

## 應用 FT-IR 分析結構補強環氧樹脂

### 受溫性質之變化

郭詩毅\* 林慶元\*\*

壹、前言

貳、驗證計劃

參、試驗結果

肆、結論與建議

參考文獻

### 摘要

本研究藉由傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) 等分析, 了解鋼板貼片補強結構物的環氧樹脂黏結層材料受溫性質變化, 以探討結構物受不同程度高溫延燒並歷經不同延燒時間對修復補強後的混凝土結構物安全性之影響; 試驗結果顯示有四點主要結論: (1) 由 TGA 及 DTA 結果顯示環氧樹脂材料受熱後裂解、燃燒放熱, 材料在 150°C 至 170°C 之間有明顯的重量損失, 受熱至 500°C 時只留下佔總重 20% 的殘餘碳化物。(2) FT-IR 試驗結果顯示溫度由室溫提升至 200°C 時, 環氧樹脂內羧基的含量均會明顯增加, 羧基官能基 (carbonyl group) 的吸收位置在波數 1730 至 1710 $\text{cm}^{-1}$  時受溫度影響而變化最為明顯, 由於環氧樹脂氧化反應, 而產生愈多的過氧化物, 顯示環氧樹脂受溫後愈趨於裂解的現象。(3) 黏結層殘餘剪應力與受溫溫度及延燒時間成反比, 剪應力在 150°C 之前其損失約 25%, 200°C 約減損 75%。(4) 環氧樹脂材料受熱後裂解, 影響黏結層殘餘剪力強度。

關鍵字: 熱重分析、傅立葉轉換紅外線光譜、環氧樹脂、高溫

\* 德霖技術學院土木工程系講師

\*\* 台灣科技大學建築系教授兼系主任

# The Change of the Quality of Reinforced Epoxy resin Material After Heating by the Analysis of FT-IR

Shih-Yi Kuo , Ching-Yung Lin

## Abstract

The analysis of FT-IR is to study the change of epoxy resin layer of the steel plate reinforced concrete structures after heating and future to explore the influence of the safety of concrete specimens being reinforced and repaired after heating at different temperatures and time. The results of the experiment indicate the following four main conclusions.

- (1) From TGA and DTA, we know that epoxy resin will split and go combustion. There's an obvious loss of weight of epoxy resin during 150°C ~170°C. After heating above 500°C, there's 20% remnant of carbohydrate of total weight.
- (2) According to FT-IR, when the regular temperature is raised to 200°C, the quantity of carbohydrate of epoxy will increase apparently. And the change of the assimilation position of carbohydrate group will show most obviously at 1730~1710 cm<sup>-1</sup> after heating. The oxidation of epoxy resin will generate more hyperoxide, which exhibit the tendency of explosion of epoxy resin after heating.
- (3) The residual shear strength of the adhesive layer, heating temperature and time of fire spreading show an inverse proportion. As the heating temperature is under 150°C, the residual shear strength loses about 20%, and if the heating temperature is at 200°C, the residual shear strength loses about 75%.
- (4) The explosion of epoxy resin after heating will influence the residual shear strength of the adhesive layer.

Key word : TGA 、 Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) 、 epoxy resin 、 high temperature

## 壹、前言

為確保混凝土建築物永續服務的品質，常對損害或損傷的混凝土構件採用鋼板貼片補強，注膠補強及碳纖維貼片補強等工法<sup>[1,2,3]</sup>；鋼板貼片及碳纖維貼片補強工法施作時採用高分子環氧樹脂作為黏著劑，配合鋼板或碳纖維板黏貼於需要強化的表面，以增加結構體的強度及勁度，繼續延續建築物的使用，其中鋼板貼片補強工法是國內應用頗為廣泛的結構補強方式；鋼板藉由環氧樹脂黏結層而與混凝土結合為一體達到斷面補強效果，施作後之結構物雖可應付日常生活之狀況，但如遭受火災時環氧樹脂黏結層是否仍可提供維持補強效果所需的黏結應力，此情況值得進一步探討<sup>[4,5]</sup>。

主要研究目的有三點：(1) 由熱分析方法中的熱重量分析 (Thermogravimetry Analyzer, TGA) 及熱差分析 (Differential Thermal Analyzer, DTA) 了解環氧樹脂受溫過程裂解、燃燒造成的重量損失及吸放熱變化。(2) 利用傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) 了解環氧樹脂黏結材料受溫後隨溫度的增加而產生愈多的過氧化物，相對的環氧樹脂受溫後亦有趨於裂解的現象。(3) 透過 FT-IR 及 TGA 了解環氧樹脂受熱後高分子材料裂解情況，實質影響環氧樹脂黏結層的黏結強度；並了解不同的溫度效應及延燒時間對環氧樹脂黏結層殘餘黏結強度的影響。

## 貳、驗證計畫

### (一) 試驗材料

試體的由鋼板、環氧樹脂黏著劑及混凝土結合成一體如圖 1 及圖 2，所運用的材料介紹如下：

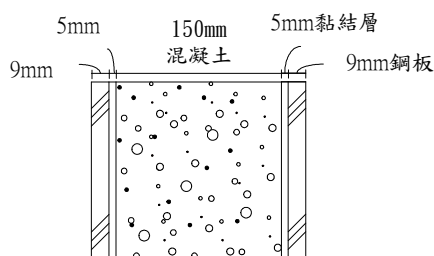


圖 1 試體橫斷面圖

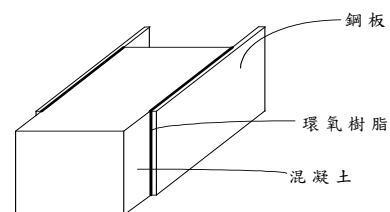


圖 2 試體示意圖

### 1. 混凝土

按 ACI 配比設計法的步驟設計 28 天強度為  $280\text{kg}/\text{cm}^2$  之混凝土，試體尺寸為  $15\text{cm} \times 15\text{cm} \times 30\text{cm}$ ，經試拌後混凝土之各項性質符合所需，養護 28 天平均抗壓強度為  $303\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

### 2. 環氧樹脂黏著劑

試驗所使用的樹脂胺液態主劑及硬化劑混和使用，主劑是丙二酚 A (bisphenol A) 及環氧氯丙烷 (epichlorohydrin) 在鹼性觸媒下經由聚縮合反應合成<sup>[6,7]</sup>，硬化劑為聚氮類、聚醯氨類樹脂或其混合物，與主劑混合時使環氧基開環進行架橋 (Cure) 反應。試驗用的樹脂施作後各項性質皆合乎 CNS 10141 對環氧樹脂黏著劑之要求。

### 3. 鋼板

試驗用的鋼板尺寸為  $15\text{cm} \times 30\text{cm} \times 0.9\text{cm}$  為中鋼生產之 SS41 型鋼板，表面粗糙度並

經噴砂至二級半處理，其化學成份及強度範圍見表 1。

表 1 SS41 鋼板之化學成份及強度範圍

化學成分				厚度 (cm)	降伏應力 (t/ cm <sup>2</sup> )	抗拉強度 (t/ cm <sup>2</sup> )
C	Mn	P	S	≤1.6	≥2.5	4.1~5.2
—	—	<0.05	<0.05			

## (二) 理論與方法

熱重量分析 TGA 及熱差分析 DTA 可以了解環氧樹脂受溫過程裂解、燃燒造成的重量損失及吸放熱變化<sup>[8]</sup>。傅立葉轉換紅外線光譜儀 FT-IR 分析是研究材料組成中某一些化學分子因吸收紅外線輻射而產生分子振動的變化，被吸收的輻射頻率是材料組成中的化學分子所吸收的能量；分析上係應用受溫前後的環氧樹脂黏結材料分別取樣進行 FT-IR 分析，藉由光譜圖中特性官能基 (characteristic group) 的吸收峰位置變化，了解環氧樹脂受溫後因裂解增生過氧化物是造成環氧樹脂材料品質劣化及黏結層黏結強度降低的主要原因。

### 1. 升溫試驗

試體選定升溫速率、溫度及受溫時間作為試驗變數；升溫速率有平緩升溫速率 3°C/分及 CNS12514 標準升溫曲線二種，受溫溫度由常溫狀態變化至 200°C，在受溫時間上配合建築技術規格中各構件對於防火時效的要求差異，延燒時間的範圍界定在 30 分鐘至 3 小時以內，藉以互相比較升溫速率、溫度及受溫延時對試體之影響。

試驗變數變化範圍擬定如下：

#### a. 平緩升溫速率 3°C/分

溫度變化：常溫、50°C、100°C、150°C、200°C

延燒時間：0.5hr、1hr、2hr、3hr

#### b. CNS12514 標準升溫曲線

溫度變化：常溫、50°C、100°C、150°C、200°C

### 2. 環氧樹脂熱性質分析

黏結層材料取樣並加以粉碎磨成粉末後進行熱重分析 TGA 及熱差分析 DTA 試驗，環氧樹脂分析測定使用二組試驗進行，升溫速率亦設定為 3°C/分；TGA 可測量材料重量變化及變化速率與溫度、時間的函數關係，了解材料的熱穩定性質；由 DTA 分析受溫後材料吸放熱的現象。

### 3. 傅立葉轉換紅外線光譜儀 FT-IR 分析

紅外線光譜涵蓋範圍約為波數 (wavenumber) 頻率 12800 至 10 cm<sup>-1</sup> 之間 (或波長 0.78 至 1000 μm)，而分為近、中、遠紅外線等三個區域<sup>[9,10]</sup>；研究所使用的中紅外線光譜波數涵蓋 4000 到 400 cm<sup>-1</sup> 的範圍，是一般所指的紅外線光譜區域，觀測此區域可以顯現分子的一些特性官能基的吸收頻率，FT-IR 分析結果以吸收度 (absurdity) 及波數頻率作光譜圖表示。

### 4. 環氧樹脂黏結層殘餘剪力試驗

受溫後之試體配合自行開發的剪力試驗模組於試體冷卻後進行試體殘餘剪力試

驗，操作剪力試驗時為應將剪力荷重平均傳遞至鋼板上，避免鋼板受力時側傾向外剝離及考慮加載時混凝土自重過大等因素，故配合自行設計試驗輔助裝置，將混凝土試體倒置，鋼板突出部分朝上進行加載，如示意圖 3。

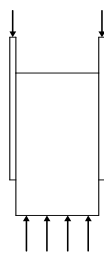


圖 3 剪力試驗示意圖

## 參、試驗結果分析

### (一)環氧樹脂熱性質分析

熱重量分析 TGA 測定結果如圖 4，顯示環氧樹脂受溫後隨溫度增加而在 150°C 至 170°C 之間有較明顯的重量損失；受溫後材料的組成結構發生變化，部份較弱的碳氫鍵結受溫後分解而逸失及氧化造成重量的損失使孔隙增多，材料的內聚力、剪力強度及黏結面附著強度亦隨溫度的升高而降低。由圖 5 顯示 350°C 至 400°C 的範圍內，材料的裂解逸失、氧化加速而有更明顯的重量損失；至 500°C 時留下材料燃燒放熱氧化後重量較穩定的碳化物。環氧樹脂燃燒時的連串裂解反應，首先由高分子分裂成兩個衍生分子，衍生分子再繼續進行裂解反應，最後裂解成揮發性低、低分子量的鏈段。

熱差分析 DTA 試驗由圖 6 顯示試體受溫後初始有些微放熱現象，可能是部份水氣附著在試體表面，整個受溫過程皆為持續放熱現象，至 500°C 左右有峰值出現，顯現有強烈的燃燒放熱現象。

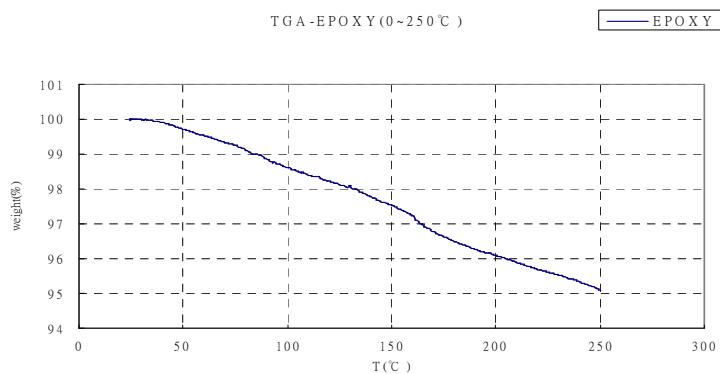


圖 4 環氧樹脂在 TGA 中熱損失之變化 (常溫至 250°C)

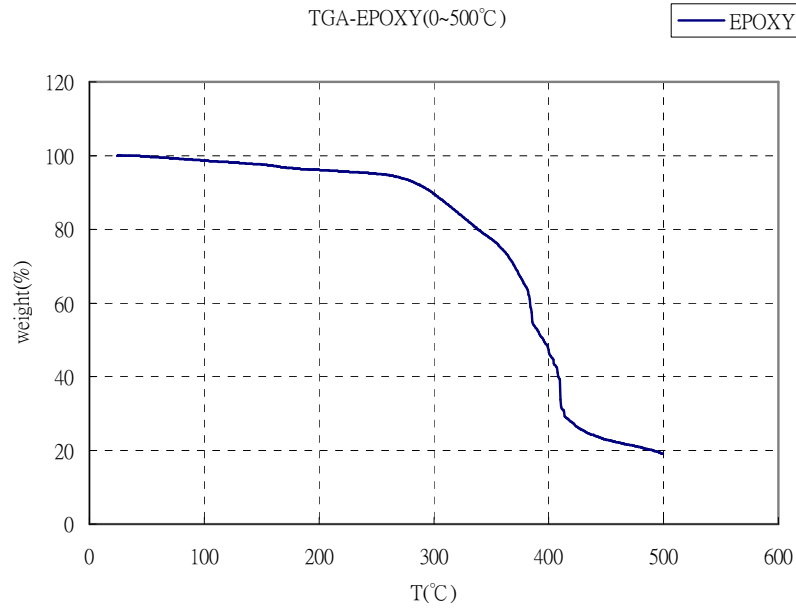


圖 5 環氧樹脂在 TGA 中熱損失之變化 (常溫至 500°C)

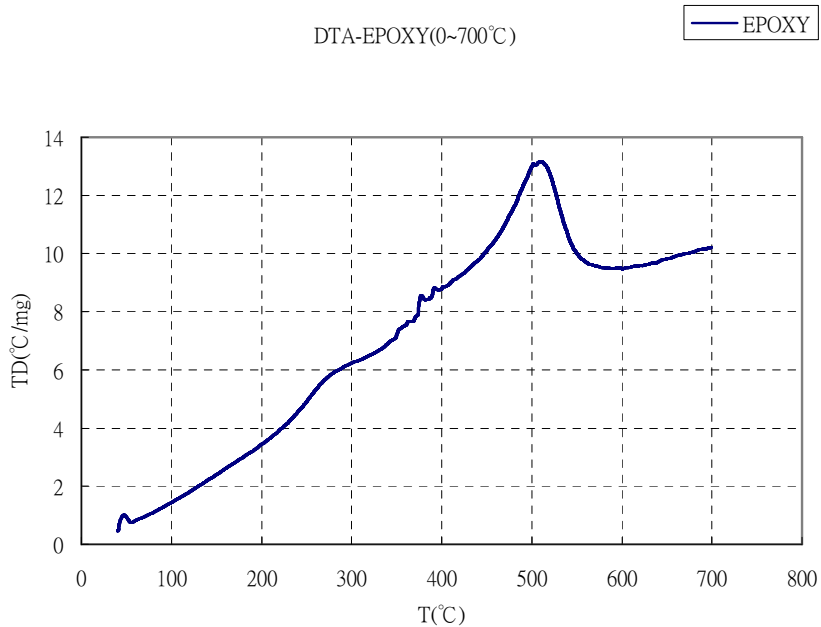


圖 6 環氧樹脂在 DTA 中吸放熱之變化 (常溫至 700°C)

## (二) 傅立葉轉換紅外線光譜儀 FT-IR 試驗結果

由圖 7 FT-IR 光譜中可得知,  $830\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰為環氧樹脂上苯環之氫的吸收峰, 而在升高溫度的初始階段, 苯環並不參與裂解, 因此我們可將此一吸收位置做定量, 藉以觀察羧基吸收峰隨著溫度的變化情形。圖 8 所示 FT-IR 光譜圖顯現羧基官能基

(carbonyl group, C=O group) 結合鍵振動的吸收位置 ( $1730\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ ) 受溫度而變化最為明顯，碳氫鍵結遭受氧的攻擊後而產生的過氧化物所衍生出的酸基、醛基、酯基、酮基或醯胺鹽等，因氧化相互轉換重組所致，使得羧基吸收峰產生變化，更由於过氧化物的不穩定，造成環氧樹脂的裂解；為了探討溫度的變化對於環氧樹脂的裂解情形，可從羧基吸收峰的變化情形觀察而得。當溫度由室溫提升至  $200^{\circ}\text{C}$  時，每升高  $50^{\circ}\text{C}$  環氧樹脂內羧基的含量均會明顯增加，這是由於溫度升高環氧樹脂因氧化反應，產生愈多的過氧化物，亦即顯示環氧樹脂愈趨於裂解的現象。

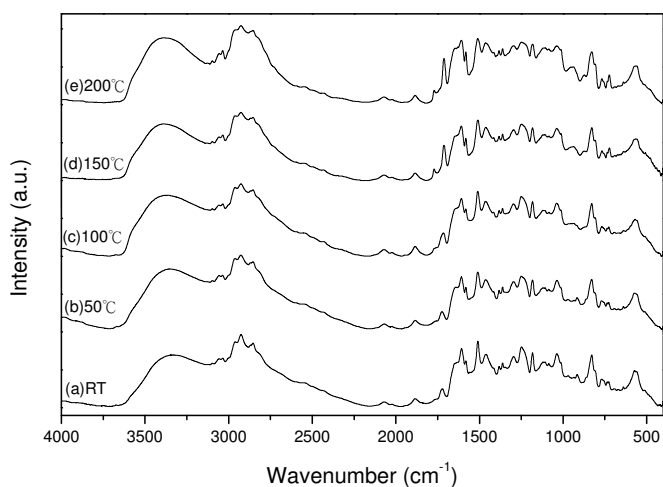


圖 7 環氧樹脂 FT-IR 光譜圖

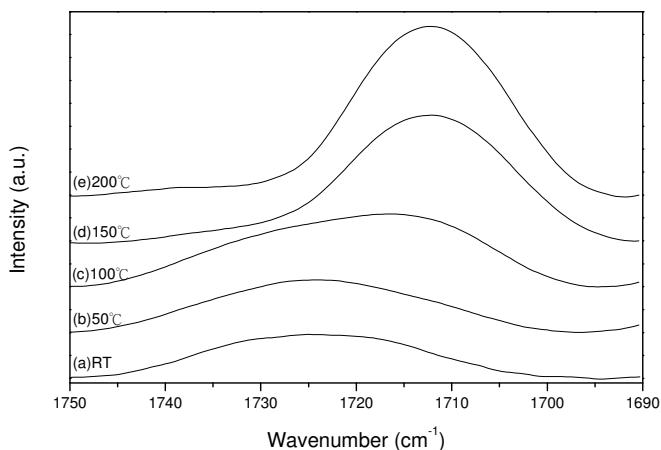


圖 8 環氧樹脂之羧基於 FT-IR 吸收峰，隨溫度變化情形

### (三)受溫溫度及延燒時間與殘餘剪力強度之關係

混凝土貼鋼板補強後之試體其黏結面主要強度來源有三：一為黏著劑與混凝土黏結界面之強度，屬機械附著力；二為黏結材料的強度，屬內聚力；三為黏著劑與鋼板黏結界面之強度，屬機械附著力。此三種強度受到溫度效應後在各種溫度下會呈現不同的消長而有不同的殘餘強度，相關研究亦呈現此現象<sup>[11, 12]</sup>。

試體貼片補強後分別進行標準升溫曲線及平緩升溫速率狀態下的各種受溫試驗，於試驗後冷卻至室溫量測殘餘剪力強度值；利用圖 9 剪力試驗裝置配合萬能試驗機進行試驗，以每秒 1.4~3.4 kg f/cm<sup>2</sup> 之速率加載，試驗結果詳表 1 及圖 10。常溫下殘餘剪力強度試驗平均值為 31.6 kg f/cm<sup>2</sup>，隨著溫度的增加及受溫時間的增長，殘餘剪力強度有降低的趨勢，其中以溫度 150°C 至 200°C 的殘餘剪力強度減損最為明顯，至 200°C 時其平均殘餘剪力強度約為 8.5 kg f/cm<sup>2</sup>，減損了 75% 左右。



圖 9 100 噸抗壓機進行剪力試驗

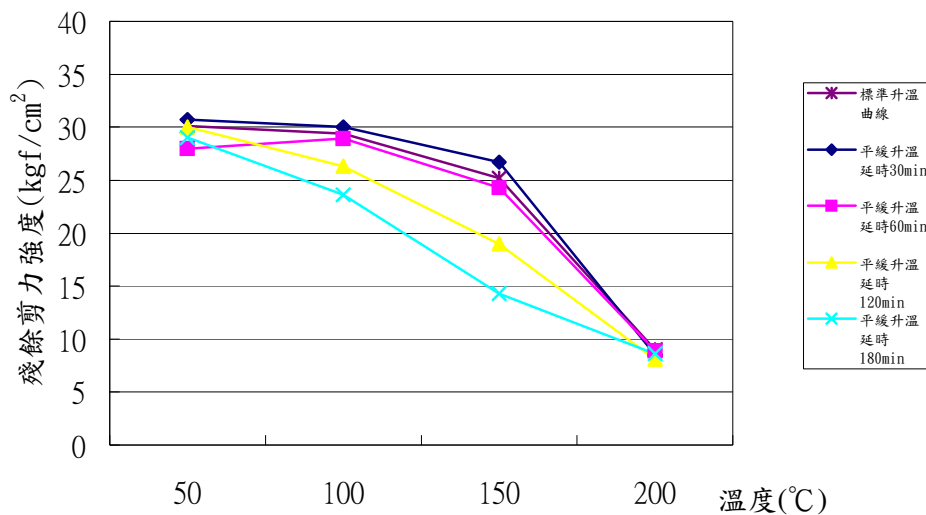




圖 10 各延時於各溫度之黏結面殘餘剪力強度

表 1 受溫前後殘餘剪力強度值

項目	最高溫度 (°C)	延燒時間 (分)	殘餘剪力強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	項目	最高溫度 (°C)	延燒時間 (分)	殘餘剪力強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )
	常溫	—	31.6		常溫	—	—
標準升溫曲線	50.0	—	30.1	平緩升溫速率 3°C/分	50.0	30.0	30.7
						60.0	28.0
						120.0	30.0
						180.0	29.0
	100.0	—	29.4		100.0	30.0	30.0
						60.0	28.9
						120.0	26.3
						180.0	23.6
	150.0	—	25.2		150.0	30.0	26.7
						60.0	24.3
						120.0	19.0
						180.0	14.3
	200.0	—	9.0		200.0	30.0	8.5
						60.0	8.9
						120.0	8.1
						180.0	8.6

## 肆、結論

- (一) 由熱重量分析 TGA 及熱差分析 DTA 結果顯示環氧樹脂材料受熱後裂解、燃燒放熱，材料在 150°C 至 170°C 之間有明顯的重量損失，整個受溫過程皆為持續放熱現象，至 500°C 左右有峰值出現，顯現有強烈的燃燒放熱現象，只留下佔總重 20% 的殘餘碳化物。
- (二) FT-IR 光譜圖顯示羧基官能基(carbonyl group)的吸收位置在波數 1730 至 1710cm<sup>-1</sup> 時受溫度影響而變化最為明顯，溫度由室溫提升至 200°C 時，環氧樹脂內羧基的含量均會明顯增加，這是由於環氧樹脂因氧化反應，產生愈多的過氧化物，亦即顯示環氧樹脂受溫後有趨於裂解的現象。
- (三) 黏結層殘餘剪力強度與受溫溫度及延燒時間成反比，殘餘剪力強度在 150°C 之前其損失約 25%，200°C 約減損 75%。
- (四) 黏結層主要強度來源有材料內聚力及界面機械附著力，當環氧樹脂黏著劑受溫後隨

溫度及延時的增加，由熱重量分析 TGA 顯示重量隨之減少，FT-IR 光譜圖亦顯示環氧樹脂因氧化反應，產生愈多的過氧化物，有愈趨於裂解的現象，其內部鍵結力較弱的碳氫鍵結部分已受溫分解，材料的內聚力及界面機械附着力亦會減弱，殘餘剪力強度亦隨之降低；剪力強度在 150°C 之前約損失 25%，當溫度在 150°C 以上時樹脂有軟化變形現象，至 200°C 時其平均殘餘剪力強度約為常溫狀態下的 25%。

### 參考文獻

1. 林草英，「鋼筋混凝土結構物修復及補強」，鋼筋混凝土結構物維修補強技術講習會，民國 84 年 3 月，pp. 71~95。
2. 吳卓夫，「鋼筋混凝土之損壞與修補」，新進混凝土技術對未來土木工程之影響研討會，民國 86 年 3 月 27、28 日，pp. 1~51。
3. 蕭興台、宋永鑾、廖肇昌，「鋼筋混凝土構件鋼板補強工法之探討」，結構工程，第 9 卷，第四期，1994，pp. 79~96。
4. 郭詩毅、賴佩青、林慶元，「鋼板貼片補強混凝土受溫之非破壞性檢測」，德霖學報第十六期，民國九十一年六月，pp. 207~227。
5. 郭詩毅、林慶元，「鋼板貼片補強混凝土受溫後之超音波檢測」，第十四屆建築研討會，民國九十一年十一月，pp. F28-1~F28-7。
6. 栗原福次著，許永綏校閱，「高分子材料使用方法」，徐氏基金會，pp. 21~31，1990。
7. 楊思澤，「工業用黏著劑與施工」，高立圖書有限公司，pp. 5~18，1998。
8. 許正源，「儀器總覽—材料分析儀器」，行政院國家科學委員會精密儀器發展中心，pp. 107~108，1998。
9. 汪健民主編，「材料分析」，中國材料科學學會，pp. 501~522，2001。
10. P.R. Griffiths and J.A. de Haseth，「Fourier transform infrared spectrometer」，1986，John Wiley，New York。
11. M. Y. Al-Mandil、H. S. Khalil、M. H. Baluch、A. K. Azad，「Performance of Epoxy-Repaired concrete under Thermal Cycling」，Cement & Concrete Composites，1990，pp. 47~52。
12. T. D. Lin、R. I. Zwiars、S. T. Shirley、R. G. Burg，「Pullout Tests of Epoxy Coated Bars at High Temperatures」，ACI Materials Journal，1988，p544~550。