

环氧树脂在固化过程中的紅外吸收光譜*

徐世秋 韓季之

(物理研究所)

提 要

本文研究了当利用酸酐类为固化剂时,环氧树脂的固化条件与分子结构的关系,从而导出适当的固化条件。同时在固化过程中,对于分子交联的可能方式也作了討論。

一、引 言

环氧树脂是一种新型的热固性树脂,在涂料与塑料工业中有着广泛的用途。这种树脂在适当的条件下,经过固化之后可以形成一种优良的电絕緣材料。但其电絕緣性能在很大程度上依赖于所使用的固化剂与固化条件。在过去一般都以胺类为固化剂,并且对于固化过程也作了研究^[1]。最近資料指出,以酸酐类为固化剂时,所得的材料可能具有更高的电絕緣性质,并且其抗水能力、耐热性及坚固性也都能提高^[2]。但关于其固化过程的研究还未見諸文献。为了了解当利用酸酐类为固化剂时,固化中的分子交联情况,以及固化条件对于其性能影响的問題,我們采用分子紅外吸收光譜方法进行了研究。

二、实 驗 結 果

在本項工作中,所有的紅外光譜都是由 UR-10 型紅外光譜光度計来記錄的,在頻率 700—2200 cm^{-1} 的区域内,使用的为氯化鈉稜鏡;在頻率为 2800—3800 cm^{-1} 的区域内,稜鏡为氟化鋇。所用的光源为硅碳棒。研究的样品均屬薄膜,其厚度为 70—80 μ 。

为了观察环氧树脂经过固化后,分子结构的改变情况,記錄了环氧树脂在固化以前的紅外光譜,以及苯二甲酸酐和順丁烯二酸酐分別为固化剂时,固化后的紅外光譜。其吸收曲綫表之于图 1,图 2 与图 3 中。从这些吸收曲綫可以明显地看出,环氧树脂在固化以后,其光譜有了改变。首先表征环氧基振动頻率 910 cm^{-1} 吸收峯与羟基的振动頻率 3445 cm^{-1} 的吸收峯显著地減弱,其次,在羟基振动的頻率范围内,出現了一个新的吸收帶。前一情况表明,在固化之后,环氧树脂的环氧基与羟基遭受了破坏,也就是說,分子在这些功能团的地方連接起来;后一情况表明,在固化后的分子结构中,出現了另一个新的羟基,这个新产生的羟基所受到的某种相互作用的程度,比起原有的羟基比較弱,因而其頻率向高频方向有了位移。

为了进一步观察固化剂的用量对于分子交联情况的影响,固化剂苯二甲酸酐的用量分別为 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80%, 并把相应的光譜記錄下来。在計算每一种情况下

* 1959 年 12 月 14 日收到。

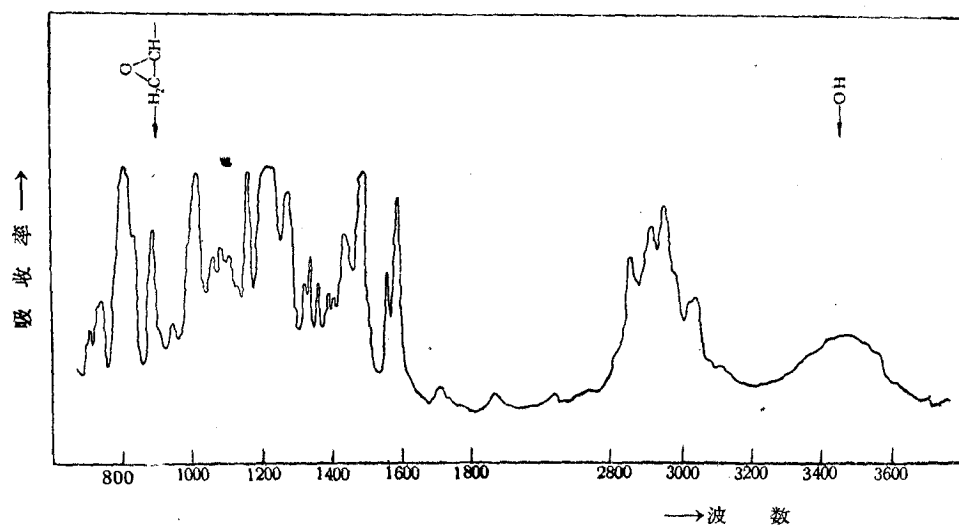


图1 环氧树脂的红外吸收光谱

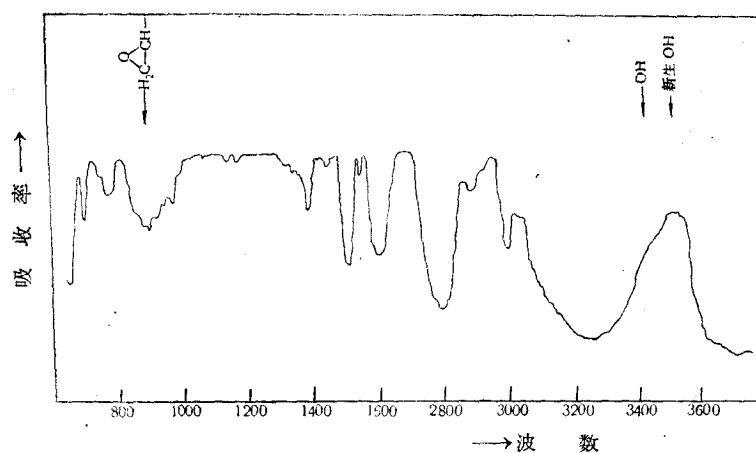


图2 环氧树脂加固化剂(苯二甲酸酐)经固化后的红外吸收光谱

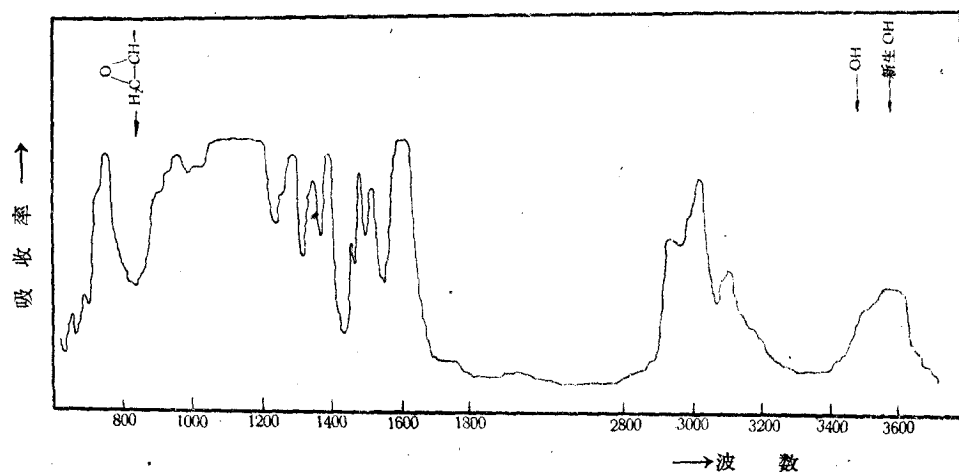


图3 环氧树脂加固化剂(顺丁烯二酸酐)经固化后的红外吸收光谱

的环氧基的残留的量时,利用吸收的极大值。在計算羟基的残留的量与新生的量时,利用相关光带的积分吸收。在計算羟基的数目的时候,为了验证比尔(Beer)定律的可靠性,曾經独立地用乙醇作了实验。实验結果証明:当分子之間有較強烈的相互作用时,根据比尔定律,利用光带的积分吸收来計算羟基的含量仍是可靠的。在苯二甲酸酐为固化剂的情况下,計算結果分別表之于图 4, 图 5 与图 6。

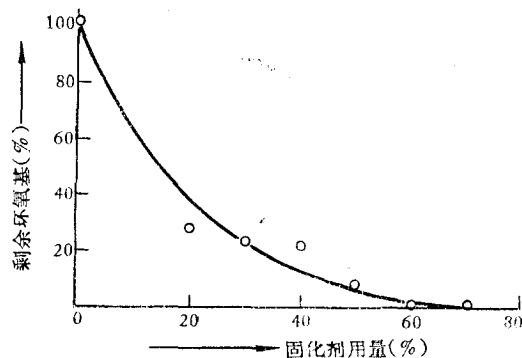


图 4 剩余环氧基与固化剂(苯二甲酸酐)用量之間变化曲线

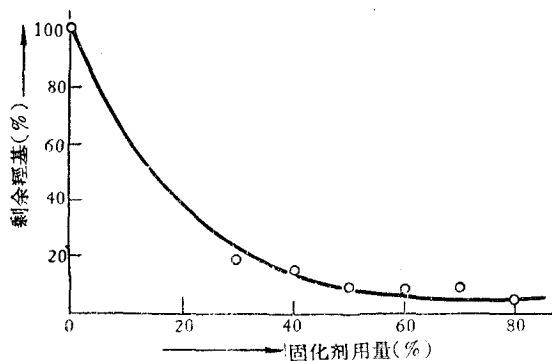


图 5 剩余羟基与固化剂(苯二甲酸酐)用量之間变化曲线

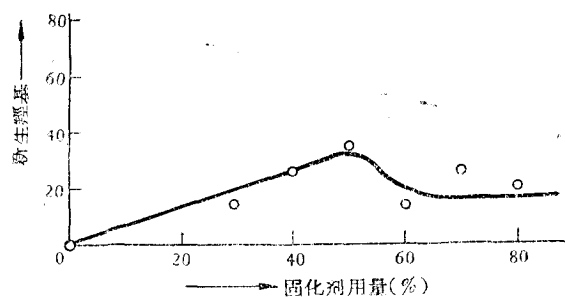


图 6 新生羟基与固化剂(苯二甲酸酐)用量之間变化曲线

除了以苯二甲酸酐为固化剂之外,也研究了以順丁烯二酸酐为固化剂的过程。在这种情况下,固化剂的用量分别为 20,30,40,50%。关于羟基含量的变化結果表之于图 7 与图 8。环氧基含量的变化与苯二甲酸酐为固化剂的情况大致相同。

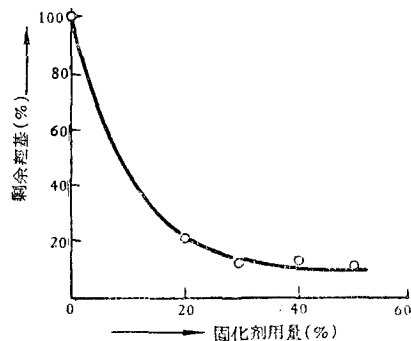


图 7 剩余环氧基与固化剂(順丁烯二酸酐)用量之間变化曲线

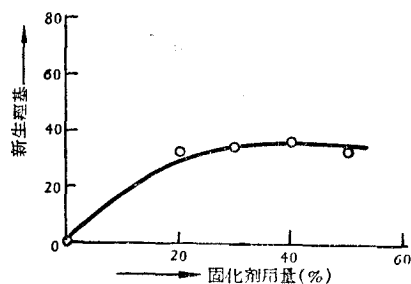
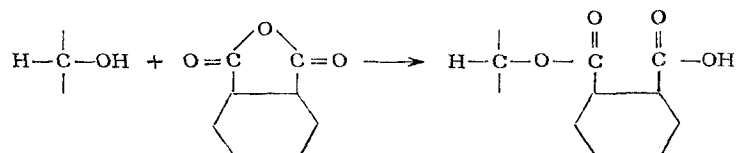


图 8 新生羟基与固化剂(順丁烯二酸酐)用量之間变化曲线

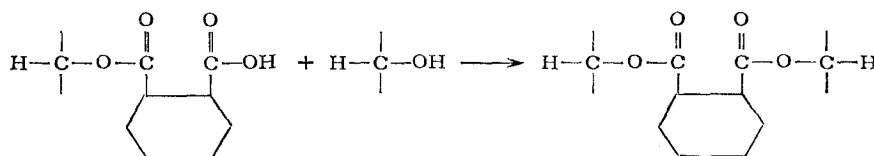
三、討 論

1. 根据图 1, 2, 3 中的光谱变化情况, 在固化之后, 分子交联轮廓可作如下的推断:

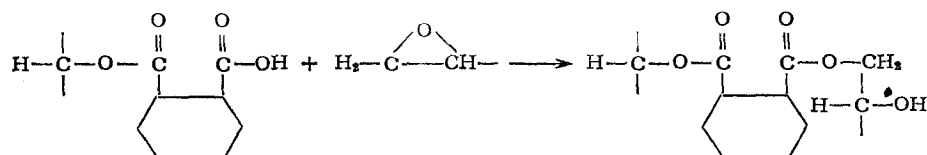
(1) 环氧树脂中的羟基和苯二甲酸酐相结合, 因而破坏了环氧树脂的羟基, 同时并产生了另一个羟基.



(2) 这个新生的羟基可能有两种结合方式, 一种是与环氧树脂的羟基再结合, 即



另一种是与环氧树脂中的环氧基相结合, 即



因而破坏了环氧基, 并又产生了另一个羟基. 我们在上面所指的新生羟基就是指这个羟基而言.

2. 从图 4 至图 8 可以看出, 在一定条件下, 固化剂的用量对于破坏的环氧基与羟基的数目以及对于新生的羟基的数目有直接关系. 当固化剂的用量逐渐增加时, 被破坏的环氧基与羟基的数目也逐渐增加, 但当固化剂的用量达到一定的百分比时, 结构趋于平稳状态. 在顺丁烯二酸酐为固化剂的情况下, 无论是被破坏的基团数目或是新生的基团数目, 当顺丁烯二酸酐的用量达到 40% 左右时, 交联达到平衡. 但在苯二甲酸酐为固化剂时, 情况有所不同, 苯二甲酸酐的用量达到 60~70% 左右, 结构才达到平稳状态, 并且表示新生羟基的曲线不规则. 在这曲线中, 当苯二甲酸酐的用量达到 50% 左右时, 达到一个最大值, 而后则随固化剂用量的增加而有所减少, 最后趋于平稳 (这时固化剂用量为 70% 左右). 这个情况表示新生的羟基在固化过程中也参与化学反应.

把光谱的研究结果与电学性质的测量结合起来, 可以看到一个很有意义的结果: 那就是当分子结构达到平稳状态时, 所测得的电绝缘性能也是比较好的, 如果固化剂的量超过了分子交联趋于平稳所需的用量时, 既不能改善其电学性能, 也对分子结构的改变不起作用. 另一方面, 如果固化剂的用量不足时, 电绝缘的性能是差的, 这也就表示分子结构与其电学性质之间有着内在的联系.

这样分析红外吸收光谱的方法不仅能够导出在固化中分子交联的轮廓, 而且也能够确定固化的条件.

本工作承张志三先生的关怀及指导, 特表示感谢.

参 考 文 献

- [1] 合成樹脂与塑料, 宋光炸編著.
- [2] *J. Appl. Chem.* **6** (1956), 357.
- [3] *J. Poly. Sci.* **16** (1955), 201.

A STUDY OF THE CURING PROCESS OF EPOXY RESIN BY INFRARED SPECTRA

Hsu SHIH-CHOU HAN CHIH-CHIH

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

This paper deals with the dependence of the structure of Epoxy Resin upon the condition of curing process when anhydrides are used as curing agents, and from these investigations favorable curing conditions are ascertained. Some possible form of molecular connections between the Epoxy Resin and the curing agent are also discussed.