

# Research on Dynamic Mechanical Properties of Room-Temperature Cured Epoxy Resin Adhesive under Hydrothermal Environment

Guan Gong Hui Li

Xinyang Normal University, Xinyang, Henan, 464000, China

## Abstract

The accelerating aged test of the self-made epoxy resin adhesive cured in the room-temperature was carried out under hydrothermal environment. The aged tests were carried out for 30 days in the conditions of 70 °C, relative humidity of 65%, 75%, 85%, and 95%. Dynamic mechanical thermal analysis of adhesive samples were carried out after aged tests. The temperature spectrum showed that, under the condition of high temperature and high humidity, the strengthening effect of post cured by high temperature on the adhesive and the weakening effect by humidity on it were simultaneously existed. The strengthening effect was much greater than the weakening effect, so the storage modulus  $E'$  of the samples after aged in the conditions of different humidity increased compared with that of unaged. From the curve of the unaged sample to the curves aged under relative humidity of 65% and 75%, increased successively. The frequency spectrum showed that, the change regulation of  $E'-f$  the curves of the unaged samples and samples under the relative humidity of 65%, 75%, 85% and 95% aged 30 days were roughly the same in the different temperature levels (40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C, 100 °C). The ratio of glass transition activation energy of epoxy resin adhesive before and after hydrothermal aged were calculated  $\Delta E$  by the equation Arrhenius. The results showed that after aged under four different relative humidity levels, the activation energy of the chain of the epoxy resin adhesive had little change. It was shown that when the relative humidity increased from 65% to 75%, the property of the adhesive had little change, and the resistance to hydrothermal aged was fine.

## Keywords

room-temperature cured epoxy resin adhesive; hydrothermal aging; temperature spectrum; frequency spectrum; thermodynamics

# 不同湿热环境下室温固化环氧树脂胶黏剂动态力学性能研究

龚关 李卉

信阳师范学院, 中国·河南 信阳 464000

## 摘要

对自制室温下固化的环氧树脂胶黏剂进行了湿热环境下的加速老化试验。在70℃,相对湿度65%、75%、85%和95%四个环境下,分别进行了30天的老化试验。老化试验之后对胶黏剂试样进行了动态机械热分析(DMA)。温度谱表明,在高温高湿条件下,高温对胶黏剂的后固化增强作用和湿度对其的弱化作用同时存在,但增强作用远大于弱化作用,经过不同湿度老化后的试样储能模量 $E'$ 均较未老化时增大。频率谱表明,未老化试样和在相对湿度65%、75%、85%、95%老化30天后的试样,在不同温度(40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃)下的 $E'-f$ 曲线变化规律大致相同。通过Arrhenius方程计算得到环氧树脂胶黏剂湿热老化前后的玻璃化转变表观活化能 $\Delta E$ 之比。结果表明,试样经过四个不同相对湿度老化后,环氧树脂胶黏剂的链段活化能变化不大,说明相对湿度从65%增加到75%,胶黏剂的性能变化不大,耐湿热老化性能较好。

## 关键词

室温固化环氧树脂胶黏剂; 湿热老化; 温度谱; 频率谱; 热力学

## 1 引言

环氧树脂胶黏剂是一类重要的工程胶黏剂,具有突出的耐高温、耐水、耐气候的性能,可用于建筑、电子、航空航

天产品的耐高温粘接<sup>[1-5]</sup>。建筑行业由于其特殊的作业环境,在使用环氧树脂胶黏剂进行工程结构加固时,很难做到加热使其固化,所以还要求环氧树脂胶黏剂能在室温下固化并达到一定的强度。因此,开发一种配方、操作简单且在室温下固化的环氧树脂胶黏剂很有必要。

【基金项目】信阳师范学院“南湖学者奖励计划”青年项目(Nanhu Scholars Program for Young Scholars of NYNU)。

此外,环氧树脂是一种典型的交联非晶态聚合物,如果

长期处于潮湿环境或水中,其性能会急剧下降,甚至失效。近年来,胶黏剂在建筑结构加固及修复中使用十分广泛。众所周知,结构安全在建筑中是排在第一位的。在服役环境中,胶黏剂材料性能会随环境条件和时间产生变化,并可能导致粘接界面流变失效。因此,其使用后的老化性能成为备受关心的问题,所以有必要开展环氧树脂胶黏剂的流变耐老化研究。

影响环氧树脂胶黏剂性能的主要环境因素为温度和湿度,特别是在潮湿环境条件下,湿气对粘接界面的破坏会导致界面强度明显退化,同时温度效应会加速湿气对界面的破坏<sup>[6-8]</sup>。因此,为尽快获得环氧树脂胶黏剂湿热老化后的性能,一般采用人为提高环境温度和湿度的加速老化实验<sup>[9-13]</sup>。论文研制出一种配方简单且能室温下固化、性能较高的环氧树脂胶黏剂,采用人工加速湿热老化实验条件,选用动态力学性能和热力学分析作为环氧树脂胶黏剂老化性能考核指标,来评估环氧树脂胶黏剂的耐湿热老化流变性能。

## 2 实验

### 2.1 材料及样品制备

环氧树脂,工业级(牌号E51);酚醛树脂,工业级(牌号F51);增韧剂,奇士BE;固化剂,间苯二甲胺。

E51和F51按1:1混合,在加热的情况下进行机械搅拌2小时,每100g树脂混合体中加入15g奇士BE增韧剂,最后加入18g间苯二甲胺,搅拌10min,然后放入真空箱除气泡15min,最后倒入已准备好的模具,试样在室温下固化七天后进行后续试验。制备过程如图1所示。

试样如图2所示,尺寸为25mm×5mm×2.5mm。

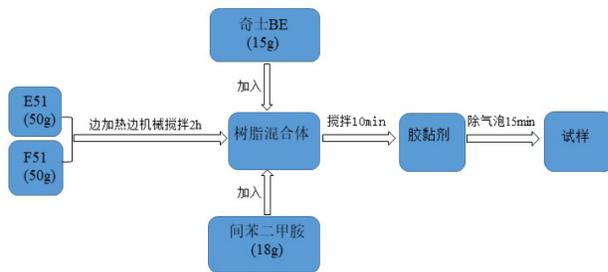


图1 胶黏剂制备过程图

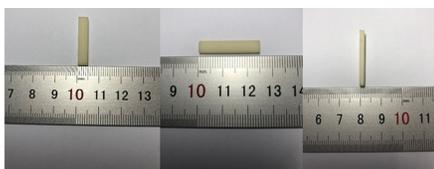


图2 环氧树脂胶黏剂试样

## 2.2 试验仪器及方法

恒温恒湿老化试验箱(华夏科技有限公司);DMA8000流变仪。

恒温恒湿老化试验机设置相对湿度为65%,75%,85%,95%,温度为70℃,把制备好的试样放入老化试验机,每个试验周期为30天。

未老化的试样和经过不同相对湿度老化后的试样,取三个进行温度扫描,三个进行频率扫描,其结果取平均值。温度扫描采用单悬臂梁弯曲模式,从室温升温到150℃,升温速率2℃/min,应变设置为0.1%。频率扫描采用单悬臂梁弯曲模式,测试温度为40℃,50℃,60℃,70℃,80℃,90℃,100℃,每个温度下频率从0.01Hz到100Hz,应变设置为0.1%。

## 3 结果和讨论

### 3.1 动态力学性能分析

#### 3.1.1 温度谱

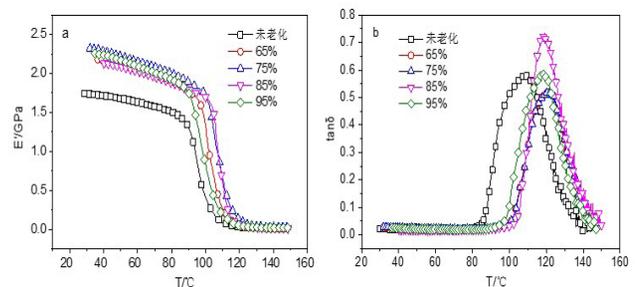


图3 试样在不同湿度下老化30天后的 $E'-T$ 曲线(a)和 $\tan\delta-T$ 曲线(b)

从图3(a)可知,自制环氧树脂胶黏剂的储能模量为1.7GPa(未老化试样在室温下对应的 $E'$ )。在不同湿度下老化30天后,老化后的试样储能模量 $E'$ 均较未老化时增大。这是因为在高温高湿条件下,高温对胶黏剂的后固化增强作用和湿度对胶黏剂分子间的弱化作用同时存在,但增强作用远大于弱化作用,所以 $E'$ 增大。但是,从图3(a)中可以看到,从未老化试样曲线,到相对湿度65%和75%的曲线, $E'$ 依次增加;相对湿度85%,95%的 $E'$ 相比75%的 $E'$ 有所减小。动态储能模量是应变落后于应力一定的相位角时,应力与应变的比值。从分子结构的角度来讲,高聚物之所以具有抵抗外力破坏的能力,主要靠分子内的化学键合力和分子间的范德华力和氢键。固化物吸水后,

材料的溶胀与塑化以及水对材料内部大分子链间的范德华力和氢键的破坏,均会导致材料在更低的温度下进入玻璃化转变区,而且会导致材料在较小应力下产生较大的应变,因此其储能模量下降,所以,当湿度为85%,95%时,材料的溶胀与塑化以及谁对材料内部分子间的破坏更为明显,  $E'$  较湿度为75%时减小。

$\tan \delta - T$  曲线对于高分子材料分子水平的性质变化比较敏感,所以由其峰值确定的  $T_g$  较准确。自制环氧树脂胶黏剂的玻璃化转变温度  $T_g$  (图3(b)中未老化试样的  $\tan \delta$  峰值对应的温度)为108℃。其他不同湿热老化条件下的  $T_g$  列于表1。

表1 试样在不同老化条件下的玻璃化转变温度  $T_g$

	未老化	相对湿度 65%	相对湿度 75%	相对湿度 85%	相对湿度 95%
玻璃化转变温度 $T_g$	108℃	121℃	122℃	120℃	119℃

有实验结果表明,对于湿热老化体系而言,  $\tan \delta$  峰右移表明材料的  $T_g$  上升,交联度上升,即  $\tan \delta - T$  曲线的变化状况可以反应出材料的性能变化。其湿热老化前后  $\tan \delta - T$  曲线的变化如图3(b)所示。从图中可知四种相对湿度下的环氧固化体系的玻璃化转变温度  $T_g$  ( $\tan \delta$  峰对应的温度)均较未老化试样有所提高,这是因为后固化与湿热老化同时存在,但是后固化占据主导地位,胶黏剂固化度提高,交联度上升。随着湿度的增加,  $T_g$  先增大后减小,即从未老化到相对湿度65%,75%的曲线,  $T_g$  依次增大。相对湿度为85%和95%时,  $\tan \delta$  峰向低温方向移动,说明固化物分子链在高湿度的长期作用下断裂,分子链的柔性增加,所以  $T_g$  减小,这与上述对  $E' - T$  曲线图的分析一致。从未老化到相对湿度75%,其  $\tan \delta$  峰的峰值逐渐下降,而且在老化后期峰宽也明显减小,这说明固化物吸收的水分对分子链起到了润滑作用,从而减少了损耗,老化后期固化物在湿热的作用下分子链断裂使其分子量分布变窄。而相对湿度85%的  $\tan \delta$  峰值有所增加,说明高温高湿条件下,胶黏剂后固化加快,交联度增加,所以损耗变大,这与  $E' - T$  图分析一致,所以同样老化30天,相对湿度85%的  $E'$  增大。湿度增大到95%,其  $\tan \delta$  峰值较85%式下降,这是因为,这时湿热老化占据主导,水分破坏分子内部结构,交联度下降,损耗降低,同样与  $E' - T$  图分析一致。

### 3.1.2 频率谱

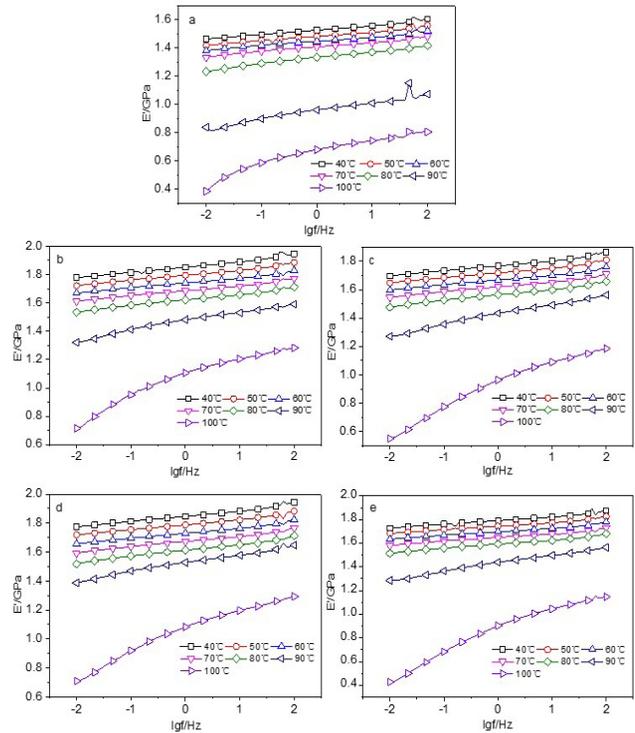


图4 试样在不同湿度下老化30天后,不同温度水平下的  $E' - f$  曲线; (a)未老化, (b)相对湿度65%, (c)相对湿度75%, (d)相对湿度85%, (e)相对湿度95%

从图4可知,未老化试样和在相对湿度65%,75%,85%,95%老化30天后的试样,在不同温度(40℃,50℃,60℃,70℃,80℃,90℃,100℃)下的  $E' - f$  曲线变化规律大致相同。在同一测试频率下,随着测试温度的增加,储能模量  $E'$  依次减小。这是因为,频率固定,即观察时间固定  $t$ ,在测试温度较低时,运动单元的松弛时间  $\tau \gg t$ ,分子运动单元的运动在这有限的观察时间内表现不出来,链段运动被“冻结”,环氧树脂胶黏剂表现为玻璃态,储能模量  $E'$  较大;随着温度的升高,  $\tau$  减小;当  $\tau \ll t$  时,分子运动单元的运动在观察时间内能充分表现出来,这时链段运动很自由,环氧树脂胶黏剂表现为高弹态,  $E'$  减小。在同一测试温度下,  $E'$  随着测试频率  $f$  的增大而增大,这是因为,测量频率越大,环氧树脂胶黏剂内部的分子链段运动越来越滞后于外力的变化,内耗减小,材料表现为更高的刚度,  $E'$  也随之升高。从40℃到80℃,  $E'$  变化幅度较小,曲线较为平缓;温度升高到90℃,100℃,  $E'$  变化幅度明显增大,曲线变陡峭,斜率增大。比较图4可知,在90℃,100℃的  $E' - f$  曲线斜率随着湿度的增加而变大。

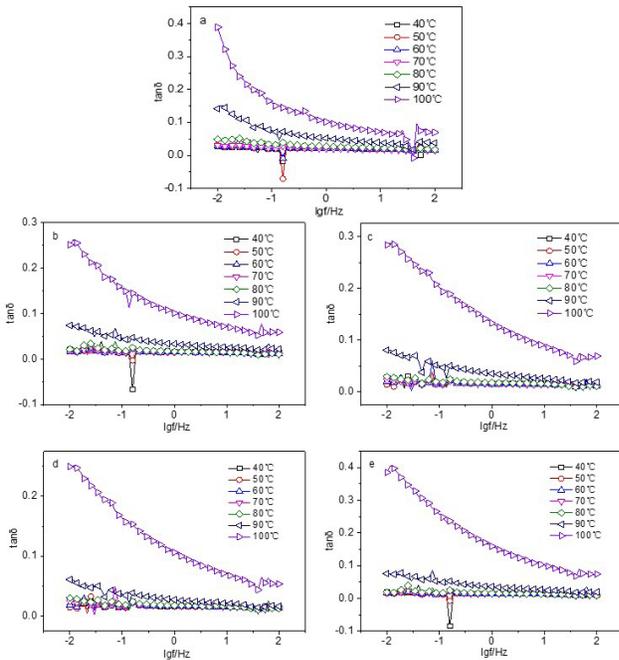


图5 试样在不同湿度下老化30天后,不同温度水平下的  $\tan \delta - f$  曲线; (a) 未老化, (b) 相对湿度65%, (c) 相对湿度75%, (d) 相对湿度85%, (e) 相对湿度95%

由图5可知,不同湿热老化条件下,不同测试温度下的  $\tan \delta - f$  曲线,与图4的变化规律是吻合的。在测试温度较低时(40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃),链段运动被冻结,由于不存在链段之间的相对迁移,不必克服链段之间的摩擦力,内耗非常小,即  $\tan \delta - f$  曲线变化很小;当温度升高到90℃, 100℃,链段从解冻开始转至自由的过程中,链段虽然具有一定的运动能力,但运动中需克服较大的摩擦力,所以内耗增大,即  $\tan \delta$  增大。

### 3.2 热力学分析

为了更加深入地探究湿热老化对环氧固化体系性能的影响,可以利用 Arrhenius 方程计算出固化物湿热老化前后的玻璃化转变表观活化能  $E_a$ ,以此表征材料的湿热老化程度<sup>[14-16]</sup>。分子运动对温度和频率的依赖关系服从 Arrhenius 方程:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E / RT} \quad (1)$$

式中,  $\tau_0$  是常数,  $R$  是气体常数,  $T$  是绝对温度,  $f$  是以 Hz 为单位的频率,  $\Delta E$  是单元运动所需的活化能。将(1)式两边取对数,并将  $\tau = 1/2\pi f$  代入得到:

$$\ln(2\pi f) = -\ln \tau_0 - \Delta E / RT \quad (2)$$

或

$$\ln f = A - \Delta E / RT \quad (3)$$

当  $T$  取玻璃化转变温度  $T_g$  时,  $\Delta E$  就是链段运动的活化能。

由于在本实验中,对于不同湿热老化条件下的温度谱测试,选取的测试频率均为 1Hz。那么,由式(3)得到:

$$\Delta E_1 / \Delta E_2 = T_{g1} / T_{g2} \quad (4)$$

即活化能之比等于玻璃化转变温度(取绝对温度)之比。把未老化试样的链段活化能  $\Delta E_{未老化}$  设为 1,其他老化条件下的活化能与  $\Delta E_{未老化}$  之比列于表 2。

表2 试样在不同老化条件下的活化能之比

	未老化试样	相对湿度65%	相对湿度75%	相对湿度85%	相对湿度95%
玻璃化转变温度 $T_g$	1	1.03412	1.03674	1.03149	1.02887

从表2可知,试样经过四个不同相对湿度老化后,环氧树脂胶黏剂的链段活化能变化不大,说明相对湿度从65%增加到95%,胶黏剂的性能变化不大,耐湿热老化性能较好。

### 4 结语

(1) 自制环氧树脂胶黏剂的储能模量  $E'$  为 1.7GPa,玻璃化转变温度  $T_g$  为 108℃。

(2) 在不同湿度下老化30天后,经过不同湿度老化后的试样储能模量  $E'$  均较未老化时增大,从未老化试样曲线,到相对湿度65%和75%的曲线,  $E'$  依次增加;相对湿度85%,95%的  $E'$  相比75%的  $E'$  减小。

(3) 四种湿度下的环氧固化体系的玻璃化转变温度  $T_g$  ( $\tan \delta$  峰对应的温度)均较未老化试样有所提高;从未老化试样,到相对湿度65%和75%,  $T_g$  依次增加;相对湿度85%,95%的  $T_g$  相比65%、75%的  $T_g$  减小。

(4) 未老化试样和在相对湿度65%,75%,85%,95%老化30天后的试样,在不同温度(40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃)下的曲线  $E' - f$  变化规律大致相同。在同一测试频率下,随着测试温度的增加,储能模量  $E'$  依次减小。从40℃到80℃,  $E'$  幅度较小,曲线较为平缓;温度升高到90℃,100℃,  $E'$  变化幅度明显增大,曲线变陡峭,斜率增大。

(5) 试样经过四个不同相对湿度老化后,环氧树脂胶黏剂的链段活化能变化不大,说明相对湿度从65%增加到

75%，胶黏剂的性能变化不大，耐湿热老化性能较好。

## 参考文献

- [1] 张洪楠, 陈泽明, 李博弘. 耐高温环氧树脂固化剂的研究 [J]. 化学与黏合, 2016(01):16-19.
- [2] Zhang J, Zhang Y X, Yang J. Investigation on epoxy creep behaviors at ambient and hydrothermal environment[J]. Mechanical Strength, 2015,37(2):237-245.
- [3] 刘运学, 姚鹏程, 李兰. 室温固化环氧树脂胶粘剂的制备及性能研究 [J]. 中国胶粘剂, 2014(09):29-32.
- [4] 王志刚, 王飞, 祝利善. 环氧树脂增韧改性研究进展 [J]. 天津化工, 2014(02):1-4.
- [5] 胡三明, 魏巍, 杨天博, 等. 一种新型室温固化、耐高温环氧树脂体系及其性能 [J]. 应用化学, 2016(02):175-179.
- [6] 高立花, 叶林. 尼龙 6 湿热老化寿命预测 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015(05):111-114.
- [7] Shi K H, Ye L, Li G X. Thermal-oxidative stabilization effect of reactive-hindered amine on monomer casting nylon-6[J]. J.Thermoplast. Compos. Mater., 2013:1-18.
- [8] Xiang K W, Huang G S. Investigation on the thermal oxidative aging mechanism and lifetime prediction of butyl rubber[J]. Macromol. Res., 2012(21):10-16.
- [9] Korta J, Mlyniec A, Uhl T. Experimental and numerical study on the effect of humidity-temperature cycling on structural multi-material adhesive joints[J]. Compos. Part B Eng., 2015(79): 621.
- [10] Liu S F, Cheng X Q, Zhang Q, et al. An investigation of hydrothermal effects on adhesive materials and double lap shear joints of CFRP composite laminates[J]. Compos. Part B Eng., 2016(91):431-439.
- [11] 孔丽娟, 郭玉明. 柠条动态黏弹性性质的温度与频率响应试验 [J]. 农机化研究, 2016(06):235-238.
- [12] Choi J, Yu S Y, Yang S, et al. The glass transition and thermoelastic behavior of epoxy-based nanocomposites: A molecular dynamics study[J]. Polymer, 2011,52(22):5197-5203.
- [13] Wu C F. Competitive absorption of epoxy monomers on carbon nanotube: a molecular simulation study[J]. Journal of polymer science part B: Polymer physics, 2011(15):1123-1130.
- [14] Chang S H, Kim H S. Investigation of hygroscopic properties in electronic packages using molecular dynamics simulation[J]. Polymer, 2011(15):3437-3442.
- [15] 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(05):42-46.
- [16] 樊慧娟, 王晶, 张惠. 动态热机械分析在聚合物及复合材料中的应用 [J]. 化学与黏合, 2017(02):132-134.