

胺类固化剂对环氧树脂吸水动力学的影响

刘 文, 陈可平, 赵秀丽

(中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘 要: 塑封用环氧树脂材料固有的吸水特性引起电子元器件表面发生电化学腐蚀过程, 极性基团含量及自由体积空穴是影响环氧树脂吸水特性的主要因素; 针对工业应用中广泛存在的由于固化不充分引起极性基团含量及自由体积空穴的分布不均, 进而导致树脂吸水行为发生变化的问题, 研究了胺类固化剂用量对环氧树脂吸水动力学及性能的影响; 吸水动力学方面, 饱和吸水率随胺用量的增加而上升, 但拟合结果表明等化学计量树脂具有最低的水扩散系数; 原位红外光谱(in-situ FT-IR)的测试结果表明, 吸水过程中水分子与羟基及羰基发生了相互作用; 饱和吸水状态下, 环氧过量树脂的玻璃化转变温度(T_g)下降 16.7%, 等化学计量树脂下降 16.6%, 胺过量树脂下降 32.3%; 力学性能方面, 吸水导致环氧过量树脂的屈服强度下降 3.9%, 等化学计量树脂下降 5.1%, 胺过量树脂下降 8.5%; 而经过二次干燥处理后, 等化学计量树脂及胺过量树脂的 T_g 、压缩模量及压缩强度均有较好地恢复; 实验结果表明: 由配料比引起的固化不充分对环氧树脂吸水行为的影响是显著地。

关键词: 环氧树脂; 吸水动力学; 压缩性能

中图分类号: TQ323.5

文献标志码: A

文章编号: 1672-058X(2022)03-0001-08

0 引 言

由于环氧树脂优异的热稳定性和力学性能, 使其在工业上得到了广泛的应用, 其中, 电子元器件的塑封材料广泛使用环氧树脂作为基础材料^[1-3]。但是, 环氧树脂分子结构中大量的羟基、醚键、胺基等强极性基团, 使其具有较强的亲水特性, 吸水将导致环氧树脂的性能严重劣化^[4], 并引发电子元器件的电化学腐蚀。因此, 必须清晰地认识水在环氧树脂中的扩散过程及其对性能的影响规律。

目前, 对环氧树脂吸水的相关研究工作主要集中在: 水的扩散机理和动力学^[5-7]; 环氧树脂中水的存在状态及水与树脂的相互作用^[6-7]; 水的存在对

环氧树脂性能的影响^[8-11]。对多数环氧树脂材料而言, 水分子的扩散过程遵从 Fick 扩散定律^[8,9,12-13], 即扩散通量只与浓度有关。Frisch^[14]提出水在聚合物中的扩散过程遵循跳跃运输机理, 因而自由体积空穴是影响扩散系数的主要因素。李善君等^[15]研究认为, 极性基团对树脂饱和吸水率的影响远大于自由体积空穴。总之, 自由体积空穴及极性基团含量是影响环氧树脂吸水特性的主要因素。环氧树脂内水分子具有 3 种存在状态, 自由态水、结合态水以及团簇水, 结合态水为水分子与极性基团之间生成氢键而形成^[16-18]。吸水导致环氧树脂产生一系列物理及化学变化, 主要包括溶胀作用、刚度下降、裂纹萌生及扩展、基团水解、后固化等。吸水引起的溶胀、塑化不会造成环氧树脂化学结构上的改变, 因而

收稿日期: 2021-04-28; 修回日期: 2021-06-17.

基金项目: 国家自然科学基金项目(51903228).

作者简介: 刘文(1995—), 男, 湖北宜昌人, 硕士研究生, 从事高分子辐射化学效应研究.

通讯作者: 赵秀丽(1976—), 女, 山西新绛人, 研究员, 博士, 从事高分子材料的结构与性能研究. Email: zhxl75@163.com.

水对树脂性能的影响是可逆的。而基团水解、后固化^[18]、裂纹萌生及扩展^[19]等对环氧树脂网络结构的影响是永久性的。

实际应用中,由于固化不充分,环氧树脂内极性基团含量及自由体积空穴存在分布不均的问题,进而导致树脂吸水行为发生变化。Zhang 等^[13]通过调控固化温度及时间制备不同固化程度的环氧树脂,并研究了其吸水和扩散行为,结果表明:具有较高交联程度的环氧树脂,其内部的水分子更倾向于形成氢键或以游离水的形式存在,而不是与其他水分子形成聚集体。环氧树脂的配料比也是引起固化不充分的因素之一,然而,配料比对环氧树脂吸水扩散行为及力学性能的影响仍不清晰。

研究了胺类固化剂用量对环氧树脂吸水动力学的影响,并使用傅里叶红外光谱仪追踪了环氧树脂吸水过程中极性基团的氢键化行为,分析了吸水对非化学计量环氧树脂玻璃化转变温度及宏观力学性能的影响,并进一步探究了吸水过程的可逆行为。

1 实 验

1.1 环氧树脂的制备

通过一锅法制备不同胺用量的环氧树脂材料,以环氧过量树脂的制备过程为例:称取 225 g 加热至 35 ℃ 左右的双酚 A 型环氧树脂 E51(DGEBA,环氧值为 0.51)加入烧杯中,再加入 25 g 的 1,2-双(2-氨基乙氧基)乙烷(EDBA,分子量 148.21),低速(200~250 rpm)机械搅拌 3 min。然后迅速将混合物放置在 60 ℃ 的真空烘箱脱泡处理 6 min,结束后浇注在涂有脱模剂的纸盒内,并转移至室温下固化 3 h 以上,获得了[EDBA]/[E51]摩尔比为 0.6 的环氧过量树脂(DGEBA-EDBA-0.6)。采用相同的方式制备了等化学计量树脂(DGEBA-EDBA-1.0)和胺过量树脂(DGEBA-EDBA-1.4)。

环氧树脂后固化:为使环氧基与胺基充分反应,获得更高固化程度的环氧树脂,需要对室温固化的样品进行后固化。后固化选择在室温固化 1 d 后,后固化条件为:80 ℃ × 2 h,100 ℃ × 2 h,120 ℃ × 3 h。后固化结束后,经自然冷却放置在干燥皿内备用。

1.2 样品的性能及表征

环氧树脂吸水率测试按 GB1034—2008《硬质塑料吸水性测试标准》进行,厚度为 1 mm 的样品放置

于恒温水浴(20 ℃)中。精确称量环氧树脂薄片的质量随时间的变化情况,称量精度为±0.1 mg,进而计算样品不同时间的吸水率。吸水率计算公式为

$$C(t) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\%$$

其中, W_t 为吸水时间为 t 时样品质量, W_0 为样品的初始质量。

环氧树脂的化学结构表征使用傅里叶变换红外光谱(TENSOR 27,德国 Bruker 公司),并采用衰减全反射(ATR)模式进行测试,测试波数范围为 4 000~400 cm^{-1} ,扫描 32 次,扫描分辨率为 4 cm^{-1} 。吸水动力学测试过程中,样品厚度打磨至 4 mm,覆盖在样品上方的湿滤纸作为水源,间歇性滴水保持其水含量。

环氧树脂的压缩性能测试在微机控制电子万能试验机上进行,实验机型号为 WDW-50F,最大受试压力为 50 kN,采用的测试标准为 GB/T 1041-2008,压缩速率为 5 mm/min,每组样品测试 3 次以获取平均值。

环氧树脂热性能测试使用 TA 公司的 Q2000 差式扫描量热仪,取样 4~5 mg,使用氮气氛围保护,氮气流量为 50 mL/min,测试温度范围为-60~200 ℃,升温速率为 5 ℃/min。

2 结果与讨论

2.1 吸水动力学分析

图 1(a) 为不同胺用量下 DGEBA-EDBA 树脂的吸水率随时间的变化曲线,图 1(b) 为 DGEBA-EDBA 树脂的吸水动力学曲线(横坐标为 $t^{1/2} \text{d}^{-1}$)。可以看出,3 种环氧树脂的吸水过程基本一致,即在初始阶段具有较高的吸水速率,随着吸水量增多并逐渐趋于饱和,吸水速率下降至零。3 种树脂的差异主要在相同时间内吸水量的差异,从大到小依次为:DGEBA-EDBA-1.4 > DGEBA-EDBA-1.0 > DGEBA-EDBA-0.6。显然,在同样的吸水时间下,环氧树脂的吸水量随着胺用量的增加而上升。

3 种环氧树脂在吸水初期($< 10\,000 \text{ s}^{1/2} \text{cm}^{-1}$),其横纵坐标之间被认为具有相对稳定的线性关系,斜率通常可以描述为下式:

$$\frac{C(t)}{\sqrt{t}} \approx \frac{0.52\pi \cdot \sqrt{D} \cdot C_s}{d}$$

同时,使用 Fick 第一扩散定律对吸水动力学过程进行拟合处理,拟合公式为

$$C(t) = C_s - C_s \cdot \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=1}^{20} \frac{1}{(2k-1)^2} \times \exp\left[-\frac{(2k-1)^2 D \pi^2}{d^2} t\right]$$

其中, C_s 为饱和吸水率, d 为样品厚度, D 为扩散系数, t 为吸水时间, k 为序参数 (1, 2, 3, ..., 20)。两式并联计算, 即可求解出饱和吸水率和扩散系数。计算结果见表 1。

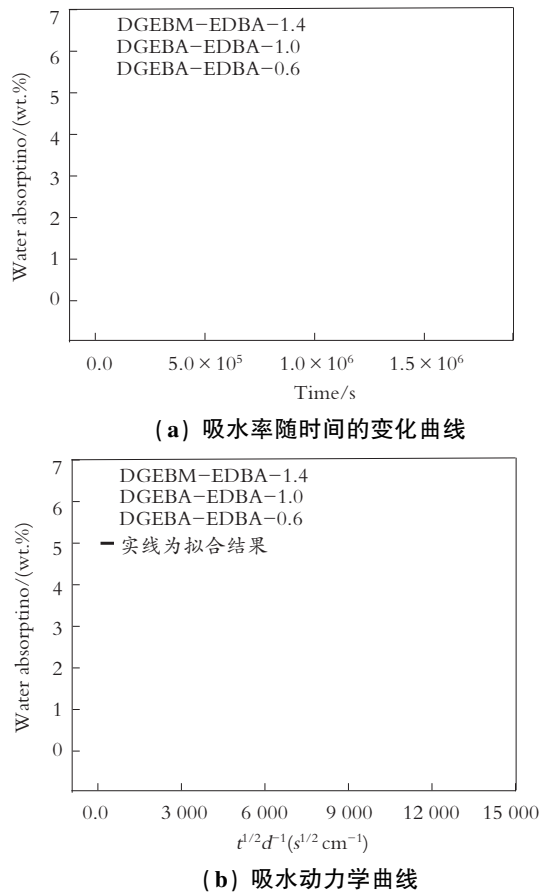


图 1 DGEBA-EDBA 树脂吸水示意图
Fig. 1 Water absorption diagram of DGEBA-EDBA resin

表 1 环氧树脂的吸水动力学参数

Table 1 Water absorption kinetic parameters of epoxy resins

名 称	饱和吸水率 $C_s/(wt. \%)$	扩散系数 $D/(\times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s})$
DGEBA-EDBA-0.6	1.85	3.47
DGEBA-EDBA-1.0	2.72	2.84
DGEBA-EDBA-1.4	6.51	3.14

从计算结果看, 环氧过量树脂的饱和吸水率为 1.85%, 等化学计量树脂的饱和吸水率为 2.72%, 而胺过量树脂的饱和吸水率最大, 为 6.51%。显然, 胺用量越多, 环氧树脂的饱和吸水率越大。根据前期文献报道, 环氧树脂内极性基团是造成树脂吸水

的主要因素之一^[6]。而从交联网络结构看, 固化后环氧树脂的结构示意图如图 2 所示。对于环氧过量树脂, 由于固化剂用量不足, 环氧与胺反应不充分, 网络中存在大量环氧末端; 等化学计量树脂内环氧基与胺基理论上为等计量反应, 树脂内基本不存在末端结构。而根据环氧与胺的反应机理, 伯胺与环氧基的反应优先于仲胺^[20], 因此, 尽管胺过量树脂内不存在环氧基末端, 但树脂网络中支链结构较少, 支链与支链之间的平均分子量较大, 交联密度仍很低。同时, 分子链上存在大量仲胺基团。

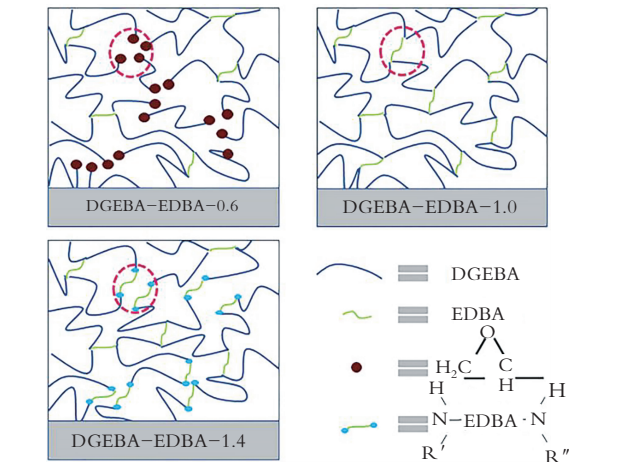


图 2 DGEBA-EDBA 树脂的网络结构示意图
Fig. 2 Schematic diagram of network structure of DGEBA-EDBA resin

根据上述分析, 可以推断, 一方面, 胺用量的增加导致由环氧基开环生成的羟基含量的增加, 从而提供了大量的水分子结合位点, 另一方面, 未反应完全的仲胺基团也是水分子的良好结合位点, 因而树脂的饱和吸水率随胺用量增加而上升。除此之外, 自由态水分子不断占据树脂内自由体积空穴, 导致树脂网络发生溶胀, 分子链锻柔顺性增加, 使空穴含量及吸水率进一步增加。后两方面的原因是导致胺过量树脂的饱和吸水率显著偏大的主要因素。

动力学研究可以揭示水分子在环氧树脂中的扩散过程。一般来说, 交联密度越大, 自由体积空穴的含量相对越小, 而理论上, 水分子在树脂内的扩散过程基于空穴之间的跳跃机制^[13], 空穴的大小、含量决定了扩散的快慢。因此水扩散系数与树脂网络的交联密度有关。从实验结果看, 随着胺用量的增加, 3 种树脂的水扩散系数依次为 $3.47 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ 、 $2.84 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ 及 $3.14 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ 。环氧过量树脂与胺过量树脂的水扩散系数均高于等化学计量树脂。显然, 这是因为等化学计量树脂中环氧与胺反

应更充分,树脂具有更高的交联网络密度,同时,树脂内基本不存在环氧末端及胺基末端,自由体积空穴的含量相对较少。

2.2 吸水过程对树脂化学结构的影响

吸水过程的原位红外光谱测试结果表明,在全波段($4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$),吸水过程对树脂化学结构的影响比较微弱,主要表现在 $3\,500\sim 3\,100\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,800\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 两个波段,分别对应 O-H(或 N-H)伸缩振动区和 C=O 伸缩振动区。

图 3 为环氧过量树脂的红外光谱随吸水时间变化的过程,(a)为 O-H(或 N-H)伸缩振动区,(b)为 C=O 伸缩振动区。在连续 8 h 测试过程中,峰值在 $3\,369\text{ cm}^{-1}$ 的 O-H(或 N-H)伸缩振动峰的强度随吸水过程逐渐增加,峰的位置没有显著的红移。峰值的增加来自于两个因素,一为吸入水分子的 O-H 伸缩振动,二为聚合物分子链上 O-H(或 N-H)的氢键化过程。氢键的形成提高了化学键的极化程度,使吸收峰变宽变强。两种因素叠加使氢键化过程的辨识度降低。

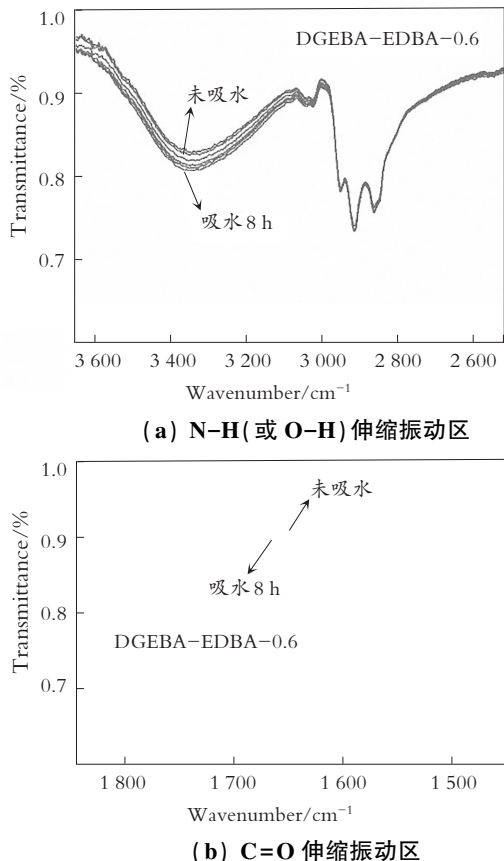


图 3 DGEBA-EDBA 树脂吸水过程的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of DGEBA-EDBA resin during water absorption

C=O 伸缩振动可以分为位于 $1\,739\text{ cm}^{-1}$ 含羰基氧化物的 C=O 和位于 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 酰胺基团的 C=O。可以看出,随着吸水量的增加,两处峰的强度均有增加的趋势,同时还伴有一定程度的红移。C=O 作为典型的氢受体,可以与水分子形成氢键,如图 4 所示。比较而言,酰胺基团 C=O 吸收峰的变化程度高于含羰基氧化物 C=O 吸收峰,这是由于酰胺结构的 N-H 同样具有氢键化过程。

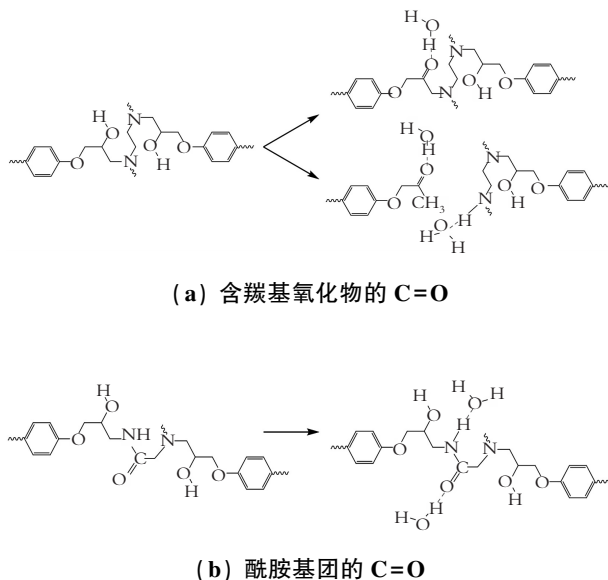


图 4 DGEBA-EDBA 树脂内氢键的形成示意图

Fig. 4 Schematic diagram of hydrogen bond formation in DGEBA-EDBA resin

2.3 吸水对树脂玻璃化转变温度的影响

使用差示扫描量热仪(DSC)研究了吸水对 DGEBA-EDBA 树脂玻璃化转变温度的影响。图 5 为干燥及饱和吸水条件 3 种环氧树脂的 DSC 曲线。吸水后,3 种树脂在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近呈现出较宽的吸热峰,为升温过程中水分的蒸发所致。使用吸热峰的面积表示含水量大小。其中,环氧过量树脂为 25.7 J/g ,等化学计量树脂为 28.4 J/g ,胺过量树脂为 35.5 J/g ,显然胺过量树脂的吸水率最大。3 种环氧树脂的玻璃化转变温度(T_g)均有所下降。其中,环氧过量树脂下降 $8.8\text{ }^{\circ}\text{C}$,幅度占比 16.7% ,等化学计量树脂下降 $13.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,幅度占比 16.6% ,胺过量树脂下降 $19.7\text{ }^{\circ}\text{C}$,幅度占比 32.3% 。树脂吸水后 T_g 下降是因为水分子占据自由体积空穴,并通过扩散及溶胀作用增加自由体积空穴含量,树脂分子链段的运动能力得以增强。

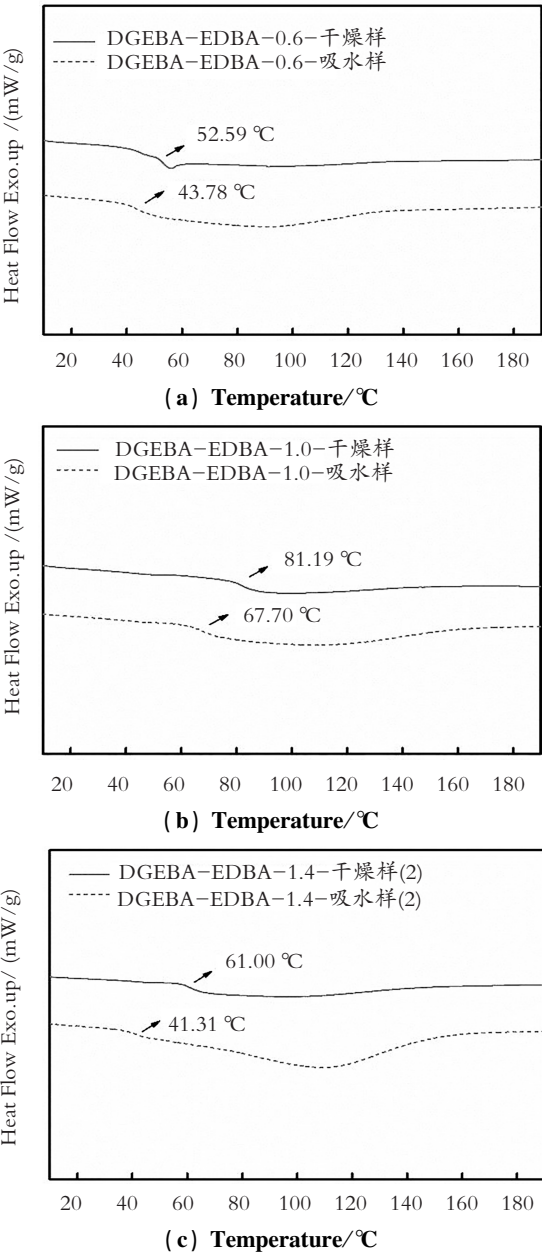


图5 干燥及饱和吸水条件下3种DGEBA-EDBA树脂的DSC热谱图

Fig. 5 DSC thermal spectra of three DGEBA-EDBA resins under dry and saturated water absorption conditions

在饱和吸水条件下,水分子对胺过量树脂 T_g 的影响要显著高于另外两种环氧树脂,这是由于胺过量树脂体系中含有大量的胺基、羟基等强极性基团,容易与水分子结合形成氢键^[13],从而导致树脂的吸水量增加,溶胀作用加剧。另一方面,胺过量树脂的网络结构中支链结构较少而直链结构更多,导致其溶胀过程更易发生。

对原样及吸水样进行二次干燥处理,用尾标“(2)”表示,3种树脂的DSC曲线如图6所示。干燥过后,3种树脂内水分的吸热峰消失。同时,等化

学计量树脂和胺过量树脂存在相同的行为,即干燥过后,原样和吸水样具有相同的 T_g 。

由此可见,吸水过程并未对这两种环氧树脂体系造成显著的永久性损伤。对于环氧过量树脂,吸水和干燥处理过程使得树脂的 T_g 从 52.6~57.7 °C,这可能是由于环氧基与水分子发生开环聚合,形成更致密的交联网络结构^[21]。

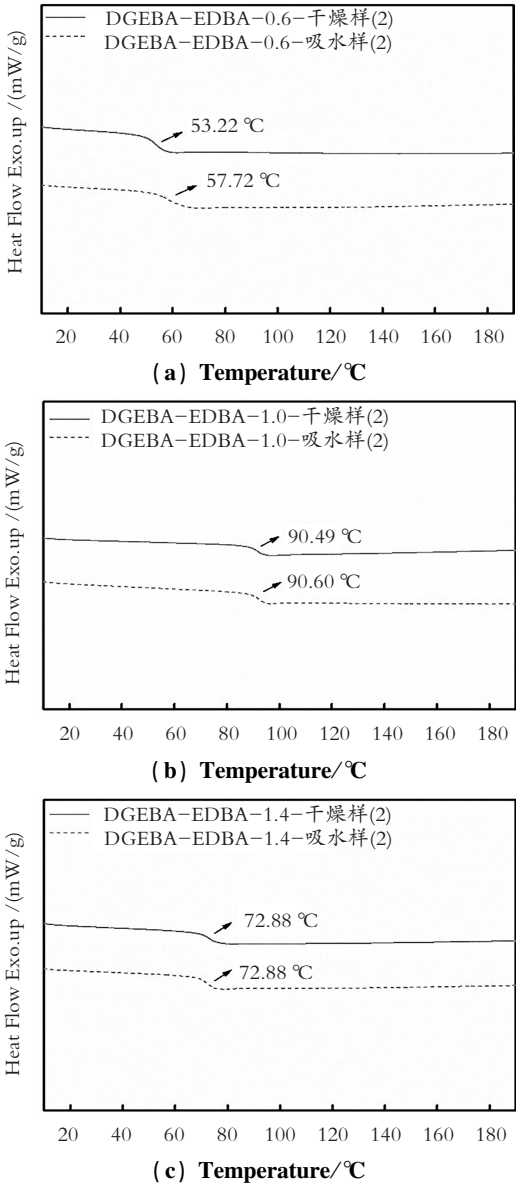


图6 二次干燥处理后DGEBA-EDBA树脂的DSC热谱图

Fig. 6 DSC thermal spectra of three DGEBA-EDBA resins after the secondary drying treatment

2.4 吸水行为对树脂力学性能的影响

进一步,讨论了吸水对DGEBA-EDBA树脂压缩性能的影响规律。图7为吸水前后3种类型环氧树脂的压缩应力—应变曲线。显然,吸水对环氧树脂小形变能力的影响较为微小,其中,环氧过量树

脂的压缩模量下降 0.02 GPa,等化学计量树脂下降 0.05 GPa,胺过量树脂下降程度最大,为 0.16 GPa,幅度占比为 8.3%。而对树脂大形变能力的影响十分显著,其中环氧过量树脂的屈服强度下降 4.4 MPa,等化学计量树脂下降 4.3 MPa,胺过量树脂下降程度最大,为 6.9 MPa。吸水对 3 种树脂的力学性能的影响表现出相同的变化规律,即吸水后,3 种树脂体系的压缩模量及屈服应力都有所下降。这种变化是由于环氧树脂吸水产生的溶胀作用导致自由体积空穴增加,分子链柔顺性增强。

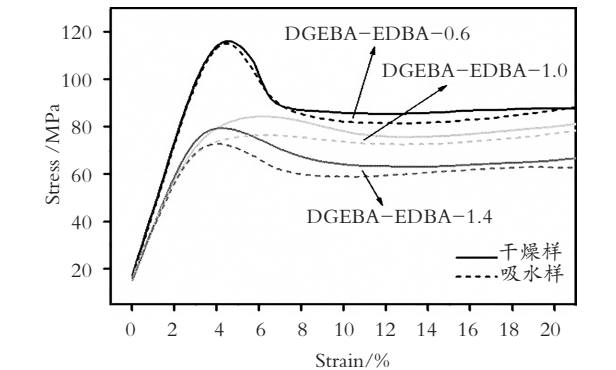


图 7 吸水前后 DGEBA-EDBA 树脂压缩应力-应变曲线
Fig. 7 Compressive stress-strain curve of DGEBA-EDBA resin before and after water absorption

图 8 为 3 种类型环氧树脂的干燥样与吸水后 2 次干燥样的压缩应力应变曲线。从图 8 中可以看出,环氧过量树脂经吸水-干燥处理后力学性能有所增加。但是,等化学计量树脂和胺过量树脂的干燥样和吸水后 2 次干燥样具有相同的压缩应力应变曲线,说明吸水过程对两者的影响是可逆的。不同处理条件下环氧树脂的压缩模量、屈服应变及屈服强度等力学性能数据详见表 2。3 种树脂在力学性能上的变化规律与上述 DSC 结果非常吻合。

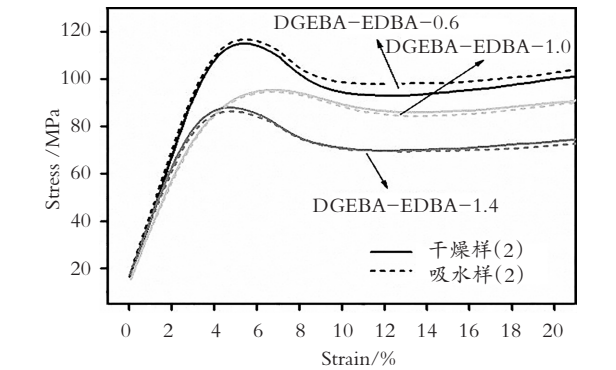


图 8 二次干燥后 DGEBA-EDBA 树脂压缩应力-应变曲线
Fig. 8 Compression stress-strain curve of DGEBA-EDBA resin after secondary drying

表 2 不同处理条件下环氧树脂的压缩模量、屈服应变及屈服强度

Table 2 Compression modulus, yield strain and yield strength of epoxy resin under different treatment conditions

样品编号	样品状态	压缩模量/ GPa	屈服应变/ %	屈服强度/ MPa
DGEBA-EDBA-0.6	干燥样	2.73	4.91	112.1
	吸水样	2.71	4.86	107.7
	干燥样(2)	2.65	5.38	115.3
	吸水样(2)	2.60	5.43	117
DGEBA-EDBA-1.0	干燥样	1.78	6.24	84.2
	吸水样	1.73	5.93	79.9
	干燥样(2)	1.80	6.57	95.3
	吸水样(2)	1.79	6.58	95.4
DGEBA-EDBA-1.4	干燥样	1.93	4.33	80.8
	吸水样	1.77	3.40	73.9
	干燥样(2)	2.01	4.83	88.0
	吸水样(2)	2.01	4.81	87.8

3 结束语

对于塑封用环氧树脂材料,树脂固有的吸水特性引起电子元器件的电化学腐蚀过程,同时,固化过程中反应程度的差异导致环氧树脂交联网络结构的空 间 差 异 性,继 而 影 响 环 氧 树 脂 的 吸 水 能 力。因此,考察了胺固化剂用量对环氧树脂吸水动力学及其性能的影响。吸水动力学研究表明,随着胺类固化剂用量的增加,环氧树脂的饱和吸水率显著上升,但等化学计量树脂由于具有最致密的交联网络结构,水分子的扩散系数最低;原位红外光谱结果指出,吸水过程中,水分子主要与羟基、羰基等极性基团形成相互作用,导致其吸收峰强度的增加;吸水状态下,环氧树脂的玻璃化转变温度和压缩性能显著下降,且胺用量越大,下降的幅度也越大,但吸水过程对等化学计量树脂及胺过量树脂的玻璃化转变温度及力学性能的影响具有明显的可逆性。总之,配料比对环氧树脂吸水行为及其性能具有显著的影响,需要在工业应用中加以注重。

参考文献(References):

- [1] WILKINSON S B, WHITE J R. Short fibre-polymer composites[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 1996.
- [2] SELZE R, FRIEDRICH K. Mechanical properties and failure behaviour of carbon fibre-reinforced polymer composites under the influence of moisture[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 1997, 28(6): 595—604.
- [3] KIM J K, HU C, WOO R. Moisture barrier characteristics of organoclay-epoxy nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(5): 805—813.
- [4] AKTA A, UZUN B. Sea water effect on pinned-joint glass fibre composite materials[J]. Composite Structures, 2008, 85(1): 59—63.
- [5] 买买提江·依米提, 艾买提江·萨伍提, 司马义·努尔拉, 等. UV 聚合自交联聚丙烯酸吸水树脂的制备及表征[J]. 功能材料, 2016, 47(4): 182—186.
- YIMIT M, SAWUT A, NURULLA I, et al. UV polymerization and characterization of self-crosslinking polyacrylic acid superabsorbent[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(4): 182—186.
- [6] WANG H, LIU Y, ZHANG J, et al. Effect of curing conversion on the water sorption, corrosion resistance and thermo-mechanical properties of epoxy resin[J]. RSC Advances, 2015, 5(15): 11358—11370.
- [7] LIANG L, YU Y, WU Q, et al. Effect of chemical structure on the water sorption of amine-cured epoxy resins[J]. Corrosion Science, 2009, 51(12): 3000—3006.
- [8] LIU Z, HUO J, YU Y. Water absorption behavior and thermal-mechanical properties of epoxy resins cured with cardanol-based novolac resins and their esterified ramifications[J]. Materials Today Communications, 2017, 10: 80—94.
- [9] 杨青, 陈新, 兰逢涛, 等. 固化度对环氧树脂湿热性能的影响[J]. 热固性树脂, 2016, 31(5): 42—47.
- YANG Qing, CHEN Xin, LAN Feng-tao, et al. Effects of curing degree on the hydrothermal aging properties of epoxy resins[J]. Thermosetting Resin, 2016, 31(5): 42—47.
- [10] 张军, 张永祥, 杨军. 环氧树脂胶湿热与室温环境下的蠕变行为研究[J]. 机械强度, 2015, 37(2): 237—242.
- ZHANG Jun, ZHANG Yong-xiang, YANG Jun. Investigation on epoxy creep behaviors at ambient and hygrothermal environment[J]. Journal of Mechanical Strength, 2015, 37(2): 237—242.
- [11] 郑亚萍, 张娇霞, 许亚洪, 等. 环氧树脂湿热老化机理的正电子湮没实验[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(8): 110—113.
- ZHENG Ya-ping, ZHANG Jiao-xia, XU Ya-hong, et al. Moisture absorption mechanism of epoxy resin matrices through positron annihilation technique[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(8): 110—113.
- [12] DING Y, LIU M, et al. Contributions of the side groups to the characteristics of water absorption in cured epoxy resins[J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 2001, 202(13): 2681—2685.
- [13] ZHANG D, LI K, et al. Characteristics of water absorption in amine-cured epoxy networks: a molecular simulation and experimental study[J]. Soft Matter, 2018, 14(43): 8740—8749.
- [14] HARRY L. FRISCH. Interpenetrating polymer networks[J]. British Polymer Journal, 1985, 17(2): 149—153.
- [15] 李善君, 张树永, 罗小雯, 等. 乙酸基和羟基对固化的环氧树脂吸水性能的影响[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(5): 813—813.
- LI Shan-jun, ZHANG Shu-yong, LUO Xiao-wen, et al. Comparison of the effects of acetoxy and hydroxy groups on the water uptake into the cured epoxy resin[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2000, 21(5): 813—813.
- [16] 刘贵忠, 欧阳求保. 核电站三回路环氧树脂涂层性能研究[J]. 应用化工, 2015, 44(8): 1492—1495.
- LIU Guan-zhong, OUYANG Qiu-bao. Properties of epoxy resin coating for the third loop of nuclear power plant[J]. Applied Chemical Industry, 2015, 44(8): 1492—1495.
- [17] LIANG L, YU Y, SU H, et al. The diffusion mechanism of water transport in amine-cured epoxy networks[J]. Applied Spectroscopy, 2010, 64(4): 458—465.
- [18] ANJUM N, SURESHA B, PRASAD S. Influence of water ageing on mechanical properties of CaCO₃ filler filled epoxy resin and sansevieria /carbon fiber reinforced composites[J]. Open Journal of Composite Materials, 2019, 9(1): 1—20.
- [19] 张晖, 阳建红, 李海斌, et al. 湿热老化环境对环氧树脂性能影响研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2010, 33

(3):41—43.

ZHANG Hui, YANG Jian-hong, LI Hai-bin, et al. Effects of hydrothermal aging on properties of epoxy resin [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2010,33(3): 41—43.

[20] SBIRRAZZUO N, MITITELU-MIJA A, VINCENT L, et al. Isoconversional kinetic analysis of stoichiometric and off-stoichiometric epoxy-amine cures[J]. Thermochimica Acta, 2006,447(2):167—177.

[21] MORAES D, DE M, NEVES M S. Ageing of the DGEBA/TETA epoxy system with off-stoichiometric compositions[J]. Materials Research,2003,6(3):415—420.

Effect of Amine Curing Agent on Water Absorption Kinetics of Epoxy Resins

LIU Wen, CHEN Ke-ping, ZHAO Xiu-li

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Sichuan Mianyang 621999, China)

Abstract: The inherent water absorption characteristics of epoxy resin for plastic sealing cause electrochemical corrosion on the surface of electronic components. The content of polar groups and free volume holes are the main factors affecting the water absorption characteristics of epoxy resin. In view of the problem that the content of polar groups and the distribution of free volume holes are uneven due to insufficient curing in industrial applications, which leads to the change of water absorption behavior of resin, the effect of amine curing agent dosage on the water absorption kinetics and performance of the epoxy resin was studied. In terms of water absorption kinetics, saturated water absorption increased with the increase of amine dosage, but the fitting results showed that the stoichiometric resin had the lowest water diffusion coefficient. The results of in-situ FT-IR showed that water molecules interacted with hydroxyl and carbonyl groups during water absorption. Under saturated water absorption, the glass transition temperature (T_g) of epoxy-rich resin decreased by 16.7%, that of isostochiometric resin decreased by 16.6%, and that of amine-rich resin decreased by 32.3%. In terms of mechanical properties, due to water absorption, the yield strength of epoxy-rich resin decreased by 3.9%, that of isostochiometric resin decreased by 5.1%, and that of amine-rich resin decreased by 8.5%. After secondary drying treatment, the T_g , compressive modulus and compressive strength of isostochiometric resin and amine-rich resin recovered well. The experimental results show that insufficient curing caused by the blending ratio has a significant effect on the water absorption behavior of epoxy resin.

Key words: epoxy resin; water absorption kinetics; compression performance

责任编辑:田 静

引用本文/Cite this paper:

刘文,陈可平,赵秀丽.胺类固化剂对环氧树脂吸水动力学的影响[J].重庆工商大学学报(自然科学版),2022,39(3): 1—8.

LIU Wen, CHEN Ke-ping, ZHAO Xiu-li. Effect of amine curing agent on water absorption kinetics of epoxy resins[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2022,39(3):1—8.