

液晶双马来酰亚胺改性环氧树脂的研究

刘柏松 刘国栋 张留成

(河北工业大学高分子科学与工程研究所, 天津 300130)

摘要 采用一种含芳酯键的液晶双马来酰亚胺单体(BMI)改性环氧树脂/芳香胺固化体系, 对比了改性前后环氧树脂的性能。发现 BMI 可以显著提高环氧树脂的韧性, 并且对环氧树脂的耐热性有一定改善作用。同时, BMI 对环氧树脂/芳香胺固化体系的凝胶化反应存在明显的催化作用。

关键词 液晶 双马来酰亚胺 环氧树脂 增韧 改性

环氧树脂不仅具有良好的粘接性和电性能, 而且易于加工, 已被广泛用于航空、航天、自动化、电子工业等领域。但是, 由于环氧树脂的冲击强度和断裂韧性较低, 尤其是作为结构材料时上限使用温度比较低, 因而限制了其应用领域的进一步拓展。因此, 环氧树脂的增韧改性及提高其耐热性一直是研究的热点。

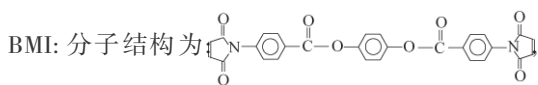
近年来, 热致性液晶单体(TLCM)增韧环氧树脂引起了国内外学者的广泛关注。在环氧树脂中加入一定量的 TLCM, 一定条件下便可以形成取向有序的介晶域, 这种取向结构通过固化交联以微纤、颗粒等形式被不可逆地固定下来。当材料受到外界冲击作用时, 这些介晶域能像宏观纤维增强基体一样承受应力并起到分散应力的作用, 阻碍裂纹的扩展, 吸收更多的能量, 从而表现出较高的韧性。此外, 由于 TLCM 自身的结构特点, 可在改善环氧树脂韧性的同时, 提高环氧树脂的模量和耐热性, 所以用 TLCM 改性环氧树脂具有很好的应用前景^[1-3]。

但是, 当前采用的 TLCM 多是环氧类液晶单体^[4-7], 其它种类的液晶单体则少有报道。笔者采用一种含芳酯键的液晶双马来酰亚胺单体(BMI)改性环氧树脂/芳香胺固化体系, 对比了改性前后材料的性能, 分析了 BMI 对固化体系的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

环氧树脂: E-54, 无锡环氧树脂厂;



自制^[8];

间苯二胺(MPDA): 分析纯, 天津光复精细化工研究所;

4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM): 化学纯, 国药集

团化学试剂有限公司。

1.2 仪器、设备

冲击试验机: X CJ-40 型, 河北承德试验机厂;

多功能电子试验机: CMT-6104 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

热失重分析仪: SDT-2960 型, 美国杜邦公司;

差示扫描量热(DSC)仪: 2000 2910 型, 美国杜邦公司;

扫描电子显微镜(SEM): XL-30ESEM 型, 荷兰 Philips 公司。

1.3 材料制备

按环氧树脂质量分数的 0.2%、0.5%、1.0%、1.5% 称取一定量的 BMI、环氧树脂(相应试样编号为 C1、C2、C3、C4)加入烧瓶中, 在氮气保护下升温至 120℃, 搅拌至均相透明体系, 将温度降至 70℃后, 倒入已熔融的摩尔比为 6:4 的 MPDA 和 DDM 固化剂中搅拌均匀, 真空脱泡后, 倒入已预热的模具中, 放入烘箱按程序升温固化。纯环氧树脂也按上述工艺制备, 编号为 C0。

1.4 性能测试

拉伸性能参照 GB/T 1040-1992 测试, 试样尺寸 14 mm × 3.3 mm × 3.6 mm;

弯曲性能参照 GB/T 9341-2000 测试, 试样尺寸 80 mm × 15 mm × 3.6 mm;

冲击性能参照 GB/T 2571-1995 测试, 试样尺寸 80 mm × 10 mm × 3.6 mm, 无缺口。

2 固化工艺的确定

使用 DSC 仪, 采用非等温分析法确定环氧树脂的固化反应条件。升温速率分别为 5、10、15、20℃/min。环氧树脂/芳香胺固化体系的 DSC 结果见表 1。

表1 不同升温速率下环氧树脂/芳香胺固化体系的DSC结果

项目	升温速率/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$			
	5	10	15	20
$T_{\text{gel}}/^{\circ}\text{C}$	103.3	125.0	132.7	139.7
$T_{\text{p}}/^{\circ}\text{C}$	136.8	158.6	169.6	180.7

注: T_{gel} ——凝胶温度; T_{p} ——峰顶温度。

通过凝胶温度和峰顶温度分别对升温速率作图,将升温速率外延至零,此时所得的凝胶温度和峰顶温度近似为固化反应的凝胶温度和固化温度(T_{cure}),得出 $T_{\text{gel}}=95.8^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{cure}}=125.8^{\circ}\text{C}$ 。

测试 BMI 含量为 1.0% 的环氧树脂/芳香胺固化体系在四种升温速率下的 DSC 曲线,按相同方法处理后得: $T_{\text{gel}}=75.9^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{cure}}=118.7^{\circ}\text{C}$ 。可以看出,加入 BMI 后,固化体系的凝胶温度下降较多,而固化温度变化不大。另外,针对芳香胺固化环氧树脂体系多采用分阶段固化的特点(即低温凝胶和高温固化两个阶段),确定固化工艺为: $80^{\circ}\text{C}/2\text{h}+160^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 。

3 结果与讨论

3.1 力学性能

图1~图3分别为 BMI 含量对环氧树脂/芳香胺固化体系拉伸、弯曲和冲击性能的影响曲线。从图1~图3可以看出,改性后环氧树脂的拉伸强度和弯曲强度变化不大,但冲击强度随 BMI 含量的增加而提高。BMI 含量为 1.0% 时的冲击强度较改性前提高了 78%, BMI 含量为 1.5% 时提高了约 100%。需要指出的是实验过程中, BMI 含量为 2.0% 时按既定工艺条件难以制备相应的浇铸材料,

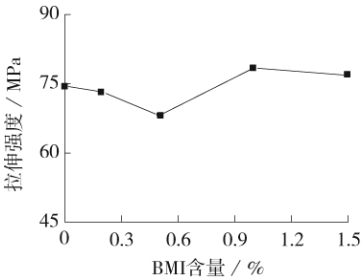


图1 BMI 含量对环氧树脂拉伸性能的影响

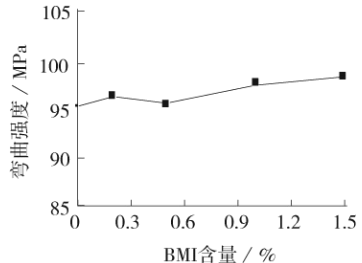


图2 BMI 含量对环氧树脂弯曲性能的影响

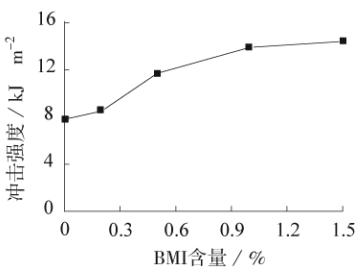


图3 BMI 含量对环氧树脂冲击性能的影响

环氧树脂、BMI 和固化剂三者在混合过程中体系即出现凝胶现象,这与固化工艺确定过程中加入 BMI 后测定的 T_{gel} 由 95.8°C 降至 75.9°C 相一致,说明 BMI 有助于形成网络交联结构,对环氧树脂/芳香胺固化体系的凝胶化反应有明显的催化作用。

图4为环氧树脂改性前后试样冲击断面的 SEM 照片。从图4可以看出,未改性环氧树脂断面微纤形状模糊,具有典型的脆性断裂特征;改性后环氧树脂断面出现更多微纤,“树枝”形状更为明显,表明改性后环氧树脂冲击韧性得到一定提高。这与环氧树脂冲击强度随 BMI 含量的增加而增大的实验结果相一致。

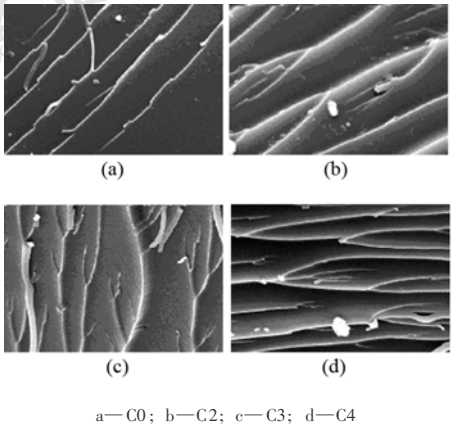


图4 环氧树脂改性前后试样冲击断面的 SEM 照片

3.2 热性能

表2为热失重数据分析结果。从表2可以看出,改性环氧树脂热分解温度随 BMI 含量增加有所升高。原因在于 BMI 分子中含有耐热性极好的苯环和酰亚胺结构,从而赋予环氧树脂更好的耐热性。

表2 环氧树脂及其复合材料的热失重分析结果

项目	C0	C1	C2	C3	C4
$T_{\text{d}5}$	371.1	371.7	372.2	376.5	377.5
$T_{\text{d}50}$	406.1	406.8	406.5	408.2	409.6
$T_{\text{d}75}$	443.2	443.5	443.6	446.7	445.8
T_{max}	388.5	390.6	391.2	393.5	395.5

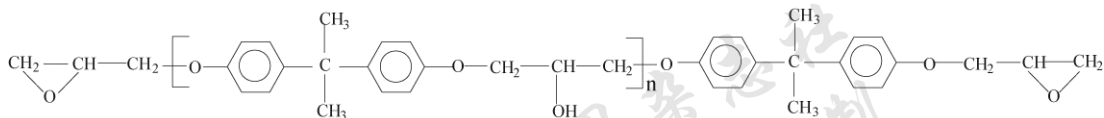
注: $T_{\text{d}5}$ —失重 5% 时的温度; $T_{\text{d}50}$ —失重 50% 时的温度; $T_{\text{d}75}$ —失重 75% 时的温度; T_{max} —最大失重速率温度。

但是由于 BMI 含量较少使得温度并未提高很多。

3.3 改性机理探讨

环氧树脂/芳香胺固化体系中主反应为环氧基与氨基的反应。由于伯胺的反应活性远大于仲胺,二者同环氧基的反应速率常数之比可高达 7~12,所以固化过程按反应的先后顺序可大体分为以下两个阶段:环氧基同伯胺反应生成线型聚合物的阶段,以及仲胺同环氧基反应生成交联网络的阶段。

BMI 结构中, C—C 双键受邻位两个羰基的吸电子作用而成为贫电子键,因而易与二元胺等含活泼氢的化合物发生 Michel 加成反应。有研究^[9]表明该类反应的活化能和反应温度均低于伯胺与环氧基的反应,所以在环氧树脂/芳香胺固化体系中加入一定量的 BMI,体系达到一定温度后首先会发生



由于含有一定的醚键和脂肪键,柔顺性优于 BMI。在这种情况下加入 BMI 又可使体系交联点间的刚性增加,使得材料强度不会因交联密度减小而降低很多。(3) TLCM 的自增强特性:一定温度范围内液晶聚合物倾向于形成微纤,从而以分散相的形式存在于树脂基体中。在外界应力作用下,作为分散相的微纤可引发微裂纹和剪切带,吸收大量的断裂能。同时微纤对裂纹扩展具有约束闭合作用,它横架在断裂面上,阻止裂纹进一步扩展成为裂缝。

4 结论

用少量液晶 BMI 改性环氧树脂/芳香胺固化体系,可以明显改善环氧树脂的韧性,同时环氧树脂的耐热性也有一定程度提高。材料韧性提高的主要原因在于 BMI 对交联密度的影响以及液晶聚合物的自增强特性。另外, BMI 含量为 2% 时,按原有固化

BMI 同二元胺(MPDA 或 DDM) 的扩链反应,使得液晶 BMI 转变为液晶双马齐聚物。这也是 BMI 改性环氧树脂/芳香胺固化体系与其它改性体系的不同之处。一定温度下液晶齐聚物具有规则排列、形成有序结构的倾向。并且由于结构中含有一定量的仲胺基团,该齐聚物仍可起到固化剂的作用,同环氧基进一步反应生成三维交联网络。

双马齐聚物对材料力学性能的影响可概括为:

(1) 对交联密度的影响:消耗一定量的伯胺基团,降低了环氧基与氨基反应的几率,从而降低了固化体系的交联密度,增加了材料的韧性。(2) 对交联点间链段柔顺性的影响:双酚 A 型环氧树脂是由环氧氯丙烷与双酚 A 合成的齐聚物,其分子式可表示为:

工艺难以制备材料,说明 BMI 对体系凝胶化反应存在催化作用。

参考文献

- 1 陈平,刘胜平.环氧树脂.北京:化学工业出版社,1999.
- 2 孙曼灵.环氧树脂应用原理与技术.北京:机械工业出版社,2002.
- 3 李桂林.环氧树脂与环氧涂料.北京:化学工业出版社,2004.
- 4 左瑞霖,梁国正,常鹏善,等.材料导报,2003,17(5):55
- 5 常鹏善.液晶环氧增韧环氧树脂基体的研究[学位论文],西安:西北工业大学,2001.
- 6 陈立新,王汝敏,常鹏善.液晶环氧/二元胺/CYD-128 体系固化行为的研究-II 性能及增韧机理.热固性树脂,2001,16(3):1
- 7 Prakaipetch Punchaipetch, Veronica Ambrogio, Marta Giamberini, et al. Polymer,2002,43:839
- 8 冯磊.液晶热固性双马来酞亚胺树脂与不饱和聚酯树脂的共聚改性研究[学位论文],天津:河北工业大学,2005.
- 9 刘建华.绝缘材料通讯,1996(3):41

STUDY ON EPOXY RESIN MODIFIED BY LIQUID CRYSTAL BISMALIMIDES

Liu Baisong, Liu Guodong, Zhang Liucheng

(Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

ABSTRACT The system of epoxy(E-54)/amine modified by liquid crystal bismaleimides (BMI) was studied. It was found that BMI could improve effectively the material's impact strength, at the same time, the heat-resist properties could be improved in some degree. Moreover, BMI could obviously accelerate the rate of gelatin reaction.

KEYWORDS liquid crystal, bismaleimides, epoxy resin, toughening, modification

PP 用新型无卤阻燃剂

美国 Chemtura 公司开发出一种适用于 PP 的高性价比阻燃剂 Reogard 2000。该阻燃剂不含卤素,适于挤出和注塑

成型建筑材料及电子器件,阻燃性可达 UL94-V0 级,加工时不产生乳状物质,也不会发出氨类气味,在均聚 PP 中的用量很低,且可提高材料的冲击性能和热变形温度。(网通)