

Thermal Analysis

作者

Kevin P Menard

David Norman

PerkinElmer, Inc.

Shelton, CT USA

DSC、DMA和 TG-GC/MS在环氧树脂 材料研究中的应用

前言

传统研究环氧树脂固化的方法主要关注材料的热化学^[1]和热流变性能。因为玻璃化转变温度(Tg)与材料的功能特性——例如机械强度,摩擦力,渗透性等^[3]关系紧密。环氧树脂的

研究常依靠差示扫描量热仪(DSC)和动态热机械分析仪(DMA)来定量。DSC也可以表征材料在热固过程中的固化度并确定固化动力学^[4]。DMA能够表征固化过程中的流变性质变化^[5]、固化后的模量变化和Tg值。在很多情况下,由于DMA对Tg检测更灵敏使其成为研究环氧树脂的首选方法^[6]。

本研究认为即使当环氧树脂间的固化情况和最终的特性非常相似,它们的使用特性也许还会受其它因素的影响。材料的热重分析(TGA)表征表明其在固化后仍有相当大的失重。失重部分可以通过诸如热重-质谱仪(TG-MS)或者热重分析-气相/质谱分析仪(TG-GC/MS)的联用技术进行表征。

本研究所用的样品是一组用于电子组装的三个环氧树脂试样。所有三个材料都已固化并具有各自的固化特性。然而,其中一种材料与大量组件的失效有关。虽然这种情况是间歇发生的,但发生时会产生30%的失效率。

实验部分

收到的三个商用环氧树脂复合物样品为含有一种环氧组分和不同胺组分的双组分体系。这些样品中有间歇性导致由其制得的电子工业上使用部件失效的试样。研究时固化试样在室温下按一定质量混合并装载。为了使样品固化，试样在室温下混合并置于硅模具中于30° C固化。固化一个晚上后，取出试样，在100 ° C下进行8小时的二段硫化。

DSC研究是在PerkinElmer® DSC8500上进行的，该仪器带有Intracooler 2制冷机，Pyris® Software Version 11软件和氮气气氛。用50微升的样品盘，试样用10-15毫克，以10° C/分钟速度升温。

PerkinElmer DMA8000仪器用于所有样品的DMA的研究。试样放在15毫米直径平行盘中固化，固化好的试样放在上述的平板或单悬臂梁模式进行试验。所有实验均在氮气气氛下完成。

PerkinElmer公司的Pyris 1 TGA与PerkinElmerClarus® 600 GC/MS（质谱或气相/质谱均可）用于所有TGA和GC/MS联用技术的研究。试样大概10毫克，TGA的氮气流速为40毫升/分钟，GC/MS的氮气流速与之相同。对于GC/MS分析，试样经过TGA正常运行时，在感兴趣的温度区间经过15° C的柱子收集并随后用标准方法进行相应的实验。

结论

DSC和DMA所测的三个样品固化的比较表明了它们固化行为的不同。以10° C/分钟升温速度得到的DSC数据没有显示出样品间的明显区别。尽管在30° C等温的DMA曲线有差异，固化材料仅显示它们的最终模量和Tg值有微小的差异，这使得研究者怀疑环氧树脂在其最终使用时的性能是一样的。图1所示为一个DMA固化曲线例子，虽然时间不同，但所有的试样完全固化。DSC测量得到相似的被固化材料固化焓和Tg值，结果表明试样间的这些参数几乎无差异。表1汇总了样品的DMA和DSC值。

然而，随后的TGA曲线显示试样3在较低温度显示明显不同的失重，结果如图2所示，数据汇总于表2。

同样试样放在室温2星期后再分析显示没有失重。用TG-MS和TG-GC/MS重复实验表明起初的重量损失是混合的环氧树脂片段和低沸点胺。放置室温2星期后，失重量明显降低并且在250° C以下失重的主要成分是水。

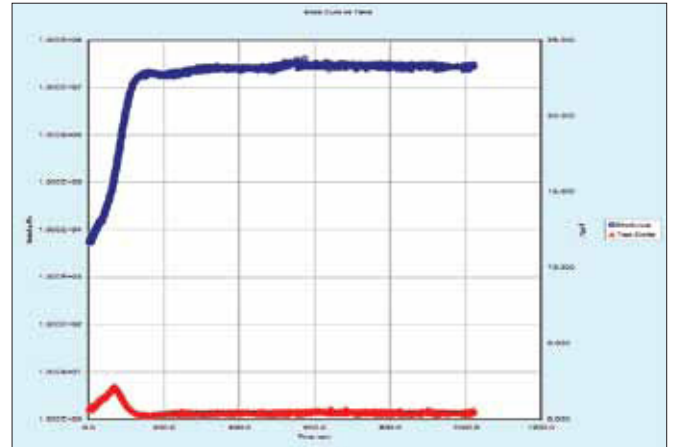


图1 DMA检测的固化曲线

Sample	DSC Onset in °C	DMA Peak in tan δ (min.)	DMA time to vitrification	Cured Tg by tan δ in °C	E' at 20 °C
A	44.1	8.2	40	62.7	2.1e8
B	45.2	71	140	61.8	9.1e7
C	44.8L	62	325	63.1	1.3e8

表1 DSC和DMA数据

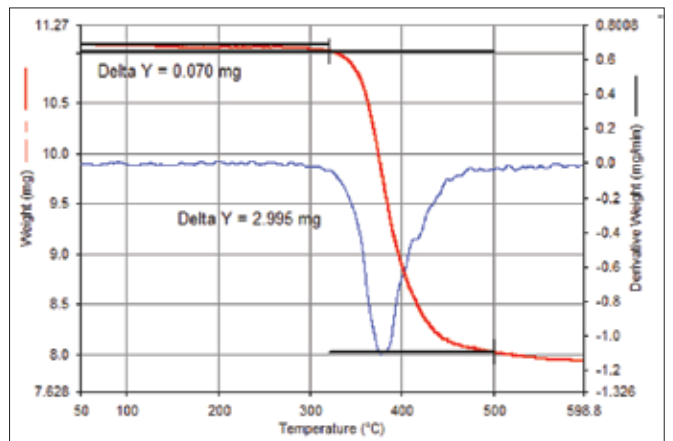


Figure 2. 环氧树脂的TGA显示在低温时的失重。TG-MS和TG-GC/MS确定失重的部分是胺化合物

Sample	%Weight loss to 250°C	%Weight loss to 250 After 2 weeks
A	1.8	.8
B	2.1	.7
C	6.5	.8

表2TGA数据