复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 5 期 10 月 2009 年
Vol. 26 No. 5 October 2009

文章编号：1000-3851(2009)05-0074-06

固化阶段环氧树脂表面能及其极性变化的表征

马全胜，李 敏*，孙志杰，顾轶卓，张佐光
（北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100191）

摘 要：采用座滴、吊片等间接表面能测试方法，表征分析了固化阶段 2 种典型环氧树脂体系的表面能变化规律，并对座滴法测得的总表面能极性、色散分量进行了深入研究。结果表明：2 种方法测得的环氧 618 -咪唑体系和环氧 5224 体系的总表面能随固化时间延长均呈下降趋势，座滴法测得的树脂表面能高于吊片法；座滴法结果表明 2 种环氧树脂体系表面能极性分量均随时间延长而降低；红外分析表明，环氧 618 -咪唑体系表面能的极性分量的降低是由于羟基及环氧官能团的减少。

关键词：环氧树脂；座滴法；吊片法；表面能
中图分类号：TB332 **文献标志码**：A

Surface energy and polar component evolution of epoxy resin systems after gelation

MA Quansheng, LI Min*, SUN Zhijie, GU Yizhuo, ZHANG Zuoguang
(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: By the use of sessile drop and Wilhelmy plate, regularities of the total surface energy of two typical epoxy resin systems during curing were characterized; besides, polar and dispersive components of the total surface energy by sessile drop were well studied. The results indicate that the total surface energy in each resin system declines with the extension of time by the two test methods, and the surface energies obtained from sessile drop method is bigger in comparison with those from Wilhelmy plate method. The polar component of the total surface energy in the two resin systems declines with time elapse from the results of sessile drop. FTIR result shows that the change of polar component of the total surface energy in the epoxy 618 - imidazole resin system is caused by the drop of content of hydroxyl and epoxy groups.

Keywords: epoxy resin; sessile drop; Wilhelmy plate; surface energy

树脂与纤维间的浸润匹配是获得良好界面粘结、提高复合材料质量的重要前提，匹配的关键与纤维、树脂的表面性能密切相关。从热力学角度来看，树脂能自发浸润纤维的前提是其表面张力应小于纤维的表面能。而在复合材料成型过程中，纤维的表面能相对变化不大，树脂则要经历复杂的物理、化学以及物理-化学耦合变化，导致其表面张力/表面能变化很大。并且这种变化会直接影响纤维与树脂的分子间密切接触，由此影响界面粘结。

众所周知，液体表面张力可直接测试得到[1]，但是固体的表面能则只能通过固-液界面接触角等间接进行测试，在此基础上再依照不同的理论对接触角数据进行计算分析，得到固体的表面能[2]。环氧树脂是一类先进复合材料中应用最广泛的热固性树脂体系，本文中对固化环氧树脂片分别采用座滴(Sessile drop)方法和吊片(Wilhelmy plate)方法测试其与不同液体的接触角，由此计算得到树脂表面能，考察了 2 种表面能测试方法的优缺点。在此基础上，研究了恒温固化过程中 2 种环氧树脂体系凝胶后表面能的变化规律，结合固化机制和反应特性，分析了环氧 618 -咪唑体系表面能的色散分量、极性分量的变化。研究结果对掌握环氧树脂基复合材料固化过程、揭示界面形成机制具有重要参考价值。

收稿日期：2008-09-24；**收修改稿日期**：2008-12-18
基金项目：青年科学基金(50803002)
通讯作者：李 敏，副教授，主要研究先进树脂基复合材料 E-mail：leemy@buaa.edu.cn

1 实 验

1.1 实验原料

实验所用环氧 618 树脂为无锡迪爱生环氧有限公司生产；咪唑，北京三盛腾达公司；环氧 5224 树脂体系，北京航空材料研究院；实验所用 5 种探测液体：二碘甲烷、甲酰胺均为分析纯，北京百灵威化学试剂公司提供；甘油，乙二醇为分析纯，北京化工厂提供；去离子水，市售。

将环氧 618 与咪唑按 100∶3 的质量比搅拌混合均匀，减压脱气至无气泡待用[3]。

1.2 实验测试方法

座滴(Sessile drop)法测试原理：座滴法是一种间接测试固体表面能的常用方法。一般将小分子液体滴到固体表面，利用视频方法在线测试小分子液体与树脂片之间的接触角，然后按照 OWRK 理论对数据进行分析，由此则固-液界面张力为以上液体、固体表面极性、色散作用的几何平均，计算得到固体的总表面能及其极性分量与色散分量。实验中接触角由 Dataphysics 公司生产的 OCAT20 视频光学接触角测量仪测试得到，如图 1 所示。其接触角测量范围为 0°～180°，测量精度为±0.1°。

本研究中，利用座滴法测试的 2 种环氧树脂体系的每个接触角值为 10 次以上的平均值。

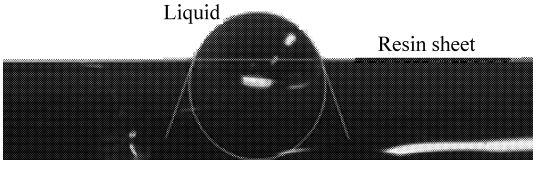

图 1 座滴法测试示意图

Fig. 1 Schematic of sessile drop

吊片(Wilhelmy plate)法测试原理：测试中将固化后的树脂经打磨后作为吊片浸入测试液体，通过树脂片的受力平衡作用(图 2)测试树脂片与液体的前进接触角[4]；再由此经过数据分析，计算得到树脂片的表面能及其极性分量、色散分量。实验在 Dataphysics 公司生产的 DCA21 表面/界面张力仪中进行。

研究中，利用吊片法测试的环氧 5224 体系的每个接触角值为 3 次的平均值，环氧 618-咪唑体系为 4 次的平均值。

1.3 固体表面能的分析方法

本文中，凝胶后树脂体系的表面能由 OWRK 理论[5-7]计算得到。该理论首先由 Owens、Wendt、

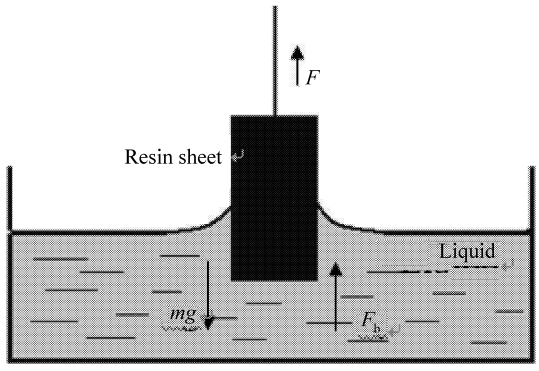

图 2 吊片法测试原理示意图

Fig. 2 Schematic of Wilhelmy plate

Rabel 和 Kaelble 提出，首先将液体的表面张力和固体的表面能分别分解为独立的色散作用和极性作用：

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p,\ \gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p, \tag{1}$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d\gamma_l^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p\gamma_l^p)^{1/2} \tag{2}$$

将上述方程与 Young 方程结合可得

$$\gamma_l(1+\cos\theta) = 2(\gamma_s^d\gamma_l^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p\gamma_l^p)^{1/2} \tag{3}$$

其中：γ_l、γ_l^d、γ_l^p分别为液体表面张力、液体表面张力色散分量、极性分量；γ_s、γ_s^d、γ_s^p分别为固体表面能、固体表面能色散分量、极性分量；θ 为液体与固体的接触角。

实验中为了保证测试结果的准确性[8-10]，分别选用二碘甲烷、甲酰胺、乙二醇、甘油、去离子水 5 种不同表面极性的小分子作为探测液体，测得其与固化树脂的接触角，由式(3)可分别求得固体表面能的极性分量和色散分量。

座滴法与吊片法测试所用的小分子液体表面张力参数见表 1。

表 1 探测小分子液体的表面张力及其极性和色散分量

Table 1 Surface tension and its polar and dispersive components of liquid

Liquid	Surface tension γ_l/(mN·m^{-1})	Dispersive component γ_l^d/(mN·m^{-1})	Polar component γ_l^p/(mN·m^{-1})	γ^p/γ_l
Diiodomethane	50.80	46.74	4.06	0.08
Formamide	57.20	41.65	15.55	0.21
Ethylene glycol	47.46	31.19	16.27	0.34
Glycerol	62.57	25.15	37.42	0.59
Water	71.50	28.15	43.35	0.60

2　结果与讨论

2.1　凝胶阶段树脂表面能变化规律

凝胶后环氧树脂体系由凝胶化变成玻璃化，环氧树脂在这个阶段，涉及到分子的加成、交联等反应，随着固化反应进行，分子间的作用力必然产生一定的变化，这便会在树脂体系的表面能上得到反应。本节利用前述的座滴法和吊片法测定了不同固化时刻环氧树脂体系与小分子液体的接触角，从而最终获得环氧体系表面能随固化时间的变化规律。

2.1.1　环氧 5224 体系

环氧 5224 体系是一种高温固化体系，本文中利用座滴法、吊片法研究了此体系在 125℃条件下固化不同时刻的表面能。2 种方法所测得的固化树脂与不同小分子液体的接触角如表 2 所示，计算得到的不同时刻环氧 5224 体系的总表面能如图 3 所示。

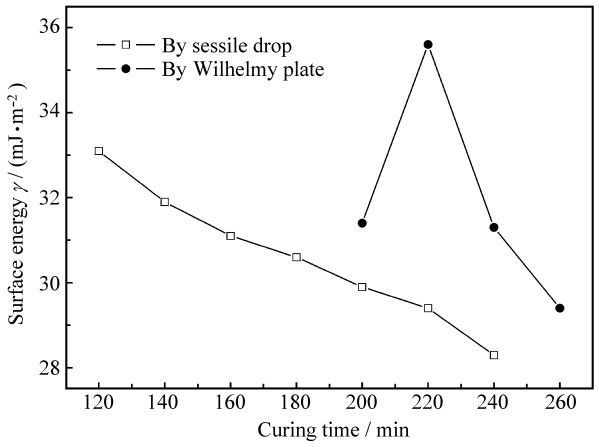

图 3　凝胶后环氧 5224 体系总表面能

Fig. 3　Surface energy of epoxy 5224 after gelation

由图 3 所示，2 种方法测得的环氧 5224 体系的表面能在固化阶段均随反应时间延长而下降，其中座滴法测得的表面能小于吊片法测得的表面能数值。另外，吊片法所测树脂固化 200 min 时的表面能数据明显偏离总体变化规律，这是由于此时树脂凝胶程度不充分，吊片法测试中树脂片须经过打磨制样，导致其表面状态的重复性差、数据分散性较大。

表 2　环氧 5224 树脂体系在 125℃不同固化时刻下的样品与小分子液体的接触角

Table 2　Contact angle between liquid and epoxy 5224 of different cure times at 125℃

	Cure time/min	Contact angle/(°)				
		Diiodomethane	Formamide	Ethylene glycol	Glycerol	Water
Sessile drop	120	36.8	62.7	57.8	62.0	69.8
	140	36.1	62.0	58.2	63.5	71.4
	160	29.9	63.5	59.0	64.0	73.0
	180	30.6	64.0	60.5	64.5	74.0
	200	30.9	65.0	61.8	65.1	75.5
	220	31.0	65.8	62.2	66.0	75.9
	240	29.2	68.0	62.5	67.0	78.0
Wilhelmy plate	200	55.0	56.0	64.9	70.3	70.2
	220	49.8	42.5	48.0	73.5	69.3
	240	55.0	59.6	48.1	82.4	77.6
	260	56.9	62.2	64.9	80.1	86.0

表 3 环氧 618-咪唑体系在 70 ℃不同固化时刻下的树脂体系与小分子液体的接触角

Table 3 Contact angle between liquid and epoxy 618 - imidazole of different cure times at 70℃

	Cure time/min	Contact angle/(°)				
		Diiodomethane	Formamide	Ethylene glycol	Glycerol	Water
Sessile drop	120	17.7	25.7	37.3	59.8	53.7
	135	24.7	34.2	42.4	64.8	55.9
	150	19.6	29.6	39.2	66.5	59.5
	165	23.6	37.0	41.3	66.1	61.3
	180	25.7	44.0	46.6	64.1	65.8
	195	27.2	45.9	48.0	62.5	70.1
	210	26.5	47.6	47.4	62.5	70.3
	225	30.8	51.4	49.5	65.3	71.8
	240	31.4	55.7	51.5	66.1	76.6
	255	31.7	56.9	53.0	67.9	77.5
	300	32.1	56.3	56.5	69.3	78.9
Wilhelmy plate	225	59.4	62.7	59.1	87.3	86.6
	250	63.6	67.6	61.8	87.5	83.5
	275	62.8	58.4	66.8	77.2	83.3
	300	68.3	58.9	66.9	84.8	83.2

2.1.2 环氧 618-咪唑体系

利用座滴法与吊片法研究了环氧 618-咪唑体系在 70℃条件下固化不同时刻的表面能。2 种测试方法测得的接触角见表 3。

经 OWRK 理论分析，计算得到 2 种接触角测试方法所得环氧 618-咪唑体系在 70℃恒温固化不同时刻的总表面能如图 4 所示。

由图 4 可以看出，2 种方法测得的环氧 618-咪唑体系的表面能随着固化时间的延长呈近似线性下降趋势，与环氧 5224 体系的变化趋势大致相同。其中座滴法测得的表面能介于 46 $mJ \cdot m^{-2}$ 与 36 $mJ \cdot m^{-2}$ 之间，明显大于吊片法测得的表面能数值(30～25 $mJ \cdot m^{-2}$)；但 2 种方法所得的表面能变化规律比较相近。

实验研究发现，吊片法所用的树脂片必须在凝胶化程度较高时才能制得合格试样，具有明显的局限性，不利于考察溶胶-凝胶转化全阶段树脂体系表面能的变化规律；并且由吊片法计算所得表面能的数据分散性较大。相比之下，座滴法更适于表征凝胶后固化树脂的表面能变化。

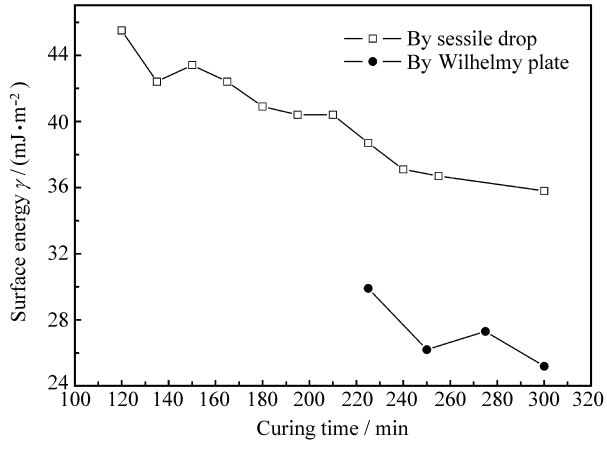

图 4 凝胶后环氧 618-咪唑体系总表面能

Fig. 4 Surface energy of epoxy 618 - imidazole after gelation

2.2 凝胶过程树脂表面极性变化

根据 Fowkes 理论[11]，固体表面能由两部分组成：色散分量 γ^d 与极性分量 γ^p。利用 OWRK 方法分别计算了 2 种树脂体系以座滴法所得结果的极性与色散分量。

由图 5(a)知，对于环氧 5224 树脂体系，座滴

法测试得到的表面能中，表面能色散分量占的比例较小，极性分量比例较大；在所考察的时间范围即固化 120～240 min 内，树脂体系的色散分量随着固化反应的进行有一定的波动，而树脂体系的极性分量随着固化时间的延长有减小的趋势。

图 5(b)为环氧 618 -咪唑树脂体系 70℃固化凝胶后表面能极性与色散分量随时间的变化规律曲线。由图 5(b)可以明显看出，环氧 618 -咪唑体系总表面能中，色散分量占有很大比例，而极性分量比较小。色散分量除了 135 min 固化时刻为 25 mJ·m^{-2}外，其他时间基本稳定于 31～33 mJ·m^{-2}之间，而极性分量则呈现出比较明显的下降趋势。

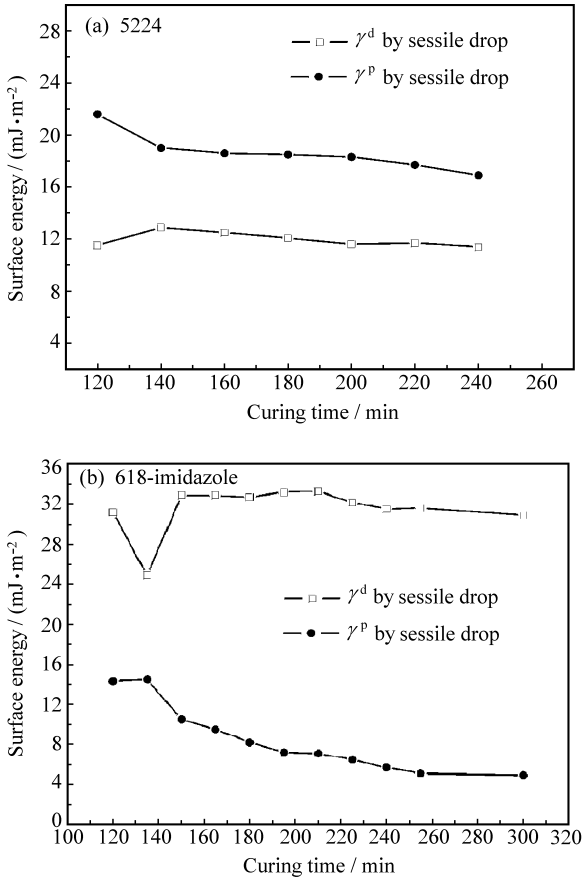

图 5　凝胶后 2 种树脂体系表面能的极性与色散分量

Fig. 5　Polar and dispersive component of surface energy of the two resin systems after gelation

从固化机制来看，由于咪唑结构中存在着仲胺和叔胺氮原子，其与环氧基的反应机制分为Ⅰ、Ⅱ2 个阶段：Ⅰ阶段为加成聚合机制，往往发生在反应初始阶段；Ⅱ阶段是阴离子催化聚合机制进行固化。一般来说，仲胺活性较大，因此Ⅰ阶段比Ⅱ阶段更容易进行。

为了更好地分析树脂体系固化过程中表面能变化的影响因素[12-13]，对分别在 70℃固化 0、150、250 min 的环氧 618 -咪唑体系的试样进行红外光谱辅助实验。

图 6 为环氧 618 -咪唑体系的试样在 70℃下固化 0、150、250 min 的红外光谱图。对比图 6(a)、6(b)、6(c)可以看出，环氧 618 -咪唑固化反应整个过程中主要涉及到了羟基(3490 cm^{-1}处吸收带)与环氧基(913 cm^{-1}处吸收峰)的变化。而在环氧 618 -咪唑体系表面能实验所考察的范围 120～300 min 内，通过对比图 6(b)与 6(c)的红外光谱图观察发现，3490 cm^{-1}处羟基的吸收带在固化反应 250 min 时较固化反应 150 min 时减弱，这是由于随着反应的进行，分子中的羟基参与醚化聚合反应成链，从而导致羟基基团的减少；另外，913 cm^{-1}处环氧基吸收峰在一定程度上也有所降低，因此可以推断环氧 618 -咪唑体系固化反应 120 min 之后的表面能极性分量的降低是由于羟基官能团和环氧官能团的变化引起的。

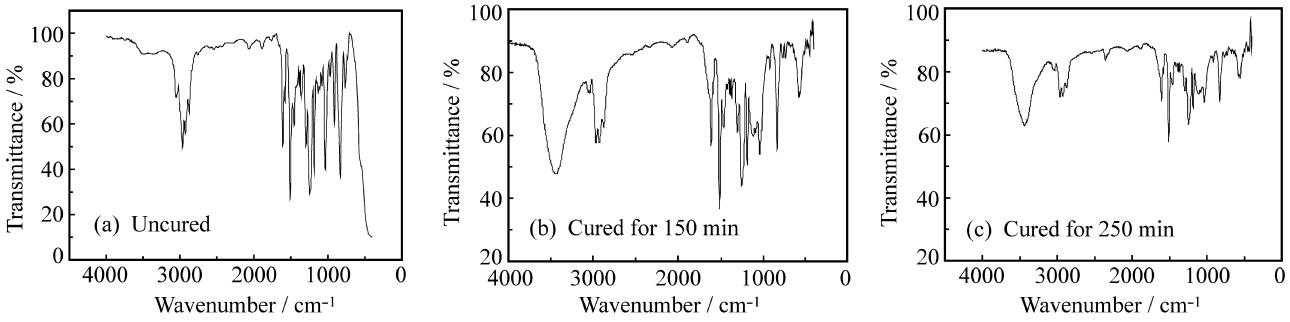

图 6　不同固化时刻环氧 618 -咪唑体系的红外光谱图

Fig. 6　FTIR spectrum of epoxy 618 - imidazole cured at 70℃ for different cure times

3 结 论

（1）座滴法与吊片法2种方法测得的环氧618-咪唑和环氧5224体系的总表面能随固化时间延长均呈下降趋势。

（2）座滴法数据分析表明，2种环氧树脂体系的表面能极性分量随时间延长均有下降趋势；环氧618-咪唑体系中，色散分量比例明显高于极性分量，而环氧5224体系则反之。

（3）红外分析表明，羟基及环氧官能团的变化是环氧618-咪唑体系表面能的极性分量下降的原因。

参考文献：

[1] 张 开. 高分子界面科学[M]. 北京：中国石化出版社，1997：23-35.
Zhang Kai. Science of polymer interface[M]. Beijing: China Petrol Chemical Engineering Press, 1997: 23-35.

[2] Gindl Milojka, Sinn Gerhard, Gindl Wolfgang, et al. A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 181(1/3): 279-287.

[3] 陈伟明，王成忠，周同悦，等. 高性能T800碳纤维复合材料基体[J]. 复合材料学报，2006，23(4)：29-35.
Chen Weiming, Wang Chengzhong, Zhou Tongyue, et al. High-performance resin matrix for T800 carbon fiber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(4): 29-35.

[4] Park Joung-Man, Kim Dae-Sik, Kim Sung-Ryong, et al. Improvement of interfacial adhesion and nondestructive damage evaluation for plasma-treated PBO and Kevlar fibers/epoxy composites using micromechanical techniques and surface wettability[J]. Colloid and Interface Science, 2003, 264(2): 431-445.

[5] Pisanova E, Mader E. Acid-base interactions and covalent bonding at a fiber-matrix interface: Contribution to the work of adhesion and measured adhesion strength[J]. Adhesion Sci Technol, 2000, 14(3): 415-436.

[6] Combe Edward, Owen Brandon, Hodges James S, et al. A protocol for determining the surface free energy of dental materials[J]. Dental Materials, 2004, 20(3): 262-268.

[7] Cantin S, Bouteau M, Benhabib F, et al. Surface free energy evaluation of well-ordered Langmuir-Blodgett surfaces comparison of different approaches[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2006, 276(1/3): 107-115.

[8] Rankl Michael, Laib Stephan, Seeger Stefan. Surface tension properties of surface-coatings for application in biodiagnostics determined by contact angle measurements[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2003, 30(3): 177-186.

[9] Granqvist B, Jarn M, Rosenholm J B. Critical evaluation of the surface energy components of solids[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2007, 296(1/3): 248-263.

[10] 邓 锐，李 敏，张佐光，等. 接触角法测玄武岩及玻璃纤维表面能实验[J]. 北京航空航天大学学报，2007，33(11)：59-65.
Deng Rui, Li Min, Zhang Zuoguang, et al. Surface free energy of basalt and glass fiber by contact angle method[J]. Beijing University of Aeronautics and Astronautics Transaction, 2007, 33(11): 59-65.

[11] Fowkes F M, Mittal K L. Physicochemical aspects of polymer surfaces[M]. New York: Plenum Press, 1983: 583-603.

[12] 周 文，张佐光，顾铁卓，等. 热固性树脂体系流变特性随贮存条件变化规律[J]. 复合材料学报，2007，24(4)：40-45.
Zhou Wen, Zhang Zuoguang, Gu Yizhuo, et al. Effects of storage condition on rheological properties for typical thermosetting resins[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(4): 40-45.

[13] 王金合，梁国正，王结良，等. 环氧树脂改性双环戊二烯型氰酸酯树脂固化反应性[J]. 复合材料学报，2007，24(2)：55-60.
Wang Jinhe, Liang Guozheng, Wang Jieliang, et al. Cure reactions in the blend of dicyclopentandiene bisphenol cyanate ester with epoxy resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 55-60.