

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.12.006

LCP增韧EP/GF/PET复合材料的制备及性能^{*}

赵利亚¹,周桦林¹,李又兵^{1,2},向信荣¹,向鸿霞¹

(1. 重庆理工大学材料科学与工程学院,重庆 400050; 2. 重庆市模具技术重点实验室,重庆 400050)

摘要:采用自制液晶聚合物(LCP)增韧改性玻璃纤维(GF)/聚酯纤维(PET)增强的环氧树脂(EP)复合材料,并考察了LCP含量对EP复合材料力学性能及热性能的影响,研究了其增韧机理。结果表明,LCP的加入会使EP复合材料的冲击强度有所提高,韧性变好,当LCP含量达到5%,其冲击强度比不添加LCP的复合材料提高了20.89%。LCP的加入在降低储能模量的同时提高了EP复合材料的玻璃化转变温度,5%失重温度也有所提高。LCP的加入使得EP复合材料冲击断面变得粗糙,有利于吸收冲击能量。

关键词:液晶聚合物;环氧树脂;玻璃纤维;聚酯纤维;复合材料;性能

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)12-0029-05

Preparation and Properties of LCP Toughened EP/GF/PET Composites

Zhao Liya¹, Zhou Hualin¹, Li Youbing^{1,2}, Xiang Xinrong¹, Xiang Hongxia¹

(1. College of Materials and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China;

2. Chongqing key laboratory of mould technology, Chongqing 400050, China)

Abstract: Epoxy (EP) / glass fiber (GF) / polyester fiber (PET) composites were toughened by self-made liquid crystal polymer (LCP). The mechanical properties and thermal properties of EP composites were studied by changing the content of LCP. The toughening mechanism of LCP was studied also. The results show that the addition of LCP can improve the impact strength of EP composites. When the content of LCP is 5%, the impact strength of EP composites is increased by 20.89% compared with that without LCP. With the addition of LCP, the storage modulus is decreased. Meanwhile the glass transition temperature and the 5% weight loss temperature of EP composites are increased. The impact fracture of EP composites become rough with the addition of LCP which is beneficial to absorb impact energy.

Keywords: liquid crystal polymer; epoxy; glass fiber; polyester fiber; composite; property

纤维增强环氧树脂(EP)复合材料具有高比强度、比模量,而且耐疲劳、耐腐蚀,被广泛地应用在国防科技、航空航天、建筑、轻量化汽车等领域^[1]。

EP树脂是具有良好的粘接性、耐腐蚀、绝缘、高强度的热固性高分子合成材料^[2]。但因其固化物质脆,抗开裂性能、抗冲击性能较低,使其应用受到了一定限制^[3-4]。因此对EP树脂增韧成为近年来研究人员关注的焦点。其增韧方法包括:(1)橡胶弹性体增韧^[5-6];(2)热塑性树脂增韧^[7];(3)无机刚性粒子增韧^[8-9];(4)超支化聚合物增韧^[10];(5)互穿聚合物网络增韧^[11-12];(6)液晶聚合物(LCP)增韧^[13]。橡胶弹性体增韧EP树脂会使EP树脂综合力学性能提高,但其热学性能有所降低。热塑性树脂与EP树脂的相容性较好,增韧后EP树脂的韧性、弹性模量都有一定程度提升,但是由于热塑性树脂溶解性差,其混熔体的黏度较高,成型加工困难。纳米无机刚性粒子增韧EP树脂,由于纳米粒子具有

独特的表面效应、能与EP树脂基体之间形成更加理想的界面,增韧效果更明显,但由于纳米粒子的团聚效应,使得分散较差,限制了使用。液晶聚合物有刚性的介晶单元和柔性段,刚性单元可与EP树脂良好结合,同时在树脂中引入了柔性链段,从而提高EP树脂的韧性和耐热性。Huang Zengfang等^[14]合成了聚二甘醇双(4-羟基)对苯二酰(PDBT)及它的嵌段共聚物(PDBH),其主链上含有的极性基团用来提高LCP和邻甲酚甲醛EP树脂界面间的相互作用。与纯EP树脂相比,LCP改性后EP树脂的韧性、强度和玻璃化转变温度(T_g)都有显著增大。M. Harada等^[15]合成了一种新型的三联苯型液晶环氧树脂(DGETP-Me),其固化物与普通EP相比,力学

^{*} 国家国际科技合作专项项目(2015DFA51330),重庆理工大学研究生创新基金项目(YCX2016232)

联系人:李又兵,教授,主要从事高分子材料加工技术研究

收稿日期:2017-10-03

性能明显提高。目前国内对液晶增韧 EP 树脂的研究还相对较少。

笔者采用自制 LCP 对 EP/玻璃纤维布 (GF)/聚酯 (PET) 纤维布复合材料进行增韧。研究了 LCP 含量对复合材料力学性能和热性能的影响,用扫描电子显微镜 (SEM) 对冲击断口进行观察,探讨 LCP 增韧改性的机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP 树脂: 中国石化集团巴陵石化分公司;

GF 布: 重庆市足南玻纤制品厂;

PET 纤维布: 浙江天台金钟滤业有限公司;

液体石蜡、丙酮: 分析纯,成都市科龙化工试剂厂;

4,4'-二氨基二苯甲烷 (DDM): 分析纯,上海泰坦科技股份有限公司。

自制 LCP: 分子式如图 1 所示。

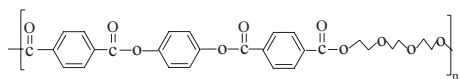


图 1 LCP 分子式

1.2 主要设备及仪器

电热鼓风干燥箱: DHG-9123A 型,上海一恒科学仪器有限公司;

电子天平: JY-2002 型,上海良平仪器仪表有限公司;

摆锤式冲击试验机: ZBC1400-B 型,美斯特工业系统 (中国) 有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104 型,美斯特工业系统 (中国) 有限公司;

动态力学分析 (DMA) 仪: Q800 型,美国 TA 仪器公司;

热失重 (TG) 分析仪: Q50 型,美国 TA 公司;

SEM: JSM-6460LV 型,日本电子株式会社。

1.3 样品制备

剪取 20 cm × 20 cm GF 布三张, PET 纤维布两张。按照 EP 树脂: 固化剂: 液晶 = 4 : 1 : X 的比例,用分析天平分别称取一定质量的 LCP 和 DDM 固化剂,研磨成精细粉末。称取一定量的 EP 树脂装入 100 mL 烧杯中,与研磨好的 LCP 混合,用玻璃棒搅拌均匀。将装有 EP 树脂的烧杯超声 25 min。加入固化剂用玻璃棒搅拌均匀,将烧杯置于温度为 100℃ 的电热鼓风干燥箱中直至固化剂全部溶解在 EP 树脂中。在模具上涂敷脱模剂,再铺

上聚四氟乙烯布。在准备好的模具中倒入适量 EP 树脂悬浊液,再铺上一层 GF 布,紧接着再倒入适量悬浊液,铺上 PET 纤维布,直到将所有悬浊液均匀地铺到五层纤维网格布上。将模具放入电热鼓风干燥箱内,采取逐步升温固化: 100℃, 30 min; 140℃, 1 h; 180℃, 3 h, 得到复合材料,如图 2 结构所示,并将 LCP 含量为 0%, 1%, 2%, 3%, 5%, 8% 时的 EP/GF/PET 复合材料标记为 0#, 1#, 2#, 3#, 4#, 5#。

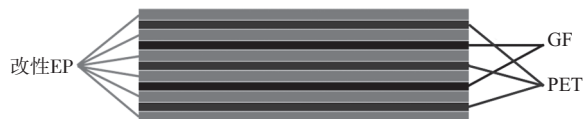


图 2 改性 EP 树脂/GF/PET 混杂复合材料示意图

1.4 性能测试

冲击性能测试: 将不同 LCP 含量的 EP/GF/PET 纤维复合材料板切成 80 mm × 10 mm × 2 mm 样条,采用简支梁冲击强度测试。

拉伸性能测试: 将不同 LCP 含量 EP/GF/PET 复合材料板切成 100 mm × 10 mm × 2 mm 样条,测试材料的拉伸性能,拉伸速率 50 mm/min,测试温度为室温。

DMA 分析: 采用双悬臂弯曲模型,室温 ~ 240℃, 10℃/min 的升温速度,频率为 10 Hz。

TG 分析: 采用铂金坩埚,氮气氛围, 10℃/min 的升温速率由室温升高到 650℃。

SEM 分析: 样品进行剪切粗磨处理后,对冲击断口进行真空喷金镀膜处理,操作电压 20 kV,真空下介质和环境温度不超过 45℃。

2 结果与讨论

2.1 冲击性能分析

图 3 是不同 LCP 用量时 EP/GF/PET 复合材料的缺口冲击强度。

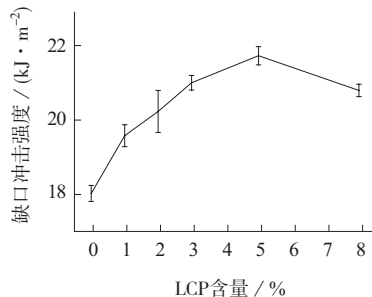


图 3 不同 LCP 用量时 EP/GF/PET 复合材料的冲击强度

从图 3 可看到,未加 LCP 增韧时, EP/GF/PET 复合材料缺口冲击强度可达到 18.04 kJ/m²。当加入 LCP 增韧以后,随着 LCP 含量的不同,其

缺口冲击强度也会发生很大的变化。随着 LCP 含量的提高,其缺口冲击强度会发生大幅度的增加,当 LCP 含量达到 5% 时,其冲击强度最高,能达到 21.81 kJ/m^2 ,比未添加 LCP 的混杂纤维复合材料的冲击强度提高了 20.89%;当 LCP 的含量超过 5% 后,混杂纤维复合材料的缺口冲击强度增加的幅度将会减小一些,但仍比不加 LCP 的混杂纤维复合材料的冲击强度高很多。

2.2 拉伸性能分析

图 4 是不同 LCP 用量时 EP/GF/PET 复合材料的拉伸强度。

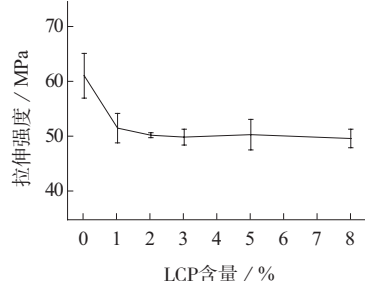


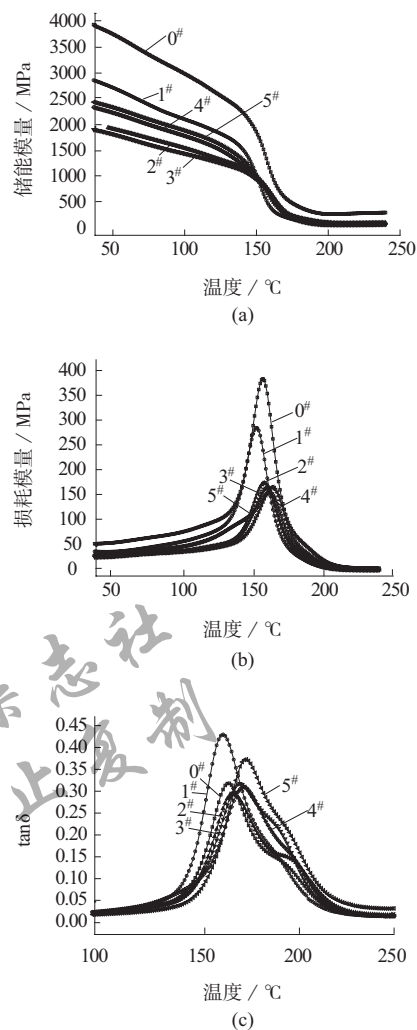
图 4 不同 LCP 用量时 EP/GF/PET 复合材料的拉伸强度

从图 4 可以看到, EP/GF/PET 混杂纤维复合材料本身的拉伸性能十分优异,在未加 LCP 增韧时,其拉伸强度可达到 61.40 MPa。当加入 LCP 增韧以后,随着 LCP 含量的不同,其拉伸强度也会发生很大的变化。在 LCP 的含量由 0 增加到 1% 时,其拉伸强度降低最为明显;当 LCP 含量继续增加时,混杂纤维复合材料的拉伸强度基本保持在 50 MPa 左右;LCP 的增加降低了复合材料的刚度,拉伸强度下降。

2.3 DMA 分析

图 5 是 DMA 动态力学分析曲线图。图 5a 为复合材料的储能模量-温度曲线,从图中可以看出,未添加 LCP 的混杂纤维复合材料位于坐标图的最上方,当在 EP 树脂中添加 LCP 时,混杂纤维复合材料的储能模量有着大幅度的降低。这就说明 LCP 的添加有利于混杂纤维复合材料韧性的提高。但我们又发现 LCP 的含量在 2% 和 3% 时,整体储能模量下降的最多,此时混杂纤维复合材料的刚性最低。而当 LCP 含量为 5% 和 8% 时,储能模量又随着上升。与此同时,还不难看出,伴随着 LCP 的添加,储能模量随温度变化会慢慢降低,这也就说明了 LCP 的添加提高了混杂纤维复合材料的热稳定性。

图 5b 为 EP/GF/PET 复合材料的损耗模量-温度曲线,没有添加 LCP 的混杂纤维复合材料的损



a—储能模量; b—损耗模量; c—损耗因子

图 5 LCP 增韧 EP/GF/PET 复合材料的 DMA 图

耗模量值处于图中的最上方,并且它所对应的峰值跨度较小。当添加 LCP 过后,混杂纤维复合材料材料的损耗模量的峰值大幅度降低,这也就反映了 LCP 的添加,使分子链段的移动更加容易,提高了复合材料的韧性。与此同时,且峰值对应的跨度也有所增加。但我们又发现 LCP 的含量在 5% 时,损耗模量下降的最多,同时峰宽也是最宽的。另一方面,添加 LCP 后混杂纤维复合材料损耗模量峰跨度变大,这也表明了 LCP 的添加对混杂纤维复合材料的固化有一定的影响。

图 5c 为复合材料的损耗因子-温度曲线,未添加 LCP 的混杂纤维复合材料损耗因子曲线位于坐标图中间部分,随着 LCP 的添加, $\tan\delta$ 值下降,表明改性 EP 树脂、GF 和聚酯纤维之间的界面粘接性有所提高,相容性变好。尤其是在 LCP 含量为 5% 时, $\tan\delta$ 值最低,相容性最好,这有可能是由于 LCP 提

高了不同纤维之间的界面粘结。

2.4 TG 分析

图6是加入不同组分的LCP制得的EP/GF/PET复合材料的TG曲线图。

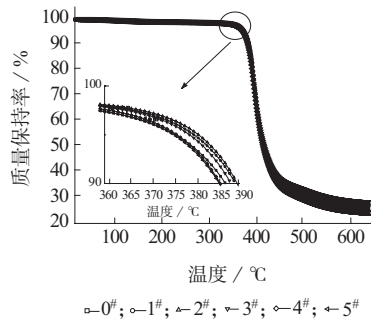


图6 LCP增韧EP/GF/PET复合材料的TG曲线

由实验数据和图6不难看出,含有不同组分的LCP的混杂纤维复合材料的失重达到5%时所对应的温度见表1。

表1 LCP增韧EP/GF/PET纤维混杂复合材料的失重5%时温度

试样类型	失重5%时温度/°C
0 [#]	376
1 [#]	380
2 [#]	381
3 [#]	379
4 [#]	377
5 [#]	376

从图6中可以看出,不同含量的LCP对混杂纤维复合材料的热稳定性的影响。由图中可知,混杂纤维复合材料的热稳定性较好。当加入LCP以后,混杂纤维复合材料整体的热稳定性有所提高。尤其是LCP的含量为2%时,对混杂纤维复合材料的热稳定性提高的最多。由表1了解到不同含量的LCP制得的混杂纤维复合材料在失重率为5%时所对应的温度,能看出随着LCP含量的提高,混杂纤维复合材料的热失重温度先升高后降低。

2.5 SEM 分析

图7为EP/GF/PET复合材料的冲击断面SEM图。图7a是未添加增韧剂LCP的复合材料冲击断面SEM图,从中可以看到朝一个方向的断裂剪切带,断裂面光滑笔直,这是由于断裂面都受到的阻力小,裂纹朝着一个方向发展。图7b~图7f为添加了LCP的复合材料冲击断面图,从图中可以看到,随着LCP含量的增加,裂纹明显加宽且增多,同时还出现了分叉结构,并且伴有不同程度的表面破坏,表面变得粗糙。从图7a和图7e的对比中可以明显看到,LCP的加入使得冲击断裂面形貌发生变化,断口变得粗糙且裂纹增多并伴有分叉。因此可

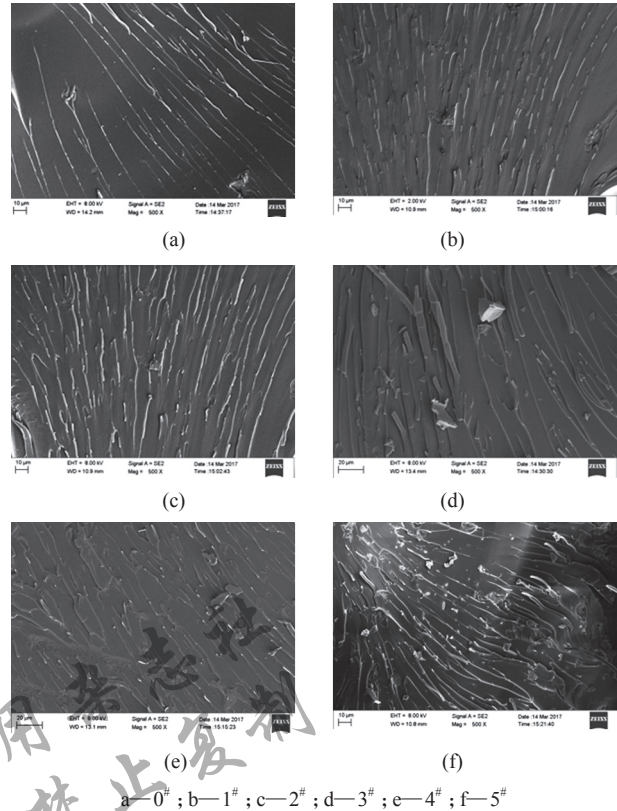


图7 LCP增韧EP/GF/PET复合材料的冲击断面SEM图

以说明LCP的加入能提高复合材料的冲击强度。

3 结论

(1) LCP的加入可以提高混杂纤维复合材料的冲击强度,当LCP含量为5%时,冲击强度比0%的提高了20.89%。但是拉伸强度有所降低,不过整体下降程度不是很大,能保证LCP对复合材料增韧的同时其本身还能保持一定的刚度。

(2) LCP的加入会使得混杂纤维复合材料的储能模量降低,也会使得复合材料的损耗模量降低并且损耗模量峰会变宽,使得复合材料的韧性增加。而且热稳定性也有所提高。当LCP的含量为2%时,对混杂纤维复合材料的热稳定性提高的最多。

(3) LCP的加入提高了冲击断面粗糙度,使复合材料冲击断面出现明显的分层裂纹结构,可以有效地吸收冲击能量,提高复合材料的韧性。

参考文献

- [1] 洪旭辉, 华幼卿. 玻璃纤维增强树脂基复合材料的介电特性[J]. 化工新型材料, 2005(4):16-19.
Hong Xuhui, Hua Yongqing. The dielectric properties of glass fiber reinforced plastics[J]. New Chemical Materials, 2005(4):16-19.
- [2] 陈西宏, 孔磊, 雷定锋, 等. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2015, 24(9):45-48.
Cheng Xihong, Kong Lei, Lei Dingfeng, et al. Research of

- toughening modification of epoxy resin[J]. China Adhesives, 2015, 24(9):45-48.
- [3] 白战争,赵秀丽,罗雪方,等. 空心玻璃微珠 / 环氧复合材料的制备及性能研究 [J]. 热固性树脂, 2009, 24(2):32-35.
- Bai Zhanzheng, Zhao Xiuli, Luo Xuefang, et al. Research on preparation and properties of hollow glass bead filled epoxy composites[J]. Thermosetting Resin, 2009, 24(2):32-35.
- [4] 苏航,魏伯荣,宫大军,等. 橡胶增韧环氧树脂的研究 [J]. 中国胶粘剂, 2007, 16(11):4-7.
- Su Hang, Wei Borong, Gong Dajun, et al. Study on toughened epoxy resin with rubbers [J]. China Adhesives, 2007, 16(11):4-7.
- [5] Zeng Minfeng, Sun Xudong, Xiao Huiquan, et al. Investigation of free volume and the interfacial, and toughening behavior for epoxy resin / rubber composites by positron annihilation[J]. Radiation Physics & Chemistry, 2008, 77(3):245-251.
- [6] Bakar M, Duk R, Przybylak M, et al. Mechanical and thermal properties of epoxy resin modified with polyurethane[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2009, 28:2 107-2 118.
- [7] Li Gang, Jia Xiaolong, Huang Zinbin, et al. Prescribed morphology and interface correlation of MWNTs-EP / PSE hybrid nanofibers reinforced and toughened epoxy matrix[J]. Materials Chemistry & Physics, 2012, 134(2-3):958-965.
- [8] Sun L, Gibson R F, Gordaninejad F, et al. Energy absorption capability of nanocomposites: A review[J]. Composites Science & Technology, 2009, 69(14):2 392-2 409.
- [9] Carballeira P, Hauptert F. Toughening effects of titanium dioxide nanoparticles on TiO₂ / epoxy resin nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2010, 31(7):1 241-1 246.
- [10] Yang Jiaoping, Feng Qingping, Chen Zhenkun, et al. Superiority of nanosized over micro-sized hyperbranched polymer second phase in modifying brittle epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(2):863-870.
- [11] 闫超,王汝敏,程雷,等. 互穿聚合物网络的研究与应用进展 [J]. 中国胶粘剂, 2009, 18(10):52-56.
- Yan Chao, Wang Rumin, Cheng Lei, et al. Research and application progress of interpenetrating polymer networks[J]. China Adhesives, 2009, 18(10):52-56.
- [12] Shinozaki H, Oyama T, Takahashi A. Toughening of amine-cured epoxy resins by in situ generated poly(benzyl methacrylate)[J]. Kobunshi Ronbunshu, 2009, 66(6):217-224.
- [13] 宫大军,魏伯荣. 热致型液晶增韧环氧树脂的研究进展 [J]. 化学与粘合, 2010, 32(6):50-54.
- Gong Dajun, Wei Borong. Progress in research on thermotropic liquid crystal toughening epoxy resin[J]. Chemistry and Adhesion, 2010, 32(6):50-54.
- [14] Huang Zengfang, Tan Songting, Wang Xiayu. Modification of an o-cresol formaldehyde epoxy resin by the thermotropic liquid crystalline polymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(4):1 626-1 631.
- [15] Harada M, Ando J, Yamaki M, et al. Synthesis, characterization, and mechanical properties of a novel terphenyl liquid crystalline epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132: 41 296.

(上接第 18 页)

- Zhou You, Liu Xiu, Wang Fang, et al. Effect of metal oxides on fire resistance and char formation of intumescent flame retardant coating [J]. Journal of Inorganic Materials, 2014(9):972-978.
- [14] Zhou You, Hao Jianwei, Liu Guosheng. Influencing mechanism of transition metal oxide on thermal decomposition of ammonium polyphosphate[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 29(6):1 115-1 122.
- [15] 仪德启,叶春雪,杨荣杰. 聚磷酸铵-钙基蒙脱土纳米复合物阻燃聚丙烯 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014(2):51-56.
- Yi Deqi, Ye Chunxue, Yang Rongjie. Ammonium polyphosphate-calcium montmorillonite nanocompounds flame retarded polypropylene[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014(2):51-56.
- [16] 颜龙,程广森,李翔,等. 七种典型装饰材料的静态生烟特性 [J]. 青岛科技大学学报:自然科学版, 2014(5):493-498.
- Yan Long, Cheng Guangsen, Li Xiang, et al. Static smoke properties of seven decorative materials[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology : Natural Science Edition, 2014(5):493-498.

欢迎投稿、欢迎订阅、欢迎刊登广告