

DGE - BHBTMBP / E - 51 / DDS 固化物的研究

梁汲媛 孙建中 赵 骞 林宇腾 周其云

(化学工程联合国家重点实验室,浙江大学化学工程与生物工程系,杭州 310027)

摘要 以4,4'-二氨基二苯基砒(DDS)为固化剂,用新型联苯芳酯型液晶环氧树脂[4,4'-双(4-羟基苯甲氧基)-3,3',5,5'-四甲基联苯二缩水甘油醚](DGE - BHBTMBP)改性普通双酚A型环氧树脂(E - 51),通过动态热机械性能分析、热重分析及扫描电子显微镜测试了DGE - BHBTMBP含量对DGE - BHBTMBP/E - 51/DDS固化物的热性能和力学性能的影响。结果表明,加入DGE - BHBTMBP的E - 51/DDS固化物的玻璃化转变温度(T_g)和初始分解温度都有所提高。加入质量分数为20%的DGE - BHBTMBP可使固化物的 T_g 和初始分解温度分别提高44℃和21.86℃。当其质量分数为4%时,固化物的力学性能明显提高,冲击强度和弯曲强度分别提高了136%和9%。

关键词 液晶环氧树脂 环氧树脂 改性 力学性能 热性能

环氧树脂(EP)具有优异的粘结性、耐磨性、力学性能、电绝缘性能及化学稳定性,是聚合物基复合材料中最重要的基体树脂,但其固化物具有脆性大、耐冲击强度低、易开裂等缺点,因此,对EP进行增韧是长期研究方向之一。目前,关于EP增韧的研究虽然取得了很大进展,但存在很多问题,如用反应性液态聚合物和热塑性塑料增韧EP,虽可使冲击强度成倍提高,但拉伸弹性模量、耐热性能、拉伸性能均有所下降。近年来有研究发现,液晶EP与普通EP相容性好,能够在不降低体系强度和拉伸弹性模量的前提下改性普通EP,是一种发展前景广阔的EP增韧材料^[1]。

液晶EP是一种分子结构中含有易取向的介晶单元和可反应的环氧基团的热固性液晶高分子,具有优异的尺寸稳定性、耐热性及耐冲击性能^[2]。目前,已有关于联苯型^[3-5]和芳酯型^[6-9]液晶EP改性普通EP的报道。常鹏善等^[7]研究发现,液晶EP能够有效提高E - 51型EP固化物的玻璃化转变温度(T_g)。当其质量分数为9%时,该固化物的 T_g 提高30℃。当其质量分数为50%时,该固化物的冲击强度提高72%,但其增韧效果不佳。杨小王等^[9]发现液晶EP对E - 51/4,4'-二氨基二苯基砒(DDS)固化物具有良好的增韧效果。同时发现,质量分数为5%的液晶EP可以将E - 51/DDS固化物冲击性能提高2.6倍,但此时 T_g 仅提高9℃。

Cai Zhiqi等^[10-13]合成了一种联苯芳酯型液晶EP[4,4'-双(4-羟基苯甲氧基)-3,3',5,5'-四甲基联苯二缩水甘油醚](DGE - BHBTMBP),该DGE - BHBTMBP是具有较大长径比的介晶基团。J. Y. Lee等^[14]研究发现具有较大长径比的介晶基团结构

的DGE - BHBTMBP的固化物具有较好的热性能和较高的 T_g 。笔者以DDS作为固化剂,研究了不同用量的DGE - BHBTMBP对E - 51固化物的力学性能和热性能的影响,并对其增韧机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 原材料

普通EP(E - 51):吴江合力化工有限公司;

DDS:纯度99%,江苏省昆山市寅生化工有限公司;

苋基三甲基氯化铵(BTMAC):分析纯,百灵威公司;

4,4'-二羟基-3,3',5,5'-四甲基联苯(TMBP):陕西省兰州市奥凯化工有限公司;

4-羟基苯甲酸(HBA)、乙酸酐(AA)、氯化亚砷(TC)、氨水、环氧氯丙烷(EC)等其它试剂和溶剂:分析纯,国药集团上海化试公司。

1.2 仪器及设备

动态热机械性能分析(DMA)仪:DMA Q800型,美国AT公司;

热重分析(TGA)仪:Pyris 1型,美国Perkin Elmer公司;

冲击试验机:Ceast型,意大利西斯特公司;

万能材料试验机:Z202型,德国Zwickroell公司;

扫描电子显微镜(SEM):XL30 - ESEM型,荷兰飞利浦公司。

1.3 DGE - BHBTMBP/E - 51/DDS固化物的制备
按文献[11]的合成方式合成DGE - BHBT-

MBP。然后将 DGE-BHBTMBP 按表 1 配方(按质量分数计)加入到 E-51 中,加热至完全熔化,再加入适量的固化剂 DDS,待 DDS 完全熔化后将混合物倒入预热的模具中,于 160℃/2 h + 180℃/2 h + 200℃/2 h 条件下固化,固化完成后缓慢冷却至室温再脱模。

表 1 试样配方

试样编号	E-51	DGE-BHBTMBP
1 [#]	100	0
2 [#]	98	2
3 [#]	96	4
4 [#]	94	6
5 [#]	92	8
6 [#]	90	10
7 [#]	80	20

1.4 性能测试

DMA 分析:试样尺寸 2 mm ×10 mm ×40 mm,升温速率为 3℃/min,摆动频率 1 Hz。
TGA:氮气气氛,升温速率为 20℃/min。
冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试,无缺口试样尺寸 4 mm ×10 mm ×80 mm。
弯曲强度按 GB/T 2570-1995 测试,移动速率 2 mm/min,试样尺寸 4 mm ×10 mm ×80 mm。
将试样断面喷铂后用 SEM 观察断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 DMA

图 1 为不同试样的 tan δ 曲线。由图 1 可见,随着 DGE-BHBTMBP 含量的增加,DGE-BHBTMBP/E-51/DDS 固化物的 T_g 逐渐升高。3[#]、6[#]、7[#] 试样 T_g 较纯 E-51/DDS 固化物的 186℃依次提高了 21.5℃、34℃、44℃,此结果与常鹏善^[7]和 Gao Jungang 等^[8]得到的结果相似。这是由于 DGE-BHBTMBP/E-51/DDS 固化物介晶区域排列紧密,限制了交联网络中分子链段的运动,而链段运动需要更大的能量,所以 T_g 提高。

2.2 热稳定性

对不同试样进行 TG 分析,结果如图 2 所示,部分数据见表 2。由表 2 可见,DGE-BHBTMBP 的加入提高了固化物的热稳定性。当加入质量分数为 20% 的 DGE-BHBTMBP 后,DGE-BHBTMBP/E-51/DDS 固化物的初始分解温度(质量保持率 95%)提高 21.86℃,达 394.49℃。这是由于 DGE-BHBTMBP 中的介晶单元刚性链段较长,介晶区域分子

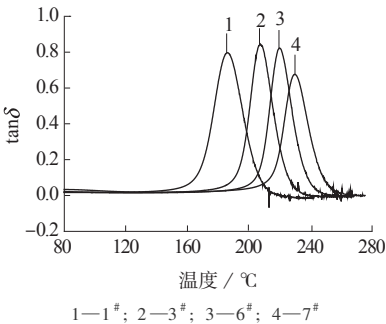


图 1 不同试样的 tan δ 曲线

排列紧密,使得 EP 固化网络中的自由体积减小,固化物交联密度提高,所以热稳定性变好。同样,加入液晶 EP 后,固化体系质量保持率为 90% 时的温度也有所提高。7[#] 试样质量保持率为 90% 时的温度提高了 12.18℃。

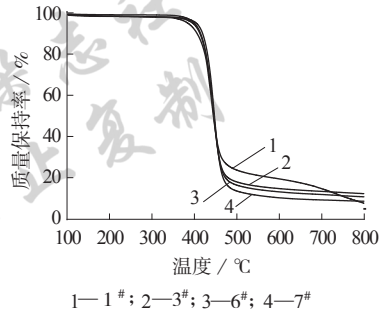


图 2 不同试样的 TGA 曲线

表 2 不同试样的 TGA 数据

试样编号	质量保持率	
	95%	90%
1 [#]	372.63	408.23
3 [#]	385.19	414.17
6 [#]	392.16	418.32
7 [#]	394.49	420.41

2.3 力学性能

对不同试样进行力学性能测试,结果列于表 3。由表 3 可见,当 DGE-BHBTMBP 质量分数为 4% 时,DGE-BHBTMBP/E-51/DDS 固化物的冲击强度达到最大为 45.768 kJ/m²,是 E-51/DDS 固化物的 2.4 倍。随着 DGE-BHBTMBP 含量的增加,冲击强度增幅逐渐减小,但均高于 E-51/DDS 固化物,这说明 DGE-BHBTMBP 对 E-51/DDS 固化体系具有增韧作用。同时,随着 DGE-BHBTMBP 含量的增加,E-51/DDS 固化体系的弯曲强度先增大后减少。当 DGE-BHBTMBP 质量分数为 6% 时,DGE-BHBTMBP/E-51/DDS 固化物的弯曲强度达到 157 MPa,较 E-51/DDS 固化物的提高了 20%。但当其质量分数为 20% 时,DGE-BHBTMBP/E-

51/DDS 固化物的弯曲强度反而下降到 124 MPa, 这可能是由于基体中的 DGE - BHBTMBP 含量过多, 与基体 E - 51 出现相分离。DGE - BHBTMBP 在 E - 51 基体中呈“海 - 岛”式结构分布。当 DGE - BHBTMBP 含量较少时, DGE - BHBTMBP 可以均匀分散在基体中, 能起到增韧增强作用。随着其含量继续增加, “海 - 岛”结构连在一起, 液晶区域集中, 与 E - 51 出现相分离。此时, DGE - BHBTMBP 起不到增韧作用, 弯曲强度略有下降。DGE - BHBTMBP 和 E - 51 相分离现象在钟文斌^[3]和 Gao Jungang^[8]的研究中也被发现。

表 3 不同试样的力学性能

试样编号	冲击强度 /kJ · m ⁻²	弯曲强度 /MPa
1 [#]	19.371	131
2 [#]	37.316	137
3 [#]	45.768	143
4 [#]	33.759	157
5 [#]	25.914	138
6 [#]	23.404	135
7 [#]	20.117	124

2.4 SEM

通过 SEM 可以观察到材料的断面形貌特征, 结果如图 3 所示。

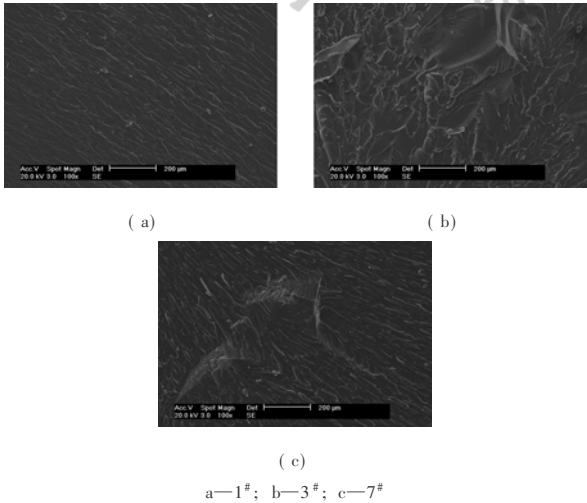


图 3 不同试样冲击断面的 SEM 照片 (放大 100 倍)

由图 3 可知, 在不添加 DGE - BHBTMBP 的纯 E - 51/DDS 固化体系中, 固化物受到外力作用产生裂纹, 裂纹在固化物中沿外力的方向前进, 基本不受阻碍。而在 DGE - BHBTMBP 的质量分数为 4% 的固化物中, 裂纹前进方向发生明显的改变, 这是因为 DGE - BHBTMBP 固化后的介晶区域是高度有序的, 而 E - 51 与 DDS 固化后形成无序区域。裂纹沿无序区域前进, 当遇到液晶有序区域时, 裂纹的前进

受到阻碍, 此时, 液晶有序区域吸收部分能量, 裂纹改变方向继续前进。由于能量被均匀分散在基体中的液晶有序区域分散吸收, 试样断裂就需要更大的能量, 冲击强度得到提高, 从而实现了液晶 EP 对固化物的增韧。

此外, 由图 3c 可见, 由于 DGE - BHBTMBP 的含量较多, 出现 DGE - BHBTMBP 的不均匀分布, 此时 DGE - BHBTMBP 和 E - 51 出现相分离。在某些区域裂纹的前进受到液晶有序区域的阻碍, 但更多的区域裂纹仍能不受阻碍的扩散, 导致增韧效果降低。

3 结论

(1) 随着 DGE - BHBTMBP 含量的增加, DGE - BHBTMBP/E - 51/DDS 固化物的 T_g 和热稳定性逐渐提高, 其增韧效果明显。

(2) 加入质量分数为 20% 的 DGE - BHBTMBP 可使固化物的 T_g 和初始分解温度分别提高 44℃ 和 21.86℃。当 DGE - BHBTMBP 质量分数为 4% 时, DGE - BHBTMBP/E - 51/DDS 固化物的综合性能最佳, 其中 T_g 提高 21.5℃, 初始分解温度提高 12.56℃, 弯曲强度提高 9.2%, 冲击强度提高 136%。

参考文献

[1] 钱军民, 李旭祥. 环氧树脂增韧增强改性研究进展[J]. 中国塑料, 2001, 15(5): 12 - 18.

[2] 沈敏敏, 吕满庚, 陈用烈, 等. 液晶环氧树脂复合材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2004(2): 36 - 41.

[3] 钟文斌, 王霞瑜. 液晶环氧树脂改性普通环氧树脂的研究[J]. 粘接, 2000, 21(1): 17 - 20.

[4] Panchaipetch P, Ambrogio V, Giamberini M, et al. Epoxy + liquid crystalline epoxy coreacted networks: I. Synthesis and curing kinetics[J]. Polymer, 2001, 42(5): 2067 - 2075.

[5] Panchaipetch P, Ambrogio V, Giamberini M, et al. Epoxy + liquid crystalline epoxy coreacted networks: II. Mechanical properties[J]. Polymer, 2002, 43(3): 839 - 848.

[6] 陈立新, 王汝敏, 蓝立文, 等. 原位聚合液晶环氧改性环氧树脂的研究[J]. 材料工程, 2001(3): 20 - 22.

[7] 常鹏善, 左瑞霖, 王汝敏, 等. 一种液晶环氧增韧环氧树脂的研究[J]. 高分子学报, 2002(5): 682 - 684.

[8] Gao Jungang, Hou Guixiang, Wang Yong. Curing and morphology of BPA epoxy resin/LC epoxy resin PEPEB composites[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2007, 46(5): 489 - 493.

[9] 杨小王, 陆绍荣, 虞锦洪, 等. 新型酯类环氧液晶的合成及应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(2): 39 - 42.

[10] Cai Zhiqi, Sun Jianzhong, Zhou Qiyun, et al. Synthesis and char-

- acterization of a novel liquid crystalline epoxy resin with combining biphenyl and aromatic ester-type mesogenic unit[J]. J Polym Sci A: Polym Chem, 2007, 45(17): 727 - 735 .
- [11] Cai Zhiqi, Sun Jianzhong, Wang Daodeng, et al. Studies on curing kinetics of a novel combined liquid crystalline epoxy containing tetramethylbiphenyl and aromatic ester-type mesogenic group with diaminodiphenylsulfone[J]. J Polym Sci A: Polym Chem, 2007, 45(17): 3922 - 3928 .
- [12] Cai Zhiqi, Sun Jianzhong, Ren Hua, et al. Effects of the heating rate and the amount of organic montmorillonite on the thermal properties of the novel liquid crystalline epoxy nanocomposite [J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2008, 47 (4): 363 - 366 .
- [13] Cai Zhiqi, Qi Dongming, Sun Jianzhong, et al. Studies on cure kinetics of diglycidyl ether of 4,4'-bisphenol/4,4'-diaminobiphenyl using the advanced isoconversional method[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2008, 47(11): 1105 - 1108 .
- [14] Lee J Y, Jang J, Hong S M, et al. Relationship between the structure of the bridging group and curing of liquid crystalline epoxy resins[J]. Polymer, 1999, 40(11): 3197 - 3202 .

STUDY ON DGE-BHBTMBP/E-51/DDS CURED

Liang Jiyuan, Sun Jianzhong, Zhao Qian, Lin Yuteng, Zhou Qiyun

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

ABSTRACT By using 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS) as the curing agent, an epoxy resin based on diglycidyl ether of bisphenol A (epoxy resin E - 51) was modified with a novel liquid-crystalline epoxy resin combining biphenyl and aromatic ester-type mesogenic units, diglycidyl ether of 4,4'-bis (4-hydroxybenzoyloxy)-3,3',5,5'-tetramethyl biphenyl (DGE-BHBTMBP). The influences of DGE-BHBTMBP on the thermal and mechanical properties of final cured resin systems were investigated by DMA, TGA and SEM. The results showed that DGE-BHBTMBP could increase the glass-transition temperature(T_g) and the initial temperature of decomposition (T_d). Its T_g and T_d increased 44 °C and 21.8 °C with 20% DGE-BHBTMBP, respectively. The curing system with 4% DGE-BHBTMBP had the good mechanical properties. The impact strength and the bending strength of the cured resin increase by 136% and 9% , respectively.

KEYWORDS liquid crystalline epoxy resin, epoxy resin, mechanical properties, modify, thermal properties

优惠销售 2000 ~2009 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2009 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 10 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析,应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 260 元/套, 单册价格如下:

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 50 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 45 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 40 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 35 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 30 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 25 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 170 元/盘。

本光盘除收录上述 10 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2000 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>