

# 红外光谱法测定环氧丙烯酸酯类涂料的固化度

FTIR-037

**摘要：**使用红外光谱法对丙烯酸环氧树脂类涂料的固化度进行了测试，实验过程中对两个预烘干样品和四个曝光后样品进行了测试，环氧基固化度在 69% ~ 73% 之间，丙烯酸固化度在 88% ~ 95% 之间，RSD 分别为 2.7% 和 3.3%，测试结果重复性好，可以满足该类样品的固化度测试要求。

**关键词：**红外光谱 丙烯酸 环氧树脂 固化度

近年来，紫外光固化技术在涂料、粘合剂、油墨等工业中应用日益广泛。由于辐射固化材料不含溶剂或只含少量的惰性稀释剂，固化时不需加热，具有对环境污染小、能耗低、效率高、化学稳定性好及适用性广等特点。低聚物是紫外光固化材料的主体部分，它决定着 UV 固化材料的基本性能。在众多的低聚物中，环氧丙烯酸树脂具有优异的附着力，良好的耐化学和耐腐蚀性，优良的电气绝缘，高强度，抗折和抗压强度和热稳定性，被普遍作为紫外光固化的光活性低聚体。在电子行业市场的巨大增长下环氧树脂也显著地用于制造印刷电路板和半导体封装环氧模塑料。在印刷线路板制作过程中，其固化程度不仅仅影响到其阻焊性能，同时也直接影响到后工序的制作难度。目前其固化程度一般是能过表现的方法如铅笔硬度、附着力、最大剥离阻焊油墨桥等物理方法进行测试，往往难以对固化程度进行准确深入的评价。

## 原理

典型的丙烯酸化环氧树脂可以用下结构式进行表征：

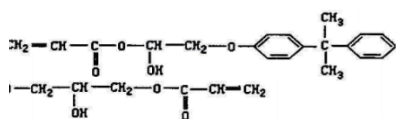


图1 丙烯酸化环氧树脂结构式

经过印刷后的涂料先低温预烘干，使液态光致抗蚀剂膜面达到干燥，然后在紫外光（300 ~ 400 nm）照射下发生交联聚合反应。

假设低温预烘干后涂料的固化反应率为 0%，测到其红外谱图如图 2 所示：

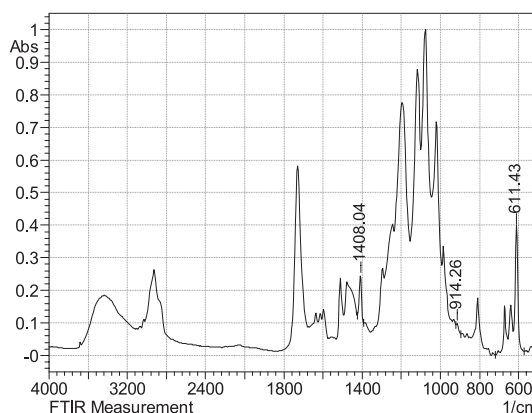


图2 预烘干后涂料的红外谱图

其中 1408  $\text{cm}^{-1}$  为丙烯酸单体的 -OH 与邻近 C 原子的耦合振动峰，914  $\text{cm}^{-1}$  为环氧树脂的环氧基与邻近 C 原子的耦合振动峰，通过紫外光照射后聚合物单体发生交联，用于表征丙烯酸单体和环氧树脂单体的特征峰会降低或消失，以此来计算涂料的固化反应的程度。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津红外光谱仪 IRAffinity-1、小型油压压片机

### 1.2 样品制备

尚未曝光处理的绿油丝印油墨板，紫外光下曝光后的绿油丝印油墨板。

## 结果讨论

### 2.1 样品红外谱图

为了考察本方法测的重现性，取经过预烘处理的涂料样品 2 个，经曝光后的涂料样品 4 个进行上机测试，其部分谱图如图 3-6 所示。标峰基线按以下条件设定：1408  $\text{cm}^{-1}$  (基线 1423  $\text{cm}^{-1}$ ~1392  $\text{cm}^{-1}$  附近)、912  $\text{cm}^{-1}$  (基线 920  $\text{cm}^{-1}$ ~900  $\text{cm}^{-1}$ )、611  $\text{cm}^{-1}$  (基线 714  $\text{cm}^{-1}$ ~570  $\text{cm}^{-1}$ )

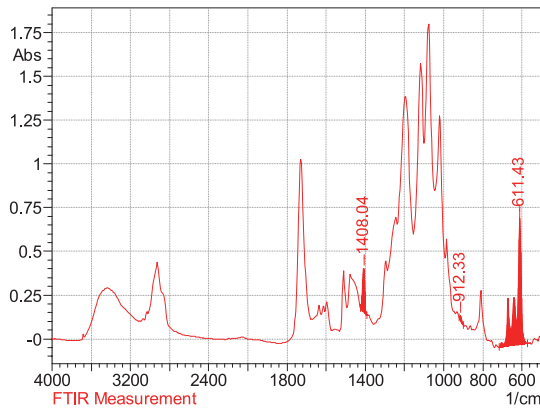


图3 预烘干后涂料红外谱图

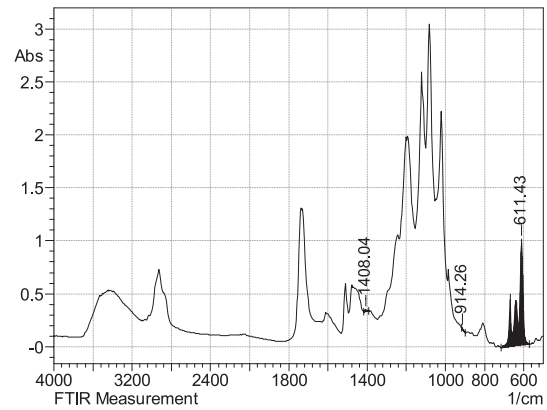


图4 UV曝光后涂料红外谱图

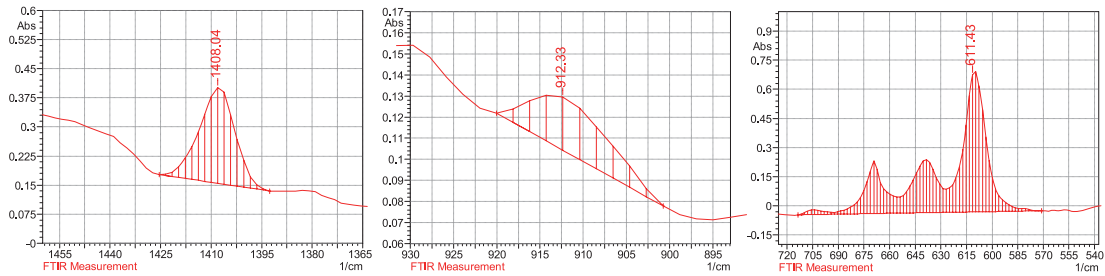


图5 图3 在1408cm<sup>-1</sup>、912cm<sup>-1</sup>、611cm<sup>-1</sup>处的局部放大图

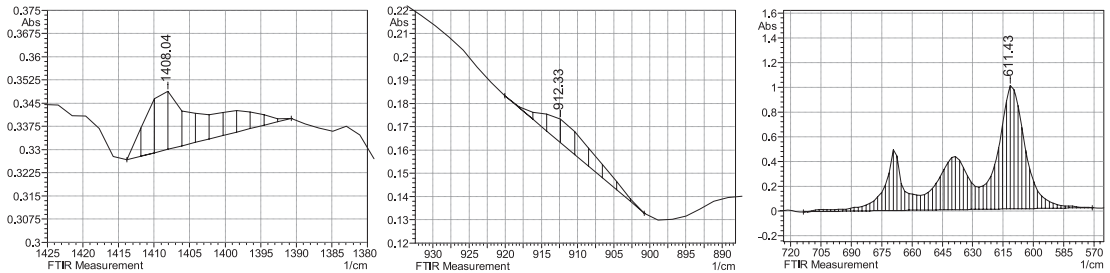


图6 图4 在1408cm<sup>-1</sup>、912cm<sup>-1</sup>、611cm<sup>-1</sup>处的局部放大图

## 2.2 结果计算

实验证明，样品经预烘和曝光后，611 cm<sup>-1</sup> 处的峰高不发生变化，为了消除由于压片取样量不一致而导致的峰高变化影响计算结果，在此以 611 cm<sup>-1</sup> 峰作为内标参考峰进行定量计算，计算公式如下：

$$\text{固化率} = \left( 1 - \frac{\text{残存峰高}}{\text{反应前峰高}} \right) \times 100\%$$

$$\text{丙烯酸 (1408) 固化率} = \left( 1 - \frac{H'_{a1408} \times Ha_{611}}{H'_{a611} \times Ha_{1408}} \right) \times 100\%$$

$$\text{环氧 (912) 固化率} = \left( 1 - \frac{Ha'_{912} \times Ha_{611}}{H'_{a611} \times Ha_{912}} \right) \times 100\%$$

表1 测量及计算结果

处理方法	样品名称	峰位 ( $\text{cm}^{-1}$ )	校正强度	相对强度	固化度(% ( $912\text{cm}^{-1}$ )	固化度(% ( $1408\text{cm}^{-1}$ )		
预烘	1-CS	611.43	0.7074	---	---	---		
		912.33	0.0252	0.0356				
		1408.04	0.2467	0.3487				
	2-CS	611.43	0.7041	---				
		912.33	0.0238	0.0338				
		1408.04	0.2364	0.3357				
曝光	1-CS-A	611.43	0.9961	---	71.80	95.00		
		912.33	0.01	0.0100				
		1408.04	0.0173	0.0174				
	1-CS-B	611.43	1.0709	---				
		912.33	0.0113	0.0106			70.40	89.80
		1408.04	0.0381	0.0356				
	611.43	1.0326	---					
	2-CS-A	912.33	0.0107	0.0104			69.30	89.50
		1408.04	0.0363	0.0352				
		611.43	0.9582	---				
	2-CS-B	912.33	0.0085	0.0089			73.80	88.10
		1408.04	0.0383	0.0400				
RSD(%)	---	---	---	---	2.70	3.30		

注：1-CS,2-CS 是预烘的两个平行样；CS-A,CS-B 分别是预烘样品曝光后的平行样，RSD 为同一波数处固化率相对标准偏差。

## ■ 结论

本文使用红外压片法测试了丙烯酸环氧树脂类涂料的固化度，以曝光前后不发生反应的官能团  $611\text{ cm}^{-1}$  作为内标峰，消除了由于压片取样量不一致导致的峰高变化的影响，以  $1408\text{ cm}^{-1}$  附近的峰高计算丙烯酸反应的效率，以  $912\text{ cm}^{-1}$  附近的峰高变化计算环氧树脂的反应的效率，该方法简单方便，能快速得对丙烯酸环氧树脂类涂料的固化度进行评价，结果稳定，重复性好。