第6卷第1期　　复合材料学报　　Vol. 6 No.1
1989年 3 月　　ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　March 1989

用红外光谱法研究环氧树脂基体的固化特性

赵静秋　王善琦

（北京航空航天大学）

摘　要

本文主要介绍利用红外光谱法研究双酚A型环氧基体与胺类固化体系的固化特性，并测得不同固化时间，不同胺类含量的固化程度。本文还研究了利用红外光谱跟踪环氧树脂-多元酸固化过程，从而取得了较为合理的固化温度。

前　言

红外光谱是研究和表征高分子材料结构的重要手段之一。物质的红外光谱是其分子结构的客观反应。谱图中的吸收峰，表明了被测体系中相应分子和分子中各基团的振动、转动形式。因此利用特征吸收峰的存在，可鉴定分子和分子中各基团的存在，并区分它们。红外光谱法除了研究高聚物的化学组成外，还可以研究高聚物链节的序列结构与顺反异构，高分子链的支化度与立体规整性、结晶度等。与其他常用的研究高聚物的方法如热分析(DSC)法、动态力学行为分析(DMA)法不同，红外光谱法能直观地显示出化学反应过程中的结构变化，并根据所得到的红外光谱的特征频率及强度对结构变化进行定性分析和定量计算。

近年来，随着光学、电学尤其是电子计算机的发展，付立叶变换红外光谱仪很快发展起来。这就大大提高了红外光谱分析的灵敏度与精确度，并扩大了它的应用范围。

环氧树脂是复合材料重要基体，也是粘合剂、涂料工业等常用的一类树脂。研究与分析环氧树脂固化过程及其结构的变化，对工艺条件的合理选择、产品性能提高和质量评定都有重要意义。

红外光谱法广泛应用于研究树脂基体的固化过程及其固化程度的测定。本文就是介绍在

本文1988年2月24日收到

这些方面做的一些研究工作。

一、实验部份

1. 原材料

双酚A型环氧树脂（环氧值由0.105～0.5）；多元胺固化剂：四乙烯五胺；叔胺类固化剂：2-乙基-4-甲基咪唑（EMI-2,4）；多元酸固化剂：低分子量丙烯酸共聚物。

2. 仪器及操作条件

仪器：日立-270-30

操作条件：ABS和T%

狭缝：　　中

扫描速度：慢

扫描范围：全扫描：4000—400cm^{-1}；环氧基：1000—800cm^{-1}；苯环：1800—1500cm^{-1}

3. 制样方法

采用液膜法，把树脂和固化剂混合均匀，涂于溴化钾晶片上，然后根据规定时间、温度作红外扫描。

4. 实验原理

红外光谱的定量分析是建立在比尔-兰伯特（Beer-Lambert）定律基础上。

$A=\lg I_0/I=abc$

A——吸光度

I_0，I——分别为物质的入射光和透射光强度。

c——被分析物质的浓度

b——试样层厚度

a——吸光度系数（吸收率）

环氧树脂固化过程中可能发生三个主要反应：

(1) 胺或羧基与环氧基之间胺化或酯化反应。

(2) 叔胺存在下环氧基之间的开环反应。

(3) 羧基与羟基（环氧树脂中的）之间酯化反应。

环氧基—C—C—在“指纹区”特征吸收峰有三个。830cm^{-1}，1250cm^{-1}，及913cm^{-1}，但830cm^{-1}和苯环对位取代二个相邻氢原子的面外弯曲振动重叠，而913cm^{-1}的谱带受干扰少，因此随着固化反应进行环氧基逐渐被打开，913cm^{-1}谱带强度就逐渐减弱，能灵敏地反映环氧基含量的变化，并较好地服从比尔定律。图1的5号到1号，表明了913cm^{-1}谱带强度逐渐减弱，反应了环氧基团含量随着固化反应的进行，逐渐减小。

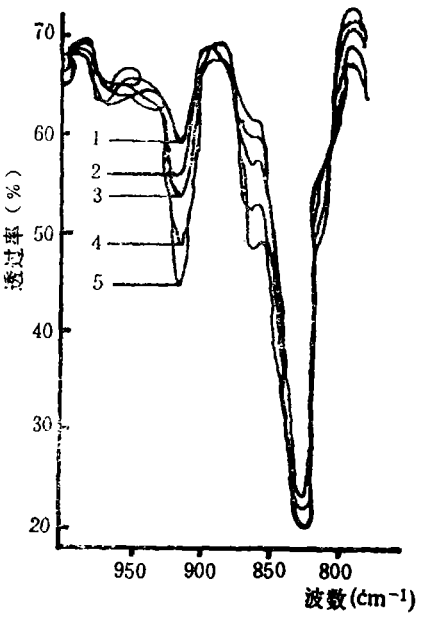

图1　固化过程中环氧基谱带随时间的变化

二、结果与讨论

1. 不同环氧值双酚A环氧树脂红外光谱图分析

图 2 中2-1，2-2，2-3，2-4分别为环氧值与羟值不同的树脂的红外光谱图，表 1 分别列出了它们的环氧值、羟值及红外数据。

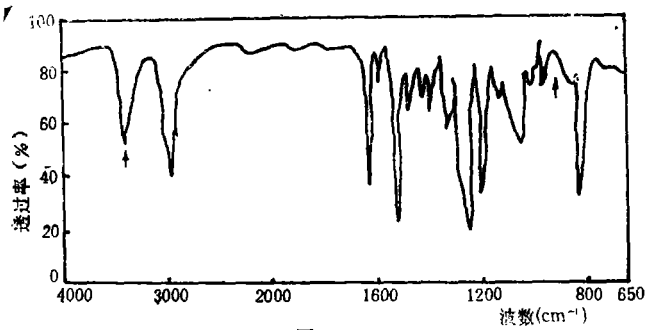

图 2-1

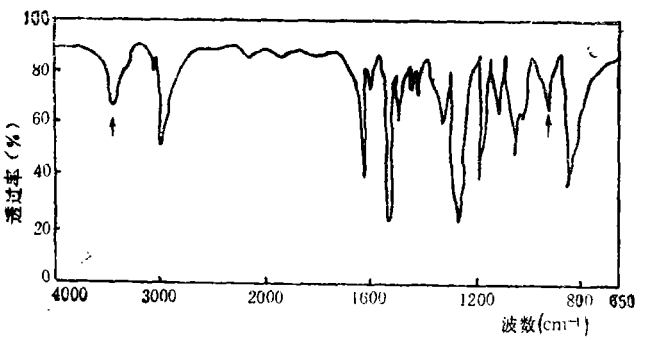

图 2-3

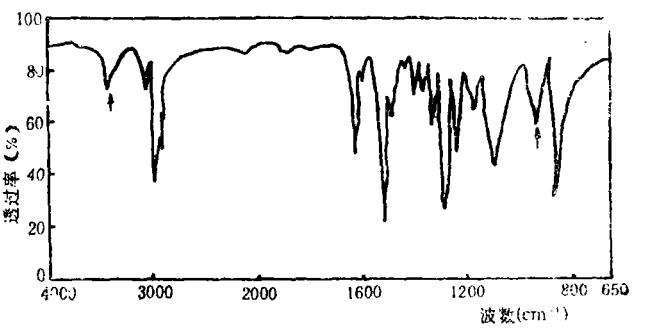

图 2-3

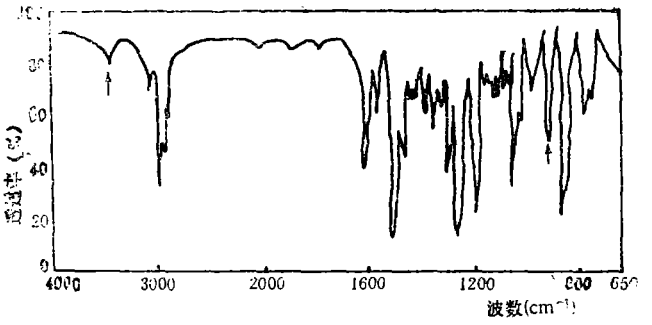

图2-4

表1　不同环氧值红外数据

试样编号	环氧值（当量/100g）	OH值（当量/100g）	A_{913}/A_{1610}
2-1	0	0.582	0
2-2	0.105	0.362	0.11
2-3	0.208	0.532	0.211
2-4	0.500	0.250	0.63

从图2中可看出随着环氧值不断增加（图2-1—2-4）环氧基团的特征吸收峰913cm^{-1}其强度逐个增强，其中2-1因无环氧基，在913cm^{-1}处就无吸收峰。同时羟基的3440cm^{-1}处特征吸收峰强度逐个减弱，可见用红外光谱来定性，定量分析环氧树脂相当方便和可靠。在图3中显示了相对吸光度（A_{913}/A_{1610}）对环氧值的相关曲线，这曲线对估算双酚A型树脂环氧值具有普遍意义。

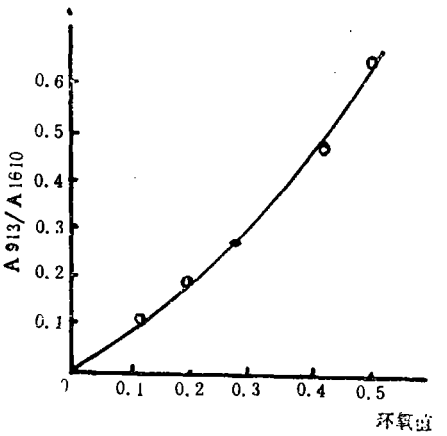

图3　环氧值与相对吸光度A_{913}/A_{1608}的关系

2. 环氧树脂固化程度的测定

环氧树脂的固化程度即是环氧基在固化反应中的转化率，为了消除样品厚度变化而引起—C—C—基吸收强度的变化，采用苯环的1610cm^{-1}吸收峰为内标。吸光度的求得根据比尔-兰伯特（Beer-lambert）定律，采用基线法，计算时用水平基线如图4所示；通过测定每一规定时刻913cm^{-1}及1610cm^{-1}谱带吸光度变化，算出相对吸光度A_{913}/A_{1610}，就可算出环氧基的转化率。

$$\alpha = 1 - \frac{A'_{913}/A'_{1610}}{A_{913}/A_{1610}}$$

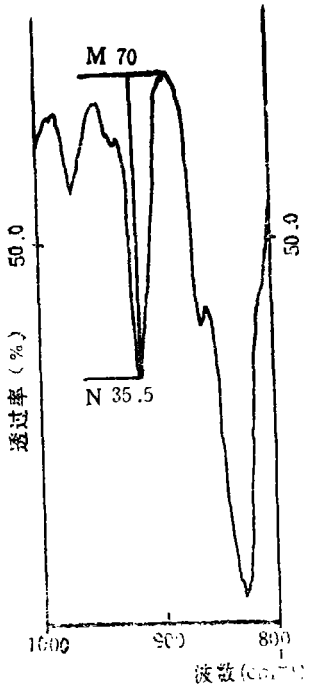

图4　基线取法

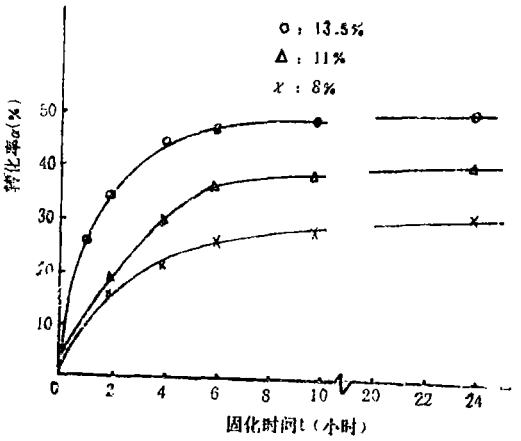

图5　固化程度(α)-固化时间(t)曲线

注：固化剂用量指100克树脂中含四乙烯五胺的克数

α——环氧基转化率，表示固化程度

A——未固化时树脂的原始吸光度。

A′——待测树脂吸光度

在室温（25±2℃）下测定了环氧树脂-多元胺体系，固化剂用量分别为8%，11%，3.5%，618*环氧树脂的固化程度(α)与时间（t）的关系曲线表示在图5中。

配好的树脂经48小时常温固化后又进行了后处理，让其进一步固化，表2是后处理对树脂固化程度的影响。

表2　后处理对固化程度的影响

工艺条件 / 转化率(%) / 固化剂用量(%)	80°C2h	80°C2h+100°C2h	80°C2h+100°C4h	80°C2h+100°C6h
8	67.02	78.58	81.74	基本不变
11	67.43	78.96	82.25	基本不变
13.5	75.75	80.75	83.04	基本不变

由图5得知室温固化环氧树脂，在开始1-3小时阶段，环氧基固化速度较快，经24小时后固化程度趋于平衡。但转化率比较低。

固化剂用量直接影响环氧树脂的固化程度，当四乙烯五胺用量为13.5%即接近理论值时，环氧基转化率最高可达54.32%。

室温固化后期固化程度变化缓慢，但一经后处理后，环氧基转化率有明显提高，所以后处理对提高环氧树脂的固化速率和固化程度非常有利。

图6是环氧树脂-咪唑类体系的固化程度（α）和温度（T）的关系曲线。图中这些曲线表明在120℃与150℃固化时，环氧基的转化率α随着反应时间的增加，而分别在1.5小时和3小时达到相应的极限值。当固化温度为80℃时，反应速度明显地减慢。固化程度一直不出现极限值。由于120℃到达固化极限值时间长一些，并且也能达到较高的固化程度，从工艺上综合来考虑选用120℃为固化温度较为合适。

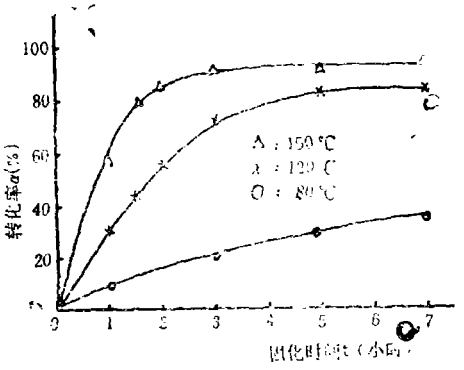

图6　环氧树脂-咪唑类体系不同温度的固化曲线

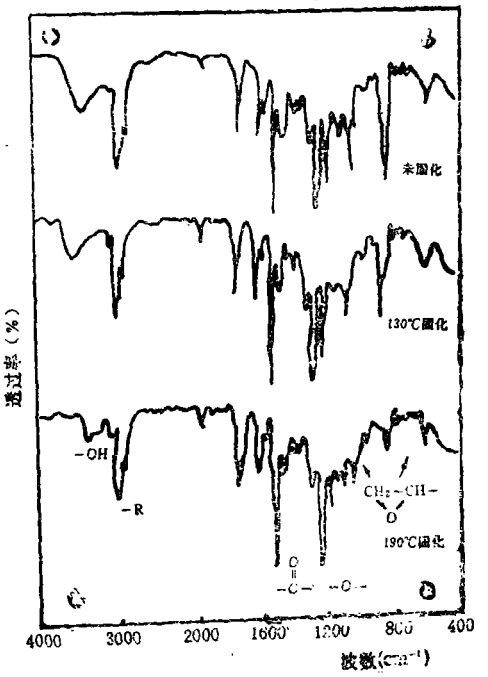

图7　不同温度下环氧树脂-多元酸体系红外光谱图

测定环氧树脂的固化程度虽然也可用丙酮萃取法，DSC法，但用红外光谱法可直观地观察到吸收峰在固化反应过程中的变化。

3. 环氧树脂-多元酸体系固化条件的确定

环氧树脂-多元酸固化过程是大分子交联形成体型结构过程，随着固化过程进行，环氧基团开环反应不断加剧，环氧基团在913cm^{-1}处特征吸收峰强度要逐步减弱，图7是不同温度下树脂的红外光谱图，即固化前，130℃/30分钟，190℃/120分钟。从图7中可看出在130℃固化后，913cm^{-1}峰强度明显减弱，说明在此温度附近反应比较激烈，成型时，如需加压，应在此温度以下进行较为合适。当温度加到190℃固化时，913cm^{-1}峰仍然有所减弱，而当加到200℃/120分钟时913cm^{-1}峰强度基本不变，这说明环氧树脂-多元酸体系固化最高温度不宜超过190℃。

三、结束语

1. 用红外光谱法研究环氧树脂固化过程比其他方法优越，主要在于能直观反映固化过程中化学结构的变化。本文用液膜法制样既方便又简单。

2. 树脂的固化程度（即环氧基转化率α）不但取决于固化时间，而且更取决于固化剂含量，固化温度和后处理温度。固化时间及固化温度都有一个最佳可取范围。

3. 用红外光谱法跟踪环氧树脂-多元酸固化过程可为确定固化工艺条件提供可靠依据。

参考文献

1. H.Dannenberg, W.R.Harp, Analyt. chem., 28, 86(1956)
2. 垣内弘，环氧树脂的制造与应用27-33(1968)
3. 倪美若等，玻璃钢/复合材料No.1(16—20)(1985)
4. 王善琦等，粘合剂，No.1 7-13(1983)
5. 沈德言，红外光谱法在高分子研究中应用(科学出版社)1982年

AN INVESTIGATION ON THE PROCESS OF CONTINUOUS PREPREG TAPES MADE IN A METHOD OF DIRECT HOT-MELT COAT (DRY METHOD)

Li Chengjin

Department of Materials Science and Engineering

Beijing Institute of Aeronautics and Astronautics, Beijing, China

(Received august 30, 1987)

ABSTRACT

By investigating the effect of impregnation, resin content, and thickness of glass fibre tapes on the process, the feasibility of making continuous prepreg tapes by using 648-BF_3MEA system in a method of direct hot-melt coat is discussed. The relevant technological parameters and quality control measurements are determined too.

A STUDY ON CURING CHARACTERISTICS OF EPOXY RESIN AS MATRIX FOR FRP WITH INFRARED SPECTRUM METHOD

Zhao Jingqiu and Wang Shangi

Beijing Institute of Aeronautics and Astronautics

(Received February 24, 1988)

ABSTRACT

The curing properties of diglycidyl ether of bisphenol-A with curing agents of amine such as tetraethylene-pentamine (TEPA), 2-ethyl-4-methylimidazole (EMI-24) have been extensively studied by means of infrared spectrophotometry (IR), and their degrees of curing were measured at different curing temperatures and with different content of amine. Also by using infrared spectroscopy we have inspected the curing process of epoxy

resin of bisphenol-A with curing agent of polybasic acid for obtaining useful curing conditions.

The experimental results showed that for studing on curing properties of epoxy resin this method (IR) is simpler and more effective than some other methods.

STUDIES ON AN INTERMINGLED EPOXY RESIN SYSTEM TOUGHENED BY CTBN AND BISPHENOL A

Wang Huimin, Zhou Xizhen, Ma Xinzheng and Yang Guijan

Department of Materials Science and Engineering

Northwestern Polytechnical University, Xi'an, China

(Received October 3, 1987)

ABSTRACT

In this paper, the thermal and mechanical properties, microscopic morphology and acoustic emission (A.E.) response of the intermingled epoxy resin system modified by CTBN and bisphenol A are investigated with 2-ethyl-4-methylimidaze as curing agent. The intermingled epoxy resin system consists of bifunctional epoxy resin E-51 and tetrafunctional epoxy resin F-76. The results are summarized as follows:

1. The system of adding 5 phr CTBN in the intermingled epoxy resin, cast resin B, is a two phase system, but the toughening effect is inappreciable. Its elastic modulus is reduced and its thermal property is significantly lowered. The system of adding 5 phr CTBN and 24 phr bisphenol A in the intermingled epoxy resin, cast resin C, is also a two phase system. But its toughness is enhanced appreciably and its tensile and flexural strength are increased. Its elastic modulus is also improved compared with that of cast resin B.

2. The stress whitening phenomena under tension of cast resin B and C is observed. A.E. experiments show that it is because rubbery particles initiate craze in cast resins. The main difference between cast resin B and C is that the A.E. signals of cast resin B appear intermittenly while those of cast resin C continuously.

3. For cast resin C, the microscopic morphology, mechanical properties and toughening effects depend on the processing of adding CTBN. In general,