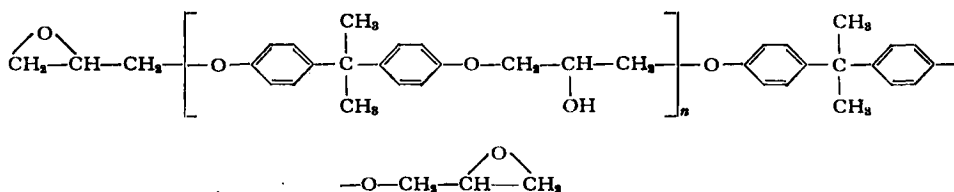


环氧树脂固化过程的紅外光譜研究*

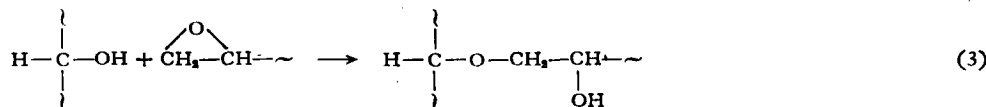
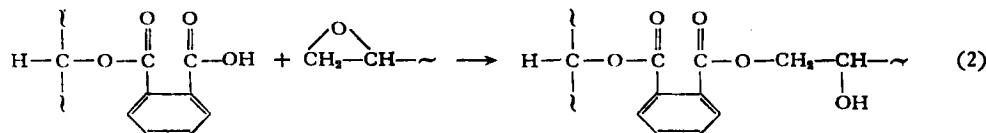
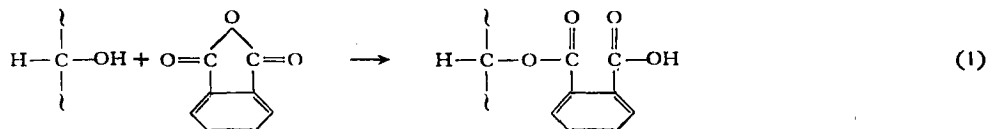
張 德 蘇

(中国科学院化学研究所)

环氧氯丙烷在碱的存在下与4,4'-双-(羟基苯)2,2'-丙烷縮合成为綫型的环氧树脂。树脂的两端各有一环氧基并随聚合度的不同在分子中含有一定数量的羟基。



这两种官能团能与酸酐起反应使树脂固化成为交联结构的聚合物。由于树脂在固化过程中逐渐变成不溶不熔物，使研究其固化作用存在着很大的困难。Fisch^[1,2] 和 Shechter^[3] 等曾以结构类似环氧树脂但只含一个环氧基或一个羟基的化合物和邻-苯二甲酸酐的模型反应来推论环氧树脂和酸酐的固化作用亦存在下面三种反应



其中反应(1)和(2)是酯化反应,而反应(3)是醚化反应。用紅外光譜直接研究环氧树脂和酸酐固化的工作,文献中还較少报导。徐世秋等^[4]用不同量的酸酐进行树脂的固化,并以环氧基和羟基相关的光带的积分吸收测定了它們在固化树脂中的含量。他們发现这两种官能团的含量随固化剂用量的增加而逐渐减少,但超过一定用量后两者就保持不变。最近 Пирожная^[5] 用紅外光譜法研究了环氧树脂和順丁烯二酸酐在固化过程中环氧基与酸酐吸收带的变化情况,认为不存在醚化反应。

本工作通过对环氧树脂和順丁烯二酸酐在加热固化过程中的紅外光譜演变情况的全方面观察,闡明了树脂在不同固化阶段和不同固化温度时所进行的各种反应和相应的结构变化。为了便于对有些吸收譜带进行解释,我們同时还对环氧树脂和邻苯二甲酸酐的固

* 曾在1962年11月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀,部分結果曾在中国科学 12, 1398(1963)发表。

化过程进行了平行实验。

实 驗 部 分

实验材料

环氧树脂: Epon 828 (美国 Shell)。它的平均分子量用冰点降低法^[6]测得为 362, 环氧当量值用吡啶-盐酸法^[7]测得为 185。

顺丁烯二酸酐: 化学纯(英国 Light)。

邻苯二甲酸酐: 分析纯(北京化学试剂研究所)。

实验方法

以等克分子量的环氧树脂和酸酐在酸酐的熔点附近加热, 调合混匀后涂于氯化钠晶片上, 其上复盖另一氯化钠晶片, 并固定于样品框中。晶片的四边用室温固化的环氧树脂(树脂加四次乙基五胺)密封以防止酸酐在加热时逃逸。将样品框置于一定温度的空气恒温箱中, 隔一定时间后取出, 在室温冷却, 然后用 Zeiss UR-10 双光束红外分光光度计记录其红外吸收光谱。700—1900 厘米⁻¹用氯化钠稜鏡, 2500—3650 厘米⁻¹用氯化铯稜鏡。

結 果 和 討 論

环氧树脂的固化

图 1 是环氧树脂在以顺丁烯二酸酐为固化剂时, 随加热时间的延续所表现的红外光谱的基本变化情况。由图上可看出, 在固化过程中, 表征顺丁烯二酸酐的一些吸收带, 695, 890, 1775, 1845, 3095 和 3170 厘米⁻¹的强度首先逐渐减弱以至消失。表征环氧基的 915 厘米⁻¹吸收带也同时降低, 而在属于 C—O 伸缩振动的波数范围(1000—1300 厘米⁻¹)内出现了 1165 厘米⁻¹一个新的吸收带和增强了 1295 厘米⁻¹吸收带。同时在 1735 厘米⁻¹也出现另一极强的属于酯的羰基伸缩振动的吸收带。在 60°C 将树脂加热固化 15 小时后酸酐的 695 厘米⁻¹等吸收带才完全消失, 同时 915 厘米⁻¹的强度也就不再有改变。在 100° 约需加热 1½ 小时, 150° 则只需 30 分钟就能达到同样的效果。

在固化初期, 2500—3300 厘米⁻¹区域有一很宽广的吸收带, 它将此区域内的一CH₂, —CH₃, =CH 的 C—H 伸缩振动和部分 O—H 伸缩振动的各个吸收峰往上抬高。有

机酸类中的羧基能相互成很强的氢键结合 $R-C \begin{array}{l} \diagup O \cdots HO \\ \diagdown OH \cdots O \end{array} C-R$, 使其 O—H 伸缩

振动移向低波数(2500—3000 厘米⁻¹)成为很宽的吸收带^[8]。祖父江^[9]曾发现固体高聚物(聚丙烯酸加聚乙烯醇)中的羧基与羟基成氢键后也在 2500—3300 厘米⁻¹出现一极宽的 O—H 吸收带。因而可以推断在图 1 中出现的 2500—3300 厘米⁻¹谱带系由于顺丁烯二酸酐在开环与环氧树脂中的羟基结合成为单酯后, 释放出的另一羧基就相互形成氢键或与邻近分子中的羟基形成氢键所致。随着固化作用的继续进行, 这些羧基又与环氧基起反应成为二酯(参看反应(1)和(2)), 因而这个吸收峰就消失。由此可见反应(1)和(2)是确实存在的, 同时反应(1)的速率要比反应(2)为快, 否则羧基的吸收带就不可能出现。

按反应(2), 环氧基的消失应相当于二酯的生成, 可是 Fisch^[1,2]发现, 在固化初期, 环

羟基的消失量显著地大于二酯的生成量。Shechter^[3] 从环氧丙烷基醚和邻苯二甲酸酐模型化合物的反应中发现环氧基的消失速率二倍于酸酐, 所以他们都认为环氧基也能与羟基起反应[反应(3)]。本实验所用的环氧树脂和酸酐是等克分子量的, 可是在已固化树脂的红外光谱中[图(1)和(2)]仍能观察到少量的剩余环氧基存在。如以 1 克分子的树脂和 0.5 克分子的酸酐进行加热固化, 则在酸酐的相关特征吸收带消失后, 915 厘米⁻¹ 的强度就不再有明显的改变。若环氧基能与羟基起反应将不会有上述这种剩余环氧基和环氧基不变的现象。此外, 醚键的 C—O 伸缩振动应在 1060—1150 厘米⁻¹ 区域出现一很强的吸收带。环氧树脂和多胺类进行固化时所形成的醚键就反映在 1050—1125 厘米⁻¹ 有一吸收带^[10]。在我们的实验中, 只观察到 1100 厘米⁻¹ 处的吸收背景稍有提高。由于树脂中

$$\begin{array}{c} | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$$

结构的 C—O 伸缩振动和 O—H 变角振动也会出现在此区域, 所以谱带上的这点变化不能看作是醚化反应的结果。

环氧树脂 Epon 828 的羟基含量虽很低, 但也都相互成氢键, 在 3300—3600 厘米⁻¹ 表现为一很宽的吸收带。在固化过程中, 这个吸收带形状有明显的变化, 波数低的一部分吸收逐渐移向高波数, 使吸收带由宽变窄。一般羟基的氢键愈强, 则其伸缩振动频率由自由羟基的振动频率 (~3600 厘米⁻¹) 向低波数方向位移的波数就愈大, 吸收带的宽度也愈宽, 强度也相应减弱^[11-13]。因而谱图上的这种变化可理解为: 在固化初期, 树脂的分子量虽在不断地增长而交联度还小, 不足以限制大分子的自由运动, 所以有一部分的羟基有可能与羧基成较强的氢键缔合, 使 O—H 振动频率出现在 2500—3300 厘米⁻¹。随着羧基的消失和交联结构的增多, 这种羟基以及新生的羟基就只能与邻近的基团成缔合较弱的氢键, 使其振动频率移向高波数 (~3500 厘米⁻¹), 使原在该波数的吸收有所增强。正由于这些羟基在固化过程中都处于不同类型的氢键缔合状态, 吸收带又非常弥散, 所以要对树脂在不同阶段时的羟基变化进行定量的估计是极困难的。

环氧树脂和邻苯二甲酸酐在固化过程中所反映的红外光谱的变化(图 2), 基本上与上述情况相同, 不再另作解释。

树脂中顺丁烯二酸酯结构的顺、反异构化

顺丁烯二酸酐与环氧树脂中的羟基和环氧基起反应, 在树脂内产生顺丁烯二酸酯的结构。受热的影响, 这种结构在别的高分子中会转变成反式构型^[14, 15]。在目前的研究对象中, 我们也从红外光谱图中观察到这种顺、反异构化反应, 同其他的固化反应一起随固化温度和固化时间而不断发展。仔细考察 12 种顺丁烯二酸酯及其相应的反丁烯二酸酯同系物的红外光谱^[16], 可以归纳出下面两点光谱上的特征: (1) 所有顺式构型的酯类在 820, 1210 和 1410 厘米⁻¹ 附近有较强的特征吸收带, 而反式构型的酯类则出现在 780, 1370 厘米⁻¹ 附近, (2) 顺、反构型中的 C=C 伸缩振动都在 1640 厘米⁻¹ 处, 但前一谱带的强度比后者要强些。从图 1 可观察到随着固化时间的延续, 820 和 1415 厘米⁻¹ 以及 1645 厘米⁻¹ 的吸收带都有明显的下降, 1200 厘米⁻¹ 也向下低陷, 而 780 和 1390 厘米⁻¹ 的吸收带则相应地增强, 与上述两点情况完全相符, 充分地证明了树脂在固化过程中还存在顺、反异构化反应。温度对顺、反异构化反应速率有很大的影响^[15]。如将树脂在 60°C 加热数十小时然后再提升到 150°C 固化, 则由于树脂已先通过酯化反应形成紧密的交联使进展缓慢的

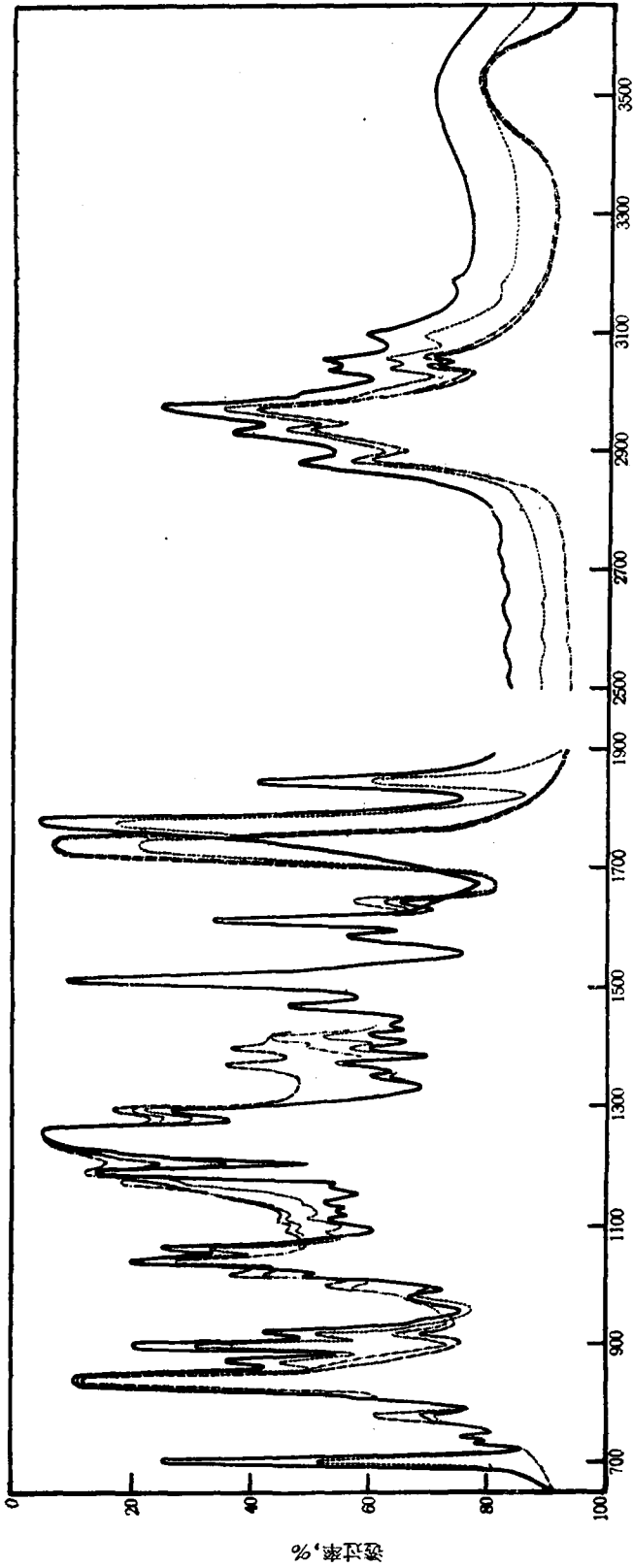


图1 环氧树脂和顺丁烯二酸酐在固化过程中的红外光谱

..... 部分固化
 - · - · - 部分固化
 - - - - 全固化。

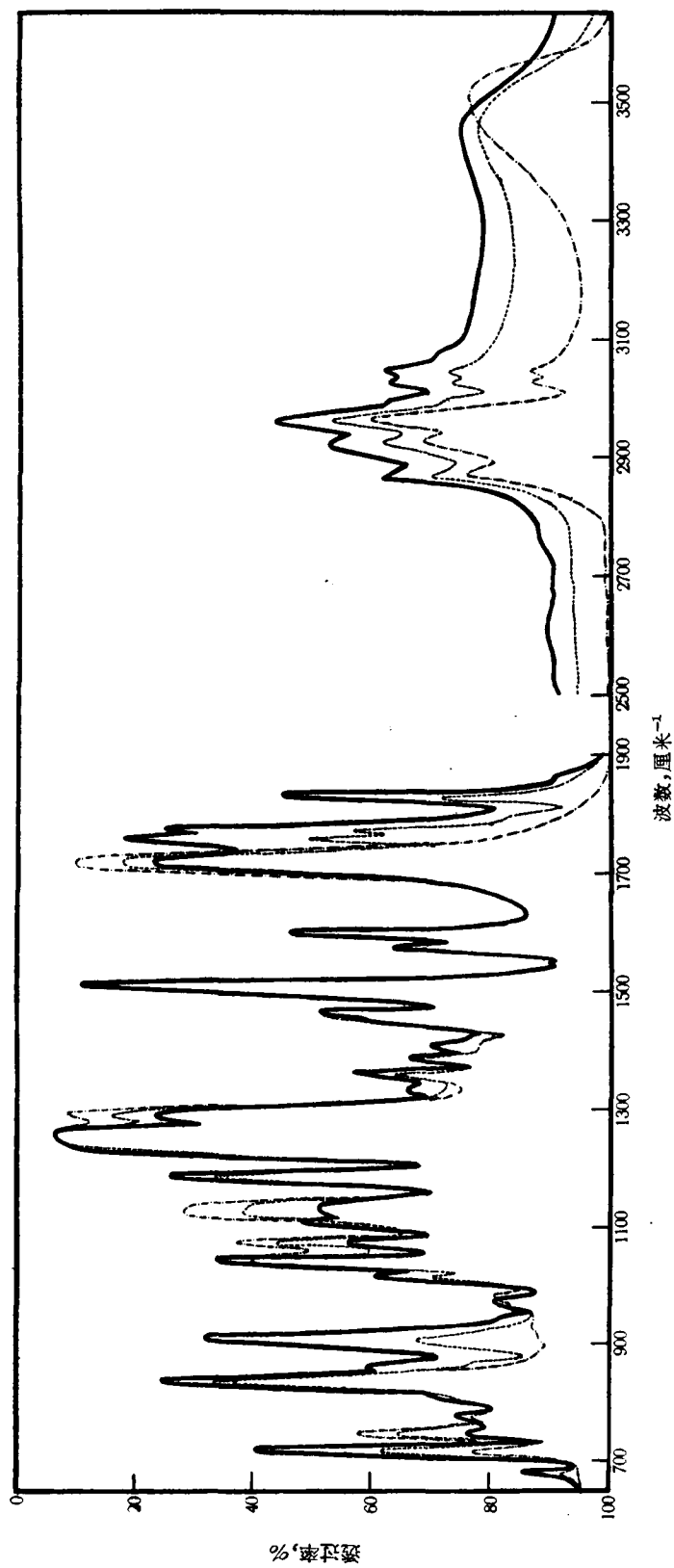
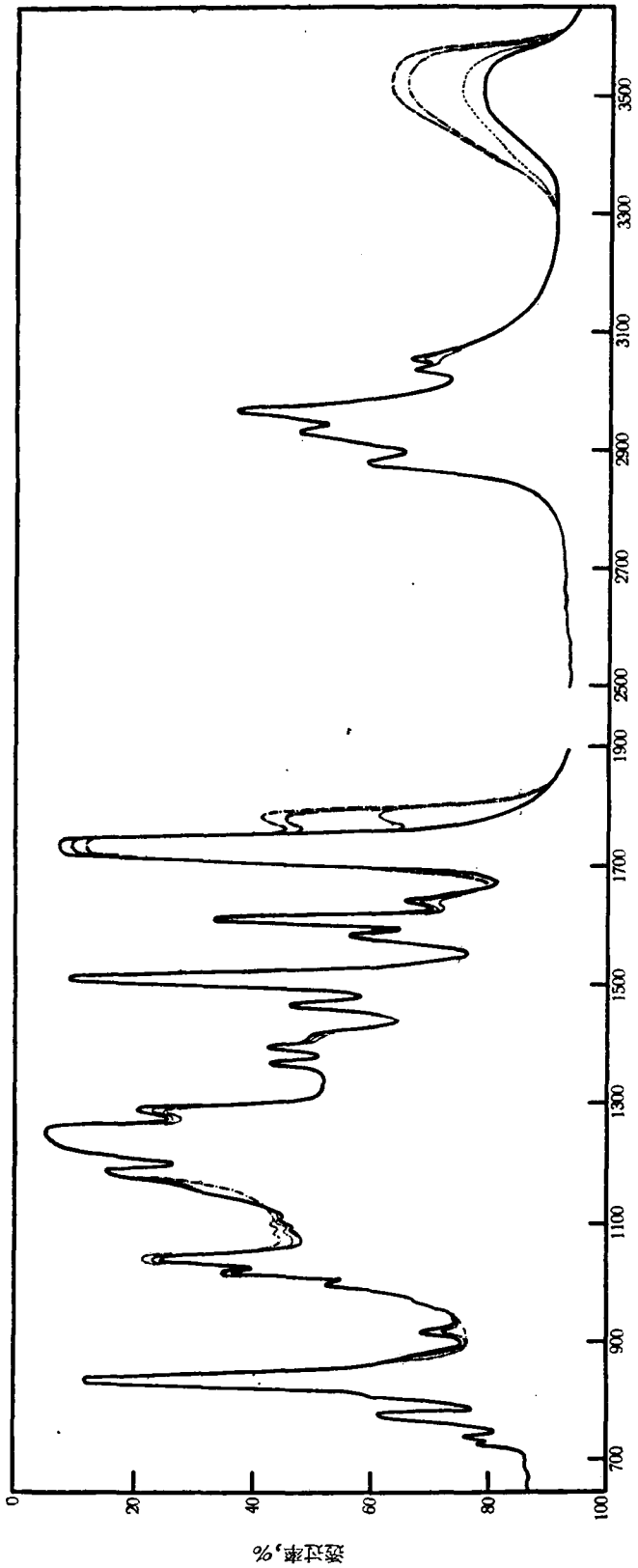


图2 环氧树脂和磷苯二甲酸酐在固化过程中的红外光谱
 — 未固化, - · - · - 部分固化, --- 全固化。



波数, 厘米⁻¹

图3 已固化的环氧树脂在180°C 連續加热时的紅外光譜
 加热 2 小时后, -·-·-·- 加热 5 小时后, - - - - 加热 8 小时后。

順、反异构化受到阻碍,树脂中反式构型就很少。反之,将树脂在 60°C 加热 2 小时后就提升到 150—180°C 进行固化,則因树脂在生成紧密交联前已有大量的順式构型轉变为反式,光譜中表征反式的吸收带就非常明显。Пирожная^[5] 仅研究了树脂与順丁烯二酸酐在 60—100°C 固化时的紅外光譜,因而未能观察出这种順、反异构化反应。环氧树脂和邻苯二甲酸酐的反应中不会产生这种立体結構的变化,所以固化过程中的譜带变化就比较簡單。

已固化树脂的热分解与結構重排

在环氧树脂的实际应用中,往往还需将已固化的树脂置于 180°C 或更高温度加热短時間,以期使树脂呈現最佳的力学性質。加热温度再高或時間太久将使树脂的性能又有下降。在此加热过程中反映在紅外光譜上有下面的一些主要变化:(1)以等克分子量的树脂和順丁烯二酸酐固化的試样在 180°C 加热数小时后,表征 C=C 的 1645 厘米⁻¹, 剩余环氧基中 C—O 的 915 厘米⁻¹, C=O 的 1735 厘米⁻¹ 以及酯中 C—O 的 1295 厘米⁻¹ 等譜带强度都有不同程度的下降。但同时属于 C=O 伸縮振动区域内新出現了一条很強的 1790 厘米⁻¹ 譜带,和原在 3400 厘米⁻¹ 和 1100 厘米⁻¹ 处属于羟基的伸縮和变角振动的吸收带也有大幅度的增強(見图 3);(2)以稍过量順丁烯二酸酐固化的树脂在紅外光譜中就不出現 915 厘米⁻¹ 吸收带。在 180°C 加热时只有那些属于过剩酸酐的吸收带,如 695, 890, 1775 和 1845 厘米⁻¹ 等譜带逐渐减弱和消失,但未出現第(1)种情况中的一些譜带变化;(3)以等克分子的树脂和邻苯二甲酸酐固化的試样在 180°C 加热数小时后,除了 915 厘米⁻¹ 稍有降低外,沒有其他譜带变化。由以上結果,可認為 C=C 和环氧基的減少以及羰基的产生和羟基的增多都是相互关联的。可以設想以順丁烯二酸酐固化的环氧树脂在 180°C 以上加热时将会产生交联、氧化、裂解等复杂反应,使树脂中的某些結構进行重排和形成一些新的基团。

摘 要

通过对环氧树脂和順丁烯二酸酐在加热固化过程中紅外光譜演变情况的观察,闡明了树脂在不同固化阶段和不同固化温度所进行的各种反应和相应的結構变化。在固化过程中使树脂的分子量增大和形成交联結構的主要反应是酯化反应。Fisch 等提出的醚化反应在紅外光譜中沒有得到証实。树脂在酯化反应中生成的順丁烯二酸酯的結構受热的影晌会产生順、反异构化反应。反应的进程取决于固化温度。在 180°C 加热已固化的树脂将导致部分碳-碳双鍵和剩余环氧基的減少,同时产生新的羟基和羰基。

致謝: 本工作承錢人元先生热情关怀与指导,謹表謝忱。

参 考 文 献

- [1] W. Fisch, W. Hofmann, J. Polymer Sci. 12, 497 (1954).
- [2] W. Fisch, W. Hofmann, J. Koskikallio, J. Applied Chem. 6, 429 (1956).
- [3] L. Schchter, J. Wynstra, Ind. Eng. Chem. 48, 86 (1956).
- [4] 徐世秋、韓季之, 物理学报 16, 81 (1960).
- [5] Л. Н. Пирожная, Пласт. Массы 1961, (6), 56.
- [6] К. А. Андрианов, Д. Кардашев, "Практические Работы по Искусственным Смолам и Пластмассам" Госхимиздат., 1946.

- [7] G. M. Kline, "High Polymers, Vol. XII, Pt. I. Analysis of Monomers and Polymeric Materials", Interscience, New York, 1959, p. 129.
- [8] L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", John Wiley, 1958, p. 161.
- [9] 祖父江寛、田畑米穂, 工业化学杂志(日本) **59**, 983 (1956)。
- [10] H. Lee, K. Neville, "Epoxy Resins", McGraw-Hill, 1957, p. 54.
- [11] G. C. Pimental, A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond", Freeman, 1960.
- [12] R. E. Rundle, M. Parasol, J. Chem. Phys. **20**, 1487 (1952).
- [13] R. C. Lord, R. E. Morrifield, J. Chem. Phys. **21**, 166 (1953).
- [14] 内藤一男、島博志, 大阪工业試験所季报 **9**, 96; 100; 143 (1958)。
- [15] 张德蘇、秦文懋、錢入元, 化学学报 **28**, 181 (1962)。
- [16] W. L. Walton, R. B. Hughes, Anal. Chem. **28**, 1388 (1956).

A STUDY OF THE INFRARED SPECTRA OF EPOXY RESIN DURING THE COURSE OF CURING

CHANG TE-HO

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The curing process of epoxy resin with maleic anhydride has been examined with infrared spectroscopy, by following the functional group changes occurring in different curing stages at different temperatures. It has been found that the increase of molecular weight and the formation of cross-linkages in the epoxy resin are attained primarily via the esterification reaction, that is, the anhydride first reacts with the hydroxyl group in the resin to form a mono-ester and the newly formed carboxylic group reacts with an epoxy group to give a diester and a new hydroxyl group which can itself react with the anhydride. Under the influence of heat, the maleate structure formed in the esterification tends to isomerize into fumarate. This *cis-trans* isomerization reaction is temperature-sensitive, but the extent of reaction is not appreciable below 60°C. At a curing temperature of 180°C or higher, the carbon-carbon double bonds in the maleate structures may undergo addition polymerization and thermal oxidation, resulting in the formation of new carbonyl and hydroxyl groups.