

液晶环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备 和固化反应动力学研究*

沈敏敏^{1,2} 吕满庚^{1**} 陈用烈² 哈成勇¹

(¹中国科学院广州化学研究所 广州 510650) (²中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘要 用带有介晶基元的联苯二酚二缩水甘油醚(BP)、4-氨基苯基磺酰胺(SAA)和有机化蒙脱土(93A)采用浇铸成模固化成型的方法制备出液晶环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料。WRXD结果表明93A含量是2%时可形成剥离型纳米材料,而当10%时形成插层型纳米材料,5%时则形成剥离和插层混合型的纳米材料;POM结果表明蒙脱土的存在能够破坏原有的扇形近晶相液晶织构。DSC研究表明体系的固化反应动力学,可用变形的 Kissinger-Akahira-Sunose 法(VKAS)表征,从求出的反应活化能和转化率关系,发现反应初期,蒙脱土使反应活化能降低,能够促进液晶环氧树脂的固化。

关键词 液晶环氧, 纳米复合材料, 固化反应动力学

液晶环氧树脂是一种中间为介晶基元、两端环氧基团封端的性能特殊的预聚体,在适当固化剂和固化条件下能形成高度有序、深度交联的热固性液晶高分子。从1986年德国人 Roland 等^[1]首次研究了液晶环氧树脂,其发展倍受关注,人们陆续合成出联苯、芳酯、二苯乙烯、偶氮等不同介晶基元的液晶环氧树脂^[2,3],研究固化动力学得到更有利于介晶基元取向的条件^[4]。液晶环氧树脂融合了液晶有序和网络交联的共同特点,具有优异的机械、热、电、光等方面性能,特别是尺寸稳定性、耐热性、抗冲击性相对普通环氧树脂大大改善,取向方向介电性能优异^[5,6],特别适用于对性能要求高的微电子封装材料、航空航天、军事国防等领域。

环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料是将一维纳米尺度的层状硅酸盐用于环氧树脂的改性,将纳米级蒙脱土均匀分散在环氧树脂的基体中,利用蒙脱土大的表面积产生的表面效益和界面效益,提高环氧树脂的机械性能、热性能和阻隔性能,制得高性能的高分子复合材料^[7]。

对环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的研究目前集中在无定型的双酚A型环氧树脂,而对液晶环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的研究鲜见报道。本文用浇铸成模固化成型的方法制备出联苯二酚二缩水甘油醚(BP)、4-氨基苯基磺酰胺(SAA)和有机化蒙脱土(93A)的纳米复合材料,用偏光显微镜(POM)观察其形态结构,并用示差量热法

(DSC)跟踪体系的固化反应过程,讨论了蒙脱土对液晶环氧树脂固化反应的影响。

1 实验部分

1.1 原料

联苯二酚二缩水甘油醚(BP)按文献的方法合成^[8],测得环氧当量是161 g/mol;4-氨基苯基磺酰胺(SAA),化学纯,Alfa公司;有机化蒙脱土93A由Southern clay products, Inc. (Gonzales, Texas)提供,其阳离子改性剂结构如图1, $d_{001} = 2.3$ nm。

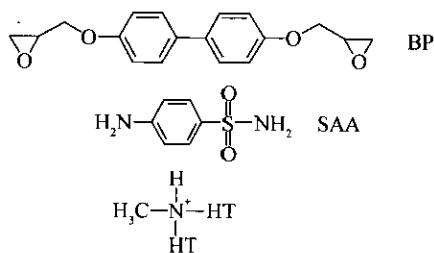


Fig. 1 Chemical structures of BP, SAA and alkylammonium ion for 93A

HT is hydrogenated tallow (ca 65% C18; ca 30% C16; ca 5% C14).

1.2 液晶环氧纳米复合材料的制备

将BP、化学计量的SAA和一定量的93A在适量乙醇/氯仿(质量比9:1)70℃搅拌2h,冷却,溶剂挥发,真空干燥,160℃固化8h,180℃后固化0.5h。

1.3 X-ray 测试

X-射线衍射(XRD)在日本 Rigaku-D/MAX-

2200VPC 型 X-射线衍射仪上进行,连续记谱扫描, $\text{CuK}\alpha$ 辐射,管电压 40 kV,电流 30 mA,扫描范围 $2\theta = 1.5 \sim 40^\circ$,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$.

1.4 POM 分析

固化物的形态结构用德国 Leitz 偏光显微镜观察.

1.5 DSC 测试

DSC 测试在 TA 公司的 2910 型仪器上进行.取 5 ~ 6 mg 样品置于铝锅中,氮气流速为 50 L/min,升温速率分别为 5、10、15、20 K/min.

2 结果与讨论

2.1 BP/SAA/93A 复合物的 XRD 分析

图 2 是联苯型液晶环氧树脂、有机化蒙脱土和均匀混合 10% 93A 的复合物的 XRD 图,由此可以看出 BP/SAA/93A 复合物的层间距 d_{001} 从原来的 2.3 nm 增加到 3.7 nm,说明 BP 能插入蒙脱土层间,使层间距增加,和在传统环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料中一样^[9],这一性质没有因环氧树脂结构中引入刚性的介晶单元而改变.利用 Lan 公式^[10]可以大致估算插层环氧树脂的蒙脱土片层距离, $d_{001} = n \times 0.127 + d_A + d_M$,其中 n 是蒙脱土改性剂烷基链主链上碳原子的数目,0.127 nm 是碳链在伸直状态下一个链节贡献的长度, d_A 是原始蒙脱土的片层距离,对于钠蒙脱土是 1.26 nm, d_M 是甲基的 Van der Waals 直径,为 0.3 nm, n 取统计值 17.2,计算得 $d_{001} = 3.74$ nm,和实际值一致,说明此时改性剂的长链烷基采取和蒙脱土片层垂直的方向伸展排列,使 93A 和 BP 最大面积的接触.

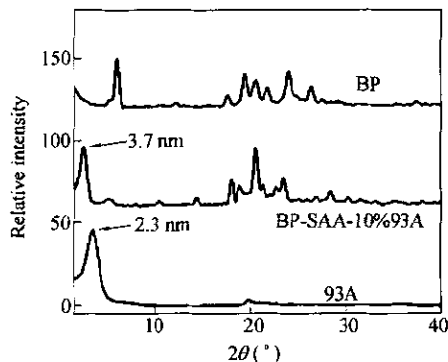


Fig. 2 XRD patterns of BP, 93A and the hybrid

2.2 固化产物的 XRD 分析

根据蒙脱土在环氧树脂基体中分散状态,环

氧树脂/蒙脱土纳米复合材料可分为剥离型和插层型.根据 XRD 的 Bragg 方程 $2d\sin\theta = n\lambda$,随着蒙脱土片层距离的增加, θ 不断减小,当蒙脱土的片层距离继续增加,达到剥离型纳米复合材料时,已经超出广角 XRD 的测量范围 ($2\theta < 1^\circ$).图 3 表明当 93A 含量是 2% 时, d_{001} 峰消失得到的是剥离型纳米复合材料. Pennavaia^[11,12] 等认为混合有蒙脱土的环氧树脂用胺固化时存在蒙脱土层内和层外两种固化反应区域,随着固化反应进行,层内环氧树脂逐渐消耗,此时层外的环氧树脂扩散迁移到层间参与反应,这样蒙脱土的片层被逐渐撑开,得到剥离型纳米材料.当 93A 的含量是 10% 时,可能因为层外没有足够的 BP 迁移到层间,所以只能得到插层型纳米材料.5% 93A 的 BP/SAA 在 3.7 nm 处有弱而小的宽峰,说明有大部分黏土被剥离,但还有少量插层结构存在,所以得到的是剥离型和插层型共存的纳米复合材料.

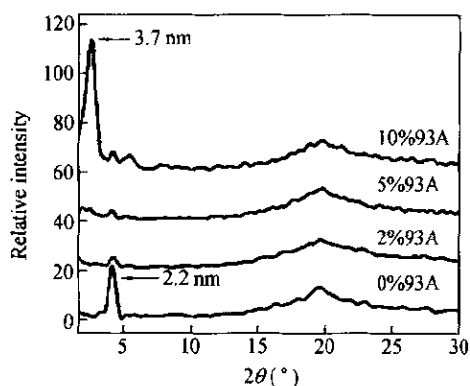


Fig. 3 XRD patterns of BP/SAA/93A with different contents of 93A

2.3 固化产物的相结构

液晶环氧树脂的最大特点是其分子结构中有介晶单元,在合适的固化条件下分子链中介晶单元自发的有序取向,逐渐形成有序微区,最终得到高度有序、深度交联的热固性液晶高分子,这种特有的相结构可以用 POM 观察.图 4(a) 表明 BP/SAA 固化后得到扇型近晶相液晶结构,蒙脱土的加入将阻碍介晶单元的运动和有序排列,因而破坏扇型结构的形成和完整(图 4, b ~ d),随着蒙脱土含量增加,扇型结构逐渐破碎,当蒙脱土含量增加到 10% 时, BP/SAA 已经不能形成完整的扇型结构了.图 3 中 2.2 nm 处的峰对应近晶相的层状结构,此峰的存在和变化也说明近晶相结构存在,但完整的扇型结构被破坏.

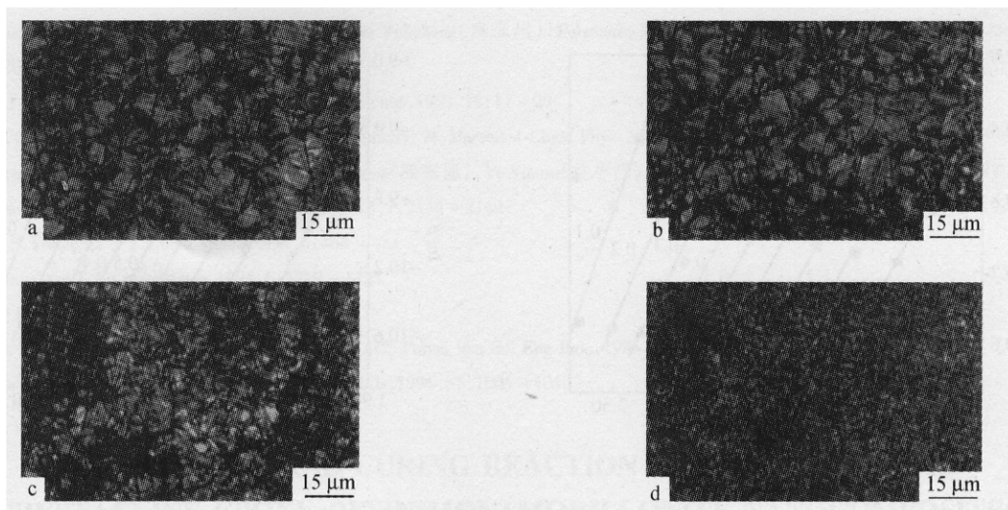


Fig. 4 POM of BP/SAA/93A after curing

a) 0% 93A; b) 2% 93A; c) 5% 93A; d) 10% 93A

2.4 液晶环氧树脂的固化动力学

图 5 是蒙脱土含量为 0% 和 10% 的 BP/SAA/93A 在 4 种不同升温速率下的 DSC 曲线,图中的吸热峰对应 BP 的熔融,说明固化反应在 BP 熔融后进行.

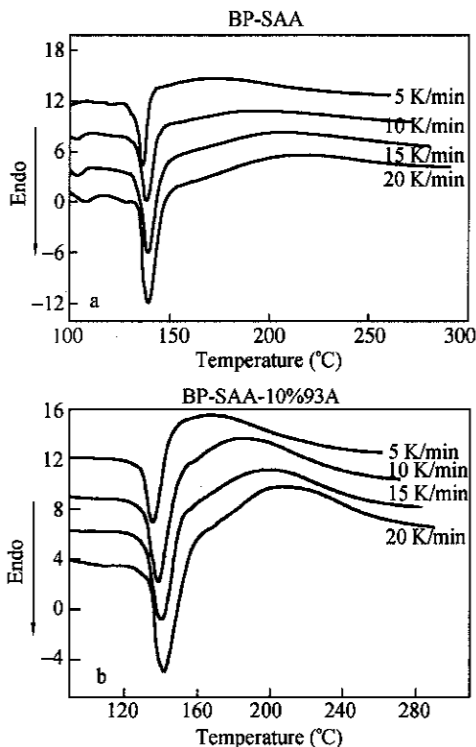


Fig. 5 DSC curves of BP/SAA/93A nanocomposites at different heating rates

KAS^[13]法(Kissinger-Akahira-Sunose 法)是一种常用的反应动力学模型,当 $T = T_p$ 时, $\frac{d}{dT} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{T_p}$

$= 0$, 带入非均相等速变温动力学方程 $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta}$ $\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)$, 得到 Kissinger 方程 $\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E}{RT_p} + \ln \frac{AE}{R} + \ln \left(\frac{-df(\alpha)}{d\alpha} \right)_{\alpha_p}$, 由此可以用 $\ln \frac{\beta}{T_p^2} \sim 1/T_p$ 求反应的表现活化能 E 和常数 A , KAS 法的优点是不用选择模型函数就可以直接求反应的表现活化能 E . 其中 α 是转化率; $\beta = \frac{dT}{dt}$, 变温速率; A 是 Arrhenius 方程指前因子; E 是反应的表现活化能; R 是气体常数; T 是热力学温度; $f(\alpha)$ 反应模型函数; T_p 是最大放热温度. 变形的 KAS 法 (VKAS) 假定在相同转化率时, 固化过程具有相同的反应机理, 可以对一定的 α 用 $\ln \frac{\beta}{T_p^2} \sim 1/T_p$ 求反应的表现活化能 E , 得到表现活化能 E 和转化率的变化关系, 因此 KAS 法是其中的一个特例(相应于 α_p).

图 6 是用 VKAS 法对于 0%、10% 93A 的 BP/SAA 在 α 分别是 0.1 ~ 0.9 以 $\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right)$ 对 $1000/T$ 作图, 线性回归得到 9 条直线, 由斜率可计算出对应的表现活化能(如表 1), 9 条直线的线性回归系数都大于 0.98, 说明其线性非常好, 其固化反应可以很好地用 VKAS 法进行描述.

图 7 表明转化率在 0% ~ 70% 时, 蒙脱土使反应活化能降低, 有利于形成剥离型纳米复合材料. 这是因为在混合蒙脱土的环氧树脂和胺固化过程中, 位于蒙脱土片层间的有机胺离子质子转移给

- 6 Zuo Ruiling(左瑞霖), Chang Pengshan(常鹏善), Xie Yunchang(解云川). *Polymeric Materials Science and Engineering*(高分子材料科学与工程), 2002, 18(4): 6 ~ 8
- 7 LeBaron P C, Wang Z, Pinnavaia T J. *Applied Clay Science*, 1999, 15: 11 ~ 29
- 8 Cargagna C, Acierno D, Palma V D, Amendola E, Giamberini M. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 2631 ~ 2638
- 9 Liu Jiankun(吕建坤), Ke Yucui(柯毓才), Qi Zongneng(漆宗能), Yi Xiaosu(益小苏). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2000, (1): 85 ~ 89
- 10 Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. *Chem Mater*, 1995, 7: 2144 ~ 2149
- 11 Wang M S, Pinnavaia T J. *Chem Mater*, 1994, 6: 468 ~ 473
- 12 Lan T, Pinnavaia T J. *Chem Mater*. 1994, 6: 1719 ~ 1725
- 13 Kissinger H E. *Anal Chem*, 1957, 29: 1702 ~ 1706
- 14 Pinnavaia T J, Lan T, Wang Z, Shi H, Kaviratna P D. *ACS Polym Mat Sci Eng Proc*, 1995, 73: 250 ~ 256
- 15 Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. *J Phys Chem Solids*, 1996, 57: 1005 ~ 1010

PREPARATION AND CURING REACTION KINETICS OF LIQUID CRYSTALLINE EPOXY RESIN/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

SHEN Minmin^{1,2}, LÜ Mangeng¹, CHEN Yonglie², HA Chengyong¹

⁽¹⁾ *Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650*

⁽²⁾ *Institute of Polymer Science, Sun Yat-San University, Guangzhou 510275*

Abstract The liquid crystalline epoxy resin/organoclay nanocomposites were prepared based on 4,4'-diglycidyl ether biphenyl (BP) with the rigid-rod mesogen unit, sulfanilamide (SAA) and the organoclay (93A) modified with methyl, dihydrogenated tallow ammonium ion. It was found that the organoclay could be intercalated by BP and the layer spacing increased from 2.3 nm to 3.7 nm. The XRD results showed that the exfoliated nanocomposite could be formed when the content of the organoclay was 2 percent. The hybrid with 10 percent of 93A formed the intercalated nanocomposite and a blend of two types of nanocomposites were formed with 5 percent of 93A. POM observation showed that the organoclay retarded the formation of a fan-shape smectic liquid crystalline phase as in pure resin system. The curing reaction of BP was studied by differential scanning calorimetry (DSC) at various heating rates, and the active energy at different conversion was calculated with Kissinger-Akahira-Sunose method. The results showed that the addition of organoclay decreased the active energy at the early curing reaction and promoted the curing reaction of the liquid crystalline epoxy resin.

Key words Liquid crystalline epoxy, Nanocomposite, Curing reaction