

含环氧键的液晶高分子改性环氧树脂的研究

吕程, 牟其伍

(重庆大学数理学院, 重庆 400044)

摘要 利用自制含有环氧键的液晶高分子对环氧树脂/芳香胺固化体系进行改性,并对样品进行各种测试。对比了改性前后环氧树脂的性能,发现含环氧键的液晶高分子能显著提高环氧树脂的韧性,同时耐热性也有较大程度地改善。采用 SEM 分析了改性体系的断面结构。

关键词 液晶高分子 环氧树脂 改性 提高 韧性

Study on Modifying Epoxy Resin with Liquid Crystals Polymers Containing Epoxy Chemical Bond

LV Cheng, MU Qiwu

(Department of Physics, College of Mathematics and Physics, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract Epoxy Resin is modified liquid crystal polymers containing epoxy chemical bond. The modified sample is tested variously. Compared with unmodified sample, it's discovered that epoxy resin's tenacity and the ability to bear or endure high temperature are improved. The cross sectional structure is studied by SEM.

Key words liquid crystal polymers, epoxy resin, modification, improving, tenacity

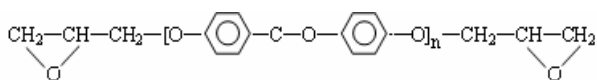
环氧树脂 (EP) 是一种热固性树脂,具有优异的粘接性、力学强度、化学稳定性和电绝缘性等优点,在国防工业和民用工业中被广泛应用于电力、电子设备的浇注、封装,以及涂料粘合剂、复合材料基体等方面^[1-3]。但由于交联网络结构的特点,固化后的环氧树脂通常较脆,耐冲击和应力开裂的能力较差,使其应用受到一定的局限。近年来在某些电力设备领域对环氧树脂封装材料的耐温性也提出了更高的要求^[4,5],国内外许多学者对环氧树脂的改性开展了大量的研究工作,并取得了较大的进展。但传统的改性方法在韧性得到大幅度提高的同时,耐热性和弹性模量随之下降,从 20 世纪 90 年代各种液晶聚合物改性环氧树脂开始应用,既能提高其韧性,又确保不降低力学性能和耐热性^[6,7]。

本研究采用热致性液晶聚合物来改性环氧树脂,讨论了改性后环氧树脂的力学性能和耐温性能。用扫描电镜分析了样品断面的微观结构,这一研究对推动热致性液晶聚合物改性环氧树脂的发展、扩展环氧树脂的应用领域有着十分重要的意义。

1 实验

1.1 主要原料

含环氧键的热致性液晶高分子(PHBHQ):自制,分子结构式为:



白色固体,液晶相变温度在 180 ~ 200 之间。(自制的 PHBHQ 由于合成条件不同,分子量和液晶相变的温度区间有一定的差异,分子量越大,相变温度越高,但分子量又只能在特定的范围内才能在某一温度区间内呈现液晶态。

双酚 A 型环氧树脂(CYD-128):工业品,环氧值 0.51,中石化巴陵石化有限责任公司产品。

4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM):化学纯,上海化学试剂三厂产品。

1.2 力学性能测试及断面观测仪器

冲击性能测试:采用承德材料实验机厂的 XJJ250 冲击实验机,按 GB/T2571-1995 对样品进行无缺口冲击强度测试,试样尺寸 15mm × 10mm × 4mm。

拉伸性能测试:采用深圳新三思的电子万能拉力机按 GB/T2568-1995 对样品的拉伸性能进行测试,试样尺寸 14mm × 3.3mm × 3.6mm。

SEM 分析:采用 AMRARMODEI, 1000B 电子扫描仪观测样品断面。

热失重分析:采用 SDT-6104 型,美国杜邦公司生产的热失重分析仪对样品进行热失重分析。

1.3 固化样品的制备

将环氧树脂和 PHBHQ 按一定比例混合,搅拌加热至 200 ,当液晶聚合物完全均匀的熔在环氧树脂中后,迅速降温至 125 ,加入 DDM ,搅拌一定的时间,当 DDM 完全分散后,倒入模具中(由于 PHBHQ 中含有的固化剂要参与发生反应,所以 DDM 的量要随着加入的 PHBHQ 而发生改变,否则会出现固化不完全,达不到改性的目的),然后放入真空脱泡机中脱泡 20min,再放入恒温烘箱在 130 进行固化。

2 结果及分析

2.1 力学性能

图 1 和图 2 分别是 PHBHQ 含量对环氧树脂/芳香胺固

化体系冲击性能和拉伸性能影响曲线。

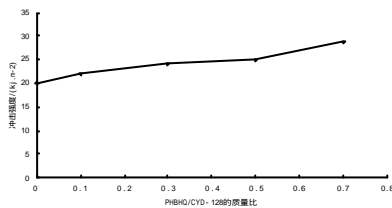


图1 PHBHQ含量对冲击性能影响图

Fig.1 The infection of proportion PHBHQ to impulsion property

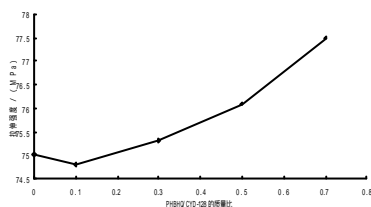


图2 PHBHQ含量对拉伸性能的影响

Fig.2 The infection of proportion PHBHQ to tensile property

从图1可以看到,随着PHBHQ含量的增加其复合材料的冲击强度有明显的提高。这是由于刚性棒状的PHBHQ以分子水平均匀分散于树脂基体中,并在固化过程中以微纤的形式定型下来。这种被固定在均相复合体系网络中的微纤是有序的。当材料受到冲击时,这些微观纤维可以象宏观纤维一样承受应力并具有应力分散的作用,同时液晶微纤对裂纹扩展产生约束闭合,它横架在断裂面上,从而阻止裂纹进一步扩展,像一座桥将裂纹的两边联接起来,并且桥联力还对两者连接处的裂纹起锚钉作用。由于分子纤维在环氧树脂基体中分散均匀,接触界面大,复合材料的性能比宏观的纤维改性更加优良。并且也不会受到宏观纤维改性在某些需要浸润过程下不能使用的限制,所以材料的冲击强度大幅度提高。图2显示随PHBHQ含量的增加,复合材料体系的拉伸强度并没有明显的变化,这是因为在整个改性体系中,复合材料的交联度并没有显著的改善,所以材料的拉伸强度也没有明显的提高。

2.2 热性能

表1为热失重分析结果。从表1中可以看出,改性的复合体系树脂热分解温度随PHBHQ含量的增加有明显的升高。原因是由于PHBHQ分子中含有耐热性极好的苯环结构,且比环氧树脂本身所含苯环的量要高,从而赋予改性复合体系更好的耐热性。根据这一结果,改性后的环氧树脂能适应更高的耐热要求,从而扩展了环氧树脂的应用范围。

2.3 SEM断面分析

图3为改性后环氧树脂复合体系断面的SEM照片。从图3中可以看出随PHBHQ含量的增加,图片中微纤形状由模糊变得清晰,“树枝”形状越来越明显,这与环氧树脂冲击强度随PHBHQ含量增加而增大的实验结果是一致的,说明这些微纤的确起到承受分担应力和阻止裂纹扩展的作用。

表1 环氧树脂复合体系的热失重分析

Table 1 The thermogravimetric analysis of epoxy resin compound

PHBHQ/ CYD-128	0:10	1:10	3:10	5:10	7:10
热失重 质量百分比					
5%	371.1	391.1	400.7	411.5	420.4
25%	406.1	426.1	433.8	447.2	454.3
75%	443.6	459.2	473.3	492.6	506.9
最大热失重速率	388.5	417.5	430.6	443.7	457.1

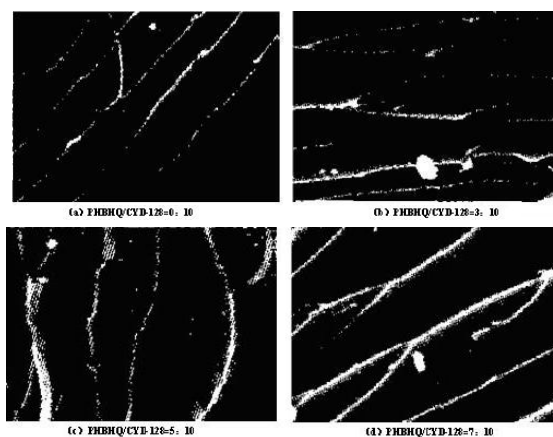


图3 环氧树脂试样的冲击断面SEM照片

Fig 3 SEM picture of the epoxy resin sample impulsion fracture surface

3 结论

采用PHBHQ改性环氧树脂能显著提高材料的韧性,并对环氧树脂的耐温性能也有明显的提高。突破传统法增韧环氧树脂以牺牲其它性能为代价的局限性,且也不需要考虑复合材料的界面相容性问题,这是一种微观层次的复合改性。但是PHBHQ的制备工艺复杂、条件苛刻,如能简化其制备过程必将能使环氧树脂应用在更广泛的领域。

参考文献

- Li F M, Bao J W, Chen X B, et al. Radiation Phys Chem, 2002: 557
- David I. Bower, An Introduction to Polymer Phys, 2004: 343
- 郑亚萍, 宁荣昌, 乔生儒. 化工新型料, 2001, 28(3): 17
- 时刻, 黄英. 环氧树脂的增韧改性的现状. 现代塑料加工应用, 2005, 17(4): 62
- 杨振, 陈佑宁. 五种新型高分子液晶研究进展及应用前景. 应用化工, 2006, 35(1): 4
- 牟秋红, 韦春. 液晶相对分子量对热致性液晶环氧树脂共混物性能的影响. 中国塑料, 2003, 17(3): 18
- 韦春, 谭松庭. 反应型液晶聚合物改性环氧树脂性能的研究. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(1): 168