

原位聚合液晶环氧改性环氧树脂的研究

Study on Modifying Epoxy Resin with Liquid Crystalline Epoxy by in-situ Polymerization

陈立新, 王汝敏, 蓝立文, 郑亚萍 (西北工业大学, 西安 710072)

CHEN Li-xin, WANG Ru-min, LAN Li-wen, ZHENG Ya-ping
(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 研究了原位聚合 PHBHQ 对环氧树脂的改性作用。结果表明, 随着 PHBHQ 含量的增加, 环氧树脂的冲击强度明显得到提高, 而其他性能也有不同程度的改善, 并采用 SEM 分析了 PHBHQ/CYD-128 复合体系的微观结构。

关键词: 原位聚合; PHBHQ; 环氧树脂; 改性

中图分类号: TB322 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 03-0020-03

Abstract: The epoxy resin (CYD-128) modified by in-situ polymerized liquid crystalline epoxy (PHBHQ) has been discussed. The results show that the epoxy resin impact strength can be enhanced greatly with the content of PHBHQ increasing and other properties are enhanced to varying degrees too. The microstructure of PHBHQ/CYD-128 compound has been observed by SEM.

Key words: in-situ polymerization; PHBHQ; epoxy resin; modification

环氧树脂具有粘接力强、稳定性好和收缩率小等优良性能, 是目前复合材料应用广泛的一种基体材料, 不仅已应用于国防工业, 而且也广泛地用于民用工业。但是固化后的环氧树脂通常较脆, 其疲劳强度和冲击韧性等很难满足现代工程技术发展的要求, 使其应用受到了一定的限制。三十多年来, 国内外许多学者对环氧树脂的改性进行了大量的研究工作, 并取得了相当的进展。但是用传统的增韧方法其结果是在韧性得到大幅度提高的同时, 耐热性和弹性模量随之下降, 而不尽人意^[1]。90年代出现了用热致液晶聚合物 (TLCP) 改性环氧树脂, 既能提高其韧性, 又能确

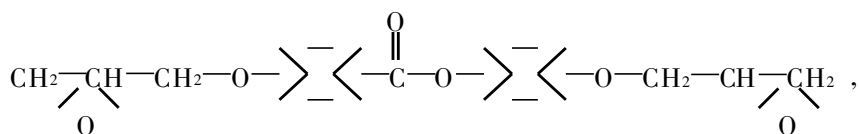
保不降低其它力学性能和耐热性^[2,3]。

根据这一思路, 本研究采用含酯类液晶基元的环氧化物 (PHBHQ) 增韧普通环氧树脂, 探讨了液晶含量对反应速率的影响, 并采用扫描电镜分析了微观结构。这一研究对于推动液晶热固性聚合物的发展, 扩展环氧树脂的应用领域, 具有十分重要的意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

含酯类液晶基元环氧化物 (PHBHQ): 自制, 分子结构为



白色固体, 熔点 $T_m = 116.6$, 液晶相变温度 83 和 94。双酚 A 型环氧树脂 (CYD-128): 环氧值 0.51 ~ 0.54, 工业品, 岳阳石油化工总厂产品。4, 4'-二氨基二苯甲烷 (DDM): 化学纯, 北京化工厂产品。

1.2 树脂浇铸体的制备

将 CYD-128 与 PHBHQ 按一定比例混合加热熔融后再加入 DDM, 浇到模具中, 按一定固化程序固化。

1.3 实验中使用的主要仪器

DTA: ZRY-1P 差示热分析仪; SEM: AMRA R

MODEL 1000B 电子扫描仪; 冲击、弯曲强度: VER Workstoffprufmaschinen leipzig 冲击、弯曲实验仪; 热变形温度: 85L, 热变形温度测量仪。

1.4 性能测试

冲击、弯曲强度测试采用非标准样, 尺寸为 15mm × 10mm × 4mm, 热变形温度试样尺寸为 110mm × 10mm × 4mm, 参照 GB/T 256T-1995。

2 结果与讨论

2.1 浇铸体固化工艺的确定

图 1 是 DDM 作固化剂 PHBHQ 的 DTA 曲线,有二重吸热峰,一重放热峰。第一个吸热峰是 PHBHQ 与 DDM 混合物熔解 $T_1=72.8$,并且两种物质发生反应,使 PHBHQ 显示出液晶态,第二个吸热峰是液晶相向各向同性液体的转变 $T_2=95.1$,第三个放热峰是体系交联反应的放热峰 $T_3=157.2$, PHBHQ 形成网络结构,并将取向结构固定下来。图 2 是 DDM 作固化剂 CYD-128 的 DTA 曲线,反应的初始温度为 66 ,并且在 66~100 区间内,反应比较平缓,峰顶温度为 152.2 。由热固性液晶聚合物的理想固化反应应当在体系液晶相温度范围的低端进行,此时液晶基元自发或沿外场方向取向,体系有序度高,通过固化反应使这种有序不可逆地固定下来^[4]。因此,其固化工艺确定为 90 /1h 120 /2h 150 /2h 180 /2h。

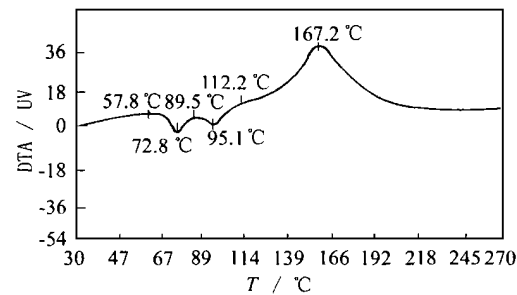


图 1 PHBHQ/DDM 的 DTA 曲线
Fig. 1 The DIA curve of PHBHQ/DDM

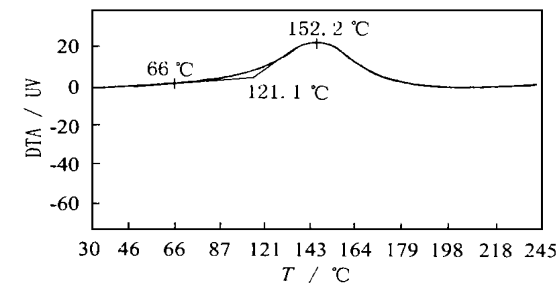


图 2 CYD-128/DDM 的 DTA 曲线
Fig. 2 The DTA curve of CYD-128/DDM

2.2 PHBHQ 含量对固化反应速率的影响

图 3 是 PHBHQ/CYD-128 复合体系的凝胶曲线。从图中可见, CYD-128 的反应速率最慢,受温度的影响较小,随 CYD-128 中 PHBHQ 含量的增加,反应速率逐渐加快,而对温度的敏感性减弱。

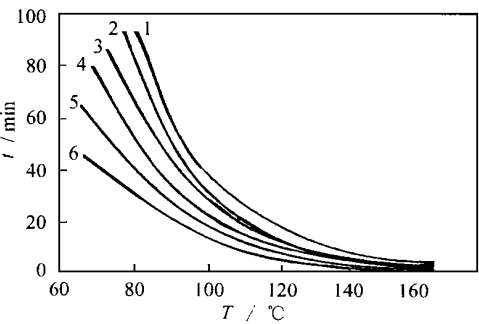


图 3 PHBHQ/CYD-128 复合体系凝胶曲线
Fig. 3 The cured curves of PHBHQ/CYD-128 compound
1. CYD - 128;
2. CYD - 128: PHBHQ= 100 10;
3. CYD - 128: PHBHQ= 100 30;
4. CYD - 128: PHBHQ= 100 50;
5. CYD - 128: PHBHQ= 100 70;
6. PHBHQ

2.3 PHBHQ 含量对 PHBHQ/ CYD-128 复合体系力学性能的影响

从表 1 中可以看出,随着 PHBHQ 含量的增加,其复合体系冲击强度明显提高,弯曲强度变化不大,热变形温度略有升高。这是由于刚性棒状 PHBHQ 以准分子级水平均匀分散于树脂基体中,并在固化过程中取向形成微纤,这种有序度被固定在均相复合体系的网络中。当材料受到冲击载荷后,这些微纤能象宏观纤维增强基体一样,承受应力并起应力分散的作用,阻碍裂纹的扩展,使材料的冲击强度大幅度提高,而不降低材料的耐热性。这是环氧树脂的传统增韧方法所无法比拟的。

表 1 PHBHQ/ CYD-128 复合体系性能

Table 1 The properties of PHBHQ/ CYD-128 compound

含量 性能	CYD - 128	CYD - 128: PHBHQ= 100 10	CYD - 128: PHBHQ= 100 30	CYD - 128: PHBHQ= 100 50	CYD - 128: PHBHQ= 100 70	PHBHQ
冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	20.0	21.9	24.2	25.0	28.8	34.0
弯曲强度 / MPa	90.0	101.0	87.9	87.1	85.6	112.3
热变形温度 /	136	—	148	152	154	158

2.4 SEM 照片分析

图4a是CYD-128 浇铸体的破坏断口,由于环氧固化物交联点间密度较大,呈现出放射状的脆性断口^[5]。图4c和d分别是CYD-128 PHBHQ为100 30和100 70的SEM照片,从照片中可见,刚性棒

状的PHBHQ在固化反应中均匀地分布在复合体系的网络中,并形成微纤维的结构,而不是两相结构,不同于其它热致液晶增韧环氧树脂是以分散相分布于环氧树脂连续相中的两相结构,而且不存在两相界面相容性的问题^[6]。图4b是PHBHQ的SEM照片,呈

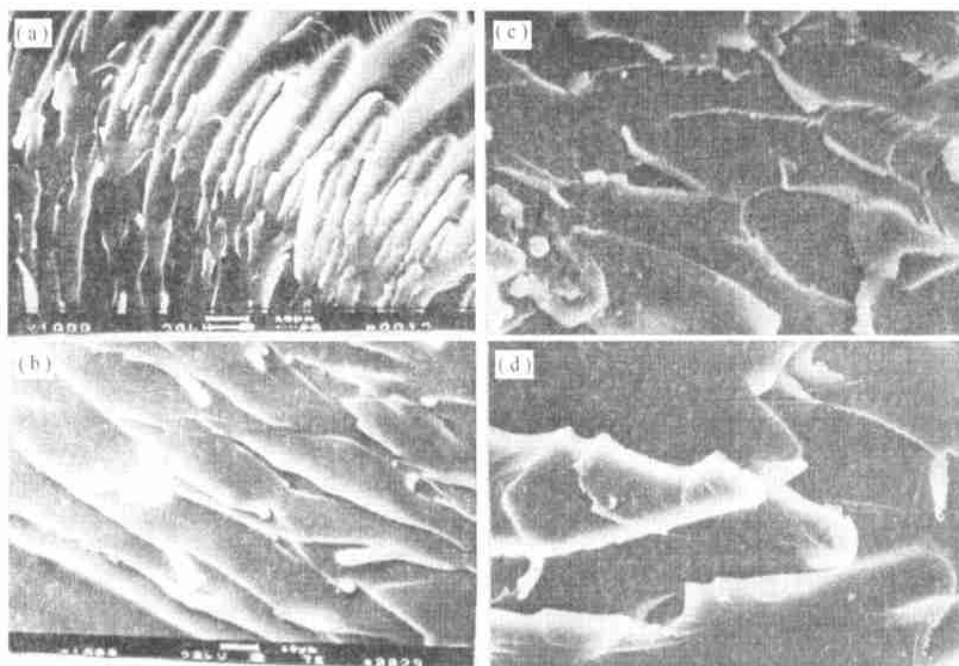


图4 浇铸体的SEM照片 Fig.4 SEM potograph of casting resin

(a) CYD-128 1200×; (b) PHBHQ 1200×;

(c) CYD-128 PHBHQ=100 30 1000×; (d) CYD-128 PHBHQ=100 70 1200×

现典型的向列型点状液晶织态,固化中形成的微纤起自增强作用,断面具有大小不等的韧窝,属典型的韧性破坏。

3 结论

采用原位聚合液晶环氧来改性环氧树脂是一种新的热固性树脂改性技术,突破了以往环氧树脂增韧以降低其它性能为代价的局限性,且不存在相界面的相容性问题,是一种微观层次上的复合增强。

参考文献

- [1] 金林生 (Jin Linsheng). 高分子材料 (Polymeric Materials), 1996, 3 (1): 31-38.
- [2] Carfagna C, et al. ANTEC, 1991: 1004-1007.
- [3] 王惠民, 益小苏. 热固性树脂, 1993, 4: 35-37.
- [4] 刘伟昌, 申胜军, 刘德山 (Liu Deshan). 高分子通报 (Polymer Bulletin), 1998, 3: 59-64.
- [5] 伍义生, 陈一坚, 曾春华. 微观断裂力学 [M]. 西安: 西北工业大学出版, 1987.
- [6] Chung L W, Dibenedetto A T. Polymer Engineering and Science, 1992, 32 (6): 400-408.

收稿日期: 1999-12-28; 修订日期: 2000-12-12

作者简介: 陈立新 (1966-), 女, 博士, 讲师, 联系地址: 陕西省西安市西北工业大学 (710072)。

本文编辑: 全宏声

(上接第19页)

- [8] Tandon G P, Weng G J. Journal of Applied Mechanics, 1988, 55: 126.
- [9] Shyh-chin Huang, et al. Hall Metall Trans A, 1991, 22A: 427.
- [10] S E Kim, et al. in Gamma Titanium Aluminides, Edited by Y-W Kim, R Wagner, and M Yamaguchi, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 737-744.
- [11] M A Morris, Mat Sci & Eng, 1997, A224: 12-20.

收稿日期: 2000-06-21; 修订日期: 2001-01-09

作者简介: 郭富安 (1966-) 男, 河南郑州人, 北京航空航天大学材料科学与工程系在读博士生, 主要研究方向是金属间化合物, 联系地址: 北京航空航天大学102教研室 (100083)。

本文编辑: 全宏声