

# 浅析环氧树脂固化过程的评价方法

张微微

(河南平高电气股份有限公司,河南 平顶山 467001)

**摘要:**环氧树脂固化是一个复杂的过程,很难对其进行直接判定或评价。在环氧树脂固化过程中,官能团、分子量分布、反应热、流动特性、玻璃化温度及扭矩等一系列物理量都会有规律的变化,通过测量这些物理量的变化,间接判定或评价固化的变化趋势,进而详细评价环氧树脂的固化过程。

**关键词:**环氧树脂;固化过程;测量方法

doi:10.3969/j.issn.1006-8554.2013.05.129

## 0 引言

由于树脂、固化剂及辅料的不同,环氧树脂在固化过程中收缩率和膨胀系数会有很大的差别。即使是同种树脂、固化剂及辅助材料,不同的固化工艺,会形成不同的固化结果。充分掌握环氧树脂在固化过程中的各物理量的变化,非破坏性地推测最终的固化特性非常重要。

为了评价环氧树脂的固化过程,可着眼于随着固化的进行而发生变化的物理量,对其进行跟踪。固化过程中发生变化的物理量很多,而测定这些物理量的方法也很多,本文介绍了几种主要评价方法。

### 1 官能团的评价

在环氧树脂众多官能团中,最容易测定的是环氧基。环氧基的定量方法是,①化学分析法。利用环氧基与卤化氢滴定反应的方法,对环氧基进行定量;②仪器分析法。主要利用红外吸收光谱及NMRDE来定量分析环氧基的含量。但评价花样树脂的固化过程,通常采用仪器分析法。在仪器分析法中,使用红外吸收光谱的例子最多。因为用红外吸收光谱也可得到除环氧基以外的其他官能团消光、分子骨架以及结合状态方面的数据,对这些数据加以综合分析,就可准确判定环氧树脂的固化阶段。采用红外吸收光谱可详细跟踪双酚A型环氧树脂与酸酐的固化过程。

### 2 分子量分布的评价

环氧树脂与固化剂反应的过程中,分子量渐渐增大。测定环氧树脂、固化剂反应物的分子量及分子量分布,对于阐明固化机理非常重要。目前常用的方法是凝胶渗透色谱(GPC)。此方法是先将树脂溶于适当的溶剂,而后进行测定,由于环氧树脂固化后是不溶的,故只能用于树脂固化的初期阶段。通常以凝胶渗透色谱法配合其他评价方法(红外吸收光谱、凝胶含量等),对所得结果加以综合解析,便可明确提出环氧树脂固化机理的模式。

### 3 反应热的评价

环氧树脂与固化剂的反应通常是放热反应。掌握固化过程中的放热情况,可评价固化过程。测定反应热的方法有:①测定一定体积下环氧树脂固化的温度;②示差扫描热量分析(DSC);③示差热分析(DTA)。在上述方法中,常用DSC方法。采用DSC法来解析双酚A型环氧树脂与固化剂的反应,常用的方法是,测定一定温度下的固化放热,或将一定温度下的固化树脂冷却后,再进行升温,测定这时的放热,来判断环氧树脂的固化度。另外,用DSC也可测定固化物的玻璃化温度,与放热评价一起进行解析。

### 4 流动特性的评价

可用评价成型加工性的方法来评价环氧树脂在固化过程中的流动特性,方法是,①盘型固化法;②平行板型度计法。盘型固化法是在JIS盘型伸长试验中再加上若干手段,在伸长

的同时也可测定固化速度等固化行为的改良方法。将成型材料制成薄板状,测定定温加热时由于等温固化所引起的流动性随时间而发生的变化。

### 5 扭矩的评价

随着固化反应的进行,环氧树脂的分子量逐渐增大。在该过程中,给树脂以一定的振动变形,其所产生的应力也随固化的进行而发生变化。测定该应力,即可评价固化过程。用于该目的的装置为固化仪。其原理是将正弦波震动加在位于上下两块热盘之间的试样上,用载荷感测器将产生的应力及扭矩的形式检出。但用固化仪,只有当被测树脂的分子量高达某一数值时,才能测出扭矩,故其评价范围不同于前述的盘型固化法。

### 6 比重、比容的评价

在固化过程中,环氧树脂的体积要发生收缩,比重(比容)也会发生变化。评价收缩的方法有:①密度比较法;②尺寸比较法;③膨胀计法;④应变仪;⑤浮力法。上述方法中可用来评价固化过程的有,膨胀计法和浮力法,精度最好的是膨胀计法——用将盖吕萨克比重瓶加以改进的膨胀计进行测定。在双酚A型环氧树脂与酸酐类固化体系中,可以良好的精度测定在一定温度下的体积收缩,求出反应的活化能。

### 7 动态粘弹性的评价

测定动态粘弹性也可评价环氧树脂的固化过程。测定方法很多,但由于环氧树脂的固化过程是一个由液体(粘稠液)至固体的变化过程,故必须测定其全过程。考虑到这一点,最好用扭矩编制带分析(TBA)。此外,还有用玻璃布做支持体,可在一定频率下测定的抗扭浸渍玻璃布分析(TICA);以弹簧为支持体的动态弹簧分析(DSA);以钨丝为支持体,追踪与浸料坯固化过程的方法。

### 8 玻璃化温度( $T_g$ )的评价

随着固化反应的进行,环氧树脂的 $T_g$ 也随之上升。测定 $T_g$ 也能评价固化过程。测定 $T_g$ 时,可着眼于在 $T_g$ 附近发生急剧变化的物性值,测定他们的值。可用TBA和DSC法测定。即使是同一种环氧树脂固化物,测定方法的不同, $T_g$ 的值也不同。用动态粘弹性测定仪时,必须注意的是,测定频率不同,所得的值也不同。

### 9 介电特性的评价

环氧树脂在固化过程中,电阻、介电特性等性能也会发生显著变化。对固化制品电阻、介电特性的评价,不仅可检验配方、材料、浇注质量,也可以检验制品的设计及电器性能。对介电特性的检测各生产厂家检测的手段会有所不同,但应经常性作为对材料、配方、操作过程的检验而进行评价。用介电特性来评价环氧树脂固化过程时,有两方面很重要:一方面正确选择树脂的电极;另一方面测定要自动化,以确保数据的准确性。