB 固化产物的 TGA 谱图

Fig. 8 TGA spectra of EB-3/CCPAEK
(9.1%) EB curing specimen

参考文献

[1] Thomas C Walton and James V Crivello. Recent Advances in Electron-Beam Rapidly Cured Composite Polymers [A] . 42nd International SAMPLE Symposium [C] . 1997. 537—547.

[2] P Parrot, S His, F Boursereau. Electron Beam Cured Composites [A] . 44th International SAMPLE Symposium [C] . 1999. 1354—1358.

[3] Anthony J Berejka, Cliff Eberle. Electron beam curing of composites in North America[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 63: 551—556.

[4] C Janke. Electron Beam Curable Cationic Epoxy Resin Systems and Composites [C] . Proc Electron Beam Curing of Composites

Workshop [A] . Oak Ridge, TN1996.

[5] Li Fengmei, Bao Jianwen, Chen Xiangbao, Bao Huaying, Wang Huiliang. Factors influencing EB curing of epoxy matrix [J] . Radiation Physics and Chemistry, 2002, 63: 557—561.

[6] L H 斯珀林 [美] . 互穿聚合物网络和有关材料 [M] . 北京: 科学出版社, 1987.

基金项目: 国家自然科学基金资助 (59983003)

收稿日期: 2003-04-02; 修订日期: 2003-09-08

作者简介: 秦明 (1976-), 男, 博士研究生, 联系地址: 浙江大学高分子复合材料研究所 (310027)。

(上接第 27 页)

程进行分析, 并根据实验结果建立了 TiC 颗粒在锌液中的均匀化过程模型。

(2) 锌液温度低于铝的熔点时, Al/TiC 预制合金在静止锌液中的均匀化过程可归纳如下: Al/TiC 预制合金置于锌液后, 主要发生锌向 Al/TiC 预制合金中的扩散, 在预制合金表层内形成 Al-Zn 合金, 随着 Al/TiC 合金中锌浓度的逐渐增大, Al-Zn 合金液相线温度降低。当其液相线温度等于或低于锌液温度时, Al-Zn 合金便处于熔融状态, 引起 TiC 颗粒的脱落。脱落下来的 TiC 颗粒继续向锌液中传输, 最终均匀分布在锌液中。

参考文献

[1] CHU M G and PREMKUM ARM K. Mechanism of TiC Formation in Al/TiC In Situ Metal-Matrix Composites [J] . Metall Trans, 1993, 24A (12): 2803—2805.

[2] 郝远, 陈体军, 马颖, 等. SiC_p/ZA27 复合材料的制备及其力学性能 [J] . 特种铸造及有色合金, 1997, (2): 25—28.

[3] 孙国雄, 廖恒成, 潘治, 等. 颗粒增强金属基复合材料的制备技术和界面反应与控制 [J] . 特种铸造及有色合金, 1998, (4): 12—17.

[4] ZBRAHIM I A, MOHAMED F A, et al. Particle Reinforced Metal Matrix Composites, A Review [J] . J Mater Sci, 1991, 26: 1137—1156.

[5] 刘金水, 舒震, 项品峰, 等. TiC_p/ZA43 复合材料的制备及其拉伸性能 [J] . 中国有色金属学报, 1998, 8 (4): 585—589.

[6] 刘金水, 肖汉宁, 舒震, 等. 铸造法制备 TiC/ZA43 复合材料的试验研究. 特种铸造及有色合金, 1998, (3): 24—26.

收稿日期: 2002-06-09; 修订日期: 2003-05-08

作者简介: 王香 (1972-) 女, 哈尔滨工程大学博士后, 主要从事铝基复合材料的研究, 联系地址: 哈尔滨工程大学机电工程学院 (150001)。