

杂萘联苯聚芳醚酮改性环氧树脂的结构与性能

徐亚娟^{1, 2} 刘少兵¹ 廖功雄² 蹇锡高²

(1. 洛阳理工学院材料科学与工程系, 洛阳 471023; 2. 大连理工大学高分子材料系, 大连 116012)

摘要 采用新型耐高温高性能热塑性树脂杂萘联苯聚芳醚酮(PPEK)对环氧树脂(EP)进行共混改性。研究了共混物的结构和热力学性能, 并对其增韧机理进行了分析。结果表明, EP/PPEK/4, 4'-二氨基二苯砜共混物的热性能得到了提高而断裂韧性整体呈下降趋势。在添加 15 份 PPEK 时, 共混物的临界应力强度因子(K_{IC})略有提高, 即韧性略有提高。扫描电子显微镜证明共混物形成了均相结构, 缺少能量的吸收过程且界面结合力较弱。

关键词 杂萘联苯聚芳醚酮 环氧树脂 改性 增韧机理

环氧树脂(EP)由于在强度、模量、热稳定性及耐湿热、耐化学药品性、加工工艺性等方面的突出优点而作为高性能树脂基复合材料的主要基体树脂, 被广泛应用于航空航天等领域。但因其固化后质脆、耐冲击和应力性能差等缺点, 在很大程度上限制了其在高技术领域的应用。因而在保持其理想性质的基础上, 提高 EP 的韧性成为人们追求的目标。高性能热塑性树脂一般都具有高模量、高玻璃化转变温度(T_g)和高韧性, 能够在保持 EP 原来优异性能的同时, 明显提高其韧性, 成为近年来的研究热点^[1-3]。但一般用于增韧 EP 的热塑性树脂用量大、溶解性差, 通常需溶于二氯甲烷、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜等溶剂中, 因而在加工时需去除溶剂。

杂萘联苯聚芳醚酮(PPEK)^[4-5]是含二氮杂萘酮结构高性能聚合物中具有典型代表意义的一种新型高性能聚合物, 不仅具有一般高性能热塑性树脂的特点, 而且其全芳环非共平面扭曲的分子链结构赋予该类聚合物既耐高温又可溶解的优异综合性能, 较一般的高性能工程塑料耐热性提高, 且具有优异的可溶性。分子主链中既有刚性结构的芳环和杂萘环, 又含有改善高分子链柔顺性的醚键, 其 T_g 为 265℃, 在杂萘联苯聚芳醚系列聚合物中较低, 这也同时决定了它的力学性能在同类的聚合物中较为突出。其在提高 EP 韧性的同时, 可提高 EP 耐热等级, 从而能够制备出耐高温高性能的复合材料树脂基体。笔者采用 4, 4'-二氨基二苯砜(DDS)为固化剂, 研究了 PPEK 改性 EP 共混体系的热-力学性能和微观结构, 并探讨了其增韧机理。

1 实验部分

1.1 原材料

双酚 A 型双官能 EP(DGEBA): WSR618, 环氧值为 0.48~0.54, 低粘度无色液体, 蓝星新材料无

锡树脂厂;

4, 4'-二氨基二苯砜(DDS): 白色针状晶体粉末, 上海三爱思试剂有限公司;

PPEK: $M_n = 4.57 \times 10^4$ g/mol, 大连宝力摩公司。

1.2 主要仪器与设备

真空烘箱: DZ-2BC 型, 天津泰斯特仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Netzsch TG 209C 型, 德国耐驰公司;

电子万能试验机: RGT-5 型, 深圳瑞格尔仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): KYKY2800B 型, 北京中科科仪科技发展有限公司。

1.3 试样制备

将 PPEK 分别以 0、5、10、15 份加入到 DGEBA 中, 在 130℃ 条件下机械搅拌直到全部溶解成均一溶液; 然后在该温度下加入计量比为 30 份 DDS 固化剂, 继续搅拌直到 DDS 全部溶解均匀, 得到均一透明的溶液, 将熔融均一的共混物溶液倒入涂有脱模剂的模具中, 真空脱泡后进行固化, 固化条件为 150℃/3 h + 180℃/3 h + 200℃/2 h, 然后自然冷却到室温, 脱模加工制得试样。

1.4 性能测试

采用 DSC 仪测试固化后试样的 T_g , 升温速率为 10℃/min, 温度范围 50~350℃;

固化物的热分解温度常数在 DSC 仪上测试, 氮气氛围下, 升温速率为 20℃/min, 测试范围 30~700℃;

断裂韧性按 ASTM D5045-1996 测试;

SEM 测试: 对共混物断裂后的光滑断面进行了 CHCl_3 刻蚀, 以除去其中的聚合物相, 断裂面经喷金处理后采用 SEM 观察其形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PPEK 含量对共混物热性能的影响

表 1 是共混物固化后的热性能数据, 从其 T_g 可以看出, 共混物的 T_g 较纯 DGEBA 有所上升, 但随着 PPEK 含量的增加, T_g 呈下降趋势。一方面, 由于少量的 PPEK 对 DGEBA 网络结构起到一定的塑化作用, 有利于 DGEBA 的流动, 使共混物交联密度增大, T_g 升高; 另一方面, 较多的 PPEK 的稀释作用增大了交联点间的距离, 使得 T_g 下降, 两者的协同作用使得共混物的 T_g 随 PPEK 含量的增加而下降。另外, 尽管 PPEK 的加入使共混物的初始热分解温度 (IDT) 和最大热失重温度 (T_{max}) 有所下降, 但共混物在 385°C 以下不降解; 且 700°C 时的质量保持率随着 PPEK 含量的增加而增加, 所有材料的温度指数 (T_s)^[6] 都在 190°C 以上, 说明 PPEK 改性的 DGEBA 共混物仍具有良好的热稳定性。

表 1 共混物的热性能

PPEK/份	$T_g/^\circ\text{C}$	$IDT/^\circ\text{C}$	$T_{max}/^\circ\text{C}$	700℃ 质量保持率/%	$T_s/^\circ\text{C}$
0	181	395	419	15.20	196
5	193	395	416	15.01	195
10	188	387	411	17.79	194
15	187	387	408	17.89	192

2.2 PPEK 含量对共混物韧性的影响

共混物的临界应力强度因子 (K_{Ic}) 和临界应变释放能 (G_{Ic}) 如图 1 所示。从图 1 可以看出, 随着 PPEK 含量的增加, 共混物的 K_{Ic} 和 G_{Ic} 均先下降后上升, 但共混物的断裂韧性整体呈下降趋势。这是由于在该固化温度下, DGEBA 的交联反应程度适中, 韧性较好; 而加入 PPEK 后, 体系的交联密度分布不均, 使得裂纹的引发能量下降, 且较弱的界面结合难以形成裂纹铆钉或热塑性树脂的颗粒撕裂的能量吸收过程, 韧性下降。另外, PPEK 与 DGEBA 之间的作用力小, 因而在固化和受到冲击时, 共混体系很容易形成明显的两相界面, 部分甚至与基体完全脱离, 因此其增韧效果不明显。而在添加 15 份 PPEK 时, 共混物的 K_{Ic} 较纯 EP 略有升高, 这是由于 PPEK 含量的提高, 裂纹穿过 PPEK 颗粒时, 更多的颗粒拉伸断裂耗能, 形成了较多的 PPEK 颗粒撕裂的能量吸收过程, 引起的基体塑性变形增加, 消耗更多的能量, 使得断裂韧性有所升高。

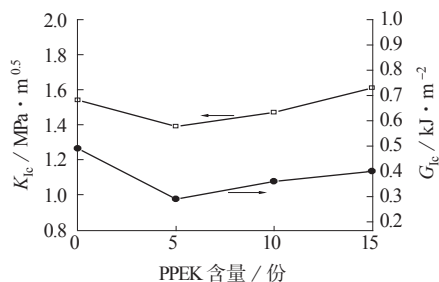
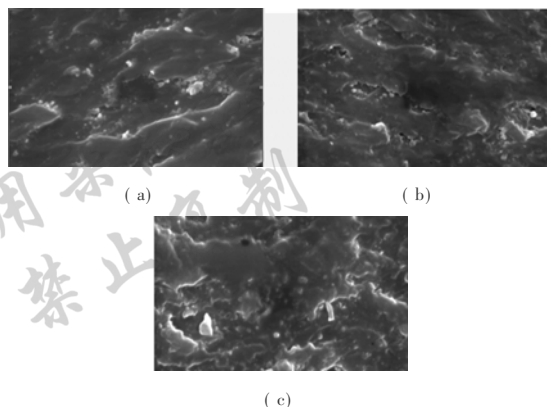


图 1 共混物的 K_{Ic} 和 G_{Ic}

2.3 DGEBA/PPEK/DDS 共混物的 SEM 及其增韧机理

DGEBA/PPEK/DDS 共混物的 SEM 照片如图 2 所示。



PPEK 含量: a—5 份; b—10 份; c—15 份

图 2 DGEBA/PPEK/DDS 共混物的 SEM 照片

从图 2 可以看出, 不同 PPEK 含量的共混物都形成了均相结构。可能是 PPEK 与 DGEBA 的互溶性差, PPEK 的加入使共混物的黏度增大, 在达到相分离以前已经达到凝胶化或玻璃化状态。大量的研究表明, 影响 EP/热塑性树脂共混物的韧性的一个最重要因素是共混物的两相结构, 因为均相体系缺少能量的吸收过程, 除非热塑性树脂与 EP 之间发生某种反应产生非常强的结合力, 一般不能明显提高 EP 的韧性。这也是 PPEK 改性 EP 共混物韧性提高不明显的主要原因。

为了进一步揭示 PPEK 改性 EP 的增韧机理, 对其断裂后的断面直接进行 SEM 测试, 观察其裂纹形貌, 以确定 PPEK 改性 EP 的增韧机理, 不同共混物的断面形貌图如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 未改性的 DGEBA 的冲击断面比较平滑, 断裂后产生的应力条纹也很少, 而且断裂方向比较单一, 裂纹之间没有任何约束作用, 呈现比较典型的脆性断裂特征。添加 PPEK 后的共混物断面十分粗糙, 但断裂面的裂纹之间没有互相拉

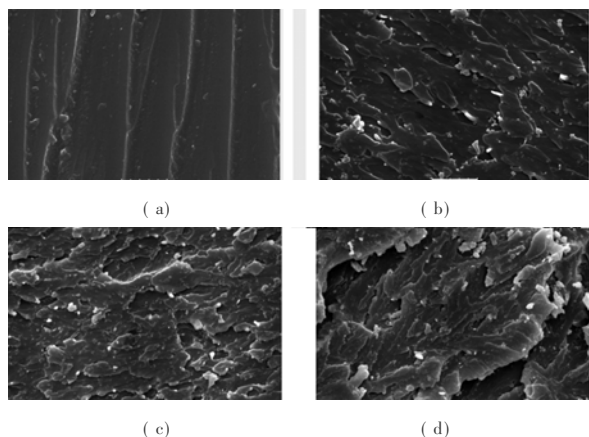


图3 DGEBA/PPEK/DDS 共混物的断裂面 SEM 照片
PPEK 含量: a—0 份; b—5 份; c—10 份; d—15 份

扯,断裂面松散,界面结合力弱,韧性下降。但随着 PPEK 含量的增加,可以看出共混物断裂面的应力分散现象越来越明显,添加 15 份 PPEK 的 DGEBA/PPEK/DDS 共混物的断面上有较多的细小裂纹,吸收更多的能量,这也是其韧性略有升高的原因。

3 结论

(1) 与纯 EP 相比, PPEK 的加入不降低共混物的热稳定性,同时提高了共混物的 T_g ,最大能提高 10°C 左右。

(2) 共混物的断裂韧性随着 PPEK 含量的增加先下降后上升,但整体呈下降趋势,表明 PPEK 的加

入对 EP 阻止裂纹的扩展作用不很明显,这是由于其与 EP 的界面结合力弱,裂纹的扩展沿着两相间的界面更容易断裂,因此断裂韧性没有提高。

(3) 对形貌和断裂面的 SEM 分析表明,共混物形成了均相结构,缺少能量的吸收过程;而且 PPEK 与 EP 之间的界面结合力弱。因而在固化和受到冲击时,共混物很容易形成明显的两相界面,部分甚至与基体完全脱离。这是韧性没有大幅度提高的原因。

参考文献

- [1] Bucknall C B, Partridge I K. Phase separation in epoxy resins containing polyethersulfone[J]. *Polymer*, 1983, 24: 639 - 644.
- [2] 宣英男, 黄勇, 蹇锡高. 环氧端基聚芳醚酮/环氧树脂复合体系的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18(2): 134 - 137.
- [3] Francis B, Thomas S, Jose J, et al. Hydroxyl terminated poly(ether ether ketone) with pendent methyl group toughened epoxy resin: Miscibility, morphology and mechanical properties[J]. *Polymer*, 2005, 46(26): 12 372 - 12 385.
- [4] 蹇锡高, 孟跃忠, 郑海滨, 等. 含二氮杂萘酮结构的聚醚酮及制备方法; 中国, 93109179.9[P]. 1993-07-26.
- [5] 蹇锡高, 陈平, 廖功雄, 等. 含二氮杂萘酮结构新型聚芳醚系列高性能聚合物的合成与性能[J]. *高分子学报*, 2003(4): 469 - 475.
- [6] 哈尔滨电工学院绝缘专业快速热老化科研组. 用数理统计法研究绝缘材料热老化试验[J]. *合成材料老化与应用*, 1976(2): 28 - 42.

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF EPOXY RESINS MODIFIED BY NOVEL POLY(PHTHALAZINONE ETHER KETONE)

Xu Yajuan^{1, 2}, Liu Shaobing¹, Liao Gongxiong², Jian Xigao²

(1. School of Materials Science and Engineering, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China;

2. Department of Polymer Science & Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

ABSTRACT A series of blends have been prepared by adding a novel thermoplastic poly(phthalazinone ether ketone) (PPEK) in various proportions to the epoxy resin. The structure and thermal-mechanical properties of the blends were studied, and the fracture mechanisms were analyzed. The results indicated that the thermal properties of EP/PPEK/DDS blends were enhanced but the fracture toughness decreased as a whole. The K_{IC} slightly increased with the addition of 15 phr PPEK and then the toughness of the blends increased slightly. SEM proved that the blends were homogeneous phase, which was lack of the fracture energy absorption of the blends and the interface bond were weak.

KEYWORDS PPEK, epoxy resins, modification, fracture mechanisms

克劳斯玛菲开设世界最大复合材料中心

注塑设备制造商克劳斯玛菲(KraussMaffei)日前宣布在德国慕尼黑开设一家世界上最大的一体化纤维复合材料技术中心。

公司称在技术中心内部一座已翻新好的大厅内已安装了高性能反应加工机械设备,用于生产纤维复合材料及其它零件。同时表示,大厅和旁边的注膜成型大厅并列,扩大了

一体化加工范围。

该中心在占地 1900 m^2 的反应加工机械大厅内安装有 11 台反应加工机械,用于多种加工过程,它将帮助克劳斯玛菲进行多种一体化加工工艺,如在零部件表面直接添加密封胶和胶粘剂。

该中心个别区域可进行关闭以保护客户机密,成品零部件亦可在克劳斯玛菲实验室进行检测。(PUWORLD)