

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.09.005

PES 增韧高性能环氧树脂力学性能研究

于倩倩,陈刚,崇琳,王启芬,吴忠泉,王忠,王志远

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要:利用聚醚砜(PES)增韧环氧树脂(EP),制备了TDE-85 EP/四官能团EP/双酚A固体EP/PES共混体系(以下简称EP/PES共混体系),对EP/PES共混体系的微观形貌进行了表征,研究了PES用量及TDE-85 EP/四官能团EP/双酚A固体EP质量比对EP/PES共混体系力学性能的影响。结果表明,加入一定量的PES可提高EP的强度和韧性且基本不影响EP的模量,当PES用量为8份时,EP/PES共混体系具有较高的拉伸强度和断裂伸长率。当TDE-85 EP/四官能团EP/双酚A固体EP的质量比为70/5/25时,EP/PES共混体系的拉伸强度和断裂伸长率最高。

关键词:聚醚砜;环氧树脂;增韧;微观形貌;力学性能

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)09-0022-03

Mechanical Properties of High Performance Epoxy Resin Toughened by PES

Yu Qianqian, Chen Gang, Chong Lin, Wang Qifen, Wu ZhongQuan, Wang Zhong, Wang Zhiyuan

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: Epoxy resin (EP) was toughened by polyether sulfone (PES) and the TDE-85 EP / tetra-functional EP / solid bisphenol-A EP / PES blends (hereinafter referred to briefly as EP / PES blends) were prepared. Then, the micro-morphologies of the EP / PES blends were characterized. The effects of PES content and the mass ratio of TDE-85 EP / tetra-functional EP / solid bisphenol-A EP on the mechanical properties of the EP / PES blends were also studied. The results showed that the strength and toughness of EP could be improved obviously by adding PES with some content and PES had little influence on the modulus of EP. When the content of PES was 8 phr, the tensile strength and elongation at break of the EP / PES blend were better. When the mass ratio of TDE-85 EP / tetra-functional EP / solid bisphenol-A EP was 70 / 5 / 25, the tensile strength and elongation at break of the EP / PES blend were best.

Keywords: polyether sulfone ; epoxy resin ; toughening ; micro-morphology ; mechanical property

环氧树脂(EP)是一类具有良好粘接、耐腐蚀、绝缘、高强度等性能的热固性工程塑料。它已经被广泛应用于多种金属与非金属材料的粘接、耐腐蚀涂料、电气绝缘材料、玻璃钢复合材料等的制造^[1]。但EP固化物脆性大,耐冲击和耐疲劳性能差,很大程度限制了其在航空航天、船舶运输及其它许多工业领域的应用。因此,在保持EP固有强度和模量的前提下,提高EP的韧性是众多国内外科研人员的研究方向^[2-5]。聚醚砜(PES)是一种综合性能优异的热塑性特种工程塑料,具有优良的耐热性能、力学性能、绝缘性能等,其玻璃化转变温度在200℃以上,在提高EP韧性的同时,又不降低EP的耐热性和模量,是EP较理想的增韧剂^[6-8]。前期试验中发现TDE-85 EP与四官能团EP混合后其强度和模量较高但韧性较差,并且树脂体系黏度也较高,在与增

强纤维混合进行预浸料制备时的工艺性较差。故笔者以PES作为增韧剂,同时加入双酚A固体EP以调节树脂黏度,制备了TDE-85 EP/四官能团EP/双酚A固体EP/PES共混体系(以下简称EP/PES共混体系),对其微观形貌和力学性能进行了分析,为克服EP增韧改性时其强度和模量大幅下降的缺陷提供借鉴。

1 试验部分

1.1 主要原料

TDE-85 EP:工业品,天津市津东复合材料有限公司;

四官能团EP:工业品,上海市合成树脂研究所;

联系人:于倩倩,硕士,主要研究方向为环氧树脂及复合材料

收稿日期:2012-06-18

双酚 A 固体 EP : 工业品, 江苏无锡树脂厂;

PES : 工业品, 北京市瑞驰工贸公司;

4,4'-二胺基二苯砜(DDS): 化学纯, 上海三爱思试剂有限公司;

三氟化硼乙胺: 工业品, 上海三爱思试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

真空干燥箱: DZF-6050 型, 杭州蓝天化验仪器厂;

万能试验机: RGT-10A 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): QUANTA200 型, 美国 FEI 公司。

1.3 试样制备

(1) 树脂胶液的配制

先将称量好的 TDE-85 EP、四官能团 EP 和 PES 混合, 并在 130~170℃ 下使 PES 熔融, 然后加入双酚 A 固体 EP, 最后加入 DDS 和三氟化硼乙胺, 混合至均匀。DDS 和三氟化硼乙胺的用量分别为 27 份和 0.8 份。

(2) 浇注体的制备

将配制好的树脂胶液放入真空干燥箱常温抽真空去除溶剂和气泡, 再将树脂胶液倒入预热好的模具内 80℃ 抽真空 35~45 min, 然后取出放入干燥箱内固化, 固化工艺为 120℃ / 60 min, 150℃ / 60 min, 180℃ / 60 min。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 2568-1995 测试, 拉伸速率为 2 mm/min;

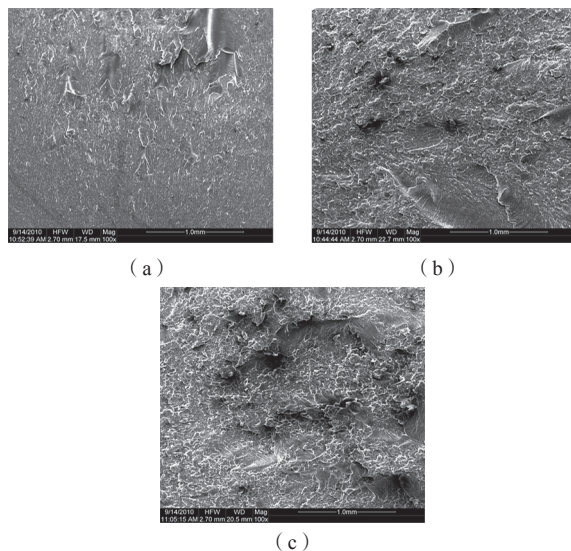
微观形貌观察: 将拉伸试样断面喷金处理后在 SEM 下进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 EP/PES 共混体系的微观形貌

图 1 为 EP/PES 共混体系的断面 SEM 照片。从图 1 可以看出, 纯 EP 的断面均匀且比较光滑, 呈现出脆性特征; 经 PES 增韧改性后, EP 的断面明显变得粗糙, 韧窝增加, 说明 PES 可提高 EP 的韧性。

PES 对 EP 的增韧机理与橡胶增韧原理大体相似, PES 以变形的颗粒状分散于 EP 中, 与 EP 形成互穿网络。由于 PES 模量与 EP 接近, 而断裂伸长率远大于 EP, 故当 EP 中出现微裂纹时, PES 会起到应力集中物的作用阻止微裂纹的扩大或延伸; 而当 EP 受到拉伸或其它作用力时, PES 会通过自身的



a—纯 EP; b—EP/PES (质量比 100 / 8);
c—EP/PES (质量比 100 / 15)

图 1 EP/PES 共混体系的断面 SEM 照片

屈服形变吸收大量能量从而使 EP 的韧性增加。

2.2 PES 对 EP/PES 共混体系力学性能的影响

固定 TDE-85 EP / 四官能团 EP / 双酚 A 固体 EP 质量比为 70 / 5 / 25, 研究了 PES 用量对 EP/PES 共混体系力学性能的影响, 如图 2~图 4 所示。从图 2~图 4 可以看出, 经 PES 增韧改性后, EP 的拉伸强度和断裂伸长率最大分别提高了 16% 和 36%, 拉伸弹性模量虽略有下降, 但下降值仅约为 0.1 GPa, 变化幅度极小, 克服了以往 EP 增韧改性研究中韧性增加而强度和模量大幅下降的缺陷。这主要是因为随着 PES 用量增加, 分散在 EP 的应力集中点增加, EP 变形时吸收的能量也增加, 因此其拉伸强度和断裂伸长率均相应增加, 而 PES 的拉伸弹性模量接近于 EP, 因此共混体系的拉伸弹性模量无明显变化。另外, 随 PES 用量增加, EP/PES 共混体系的拉伸强度呈先上升后下降的趋势, 当 PES 用量为 8 份时, 共混体系的拉伸强度达到最大, 而断裂伸长率则在 PES 用量超过 8 份时变化趋势变缓, 故确定 PES 的用量为 8 份。

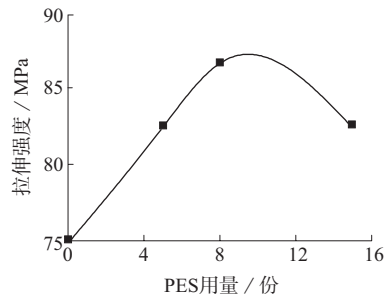


图 2 PES 用量对 EP/PES 共混体系拉伸强度的影响

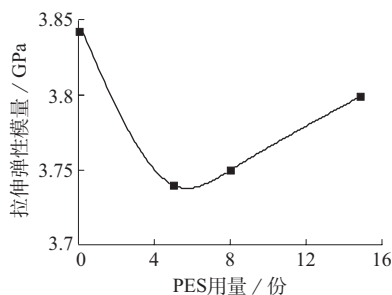


图3 PES用量对EP/PES共混体系拉伸弹性模量的影响

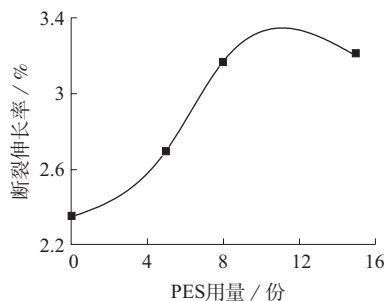


图4 PES用量对EP/PES共混体系断裂伸长率的影响

2.3 TDE-85 EP/四官能团 EP/双酚A固体EP质量比对EP/PES共混体系力学性能的影响

固定PES的用量为8份,研究了TDE-85 EP/四官能团 EP/双酚A固体EP质量比对EP/PES共混体系力学性能的影响,结果如表1所示。

表1 TDE-85 EP/四官能团 EP/双酚A固体EP质量比对EP/PES共混体系力学性能的影响

项 目	TDE-85 EP/四官能团 EP/双酚A固体EP质量比 95/5/0	83/5/12	70/5/25
拉伸强度/MPa	44.80	67.68	86.77
拉伸弹性模量/ GPa	3.48	4.01	3.75
断裂伸长率/%	1.66	1.92	3.17

由表1可知,当EP/PES共混体系中不含双酚A固体EP时,其拉伸强度和断裂伸长率均较低;将TDE-85 EP/四官能团 EP/双酚A固体EP质量比调整为83/5/12时,EP/PES共混体系的拉伸强度提高了约51.1%,断裂伸长率提高了约15.7%;进一步增加双酚A固体EP的用量,将TDE-85 EP/四官能团 EP/双酚A固体EP质量比调整为70/5/25时,EP/PES共混体系的拉伸强度比不加双酚A固体EP时提高了约93.7%,断裂伸长率提高了约91.0%,其强度和韧性得到显著提高。

杜邦与四川大学签订阻燃剂合作研发协议

杜邦公司和四川大学已签约合作开发塑料用阻燃剂,包括用于计算机、通信和消费电子市场。杜邦公司的亚太区技术总监 Harold Snyder 说:“我们之所以与四川大学建立合作,是看中他们在聚合物材料领域令人瞩目的学术成就,例如无卤素阻燃剂化合物,而且该大学还拥有深厚技术专长的研究

这是因为,TDE-85 EP为三官能团聚合物,与四官能团 EP混合后,固化物交联密度大,所以其脆性较大。而双酚A固体EP由于其分子链直且长,故可以降低固化物的交联密度,使其韧性得到一定程度的提高。

3 结论

(1)将PES加入到EP后,EP/PES共混体系的断面由光滑转变为粗糙,韧窝增加,断裂面呈韧性特征。

(2)随着PES用量的增加,EP的拉伸强度和断裂伸长率最大分别提高16%和36%,拉伸弹性模量则无明显变化,克服了以往EP增韧改性研究中韧性增加而强度和模量大幅下降的缺陷。当PES用量为8份时,EP/PES共混体系具有较高的拉伸强度和断裂伸长率。

(3)当TDE-85 EP/四官能团 EP/双酚A固体EP质量比为70/5/25时,EP/PES共混体系的拉伸强度和断裂伸长率最高,分别比不加双酚A固体EP时提高了约93.7%和91.0%。

参考文献

- [1] 陈平,刘胜平.环氧树脂[M].北京:化学工业出版社,1999.
- [2] 韦亚兵,张玲,李军.互穿网络法增韧环氧树脂胶粘剂的研究[J].中国胶粘剂,2001,11(1):6-8.
- [3] 孙涛,官建国,余剑英,等.端氨基聚氨酯的合成及增韧环氧树脂的研究[J].高分子材料科学与工程,2005,21(1):117-120.
- [4] 胡传群,曾黎明,周建刚.改性空心玻璃微珠/环氧树脂复合材料力学性能研究[J].热固性树脂,2008,23(6):21-23.
- [5] 王惠民,梁伟荣.聚醚砜/环氧树脂复合体系的研究[J].高分子材料科学与工程,1999,15(6):155-157.
- [6] Keizo Y, Takashi I. Structure development in epoxy resin modified with poly(ether sulphone)[J]. Polymer, 1989, 30(4): 662-667.
- [7] Mimura K, Ito H, Fujioka H. Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins[J]. Polymer, 2000, 41(12): 4451-4459.
- [8] Kim B S, Chiba T, Inoue T. Morphology development via reaction-induced phase separation in epoxy/poly(ether sulfone) blends: Morphology control using poly(ether sulfone) with functional end-groups[J]. Polymer, 1995, 36(1): 43-47.

人员,其中有一人还是杜邦青年教授奖的获得者。”杜邦公司在8月7日发表声明说,位于成都的四川大学是中国在聚合物研究与开发领域的顶尖高校。杜邦的中国研发中心和四川大学从2008年开始就在众多项目中展开了合作。

四川大学副校长说:“此次合作是对双方都有利的大好机会。我们志趣相投,且优势互补。”(色母粒网)