

二维红外相关分析对乙二醇在邻甲酚环氧体系中的扩散过程的研究

李唯真 武培怡* 李善君 杨玉良

(复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程教育部重点实验室 上海 200433)

摘要 应用时间分辨的傅立叶变换 ATR 红外光谱技术跟踪乙二醇在以苯乙酸酯化酚醛树脂固化的邻甲酚环氧树脂体系 (EPP) 的扩散行为. 对 $3700 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 区间的羟基峰的二维相关分析结果表明: 乙二醇在扩散过程中与环氧体系的网络形成两种不同状态的羟基, 一种弱氢键的形式, 一种强氢键的形式, 而弱氢键较容易扩散进入邻甲酚环氧体系的网络结构. 并通过非线性拟合求得扩散系数.

关键词 环氧树脂, 乙二醇, 傅立叶二维红外, ATR

Two-Dimensional (2D) ATR-FTIR Spectroscopic Study on Glycol Diffusion in Cured Epoxy Resins

LI, Wei-Zhen WU, Pei-Yi* LI, Shan-Jun YANG, Yu-Liang

(Department of Macromolecular Science, Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers,
Ministry of Education, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract A novel experimental approach, based on time-resolved two-dimensional (2D) ATR-FTIR spectroscopy has been used to study glycol diffusion behavior of EPP, which is novolac epoxy resins cured with novolac phenylacetate resin. The splitting of the glycol OH vibration band at $3700 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ in 2D-IR spectra shows that there are two different states of glycol hydroxyls with hydrophilic groups of epoxy networks during diffusion. One concerns a weak hydrogen-bonding, while the other a strong hydrogen-bonding. The weak hydrogen-bonding glycol is easier to diffuse into the epoxy resins than the strong one. The diffusion coefficient can be estimated by a nonlinear curve fitting to Fickian diffusion equation.

Key words epoxy resin, glycol, 2D-FTIR, ATR

1993 年化学家 Noda^[1-3] 提出广义二维红外相关光谱的概念后, 国外在这个领域的研究十分活跃. 此技术是广义的二维光谱相关分析与高精度的傅里叶红外光谱相结合, 可对温度、浓度、压强、吸收时间^[4-7] 影响官能团运动、分子内与分子之间的相互作用^[8,9] 等方面的研究提供重要信息. 异步交叉峰仅当 2 个动态光谱强度变化, 彼此之间信号涨落相位不同时才出现. 这样在二维的直角坐标中就能将一维红外复杂的重叠吸收峰展开, 于是增加了谱图的分辨率, 使我们能够鉴别出在一维谱图中不容易看到的吸收峰. 而且在二维异步中包含了光谱强度变化的相对速率的信息, 即可以分析针对外部扰动场引起各种官能团不同效应之间的联系.

衰减全反射 ATR 方法是 Otto 和 Kretschman^[10] 提出的一

种简单而灵敏的光学方法. 当一束光以大于全反射临界角入射到薄膜, 全反射光强就会衰减, 这种衰减与入射光角度、波长和入射表面物理性质有关, 因此对研究聚合物在金属表面吸附, 小分子和聚合物的相互作用等表面物理作用均有很好的效果. 在本文中应用此方法研究乙二醇的扩散行为. Marechal^[11] 指出这种 ATR 方法不受饱和效应的干扰, 并且薄膜厚度在 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 范围内依赖于可控参数. 在紧贴 ATR 晶片聚合物界面, 实时跟踪搜集扩散过程的红外谱图.

环氧树脂以其优异的热、机械和绝缘性能, 广泛应用于胶粘剂、涂料、复合材料及电子封装材料. 然而由于其固化体系存在着强极性的羟基, 因而与极性溶剂有较强作用, 会降低树脂的热、机械性能和封装材料的结构稳定性. 研究吸

* E-mail: peiyiwu@fudan.edu.cn

Received December 23, 2003; revised and accepted May 13, 2004.

国家自然科学基金 (Nos. 20274010, 50103003, 20221402) 资助项目.

动态光谱的同步二维相关谱强度变化代表了不同波数的光谱强度同时或同步的变化. 从图 2 中可看到在 3350 cm^{-1} 处有一个很强的自相关峰 (Autoppeak), 表明局域环境对官能团运动的影响很大, 即羟基与交联区域发生很大作用.

在位于对角线之外 2940 cm^{-1} 附近的交叉峰(Cross peak)为正峰,因此这一区间的碳氢峰变化与羟基峰同步变化,都是增长趋势.比较二维谱图中的峰面积,看出羟基峰强度变化比碳氢峰强烈.

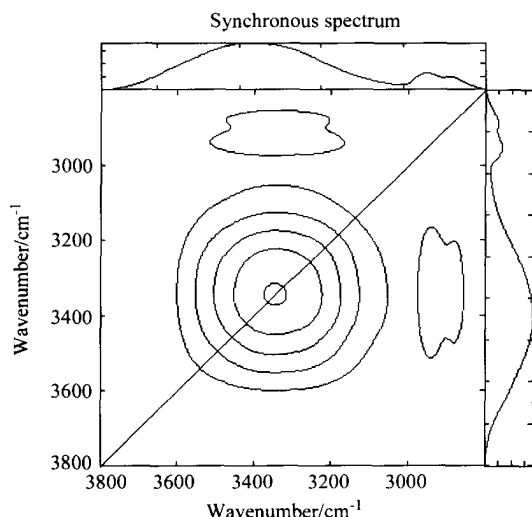


图2 EPP在 $2800 \sim 3800\text{ cm}^{-1}$ 同步二维相关谱

Figure 2 Synchronous 2D correlation spectra of EPP at $2800 \sim 3800\text{ cm}^{-1}$

2.3 二维异步红外相关光谱分析

异步交叉峰仅当2个动态光谱强度变化,彼此之间信号涨落相位不同时才出现,因此异步二维光谱(图3)可反映环境变化对不同基团产生的影响,如羟基峰与碳氢峰的强度变化是不同步的,进而说明在扩散过程中对这两个基团所起的作用是不相同的.另外在一维图谱中 $3700 \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 范围

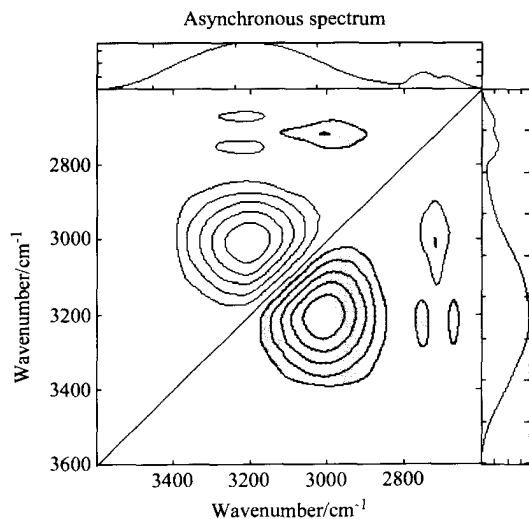


图3 EPP在 $2800 \sim 3800\text{ cm}^{-1}$ 异步二维相关谱

Figure 3 Asynchronous 2D correlation spectra of EPP at $2800 \sim 3800\text{ cm}^{-1}$

的羟基峰分为两个运动速度不同的峰 3413 cm^{-1} 和 3210 cm^{-1} . 其中 3413 cm^{-1} 为氢键强度弱的羟基峰, 3210 cm^{-1} 为氢键强度强的羟基峰.

根据 Noda 的文献[1],若 $(\nu_1, \nu_2) > 0$, 是正区间(非阴影区),则 ν_1 峰运动速度比 ν_2 峰快. 若 $(\nu_1, \nu_2) < 0$, 是负区间(阴影区),则 ν_2 峰运动速度比 ν_1 峰快. 在图3中, $(3413, 3210) > 0$, $(3413, 2952) > 0$, $(3413, 2870) > 0$, $(2916, 3210) > 0$. 所以从这里的顺序可以得出羟基峰 3413 cm^{-1} 比 2952 cm^{-1} 和 2870 cm^{-1} 两个碳氢峰运动得都快,在扩散过程中羟基峰与交联体系起的作用最明显. 再从 $(3413, 3210) > 0$ 得出,两种不同氢键的羟基在环氧体系扩散中运动速度也不同,氢键强度弱的羟基更容易扩散进入环氧体系中.

2.4 扩散系数的确定

在一维红外谱图中随着乙二醇扩散, $3700 \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 羟基峰强度逐渐增大. 假定液体的扩散符合 Fick 扩散模式,用吸收峰强度 A 代替 Fick 公式中分子的质量,得公式(1)用于计算乙二醇的扩散系数^[15]:

$$\frac{A_t}{A} = 1 - \frac{8}{[1 - \exp(-2L)]} \times \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{\exp(-g) \{ f \exp(-2L) + (-1)^n (2L) \}}{(2n+1)(4L^2 + f^2)} \right] \quad (1)$$

$$\text{其中, } g = \frac{-D(2n+1)^2 t}{4L^2}, f = \frac{(2n+1)}{2L}$$

在此公式中 A_t 是乙二醇扩散过程中时间 t 的羟基峰的吸收强度, A 是乙二醇扩散过程趋向于吸收平衡时的羟基峰的吸收强度.

是一个与入射光强度、入射角以及晶体和聚合物膜的折射率有关的参数,可由下式(2)得到^[16]:

$$= 2n_2 [\sin^2 - (n_1/n_2)^2]^{1/2} \quad (2)$$

假定乙二醇扩散达到平衡,用不同时间的羟基吸收峰相对吸光度随时间的变化作曲线,得出在扩散期间羟基的含量变化(内标吸收峰取最后的羟基伸缩振动峰,面积定为1). 通过公式(1)非线性拟合扩散系数(图4). 计算中使用的膜厚为 0.0015 cm ,乙二醇扩散的起始时间 a 为 -4.7 s ,扩散系数 d 为 $(5.5 \times 10^{-10})\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,平衡时的溶剂量 m (用相对峰面积表示)为1.06.

3 结论

综上所述,应用实时跟踪二维红外相关分析技术研究乙二醇在邻甲酚环氧体系中的扩散.羟基峰运动的速度明显比碳氢峰来得快,说明羟基产生的氢键与 EPP 交联体系发生

了相互作用. 另一方面在扩散过程中乙二醇与环氧体系相互作用, 削弱了羟基的氢键, 并且形成了两种不同强度的氢键, 而强度较弱的氢键首先进入交联体系. 通过非线性拟合, 得出乙二醇在 EPP 中扩散系数为 $(5.5 \times 10^{-10}) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

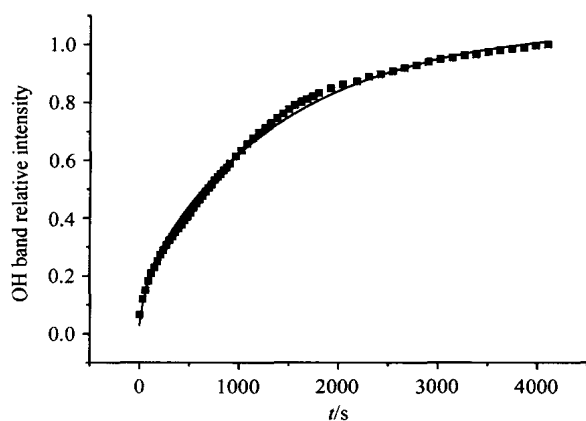


图 4 EPP 中乙二醇羟基相对含量变化图

Figure 4 Fitting curves of sorbed glycol in EPP

References

- Noda, I. *Appl. Spectrosc.* **1993**, *47*, 1329.
- Noda, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8116.
- Noda, I. *Appl. Spectrosc.* **1990**, *44*, 550.
- Czarnecki, M. A.; Wu, P.-Y.; Siesler, W. H. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *283*, 326.
- Ozaki, Y.; Liu, Y.; Noda, I. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2391.
- Wu, Q.; Wang, J. *Chemistry* **2000**, *63*(8), 45 (in Chinese). (吴强, 王静, 化学通报, **2000**, *63*(8), 45.)
- Xu, J.-Z.; Zhao, Y.; Zhao, B.; Xu, W.-Q.; Wu, Y.-Q.; Li, Z.-Q.; Zhao, D.-Q.; Xi, S.-Q. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, *23*(6), 1110 (in Chinese). (徐金泽, 赵雨, 赵冰, 徐蔚青, 吴玉清, 李正强, 赵大庆, 席时权, 高等学校化学学报, **2002**, *23*(6), 1110.)
- Wu, Q.; Li, C.-X. *Spectroscopy and Spectral Analysis* **2001**, *21*(6), 778 (in Chinese). (吴强, 李晨曦, 光谱学与光谱分析, **2001**, *21*(6), 778.)
- Tian, G.; Wu, Q.; Sun, S.-Q.; Chen, G.-X. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, *23*, 1627 (in Chinese). (田格, 吴琼, 孙素琴, 陈国强, 高等学校化学学报, **2002**, *23*, 1627.)
- Kretschman, E. Z. *Physica* **1971**, *241*, 313.
- (a) Marechal, Y.; Chamel, A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8551.
(b) Marechal, Y.; Chamel, A. *Faraday Discuss.* **1996**, *103*, 349.
- Liu, M.-J.; Wu, P.-Y.; Ding, Y.-F.; Chen, G.; Li, S.-J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5500.
- Van Alsten, J. G.; Coburn, J. C. *Macromolecules* **1994**, *27*, 3476.
- (a) Sutander, P.; Ahn, D. J.; Franses, E. I. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7316.
(b) Sutander, P.; Ahn, D. J.; Franses, E. I. *Thin Solid Films* **1995**, *263*, 134.
- Fieldson, G. T.; Barbari, T. A. *Polymer* **1993**, *34*(6), 1193.
- Harric, N. J. *International Reflection Spectroscopy*, John Wiley Press, New York, **1967**.

(A0312234 CHENG, B.)