基于多通道原位红外光谱技术的环氧涂层 恒温固化反应研究

许春^{1,2},梁书恩²,蔺楠楠²,郝晓飞²,刘忠平²,金波¹,孙杰²,睢贺良²

(1.西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室,四川 绵阳 621010;2.中国工程物理研究院 化工材料研究所,四川 绵阳 621900)

摘要:目的 拓展多通道原位红外光谱技术的应用,探究环氧树脂在固化行为中的分子结构变化以及不同固 化深度下的动力学参数与恒温固化模型。方法 采用多通道原位红外光谱的表征方法,对 N,N,O-三缩水甘油 基对氨基苯酚(环氧树脂 AFG-90)与甲基纳迪克酸酐(MNA)的环氧涂层的固化过程进行 30、40、50、 60、70℃等5个温度下的原位红外光谱监测,基于特征官能团吸光度的变化,研究恒温固化模型。结果 通 过特征官能团吸光度与温度、时间的关系,计算得出 AFG-90 与 MNA 的环氧树脂固化体系在不同温度下的 固化模型、达到不同固化度下的固化时间,求解得在不同固化深度下的活化能 Ea 主要在 58~74 kJ/mol 变化, 且其均值为 69.43 kJ/mol。结论 获得了 AFG-90 与 MNA 的环氧树脂固化体系在固化过程中动力学参数和模 型,同时试验结果表明,多通道原位红外光谱技术是研究高分子材料固化反应动力学的有效表征方法。 关键词:环氧树脂;涂层;固化机理;多通道原位红外光谱;化学结构;反应动力学 中图分类号:TQ323.5 文献标识码:A 文章编号:1672-9242(2023)07-0032-09 DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2023.07.005

Constant Temperature Curing Reaction of Epoxy Coating Based on Multi-channel In-situ Infrared Spectroscopy

XU Chun^{1,2}, LIANG Shu-en², LIN Nan-nan², HAO Xiao-fei², LIU Zhong-ping², JIN Bo¹, SUN Jie², SUI He-liang²

(1. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Material, Southwest University of Science and Technology, Sichuan Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Sichuan Mianyang 621900, China)

ABSTRACT: The work aims to expand the application of multi-channel in-situ infrared spectroscopy and investigate the molecular structure change of epoxy resin in curing behavior and the kinetic parameters and constant temperature curing model at different curing depths. Multi-channel in-situ infrared spectroscopy was used to characterize the curing process of the epoxy coating of N, N, O-glycidyl p-aminophenol (epoxy resin AFG-90) and methyl nadic anhydride (MNA) at five temperatures of

收稿日期: 2023-01-04; 修订日期: 2023-03-24

Received: 2023-01-04; **Revised:** 2023-03-24

作者简介: 许春 (1995—), 男, 硕士研究生。

Biography: XU Chun (1995-), Male, Postgraduate.

通讯作者: 睢贺良(1987—), 男, 博士。

Corresponding author: SUI He-liang (1987-), Male, Doctor.

引文格式: 许春,梁书恩,蔺楠楠,等. 基于多通道原位红外光谱技术的环氧涂层恒温固化反应研究[J]. 装备环境工程, 2023, 20(7): 032-040.

XU Chun, LIANG Shu-en, LIN Nan-nan, et al. Constant Temperature Curing Reaction of Epoxy Coating Based on Multi-channel In-situ Infrared Spectroscopy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(7): 032-040.

· 33 ·

30, 40, 50, 60 and 70 °C. The isothermal curing model was studied based on the change of characteristic functional group absorbance. Through the relationship between the absorbance of the characteristic functional group and the temperature and time, the curing model of the epoxy resin curing system of AFG-90 and MNA at different temperatures and the curing time at different curing degrees were calculated. The activation energy E_a at different curing depths was mainly between 58-74 kJ/mol, and the average value was 69.43 kJ/mol. The kinetic parameters and models of the epoxy resin curing system of AFG-90 and MNA during the curing process are obtained. At the same time, the experimental results show that multi-channel in-situ infrared spectroscopy is an effective characterization method for studying the curing reaction kinetics of polymer materials.

KEY WORDS: epoxy resin; coating; curing mechanism; multi-channel in situ infrared spectroscopy; chemical structure; curing reaction kinetics

由于环氧树脂具有优良的力学性能、介电性能、 粘接性能以及良好的工艺适应性,使得它能够制成涂 料、复合材料、浇铸料、胶粘剂、模压材料和注射成 形材料^[1-2],在各领域具有广泛的用途。

固化反应过程是影响环氧树脂性能的关键因素 之一。目前,对于与温度相关的环氧树脂的固化反应 研究,主要包括差示扫描量热法(DSC)^[3-4]、动态 热机械分析法 (DMA)^[5-6]、流变分析法^[7-8]等,结合 Borchardt^[9], Kissinger^[10], Freeman^[11], Doyle^[12], Ozawa^[13]、Crane^[10]、Coats-Redfern^[11]等适用于变温 速率的各种分析方法,可以用于求解环氧树脂的固化 反应动力学参数。以上研究环氧树脂固化反应的表征 方法中,由于不同速率条件下热效应和热惯性的作 用,采用 DSC 得到的活化能值相对偏高,对于固化 过程和预测终点的准确性不足[14]。高聚物的支化对力 学性能的影响很大, DMA 测试无法得到定量的数据, 且侧基的大小以及位置的不同也会因活化能不同而 在不同温度范围内出现内耗峰,导致数据不易分析。 流变分析法是研究剪切应力、剪切速率和时间的关 系,其研究过程中,由于剪切速率、温度、压力等流 场参数的变化,使得测试过程的误差性较大。

在固化反应研究中, 红外及原位红外也是多数研究者的选择^[15-16], 通过红外光谱分析, 可以获得样品的基团结构信息。原位红外对相变和分子结构的变化敏感, 可用于监测聚合物在化学反应过程中的主要特征基团吸收峰变化, 有助于了解聚合物的化学反应机制及化学结构的演变, 采用该方法开展固化反应动力学研究时, 具有研究周期长、机时占用率高等缺点。

本文在原位红外的基础上开发了一套多通道原 位反应装置,将此装置与红外光谱仪相结合,能够监 测多组不同温度下样品的红外光谱,具有效率高、重 复性好的特点,可弥补目前红外光谱法研究固化动力 学的不足。本文以 MNA 与 AFG-90 的固化反应为例, 通过多通道红外光谱技术,追踪了固化反应过程,希 望能够以特征化学官能团的吸光度变化反映出固化 度随着温度与时间的变化规律、固化方程和相应的反 应动力学参数。

1 试验

1.1 材料与试样合成

试验所用材料:环氧树脂 AFG-90,环氧值为 0.85 mol/100g;甲基纳迪克酸酐(MNA),郑州阡陌 进出口有限公司;乙酸乙酯,分析纯;超纯水。

室温下在烧杯中加入质量比为 100:0.2 的酸酐 和水,充分搅拌得到均匀黄褐色黏稠状液体,静置 24 h。然后将环氧树脂和处理后的酸酐按照 1:0.85 进行混合,充分搅拌超声后,静置排除气泡,得到 反应性前驱体。用胶头滴管取少量混合物于烧杯, 加入适量的乙酸乙酯稀释,将稀释后的溶液均匀地 滴加在 KBr 盐片上,常温下待乙酸乙酯挥发后得到 薄膜样品。

1.2 固化工艺与测试表征

将制备的样品放置于多通道原位反应系统的反应室中进行恒温固化。多通道原位反应装置如图1所示。每个反应室的温度受控制台独立控制,样品放置于反应室2-6中,而不含环氧树脂的 KBr 盐片放置于反应室1中,用于背景测试,6个反应室的温度设置见表1。每个反应室的测量间隔为5 min,循环时间为0.5h,固化时间为20h。采用 FTIR 记录红外光谱,每5 min 自动扫描1次,光谱在4000~600 cm⁻¹内测量,分辨率为4 cm⁻¹,每次扫描自动扣除背景,采谱总数量为240 张。

2 结果和讨论

2.1 原位红外光谱分析

AFG-90 与 MNA 的环氧树脂固化体系在 30、40、 50、60、70 ℃等温固化下的红外光谱如图 2 所示。 在图 2 中,各个测试温度下的红外光谱变化相似,表 明测试范围内的温度对特定结构变化或光谱吸收带 确切位置的影响很小,体系的固化机制一致。其次, 从酸酐的吸光度变化可知,其特征峰的强度随固化时 间的增加和温度的升高变化得越明显,表明酸酐的开



图 1 多通道原位反应装置结构^[16] Fig.1 Structure of multi-channel in-situ reaction system^[16]

表し 及应至温度 Tab.1 Reaction chamber temperature			
反应室	温度/℃	样品	
1	50	空白 KBr	
2	30	薄膜样品	
3	40	薄膜样品	
4	50	薄膜样品	
5	60	薄膜样品	
6	80	薄膜样品	

日本中省中

环速率和环氧树脂环氧基反应的速率越快。

为清楚地分析体系在固化反应中的结构变化,以 50 ℃固化的红外光谱为例。在图 3 中,3 500、 1 737 cm⁻¹ 处分别是羟基和羰基的伸缩振动吸收峰, 峰强度随固化过程不断增加。1 856、1 775 cm⁻¹ 处是 酸酐的伸缩振动吸收峰,而1 227、914 cm⁻¹ 处归属 于环氧基的伸缩振动峰吸收峰,峰强度随固化过程不 断降低。这些特征峰的变化均灵敏地反映了固化反应 中化学官能团的变化过程。



图 2 环氧树脂固化体系在不同温度下的红外光谱 Fig.2 Infrared spectra of epoxy resin curing system at different temperatures

环氧树脂与酸酐的固化反应,通常需要体系中含 有少量的醇、水、游离酸等作为促进剂,使酸酐开环 形成羧酸,羧基与环氧树脂中的环氧基反应生成羟 基,依次循环最终形成立体交联网络结构^[17]。本试验 中,体系中水的羟基以及活泼性氢使部分酸酐开环产 生羧基,诱导固化反应的进行,羟基和羰基随着固化 反应的进行而增加,羧基和环氧基由于发生酯化反应 而减少,闭环的酸酐会借助于产生的羟基开环,羟基 随链的转移使得反应依次交替进行,从而形成庞大的 三维网状结构。通过以上特征官能团的变化,验证了



图 3 环氧树脂固化体系在 50 ℃下的原位红外光谱 Fig.3 In-situ infrared spectroscopy of epoxy resin curing system at 50 ℃

AFG-90 与 MNA 的环氧树脂体系的固化机理,如图 4 所示。同时也表明多通道原位红外光谱对于监测化学变化过程的有效性。

2.2 固化动力学

根据红外光谱中特征峰的变化,探索了环氧树脂 体系固化过程中4类主要官能团(酸酐、羰基、醚键 和环氧基)的变化。在图5中,酸酐、醚键、环氧基 团的吸光度在固化过程中持续降低,羟基和羰基的吸 光度在固化过程中增加。其次,反应速率随温度的 升高而变快,在反应前期速率达到最高,有以下 2 种原因:初始时浓度较高,使得基团之间易于发生 反应;较高的温度起到诱导的作用,通过短暂的诱 导形成较高的初始活性。室温下固化反应比较缓慢, 且速率几乎呈现线性状态,可认为是速率相对恒定 的固化过程。

通过对 AFG-90 与 MNA 的环氧树脂固化体系的 固化反应动力学参数进行求解,并建立相应的固化动 力学方程,可以有效地描述体系的固化过程,并且表 观活化能 *E*a 是固化反应能够进行所要求的最低体系 能量,能够反映体系固化反应的难易程度,对固化行 为的解释和固化工艺参数的确定都有着重要的指导 意义。

体系在恒温状态下的固化度如图 6 所示,因酸 酐在 1 778 cm⁻¹波长处没有重叠峰,以其吸光度的 变化作为环氧树脂固化状态的参考,固化程度可被

定义为:

$$\alpha = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \tag{1}$$

式中: *A*₀表示吸光度的初始值; *A*_t表示反应时间 *t* 时的吸光度值。

由图 6 可知,不同固化温度下体系的初始转化率 达到最大,即反应速率达到最快。这可能是由于固化 初期反应物浓度较高,体系的黏度低,使得活性官能 团之间易于碰撞相互反应。相比较低温下的转化率, 较高的温度能使得体系在短时间内达到较高的固化 度,之后处于恒定值,难以达到完全固化。原因可能 在于,分子量短时间内变大,使得体系的黏度增加, 导致分子链之间交联运动受阻。一般情况下,在固化 过程中可将转化率达到 10%作为固化起点,转化率达 到 90%作为固化结束点^[18]。

一般情况下,固化反应的速率方程为[19]:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = A \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{a}}}{RT}\right) f\left(\alpha\right) \tag{2}$$

式中: α 为固化度;t为反应时间;A为指前因子; E_a 为表观活化能;R为气体常数;T为热力学温度; $f(\alpha)$ 为机理函数。

当环氧树脂体系的固化度达到任意 a 时,通过对 式(2)进行变形和积分,可得到式(3)。

$$\frac{1}{A_0} = \int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \int_0^t \mathrm{d}t \tag{3}$$



b 环状的酸酐与环氧树脂的固化反应

图 4 环氧树脂体系的固化机理

Fig.4 Curing mechanism of epoxy resin system: a) curing reaction between open-loop anhydride and epoxy resin; b) curing reaction between cyclic anhydride and epoxy resin

当 α 为某一固定值时,式(3) 左边是一个和温 度、时间都无关的常数,通过变形可以得到式(4)。

$$t = \frac{A_{\alpha}}{f(\alpha)} \exp\left(\frac{E_{a}}{RT}\right)$$
(4)

对式(4)两边求对数,最终可得式(5)。

$$\ln t = \frac{E_a}{RT} + \ln\left[\frac{A_\alpha}{f(\alpha)}\right]$$
(5)

由式(5)可知,在某一固化度 a 下,确定恒定 温度以及固化时间,通过以上动力学模型可求得表观 活化能 *E*_a,从而避免寻求机理的反应级数。

对图 6 中每个温度下的固化度曲线进行拟合,可

得不同温度下的固化方程,见表2。

结合表 2, 计算同一温度条件下固化度 α 分别达 到 0.1、0.3、0.5、0.7、0.9 时的时间,结果见表 3。

将表 3 中数据代入式 (5),得到 lnt 和 1/T 的关系,如图 7 所示。

通过图 7 得到了不同固化程度下的动力学参数 *E*_a的值。为得到固化过程中活化能与固化度之间更为 准确的关系,将固化度为 0.1~0.9 的活化能值列入表 4,通过图 8 展示了它们之间的关系。从图 8 可以看 出,环氧树脂固化体系的活化能 *E*_a并不是恒定值, 固化前期活化能较大,并且固化前期 *E*_a值有所增加, 这可能与液晶相的形成有关^[20]。体系后期活化能下



图 5 不同温度下的官能团吸光度与固化时间的变化 Fig.5 Changes of functional group absorbance and curing time at different temperatures

表 2 不同温度下的固化方程 Tab.2 Curing equation at different temperatures

温度/℃	方程	误差
30	$\alpha = 0.038\ 09 + 1.348\ 91 \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{67.937\ 62}\right) \right] + 1.348\ 92 \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{67.939\ 99}\right) \right]$	0.997 94
40	$\alpha = -0.52513 \exp\left(\frac{-t}{7.86176}\right) - 0.52438 \exp\left(\frac{-t}{7.86163}\right) + 1.04391$	0.999 23
50	$\alpha = -0.053 + 0.51142 \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{4.75415}\right) \right] + 0.51142 \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{4.75379}\right) \right]$	0.996 15

60
$$\alpha = -0.002\ 74 + 0.479\ 56 \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{1.531\ 31}\right) \right] + 0.479\ 56 \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{1.511\ 31}\right) \right]$$
 0.999 81

70
$$\alpha = -0.00414 + 0.48504 \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{0.52795}\right) \right] + 0.48504 \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{0.51655}\right) \right]$$
 0.999 19

太5 小回回化度α下的回化的回 Tab 3 Curing time under different curing degrees α					
140	olo o'ulling	,	••••••••••	• •••• ••• •• •• ••	h
t/°C	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
30	1.59	6.96	12.87	18.78	24.69
40	0.82	2.65	5.18	8.80	15.66
50	0.75	1.98	3.71	6.35	12.75
60	0.17	0.58	1.14	2.02	4.35
70	0.08	0.22	0.39	0.68	1.58

工的用化时间

回田心座

降,可能是固化过程由化学动力学控制向扩散控制转 变所致^[21-22]。整个固化过程的活化能值在 58~ 74 kJ/mol⁻¹内变化,与 Celina 等^[23]探究所得的 70~



图 6 环氧树脂固化体系在不同温度下的固化度 Fig.6 Curing degree of epoxy resin curing system at different temperatures



图 7 不同固化度下的 lnt 和 1/T 之间的关系 Fig.7 Relationship between lnt and 1/T under different curing degrees

表 4	不同固化度 α 下的活化能 <i>E</i> 』值
Tab.4 Activation	energy $E_{\rm a}$ under different curing degrees α

固化度 α	活化能 E _a /(kJ·mol ⁻¹)	误差 <i>r</i>	E _a 均值/(kJ·mol ⁻¹)	标准误差/(kJ·mol ⁻¹)
0.1	69.65	0.902 98		10
0.2	73.55	0.946 22		8
0.3	74.17	0.959 54		6
0.4	74.35	0.966 25		8
0.5	73.28	0.963 57	69.43	8
0.6	70.66	0.966 25		7
0.7	69.68	0.953 39		8
0.8	61.48	0.946 85		8
0.9	58.05	0.912 23		8



图 8 活化能 E_a 与固化度 α 的关系 Fig.8 Relationship between activation energy E_a and curing degree α

80 kJ/mol 吻合, E_a的均值为 69.43 kJ/mol。

3 结论

本文采用多通道原位红外光谱的表征方法, 监测 了 AFG-90 与 MNA 的环氧树脂固化体系在不同恒温 下的固化过程。结合恒温动力学模型, 从化学结构和 表观活化能 2 个方面解释了体系的固化行为, 阐释了 体系的固化动力学、转化率、固化状态和时间与活化 能之间的函数关系。通过恒温模型的分析方法, 得到 了固化体系在不同固化度下的动力学参数 *E*a值为 58~74 kJ/mol, 均值为 69.43 kJ/mol。因此, 多通道原 位红外光谱的表征方法被证明是一种有效的固化反

• 39 •

应动力学试验方法。

参考文献:

- 阮峥,刘朝辉,邓智平,等.环氧树脂体系功能化研究 进展[J]. 装备环境工程, 2015, 12(1): 51-58.
 RUAN Zheng, LIU Zhao-hui, DENG Zhi-ping, et al. Research Progress in Functionalization of Epoxy Resin Systems[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(1): 51-58.
- [2] 南方,林安,甘复兴,等. 耐高温防腐涂料的研制[J]. 装备环境工程,2006,3(2):17-22.
 NAN Fang, LIN An, GAN Fu-xing, et al. Development of a New Type High Temperature Anti-Corrosion Coating[J]. Equipment Environmental Engineering, 2006, 3(2): 17-22.
- [3] 徐亚娟,张俊红.等温与非等温 DSC 法研究环氧树脂 的固化动力学[J]. 热固性树脂, 2020, 35(4): 18-20.
 XU Ya-juan, ZHANG Jun-hong. Study on the Curing Kinetics of Epoxy Resin by Isothermal and Non-Isothermal DSC[J]. Thermosetting Resin, 2020, 35(4): 18-20.
- [4] 胡芳友, 余周辉, 何西常, 等. 有机硅改性环氧树脂的 光固化动力学与性能研究[J]. 装备环境工程, 2018, 15(2): 8-13.

HU Fang-you, YU Zhou-hui, HE Xi-chang, et al. UV Curing Kinetics and Performance of Organic Silicon Modified Epoxy Resin[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(2): 8-13.

- [5] 赵军, 白萍. 动态热机械分析法对环氧树脂固化程度的研究[J]. 中国胶粘剂, 2001, 10(3): 33-34.
 ZHAO Jun, BAI Ping. Study on Curing Degree of Epoxy Resin with Dynamic Thermo-Mechanical Analysis[J].
 China Adhesives, 2001, 10(3): 33-34.
- [6] 贾彩霞,梁禄忠,王琦,等.环境升温过程对常温固化
 环氧树脂热力学性能的影响[J].装备环境工程,2018,15(2):19-23.
 JIA Cai-xia, LIANG Lu-zhong, WANG Qi, et al. Effects

of Environment Temperature Rising Process on Thermodynamic Performance of Normal Temperature Curing Epoxy Resin[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(2): 19-23.

- [7] 陈振国. 环氧树脂固化过程中的流变分析及低缺陷成型机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
 CHEN Zhen-guo. Rheological Analysis and Low Defect Forming Mechanism during Curing of Epoxy Resin[D].
 Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [8] 赵彩霞,李京亚,李锦春. 基于差示扫描量热分析和流 变探究环氧大豆油增韧环氧树脂的固化过程[J]. 高分 子材料科学与工程, 2017, 33(2): 95-99. ZHAO Cai-xia, LI Jing-ya, LI Jin-chun. Curing Process of Epoxy Resin Toughened with Epoxy Soybean Oil Investigated by Differential Scanning Calorimetric and Rheological[J]. Polymer Materials Science & Engineer-

ing, 2017, 33(2): 95-99.

- [9] WU Guo min, KONG Zhen wu, CHEN Cai feng, et al. Kinetics of the Crosslinking Reaction of Nonionic Polyol Dispersion from Terpene-Maleic Ester-Type Epoxy Resin[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 111(1): 735-741.
- [10] 许宝中,张凯,熊岩松,等.电磁屏蔽用导电硅胶的固 化动力学研究[J]. 合成材料老化与应用, 2022, 51(3):
 20-22.

XU Bao-zhong, ZHANG Kai, XIONG Yan-song, et al. Study on Curing Kinetics of Conductive Silicone Adhesive for Electromagnetic Shielding[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2022, 51(3): 20-22.

- [11] JAQUES N G, BARROS J J P, DOS SANTOS SILVA I D, et al. Crossing over the Curing and Degradation of DGEBA/MTHPA/Eggshell to Disclose the Reactionary System[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 224: 109181.
- [12] 于雁武, 贾康辉, 张行, 等. 环氧化端羟基聚丁二烯的 固化反应动力学[J]. 热固性树脂, 2020, 35(3): 15-19.
 YU Yan-wu, JIA Kang-hui, ZHANG Xing, et al. Curing Reaction Kinetics of Epoxidized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene[J]. Thermosetting Resin, 2020, 35(3): 15-19.
- [13] 陈自兵,李玲,王耀,等. 席夫碱环氧树脂固化动力学 特性研究[J]. 化工新型材料, 2021, 49(4): 184-189.
 CHEN Zi-bing, LI Ling, WANG Yao, et al. Study on Curing Kinetics of Schiff Base EP[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(4): 184-189.
- [14] CELINA M C. Review of Polymer Oxidation and Its Relationship with Materials Performance and Lifetime Prediction[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(12): 2419-2429.
- [15] DUEMICHEN E, JAVDANITEHRAN M, ERDMANN M, et al. Analyzing the Network Formation and Curing Kinetics of Epoxy Resins by in Situ Near-Infrared Measurements with Variable Heating Rates[J]. Thermochimica Acta, 2015, 616: 49-60.
- [16] XIAO Qian, SUI He-liang, HAO Xiao-fei, et al. Application of a Multi-Channel In-Situ Infrared Spectroscopy: The Case of LLM-105[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 240: 118577.
- [17] 宋江鹏. 含柔性侧链环氧树脂的设计制备及固化动力 学研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
 SONG Jiang-peng. The Study of Design, Preparation and Curing Kinetics Of an Epoxy Resin with Flexible Side Chains[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [18] 张代军, 邢宇, 包建文, 等. 环氧树脂交联结构对固化 动力学的影响[J]. 复合材料科学与工程, 2021(7): 93-98.
 ZHANG Dai-jun, XING Yu, BAO Jian-wen, et al. The Effect of Cross-Linked Structure of Epoxy Resin on Cur-

ing Kinetics[J]. Composites Science and Engineering, 2021(7): 93-98.

 [19] 周正伟,白瑞成,任慕苏,等. 多官能团环氧树脂的固 化反应和凝胶模型[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(10): 121-124.
 ZHOU Zheng-wei, BAI Rui-cheng, REN Mu-su, et al.

Cure Reaction and Gelation Model of Multifunctional Epoxy Resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(10): 121-124.

- [20] REN Shao-ping, LAN Yan-xun, ZHEN Yi-quan, et al. Curing Reaction Characteristics and Phase Behaviors of Biphenol Type Epoxy Resins with Phenol Novolac Resins[J]. Thermochimica Acta, 2006, 440(1): 60-67.
- [21] MALLON J J, ADAMS P M. Synthesis and Characterization of Novel Epoxy Monomers and Liquid Crystal Thermosets[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1993, 31(9): 2249-2260.
- [22] WANG Xiao-rong, GILLHAM J K. TG–Temperature Property (TgTP) Diagram for Thermosetting Systems: Anomalous Behavior of Physical Properties Vs. Extent of Cure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 47(3): 425-446.
- [23] CELINA M C, DAYILE A R, QUINTANA A. A Perspective on the Inherent Oxidation Sensitivity of Epoxy Materials[J]. Polymer, 2013, 54(13): 3290-3296.

责任编辑:刘世忠