

环氧树脂/液晶聚合物体系的形态、力学性能和热稳定性*

韦 春^{1,2} 谭松庭¹ 刘敏娜¹ 王霞瑜¹

(¹湘潭大学高分子材料研究所 湘潭 411105)

(²桂林工学院材料与化学工程系 桂林 541004)

摘 要 合成了一种端基含有活性基团的热致性液晶聚合物(LCPU), 用其改性环氧树脂 CYD-128/4,4'-二氨基二苯砜(DDS)固化体系, 对改性体系的冲击性能、拉伸性能、弯曲性能、弹性模量、断裂伸长率、玻璃化转变温度 T_g 、热失重温度 TG 与 LCPU 含量的关系进行了探讨, 对不同种类液晶化合物改性 CYD-128/DDS 体系效果进行了比较, 用扫描电镜(SEM)研究了材料断面的形态结构. 结果表明, LCPU 的加入可以使固化物的力学性能和热稳定性提高, 改性后材料断面的形态逐渐呈现韧性断裂特征.

关键词 环氧树脂, 液晶化合物, 改性, 形态

环氧树脂(EP)是一种热固性树脂, 因具有优异的粘接性、机械强度、电绝缘性等特性, 而广泛应用于电子材料的浇注、封装以及涂料、粘合剂、复合材料基体等方面. 由于其交联网络结构的特点, 固化后质脆、耐冲击和应力开裂的能力较差, 从而限制了它在某些领域的应用.

对环氧树脂的增韧研究已有不少文献报道, 如添加活性液体橡胶(CTBN、ATBN)^[1]、端功能基热塑性工程塑料^[2,3]等, 但对含有活性端基的液晶性聚合物增韧环氧树脂的性能及其断裂形态结构的系统研究, 迄今文献报道较少.

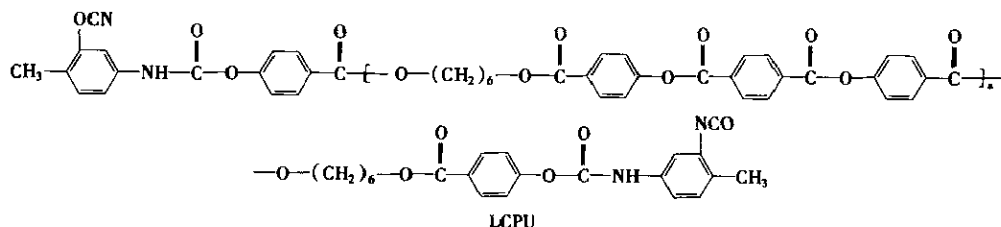
综合国内外研究工作^[4,5], 本文用自行合成的具有活性端基的热致性液晶聚合物(LCPU)改性

环氧树脂, 研究了该液晶聚合物对环氧树脂的冲击强度、拉伸强度、弹性模量、断裂伸长率、玻璃化转变温度的影响, 探讨了不同种类液晶化合物对体系性能的影响, 对材料断裂面的形态结构与力学性能之间的关系进行了分析.

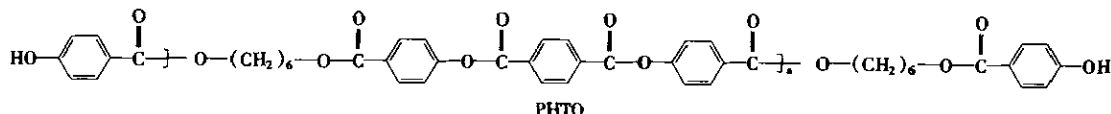
1 实验部分

1.1 主要原料

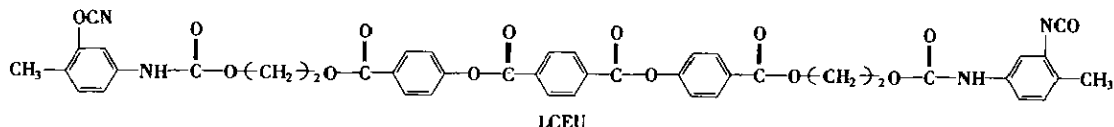
环氧树脂(CYD-128), 环氧值为 0.52, 岳阳化工厂; 4,4'-二氨基二苯砜(DDS), 上海试剂三厂, 反应型热致性液晶聚合物(LCPU), 自制, 浅黄色固体, 液晶温度区间为 210 ~ 260℃, 其化学结构如下:



热致性液晶共聚酯(PHTO), 自行合成^[6], 浅黄色固体, 液晶相温度为 230 ~ 280℃, 分子结构为:



热致性液晶化合物(LCEU), 自行合成, 白色固体, 液晶相温度为 160 ~ 220℃. 分子结构为:



* 2001-05-15 收稿, 2001-07-15 修稿; 广西自然科学基金资助项目(桂科自 0135016)和湖南省教委资助项目(99C109); ** 通讯联系人

1.2 固化试样的制备

将环氧树脂、DDS 和液晶性聚合物按一定比例称量好,将液晶聚合物加入环氧树脂中,加热至使液晶聚合物完全溶解在环氧树脂中,迅速冷却至室温,再加入 DDS,加热至 130℃,待 DDS 全部熔化后倒入已加热的模具中,将模具放入真空干燥箱中抽气 20 min,再将模具放入恒温烘箱中按 120℃/2 h-160℃/2 h-180℃/2 h 的固化程序固化。

1.3 性能测试

1.3.1 冲击强度 承德材料试验机厂的 XJJ-50 冲击试验机,无缺口试样,试样尺寸 80 mm × 10 mm × 4 mm,按 GB1043-79 测试。

1.3.2 拉伸强度 深圳市瑞格尔仪器有限公司的 RGT-5 材料试验机,哑铃形试样,试样尺寸 80 mm × 10 mm × 2 mm,拉伸速度 10 mm/min,按 GB1040-92 测试。

1.3.3 玻璃化转变温度 T_g Perkin-Elmer DSC-7 差热分析仪, N_2 气氛,升温速率 10 K/min。

1.3.4 冲击断面的形貌 JEOL JSM-560LV 扫描电镜,材料的冲击断面经刻蚀后喷金处理。

1.3.5 热失重温度 TG 上海天平仪器厂 WRT-3P 微量热天平, N_2 气氛,升温速率 10 K/min。

2 结果与讨论

2.1 LCPU 含量对环氧固化物力学性能的影响

LCPU 含量对改性体系冲击强度、拉伸强度、弯曲强度、弹性模量、断裂伸长率的影响见图 1~图 5。

从图 1 中冲击强度与 LCPU 含量的对应关系看,当 LCPU 加入量为 5 份时,改性体系的冲击强度达到 42.8 kJ/m²,提高了 3.6 倍,随着 LCPU 加入量的增加,冲击强度有所下降,但均比未加 LCPU 的体系要提高 2 倍以上,这说明由于 LCPU 端基上的活性基团已经键入环氧树脂的交联网络中,在一定程度上起到了网络结点的作用,在材料受到冲击能量的时候,可以起到应力分散和承受应力的作用,增加了材料的断裂能,从而使材料的韧性提高,冲击强度提高。

一般对环氧树脂在增韧改性的同时,材料的强度往往要降低,而我们加入 LCPU 的改性体系,其强度不仅没有降低,反而有不同程度的提高,从图 2~图 5 中可见,LCPU 的加入不仅没有使体系的强度降低,反而随 LCPU 加入量的增加,拉伸强度、弯曲强度、弹性模量、断裂伸长率均有不同程

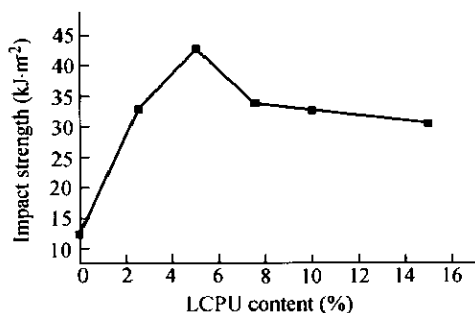


Fig. 1 Effect of LCPU content on impact strength

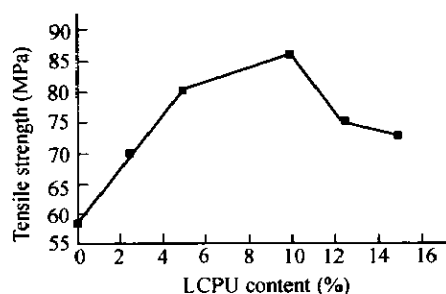


Fig. 2 Effect of LCPU content on tensile strength

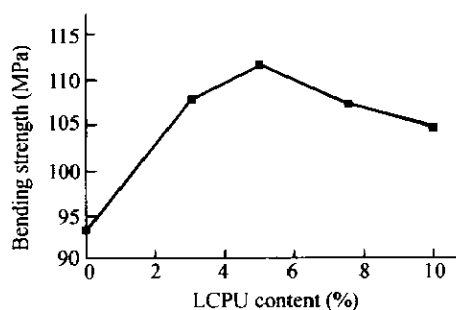


Fig. 3 Effect of LCPU content on bending strength

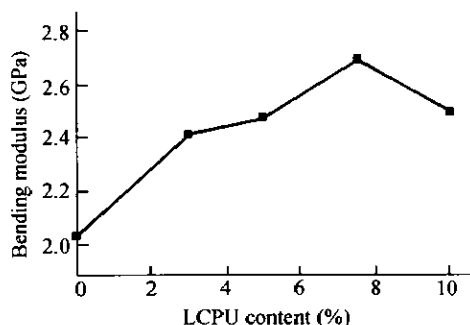


Fig. 4 Effect of LCPU content on elastic modulus

度的提高,表明液晶高分子具有较高的承受应力的特征。当改性体系 LCPU 加入量为 10% 时,拉伸强度达到 86.08 MPa,提高 50%,LCPU 5% 时,弯曲

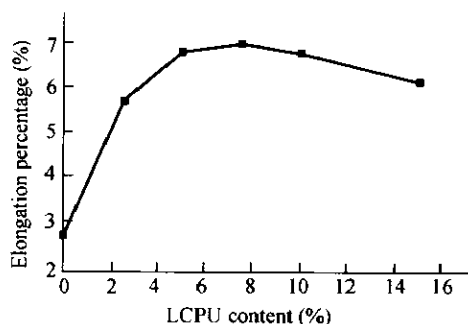


Fig. 5 Effect of LCPU content on elongation percentage

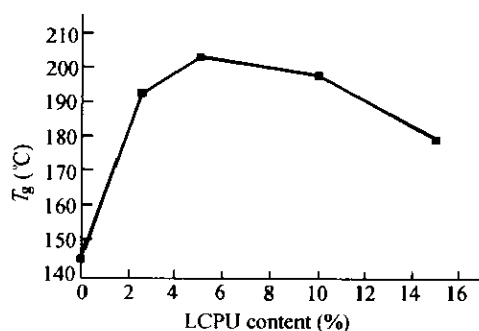
强度达到 111.44 MPa, 提高 20%; 当 LCPU 加入量为 7.5% 时, 弹性模量为 2.7 GPa, 提高 35%, 断裂伸长率为 7.06%, 提高 1.6 倍. 值得一提的是, 拉伸强度极大值出现在 LCPU 含量为 10% 时, 而冲击强度、弯曲强度、弹性模量、断裂伸长率的极大值却出现在 LCPU 含量为 5% 和 7.5% 时, 这种情况的出现与液晶与体系的相容性有关, 液晶在体系中含量大, 其自增强作用越大, 但含量过大, 液晶在体系中的分散程度下降, 与体系的相容性变差, 所以强度反而会下降, 所以, 当液晶含量适当的时候, 固化网络中液晶与环氧树脂形成化学键及在网络中分布合理, 可以达到最好的增韧、增强效果.

2.2 LCPU 含量对改性体系 T_g 的影响

由图 6 可见, 改性固化体系的 T_g 由于 LCPU 的加入而普遍升高 36~60℃, 特别是在加入量仅为 5 份时, T_g 升高了 60℃. LCPU 作为一种端基具有一 NCO 基团的液晶聚合物, 其既可促进 DDS 与环氧树脂的固化, 又可与环氧树脂发生固化反应, 同时其本身的液晶基元的自取向作用, 使环氧固化网络结构更加紧密而有序, 从而使试样的 T_g 由于 LCPU 的加入而普遍提高, 随着 LCPU 加入量的增加, 固化物的 T_g 有所下降, 这种差别主要是液晶聚合物增加, 固化体系粘度增大, 固化体系的网络结构密度有所减少, 这方面的研究正在进行当中, 有关的内容也将陆续报道.

2.3 LCPU 含量对改性体系热失重温度的影响

从图 7 的 TG 曲线中得到, 当 LCPU 含量为 0 时, 固化物的热失重起始温度为 301.7℃; 2.5% 时, 333.2℃; 5% 时, 333.2℃; 10% 时, 337.6℃; 15% 时, 336.7℃. 随着液晶化合物含量的增加, 固化物的热失重起始温度提高, 其中最大提高了 36℃. 从最大失重速率对应温度看, LCPU 含量为

Fig. 6 Effect of LCPU content on T_g

0 时, 为 340.2℃; 2.5% 时, 为 364.7℃; 5% 时, 为 363.1℃; 10% 时, 为 371.7℃; 15% 时, 为 373.6℃, 表明随着液晶聚合物含量增加, 固化物的热稳定性提高. 这种热稳定性提高的原因是因为 LCPU 的端基—NCO 基团与环氧树脂中的一 OH 基发生了交联反应, 同时液晶在体系中的有序排列, 使环氧树脂固化网络的交联密度提高, 从而使热稳定性提高.

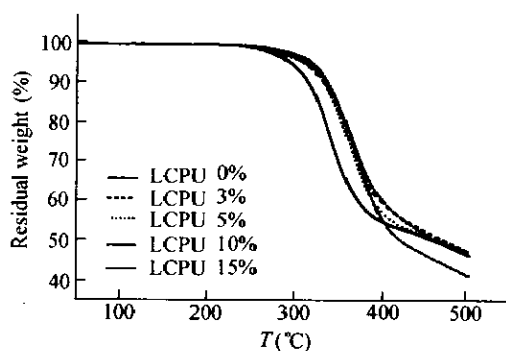


Fig. 7 Thermogravimetric curves of curing materials at different LCPU content

2.4 不同种类的液晶聚合物对改性体系性能的影响

为了比较活性端基液晶聚合物的加入与其它种类液晶化合物的加入对改性体系性能的影响, 我们进行了对比实验, 结果见表 1.

从表 1 中可见, 在比较的三种热致性液晶化合物中, 在加入量都为 3% 时, LCPU、LCEU 的改性作用比 PHTO 明显, LCPU 使改性材料的 T_g 提高到 164.41℃, 热失重温度提高到 333.2℃, 冲击强度提高到 35.75 kJ/m², 拉伸强度提高到 72.12 MPa, 特别是热失重温度、冲击强度提高幅度较大, 比较这三种液晶化合物的化学结构, 其差别主要是 LCPU、LCEU 在分子链的末端有活性的反应

Table 1 Influence of the kinds of liquid crystalline compounds on T_g , impact strength and tensile strength for the modified system

Fomular	T_g (°C)	TG^* (°C)	Impact strength (kJ·m ⁻²)	Tensile strength (MPa)
CYD128/DDM = 100/26	144.63	308.2	14.5	52.09
CYD128/DDM/LCPU = 100:26:3	164.41	333.2	35.75	72.12
CYD128/DDM/PHTO = 100:26:3	154.77	306.2	26.0	71.81
CYD128/DDM/SHLC = 100:26:3	162.96	337.6	27.0	66.81

* The curing agent of this curing system was 4,4'-diaminodiphenylmethane. The curing process was 80°C/2 h-140°C/2 h-160°C/2 h.

TG:the starting temperature of weight loss

基团,可以与环氧树脂发生固化反应,而 PHTO 是聚芳酯液晶聚合物,分子链末端没有反应基团,所以它在改性体系中只是以物理共混的方式存在,没有化学键与环氧树脂相连接,由此可见,化学键的结合及液晶的有序排列使固化网络的结构密度更加紧密,使材料的热性能和韧性得到提高.但是,从拉伸强度的数据看,体系中是否存在化学键连接似乎与改性体系强度的增加关系不大,这主要是因为体系中只要存在液晶的刚性介晶基元,其强大的自增强性就可以使体系的强度增大.

2.5 材料冲击断面的形貌

图 8 为不同 LCPU 加入量、不同的液晶聚合物改性材料冲击断面的 SEM 照片,LCPU 为 0% 时,为未改性空白试样断裂面的形态结构,冲击断裂面非常平滑,断口尖锐,且在同一方向发生断裂,属于典型的脆性断裂,随着 LCPU 含量的增加,断裂面渐趋圆滑,且断裂方向趋于分散,5%

时,出现了趋向于剪切变形的形态,渐呈韧性断裂特征,随着液晶含量的增加,到 LCPU10% 时,可以看见出现了许多分散的第二相微区,图 8(f)是这些微区的放大的形态,可以看到,这些第二相微区成为应力集中点,它阻碍了裂缝扩展,使体系吸收大量的断裂能,从而使材料韧性提高,至于第二相的微区是否为液晶微区,目前还不敢肯定,但是,可以肯定的是,这种现象是液晶的加入产生的,它使得材料趋向于剪切变形,增大了材料的断裂面.图 8(g)、8(h)是分别加入 PHTO、LCEU 的改性材料的 SEM 图,从 8(g)中看到,图中出现了层状的断裂面,它增加了断裂的表面,可以使材料的韧性有所提高,但是断裂面未见剪切变形出现,所以其增韧效果不如 LCPU 明显,从 8(h)中看到,其断裂面与 LCPU 改性材料的相似,表明它也具有提高韧性的效果.

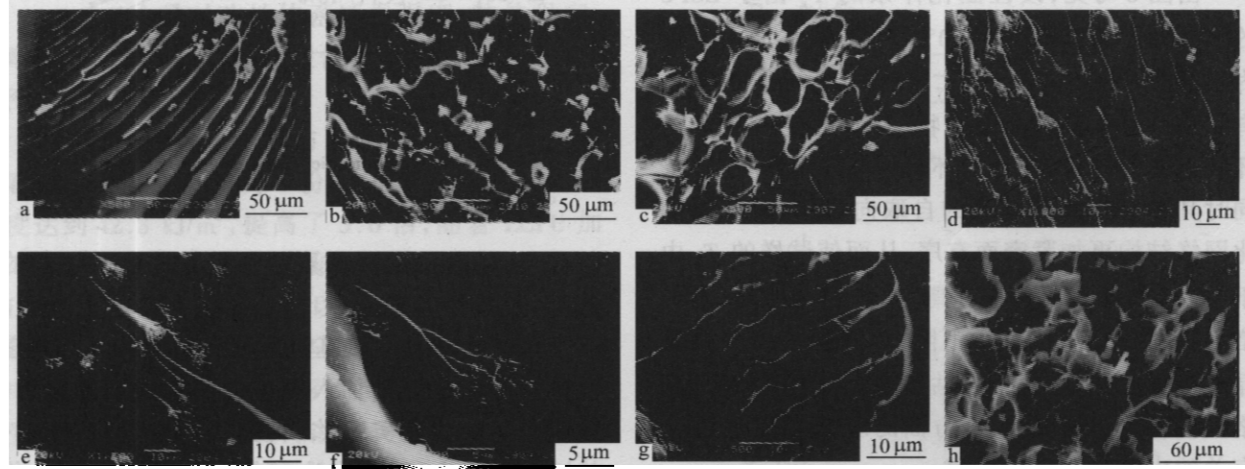


Fig. 8 SEM micrographs of the fracture surfaces for the modified system

由此可见,LCPU 加入到环氧树脂固化体系中,其端基上的活性反应基团可以键入环氧树脂的网络结构中,当环氧树脂受到外界能量冲击时,分散在紧密网络中的液晶分子可以起到分散应

力、增加断裂面、诱导剪切变形、使体系断裂能提高的作用,从而使环氧树脂的韧性得到提高,液晶的刚性介晶基元是体系能够提高强度的重要原因.

REFERENCES

- 1 Yee A F, Pearson R A. *J Mater Sci*, 1986, 21: 2462 ~ 2475
- 2 Hedrick J H, Yilgor I, Wilkens G L, McGrath J E. *Polym Bull*, 1985, 13: 201 ~ 207
- 3 Bucknall C B, Gilbert A H. *Polymer*, 1989, 30: 213 ~ 218
- 4 Zhang Baolong, Tang Guangliang, Shi Keyu, You Yingcai, Du Zongjie, Huang Jifu. *J Apply Polym Sci*, 1998, 71: 177 ~ 184
- 5 Zhang Baolong, Liao Shaowen, Shi Keyu, You Yingcai, Du Zongjie, Huang Jifu. *J Apply Polym Sci*, 1999, 73: 1787 ~ 1792
- 6 Tan Songting(谭松庭), Zhang Hailiang(张海良), Wang Xiayu(王霞瑜). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (2): 167

MORPHOLOGY, MECHANICAL PROPERTIES AND THERMAL STABILITY OF EPOXY RESIN/LIQUID CRYSTALLINE POLYMER BLENDS

WEI Chun^{1,2}, TAN Songting¹, LIU Minna¹, Wang Xiayu¹

(¹ *Institute of Polymer Material, Xiangtan University, Xiangtan 411105*)

(² *Guilin Institute of Technology, Guilin 541004*)

Abstract The morphologies, mechanical properties and thermal stability of bisphenol A epoxy resin/4, 4'-diaminodiphenylsulphone(DDS)/liquid crystalline polymer(LCPU) blends were studied. The LCPU content was varied within 0 wt% ~ 15 wt%. The cured materials were characterized by mechanical property test including impact strength, tensile strength, bending strength, elastic modulus and elongation. The thermal stability, largely based on the decomposition temperature (T_d), was investigated by the measurement of thermogravimetric analysis. SEM were used to study the morphology of the blends and the fracture surface of the cured materials. Compared with the unmodified system, the result showed that impact strength was enhanced to 3.6 times and bending strength was enhanced to 20% for LCPU content of 5%, tensile strength was enhanced to 1.5 times for LCPU content of 10%, elastic modulus was improved for 35% and elongation percentage was improved for 1.6 times for LCPU content of 7.5%, glass transition temperature(T_g) was increased 60°C for LCPU content of 5% and the decomposition temperature (T_d) was increased 36°C for LCPU content of 10%. SEM observation of the fracture surface of the impact specimen showed that the toughened fracture characters were obviously appeared for the blends.

Key words Epoxy resin, Liquid crystalline polymer, Property, Morphology