

邻甲酚醛环氧树脂/核壳粒子共混物的性能研究

曹青华^{1,2} 孙洪秀^{1,2} 纪清林¹ 庄 韦^{1,2,3*}

(1.常州大学材料科学与工程学院,常州 213164; 2.常州南京大学高新技术研究院,常州 213164;
3.南京大学化学化工学院,南京 210093)

摘要 采用直接分散和二次分散两种方法分别制备了邻甲酚醛环氧树脂/核壳粒子(ECN/CSP) 共混物,并对其微观形态、力学性能和热性能进行了测试表征。结果表明,采用二次分散法制备的 ECN/CSP 共混物的力学性能明显优于直接分散法。当 CSP 用量为 8 份时,采用二次分散法可制备综合性能较好的 ECN/CSP 共混物。

关键词 邻甲酚醛环氧树脂 核壳粒子 共混物 二次分散

邻甲酚醛环氧树脂(ECN) 分子结构中既有酚醛结构、又含有环氧基团,与普通环氧树脂(EP) 相比,具有软化点高、固化物交联密度大等特点。但其最大的缺点为脆性大^[1],难以满足超大规模和大规模电子封装的加工要求。因此,提高 ECN 固化物的韧性是国内外 ECN 改性的重要内容和研究热点^[2-8]。

核壳粒子(CSP) 是指有 2 种或 2 种以上单体通过乳液聚合而得到的一类聚合物复合粒子,粒子的内部(核)和外部(壳)分别富集不同成分,并且起着不同的作用,通过改变核和壳的成分及核壳的不同组合,可以得到一系列性能不同的 CSP。

当 CSP 与 EP 混合时,一方面,壳层起到保护核的作用,使核在共混前后保持原来的大小和形态;另一方面,壳层与基体可发生物理和化学反应,使粒子与基体具有很好的粘结力。通过控制粒子尺寸及改变 CSP 组成,能减少内应力,提高粘结强度和冲击强度,可以获得显著增韧效果^[9]。笔者采用直接分散和二次分散两种方法分别制备 ECN/CSP 共混物,并考察了两种共混物的性能差异。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP: E-41,工业级,岳阳石化有限公司;

ECN: 工业级,岳阳石化有限公司;

4,4'-二氨基二苯砜(DDS): 工业级,苏州寅生化工有限公司;

CSP: 工业级,深圳初创有限公司。

1.2 主要设备、仪器

真空干燥箱: DZF-6051 型,上海精宏试验设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): 1530VP 型,德国 LEO 公司;

液质联用仪: SPD-20A 型,日本岛津公司;

动态力学分析(DMA) 仪: 8000 型,美国 PE 公司;

透射电子显微镜(TEM): JEM-2010 型,日本 JEOL 公司;

冲击试验机: Ceast 型,意大利西斯特公司;

万能材料测试机: 4466 型,英国 Instron 公司;

热失重(TG) 分析仪: A 2100-SDT 2960 型,美国 Perkin Elmer 公司。

1.3 试样制备

(1) 方法 A(直接分散法)

在 150℃下使 ECN 熔融,将 CSP 与 ECN 按表 1 的配方以 500 r/min 的速度搅拌 30 min 进行混合,再加入适量的固化剂^[10],再以 500 r/min 的速度搅拌 10 min。将混合好的胶液抽真空 30 min,浇注到预热好的聚四氟乙烯模具中,固化工艺为 160℃/2 h + 200℃/1 h + 220℃/2 h^[11],取出试样,去除飞边。

表 1 直接分散法制备 ECN/CSP 共混物的配方 份

编 号	ECN	CSP	DDS
ECN/CSP-0	100	0	30
ECN/CSP-A2	98	2	30
ECN/CSP-A5	95	5	30
ECN/CSP-A8	92	8	30
ECN/CSP-A10	90	10	30

(2) 方法 B(二次分散法)

在 100℃下,将 CSP 与 EP 按质量比 1 3 进行混合,以 500 r/min 的速度高速搅拌 30 min,迅速降低至室温。然后在 150℃下使 ECN 熔融,将上述混合好的 EP/CSP 胶液与 ECN 按表 2 的配方以 500 r/min 的速度搅拌 30 min 进行混合,再加入适量的固

* 通讯作者

收稿日期: 2011-06-20

化剂,再以 500 r/min 的速度搅拌 10 min。将混合好的胶液抽真空 30 min, 浇注到预热好的聚四氟乙烯模具中, 固化工艺为 160℃/2 h + 200℃/1 h + 220℃/2 h, 取出试样, 去除飞边。

表 2 二次分散法制备 ECN/CSP 共混物的配方 份

编 号	ECN	EP/CSP 共混物	CSP	DDS
ECN/CSP - 0	100	0	0	30
ECN/CSP - B2	92	8	2	30
ECN/CSP - B5	80	20	5	30
ECN/CSP - B8	68	32	8	30
ECN/CSP - B10	60	40	10	30
ECN/CSP - B12	52	48	12	30
ECN/CSP - B15	40	60	15	30

1.4 性能测试

SEM 分析: 在液氮下将试样冷冻脆断, 经断面喷金后观察其断面形貌并拍照, 加速电压 15 kV;

TEM 分析: 观察 CSP 在 EP 中的分散情况并拍照;

DMA 分析: 测定频率 1 Hz, 升温速率 4℃/min, 温度为室温 ~ 300℃;

TG 分析: 在氮气保护下以 20℃/min 的升温速度从 50℃升至 700℃;

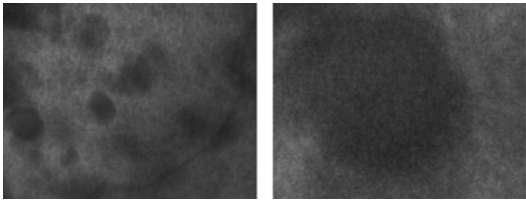
拉伸性能按 GB/T 1040 - 1979 测试, 拉伸速度为 5 mm/min;

冲击性能按 GB/T 1034 - 1979 测试, 试样带有 V 字缺口。

2 结果与讨论

2.1 CSP 在 EP 中的分散

图 1 为 CSP 在 EP 中分散的 TEM 照片。从图 1 中可以看出, 与 EP 混合后 CSP 仍近似为球形, 粒径大小基本一致, 且在 EP 中分散较好, 这也间接地证明了 CSP 粒子具有“核-壳”结构, 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 处于粒子的外层, 在搅拌过程中起到保护核体的作用。



(a) (b)
a—CSP 的分散; b—单个 CSP

图 1 CSP 在 EP 中分散的 TEM 照片

2.2 力学性能

图 2 示出采用方法 A 时 CSP 用量对 ECN/CSP

共混物拉伸强度和缺口冲击强度的影响。由图 2 可见, 采用方法 A 时, 随着 CSP 用量的增加, ECN/CSP 共混物的拉伸强度和缺口冲击强度变化不大, 且当 CSP 用量超过 5 份时, 共混物的拉伸强度和缺口冲击强度均低于纯 ECN。由此可知, 方法 A 起不到明显的增韧效果, 且随着 CSP 用量的逐渐增加, 体系粘度逐渐增大, 共混物的力学性能下降幅度较大。

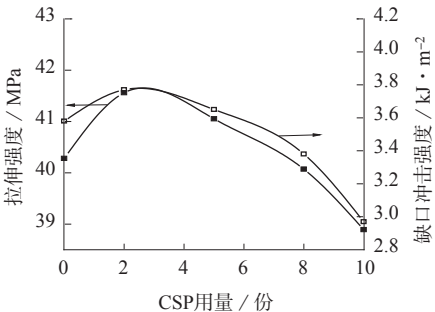


图 2 采用方法 A 时 CSP 用量对 ECN/CSP 力学性能的影响

图 3 所示为采用方法 B 时 CSP 用量对 ECN/CSP 共混物拉伸强度和缺口冲击强度的影响。由图 3 可见, 随着 CSP 用量的增加, ECN/CSP 共混物的拉伸强度和缺口冲击强度先上升后下降, 但曲线的下降趋势趋于平缓且共混物的力学性能仍然高于纯 ECN。当 CSP 用量为 8 份时, ECN/CSP - B8 共混物的拉伸强度和缺口冲击强度比纯 ECN 分别提高了 25.8% 和 63.4%, CSP 的用量不受粘度限制。

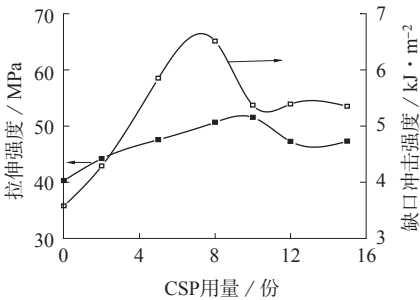


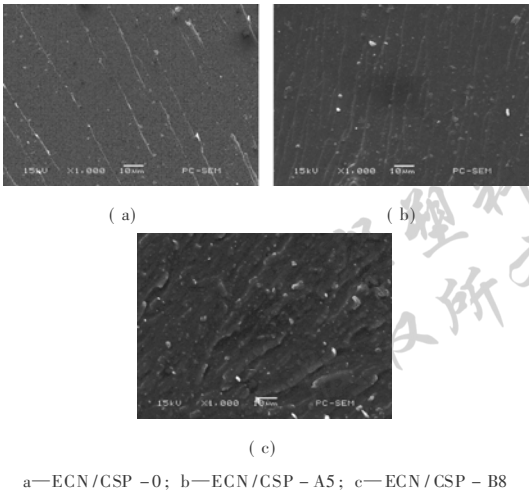
图 3 采用方法 B 时 CSP 用量对 ECN/CSP 力学性能的影响

由以上共混物力学性能分析可知, 采用方法 A, 由于纳米 CSP 极容易团聚, 且随着 CSP 用量的增加, 体系粘度不断增大, 使 CSP 在 ECN 熔融体系中难以得到良好的分散, 当其用量超过 5 份时, 共混物力学性能甚至低于纯 ECN。采用方法 B, EP 的加入能有效降低 ECN/CSP 混合体系的粘度, 进而使 CSP 能在 ECN 中起到良好的二次分散效果, 产生了显著的增韧效果。

当 CSP 用量超过 10 份时, ECN/CSP 共混物的拉伸强度和缺口冲击强度变化不大, 因此确定采用方法 B 时 CSP 的最佳用量为 8 份。

2.3 SEM 分析

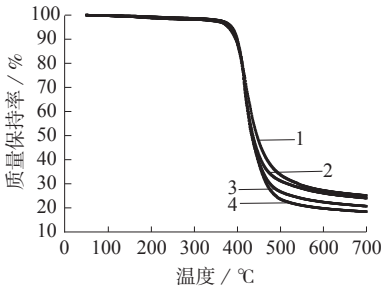
图4所示为纯ECN及采用方法A和方法B时各共混物冲击断面的SEM照片。由图4a可见, 纯ECN的冲击断面比较光滑平整且呈明显的单相结构, 为典型的脆性断裂; 图4b中共混物的冲击断面比纯ECN的断面裂纹密集, 且裂纹因为CSP的存在被分散成小裂纹, 并最终消失, 但裂纹发生在同一方向, 仍属于脆性断裂; 图4c中, 在CSP用量为8份时, 共混物的断面变得凹凸不平, 分散的CSP成为应力集中点, 大批微粒群形成剪切带, 且表面出现一些应力发白区, 呈现韧性断裂特征, 另外CSP的空穴化也使周围基体从平面应变状态进行转变, 更多的处于平面应力状态, 从而提高了承载能力, 基体的空穴膨大和剪切屈服也会吸收能量, 综合的效果是韧性增加^[12-13], 由此可以看出, 方法B改性后的ECN由脆性断裂到韧性断裂转变。



a—ECN/CSP - 0; b—ECN/CSP - A5; c—ECN/CSP - B8
图4 纯ECN及各共混物冲击断面的SEM照片

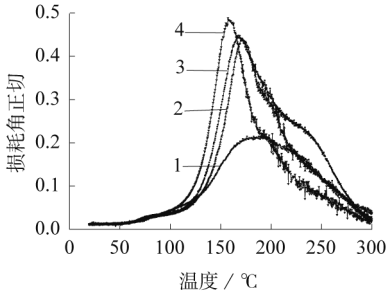
2.4 方法B对ECN/CSP热性能的影响

图5示出采用方法B时不同配方的ECN/CSP的TG曲线。由图5可以看出, 随着CSP用量的增加, ECN/CSP共混物的热稳定性逐渐变差。



1—ECN/CSP - 0; 2—ECN/CSP - B2; 3—ECN/CSP - B8;
4—ECN/CSP - B15
图5 采用方法B时不同配方的ECN/CSP的TG曲线

图6示出采用方法B时不同配方的ECN/CSP的DMA曲线。由图6可以看出, 随着CSP用量的增加, 曲线峰值逐渐左移, 即ECN/CSP共混物的玻璃化转变温度(T_g)逐渐降低。



1—ECN/CSP - 0; 2—ECN/CSP - B2; 3—ECN/CSP - B8;
4—ECN/CSP - B15
图6 采用方法B时不同配方的ECN/CSP的DMA曲线

结合图5和图6, 得到了ECN/CSP共混物的热性能数据, 如表3所示。

表3 ECN/CSP共混物的热性能数据

配方编号	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$T_{20}/^\circ\text{C}$	$T_{\max}/^\circ\text{C}$	$R_w/\%$
ECN/CSP = 0	179.80	379.10	396.40	411.71	417.90	25.09
ECN/CSP - B2	171.10	384.06	398.41	411.24	415.59	24.01
ECN/CSP - B8	166.7	380.83	397.19	410.01	417.07	20.67
ECN/CSP - B15	157.7	386.95	400.15	411.22	415.46	18.39

注: T_d 为初始分解温度; T_{10} 、 T_{20} 、 $T_{\max}$ 分别为质量损失 10%、20% 和分解速率最大时的温度; R_w 为 700℃ 时的质量保持率。

由表3可见, ECN/CSP共混物的 T_{10} 、 T_{20} 、 $T_{\max}$ 与纯ECN基本相当, 这表明在50~400℃, CSP的加入对ECN的热稳定性影响不大。但在700℃时, 随着CSP用量的增加, 共混物的质量保持率逐渐降低, 热稳定性逐渐变差。由表6还可知, 随着CSP用量的增加, 共混物的 T_g 逐渐降低。当CSP用量为8份时, ECN/CSP - B15共混物的 R_w 和 T_g 比纯ECN分别降低17.6%和7.3%。这是因为, 一方面, CSP为橡胶核壳粒子, 能降低体系的耐热性; 另一方面, EP的耐热性不如ECN, 随着CSP用量的增加, ECN/CSP体系中EP的用量也随之增加, 这也能降低共混物的耐热性。

综上所述, 虽然CSP的加入会降低ECN的 R_w 和 T_g , 但当CSP用量为8份时, 共混物的力学性能得到很大的提高, 其50~400℃的热稳定性与纯ECN相当, 且 T_g 下降幅度较小。因此, 当CSP用量合适时, 采用二次分散法对ECN进行改性, 可以得到综合性能较好的ECN/CSP共混物。

3 结论

采用二次分散法, 可使CSP在ECN中分散良

好,由此制得的 ECN/CSP 共混物的力学性能优于直接分散法制备的共混物。当 CSP 用量为 8 份时,二次分散法制备的 ECN/CSP 共混物的拉伸强度和缺口冲击强度较改性前分别提高了 25.8% 和 63.4%,且其 50~400℃ 的热稳定性与纯 ECN 相当, T_g 下降幅度较小,综合性能较好。

参考文献

- [1] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [2] Lin S P, Han J L, Yeh J T, et al. Composites of UHMW-PE fiber reinforced PU/epoxy grafted interpenetrating polymer networks [J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43 (3): 996-1008.
- [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] 胡幼华, 高辉, 齐陈泽, 等. 环氧树脂纳米复合材料的制备和性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19 (2): 29-33.
- [5] 郭宁, 张明袍, 张晓虹. 环氧树脂/有机蒙脱土纳米复合材料的制备与表征[J]. *绝缘材料*, 2007, 40 (1): 4-7.
- [6] Ha S R, Ryu S H, Park S J, et al. Effect of clay surface modification and concentration on the tensile performance of clay/epoxy nanocomposites[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 448 (15): 264-268.
- [7] Wang Bing, Qi Ning. Study on the microstructure and mechanical properties for epoxy resin/montmorillonite nanocomposites by position[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2007, 76 (2): 146-149.
- [8] 熊艳丽, 王汝敏, 郑刚, 等. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. *中国胶粘剂*, 2005, 14 (7): 27-3.
- [9] 苗琦, 王小雪, 李根. 耐水型环氧树脂增韧剂的制备及应用[J]. *塑料科技*, 2008 (12): 80-83.
- [10] 刘刚, 张代军, 张辉, 等. 纳米粒子改性环氧树脂玻璃化转变温度的研究[J]. *热固性树脂*, 2009, 23 (2): 6-9.
- [11] 程鹏, 吕建, 王建, 等. 环氧电工塑料的固化反应动力学研究[J]. *热固性树脂*, 2009, 24 (3): 32-35.
- [12] Jae Y L, Mi J S, Sang W K. Effect of modified rubber compound on the cure kinetics of DGEBA/MDA system by Kissinger and isoconversional methods[J]. *Thermochimica Acta*, 2001, 371 (1-2): 45-51.
- [13] Arias M L, Frontini P M, Roberto J, et al. Analysis of the damage zone around the crack tip for two rubber-modified epoxy matrices exhibiting different toughen ability[J]. *Polymer*, 2003, 44 (7): 1537-1546.

STUDY ON PROPERTIES OF ECN/CSP BLENDS

Cao Qinghua^{1,2}, Sun Hongxiu^{1,2}, Ji Qinglin¹, Zhuang Wei^{1,2,3}

(1. College of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Changzhou Nanjing University High-tech Research Institute, Changzhou 213164, China; 3. Chemical Institution of Nanjing University, Nanjing 210093, China)

ABSTRACT ECN/CSP blends were prepared respectively by the method of direct dispersion and twice dispersion, the micro-morphology, mechanical properties and thermal properties of the blends were characterized by SEM、DMA、TGA、SEM and so on. The results showed that the mechanical properties of ECN/CSP blend which prepared by twice dispersion method were obviously better than the blends which prepared by direct dispersion method. When the dosage of CSP was 8 phr, ECN/CSP blend with better comprehensive properties could be prepared by twice dispersion method.

KEYWORDS CSP, ECN, blend, twice dispersion

日本加快碳纤维研发抢占高端领域

据报道,利用日本东丽公司碳纤维技术材料制造的波音系列飞机将于今秋正式在日本起航,今后碳纤维技术将在航空航天、风力发电、环保汽车等高端科技领域发挥重要作用。

碳纤维,继石器和钢铁等金属后,被国际上称之为“第三代材料”,因为用碳纤维制成的复合材料具有极高的强度,且超轻、耐高温高压,广泛应用于航空、汽车及国防领域等。

2008 年金融危机以后,全球碳纤维材料的需求同比下降 10%,但从 2010 年开始逐步增加,同比增加 15%,达到约 3 万 t,预计今后将每年增 15%~20%。日本三菱人造丝于 2011 年下半年开始启动 2 700 t/a 的大型生产线,主要生产风力发电设备所需的碳纤维复合材料,已宣布放弃核电的德国将成为重要客户,三菱已在德国增设相关业务部门,为今后不断扩大的需求提前作准备;东丽已于 2011 年 6 月在韩

国设立碳纤维材料工厂,计划 2012 年开始正式生产,同时已经确保面积等于 8 个东京体育馆的土地,为今后的增资扩产作准备。今后碳纤维材料将在航空、环境等领域广泛应用,主要市场也将从先进国转移至亚洲新兴国。(中聚网)

兰州石化成功开发首批热灌装塑料瓶盖料

兰州石化与华东销售紧密合作,以华东销售提供的技术指标为基础,选定国内瓶盖料需求有代表性的娃哈哈饮料为目标用户,结合本企业聚乙烯装置特点,与兰州化工研究中心共同开发,在高密度聚乙烯装置上试生产成功首批热灌装瓶盖料。新产品进入市场后,兰州石化的科研、生产和销售人员进入用户单位,开展技术服务,根据用户意见改进产品质量,使热灌装瓶盖料顺利进入工业化批量生产。

同时,该公司根据市场信息开发冷灌装瓶盖料产品,也获得了成功。(中国色母粒网)