中文摘要

环氧树脂具有机械强度高、电绝缘性好、固化收缩率小、成本低廉和配方组成加工手段灵活易 变等优点,被大量用作涂料、胶粘剂、灌封材料以及复合材料等。但是环氧树脂质脆韧性差,限制 了它在要求高强、高韧性以及高耐热领域的应用。弹性体增韧环氧树脂的效果显著,却使材料的耐 热性和刚性有所降低;用热致性液晶聚合物,或其他与环氧树脂具有较好相容性、强度大和耐热性 好的聚合物改性环氧树脂可以同时提高材料的韧性、耐热性和力学强度。本课题通过改进合成工艺, (1)采用相转移催化剂和环氧氯丙烷法合成了液晶环氧(PHQEP);(2)通过酰氯化工艺制备出芳 酯型二酐(BTAH),经溶液缩聚法合成出聚酰胺酸(PAA);(3)将 PHQEP、PAA 分别与环氧树脂 (E-51)共混,以 DDS 为固化剂固化成型得到共混改性材料。

采用 FTIR、¹H-NMR 和 DSC 等对 PHOEP、PAA 以及中间体的分子结构进行了表征,用 POM、 DSC、WAXD 对 PHQEP 的液晶性进行了分析。通过非等温 DSC 法分别研究了 PHOEP/E-51/DDS 和 PAA/E-51/DDS 共混体系的固化动力学行为,用等转化率法计算了活化能 Ea,用 Málek 法预测了固 化反应的动力学模型。通过冲击、拉伸、弯曲等静态力学实验、以及蠕变、应力松弛测试研究了改 性材料的力学性能;通过 DSC、TG、DIL 以及导热仪研究了材料的热性能;通过 DMA、SEM 研究 了 PAA、PHQEP 和 E-51 的相容性以及增韧改性的机理。从以上实验和研究可得到如下结论:研究 结果表明 PHQEP 和 PAA 都是齐聚物, PHQEP 是向列相液晶, 液晶区间 180~225℃。从整体上来 看,等转化率法求得 PHOEP/DDS 的活化能最高,而 PHOEP/E-51/DDS 体系的活化能又高过 E-51/DDS 体系, PAA/E-51/DDS 的活化能与 E-51/DDS 相近或还有偏低, 说明 PHQEP 对共混体系的固化有阻 碍作用, 而 PAA 却有一定的促进作用。通过 Málek 法预测到自动催化模型适合用来模拟两个共混体 系的固化过程,其中指数因子 m、n 之和接近 2。PHQEP 和 PAA 改性 E-51 都能同时提高材料的韧 性、强度和耐热性。当 PHQEP 含量为 E-51 的 5wt%时,共混材料的冲击强度相对纯 E-51 固化物提 高了 164%,同时初始分解温度提高了 15℃、玻璃化转变温度提高近 8.9℃、热变形温度提高近 20℃ 和导热系数增大 9.92%, 说明材料的热性能得到改善; 静态力学强度和模量以及动态实验时的储能 模量也有很大提高。PAA 改性 E-51 共混材料的冲击强度相对未经改性的环氧固化物提高可达 3.15 倍,而其他的力学强度、模量和耐热性都有一定的上升。从 DMA 和 SEM 分析看出共混材料中 PAA 和 E-51、PHQEP/E-51 的相容性较好,没有出现明显的相分离。PHQEP 和 PAA 的刚性都较大,刚性 结构进入环氧树脂的固化网络,使得环氧固化网络中除了化学交联外还有链段之间的相互作用和氢 键等物理交联,使材料的玻璃化转变温度增加、耐热性增大,强度增大。PHQEP/E-51/DDS 中既有 E-51、PHQEP 独立的固化网络也有 PHQEP-E-51 杂化的固化网络, 另外 PHQEP-E-51 固化网络受 PHQEP 的影响有一定的取向趋势,这些复杂的、增强的和取向的网络吸收冲击能量的能力更强。PAA 和 E-51 反应,局部固化网络交联密度降低,使得疏松和紧密的网络共存,使材料更易吸收冲击能量、 分散应力。

关键词:环氧树脂,液晶环氧,聚酰胺酸,增韧,增强

I

ABSTRACT

Epoxy resin is in possess of superior mechanical strength, good insulating performance, low curing shrinkage rate, low cost and flexible formula and processing design. It is largely used as paint, adhesive, encapsulating materials and composites. However, epoxy resins have bad toughness, for this reason, they are limited in the application of area where high strength, high toughness and high heat resistance are requested. Elastomers toughen epoxy resin remarkably, but decrease the heat resistant. Thermotropic liquid crystalline polymer and the thermoplastic resin which has good compatibility with epoxy resin are able to toughen strength the epoxy resin and improve the heat resistance at the same time. Improving the synthesis technology, liquid crystalline epoxy resin was synthesized by epichlorohydrin method using phase transfer catalyst. PAA was synthesized by direct polycondensation of dianhydride and diamine after dianhydride (BTAH) was synthesized.

The molecular structures of PHQEP, PAA and intermediates were characterized by FTIR, ¹H-NMR and DSC. Liquid crystalline phase behavior of PHQEP was studied by POM, DSC and WAXD. Curing behaviors of PHQEP/E-51/DDS and PAA/E-51/DDS were studied by non-isothermal DSC method, the apparent activation energy Ea was calculated by isoconversional method, kinetic model was predicted by Málek method. Static mechanical tests of PHQEP/E-51/DDS and PAA/E-51/DDS blend such as impact, tension and three-point bending was carried out. DSC, TG, DIL and heat conduction apparatus were used in the heat properties investigation. DMA, SEM, WAXD, Creep Properties analysis were done to search for the toughening mechanism and the information about the compatibility of PHQEP, PAA and E-51. The results show that PHQEP and PAA were oligoesters, PHQEP was nematic liquid crystalline, the temperature zone of liquid crystalline phase was $180 \sim 225^{\circ}$ C. In the whole, the Ea value of PHQEP/E-51/DDS system was higher than the value of E-51/DDS, and the Ea value of PAA/E-51/DDS is nearly lower that the value of E-51/DDS. It was found that PHQEP the curing of epoxy resin, PAA promoted the curing in some extent. Autocatalytic model was predicted as the proper model to describe the curing mechanism of both PHQEP/E-51/DDS system and PAA/E-51/DDS system. The addition of m and n is near 2. PAA and PHQEP are approved to toughen, strength the epoxy resin and improve the heat resistance at the same time. When 5wt %(relate to E-51) PHQEP was added, the impact strength was improved by 164% comparing to EP/DDS system, static mechanical strength and modulus were also elevated greatly. For PHQEP/E-51/DDS blend, the initial decomposition temperature was raised by 5 \sim 15°C relative to cured pure E-51, the glass transition temperature (Tg) raised by 8.9°C, heat deformation temperature elevated by 20 °C, and the heat conduction coefficient improved by 9.92%. It indicates that the thermal properties of materials modified with PHQEP were improved. The impact strength of

PAA/E-51/DDS can reach 3.15 times than that of E-51/DDS, and other properties such as mechanical strength, mechanical modulus and thermal stability were improved too. From SEM observation, WAXD and DMA analysis, it can be seen that the compatibility between PHQEP, PAA and PHQEP is good, the distinct second phase wasn't found. The rigidity of PHQEP and PAA were large, the rigid units were brought into the epoxy net, the coexistence of the chemical crosslinkage with the physical crosslinkage such as interact of rigid chain and the hydrogen bond that formed between the hydroxyl and carbonyls made the Tg go high, the heat resistant to be improved, and the mechanical strength to be raised. In PHQEP/E-51/DDS blend materials, there were cured epoxy net of PHQEP, E-51, and net of PHQEP-E-51 which net oriented in some extent for the orientation of PHQEP, these complex networks have more advantages in absorbing impact energy. PAA reacted with E-51 and reduced the crosslinking density which lead the improvement of impact toughness, the physical crosslinkage made PAA/E-51/DDS have superior mechanical strength and modulus.

Keywords: Epoxy resin; liquid crystalline epoxy; Polyamic acid; Toughening; Strengthing

研究生学位论文独创性声明和版权使用授权说明

独创性声明

本人声明: 所呈交的论文是我个人在韦春教授指导下进行的研究工作及取得的研究 成果。尽我所知,除了文中特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含他人已经发表 或撰写过的研究成果,也不包含为获得桂林工学院或其它教育机构的学位或证书而使用 过的材料。对论文的完成提供过帮助的有关人员已在论文中作了明确的说明并致以了谢 意。

> 学位论文作者 (签字): 10小王 签字日期: 2018.6.4

版权使用授权说明

本人完全了解桂林工学院关于收集、保存、使用学位论文的规定,即:按照学校要 求提交学位论文的印刷本和电子版本;学校有权保存学位论文的印刷本和电子版,并提 供目录检索与阅览服务;学校可以采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存论文; 在不以赢利为目的前提下,学校可以公布论文的部分或全部内容。(保密论文在解密后 遵守此规定)

> 学位论文作者(签字): <u>10,15</u> 指导教师签字: <u>14,67,</u> 签字日期: <u>2w8,6.4</u>

第一章 引言

§1.1 环氧树脂简介

环氧树脂(Epoxy resin,简称 EP)是分子结构中含有两个或两个以上环氧基团,能通过固化反应形成三维网状结构的低分子预聚物。

环氧树脂种类繁多,可根据官能度、用途、化学结构和环氧基的结合方式、存在状态等不同角度进行分类。按官能度分为二官能度环氧树脂和多官能度环氧树脂;按用途分为通用环氧树脂和特种环氧树脂;按化学结构和环氧基的结合方式分为缩水甘油醚类、缩水甘油酯类、缩水甘油胺类、脂肪族环氧化合物、脂环族环氧化合物和混合型环氧树脂,按存在状态可分为液态环氧树脂和固态环氧树脂^[1]。固化剂按反应方式可分为酯肪族或芳香族胺类、酸酐类、酚醛类、聚硫醇、咪唑类和阴阳离子类^[2]。

环氧树脂固化体系特有的化学组成和结构使它具有力学强度大、粘结力强、固化收 缩率低、热稳定性和电绝缘性好、耐酸碱腐蚀、配方灵活多变以及成型加工容易等优异 的性能^[3]:

	the second se				
树脂类型	环氧树脂	酚醛树脂	不饱和聚酯树脂		
拉伸强度(MPa)	45.5	25.0	60		
弯曲强度(MPa)	94.2	50.0~60.0	90		
压缩强度(MPa)		80.0~100.0	160		
冲击强度(kJ/m²)	3.84	1.0~1.2	9		
密度 (g/cm³)		1.25~1.27	1.22		
线性膨胀系数(K ⁻¹)	6×10 ⁻⁵		10~15×10 ⁻⁵		
固化收缩率(%)	1~2	8~10	4~6		

表1.1常用热固性树脂的一些性能比较

环氧树脂自 1947 年在美国实现工业化生产以来,经过 50 多年的发展,2004 年全世界环氧树脂年产量约 170 万吨,其中西欧、美国、日本三国占了 100 万吨,约占 60%,我国环氧树脂的生产厂家有 170 多家,总生产能力已超过 35 万 t/a,2005 年全年环氧树脂产量为 44 万 t,消费总量为 63 万 t^[4]。

§1.2 液晶环氧树脂

§1.2.1 液晶及液晶聚合物

液晶态是指物质部分或全部丧失了位置上的平移有序性而保持取向有序的聚集态 结构。根据结构有序性的类型与程度,液晶又有向列相、近晶相、胆甾相以及它们各自 的亚相和手征相等。液晶相依其生成条件,可分为热致性液晶相、溶致性液晶相以及因 其他外场(压力、电场、磁场、光照等)作用而诱发产生的场致液晶相等。 液晶聚合物(或液晶高分子),指在受热熔融或被适当溶剂溶解后能呈现出液晶相态的聚合物。液晶高分子又由长棒状、盘状或更加复杂的二维和三维形状的液晶基元键 接而成。长棒状液晶基元的化学结构如图 1.1 所示:



图 1.1 长棒状液晶基元的化学结构

它的中心是一个刚性的核,核中间有一桥键-X-,例如-CH=N-,-N=N-,-N=N(O)-、-COO-等。根据液晶基元在大分子中位置的不同,可以是主链型液晶高 分子,其液晶基元位于主链之内;也可以是侧链型液晶高分子,液晶基元作为侧链悬挂 在主链之上的,一般情况下侧链型液晶高分子的主干链是相当柔顺的。如果侧链型液晶 高分子的主干链和支链上均含有液晶基元,这种高分子被称为组合式液晶高分子。此外, 还有一些侧链型液晶高分子。它的侧链是通过其中心,或者是通过某一偏离中心然而又 不是尾端的地方与主干链相接的^[5]。

§1.2.2 液晶环氧的种类及其合成工艺

液晶热固性树脂,是指分子中既含有液晶基元,又含有多个反应性官能团,交联固 化后可以得到局部有序网络的聚合物。液晶热固性树脂如液晶环氧^[6,7]、液晶双马来酰亚 胺^[8,9]、液晶氰酸脂等^[10,11]的固化物,融合了液晶有序和网络交联的优点,固化成型后机 械性能好、耐热性好、耐酸碱腐蚀性强等。

液晶环氧是分子中同时含有液晶基元和环氧基团的液晶热固性树脂。根据不同的液 晶基元结构,可将液晶环氧分为芳酯类^[12,13]、联苯类^[14,15]、苯乙烯类^[16,17]和亚甲胺类^[18] 和萘环类^[19]等。液晶环氧化合物的合成有部分氧化法和环氧氯丙烷法两种方法。通常, 对于容易水解的芳酯类液晶基元一般采用部分氧化法,在液晶单元两端引入烯炳基,氧 化制得液晶环氧单体。通过这种方法不能合成出液晶环氧的齐聚物,合成路线较长,并 且原料的毒性较大,合成条件苛刻^[20]。环氧氯丙烷法,是将含液晶基元的单体与环氧氯 丙烷直接反应得到液晶环氧树脂或让液晶单元与含有柔性间隔基的二缩水甘油醚反应 得到半刚性的环氧树脂,其中原料配比,碱的用量对产物的分子量分布有重要影响^[21]。 §1.2.3 液晶环氧树脂的固化交联

液晶环氧树脂的固化方式有两种,一种是在自由基促进剂和阳离子光引发剂存在下 光照交联,另一种是与固化剂反应生成网络聚合物^[22]。固化剂分子中有无液晶基元皆可, 含液晶基元的固化剂有芳酯类、联胺类、偶氮类、氧化偶氮类等,不含液晶基元的固化 剂有对苯二胺、癸二酸、偏苯三酸和 4,4'-二氨基二苯甲烷等^[23]。

为了使更多的介晶域形成并保留下来,固化剂的熔点和体系的固化温度要与液晶

相的温度区间相匹配,便于液晶单元自发取向或在外力场的作用下取向,同时环氧化合物的活性不能太低否则交联密度不够,不能将介晶域固定下来^[24]。液晶单元长径比大于 4,柔性间隔链段的加入都能使液晶相变得更加稳定^[25,26]。研究表明,液晶环氧与胺类 的反应按自催化反应机理进行,在反应过程中生成的羟基对液晶环氧固化具有催化加速 作用^[27,28]。

§1.2.4 液晶环氧树脂的研究现状

液晶环氧树脂的研究开始于 20 世纪 80 年代,分子结构、外力场对液晶相行为和固 化行为的影响以及液晶环氧固化物的力学、热学性能得到了大量研究。

Giamberini et al^[29,30]报道了几种不同长径比的液晶基元和外加应力对液晶环氧弹性体的相行为的影响。Harada et al^[31-34]研究了磁场作用下液晶环氧树脂与各种固化剂的固化产物的热机械性能、粘结性能和断裂机理,研究了在不同负荷速率下的性能影响,还选用了一种含有介晶基团的固化剂,在介晶固化剂体系,LC 微区变大,而且得到网络比用一般固化剂得到的规整性要高。Lee^[35]考察了介晶基团上取代基(H-, C1-, Me-)对芳香酯型液晶环氧化物(LCEP)和 4,4'-二氨基二苯醚(DDE)固化的影响,结果表明有取代基的固化放热比没有取代基的要少,氯取代能加速固化反应,而甲基取代则相反。

Carfagna^[36]、Ochi et al^[37.38]和 Vyazovkin^[39]就液晶环氧化合物的固化行为做了不少 研究。其中 Vyazovkin^[39]用 DSC 法比较了 DGEBA 和 DGEBP 与 DAP 反应的固化动力 学行为,发现液晶环氧的固化比普通环氧树脂的要复杂,固化速率和活化能的变化不仅 是反应程度的函数还与液晶相有关系。清华大学刘伟昌等^[40]合成了一种含对苯二酚二对 羟基苯甲酸酯(PHQ)的环氧预聚物(PHQEP),讨论了 PHQ 与环氧氯丙烷的配比对 PHQEP 分子量以及液晶温度区间的影响。

液晶环氧树脂在固化过程中自发取向具有自增强作用,但这种自增强材料可能在尺 寸、形态、取向性质等方面产生差异,而造成焊缝,使材料性能严重劣化,这个问题可 以用宏观纤维或纳米粉体增强制成液晶环氧树脂复合材料^[41,42]或者与普通树脂制成液 晶环氧树脂原位复合材料来解决。钟文斌等^[21]用自行合成的乙二醇二缩水甘油醚与联苯 二酚反应制得液晶环氧树脂(LCPE),然后用来改性普通环氧树脂(E-44),当LCPE加 入量小于5%时,固化物的热稳定性较纯环氧树脂有明显提高,并且随着LCPE的含量增 加而提高。在固化网络中LCPE分子链取向容易,排列紧密,形成液晶微区,使得固化 网络更紧密,自由体积减小,Tg升高,起始失重温度提高,热稳定性改善。

§1.3 聚酯酰亚胺

聚酰亚胺(PI)是指主链上含有酰亚胺环的一类聚合物,因为 PI 具有机械性能好、 热膨胀系数低、耐热、耐寒、耐溶剂、耐水解和介电性能好和自熄强等优点,而被广泛

用作工程塑料、纤维、先进复合材料、绝缘漆、耐高温涂料和薄膜等^[43]。全芳或主链芳香的聚酯酰亚胺(PEIs)更是备受关注的可熔融加工的工程塑料。聚酰亚胺可通过熔融缩聚制备^[44],也可以通过芳酯型的二酐和二胺在极性溶剂,如N,N-二甲基甲酰胺(DMF),N,N-二甲基乙酰胺(DMAC),N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)或四氢呋喃(THF)/甲醇混溶剂中先进行低温缩聚,获得可溶的聚酰亚胺酸,成膜或纺丝后加热至 300°C 左右脱水环化^[45-47]。

§1.4 环氧树脂的增韧研究

由于固化后的环氧树脂交联密度高,内应力大,因而存在质脆、耐疲劳性差等缺点, 在应用上受到了一定的限制。增韧改性成为了环氧树脂研究的重要课题。环氧树脂增韧 改性的方法很多,如采用橡胶增韧、热塑性树脂增韧、有机硅改性增韧、核壳聚合物 增韧、刚性粒子增韧、膨胀型单体增韧、大分子固化剂增韧、热致液晶聚合物增韧、互 穿聚合物网络增韧、树枝型分子增韧等,增韧机理有"银纹-钉锚"机理、"银纹-剪切带" 机理、和"协同效应"、以及"强迫包容"作用等^[48]。

§1.4.1 橡胶以及弹性体增韧环氧树脂

用于环氧树脂增韧改性的反应性橡胶及弹性体品种主要有:液体端羧基丁腈橡胶 (CTBN)、端羟基丁腈橡胶(HTBN)、液体无规羧基丁腈橡胶、端羧基聚丁二烯(HTPB)、 端环氧基丁腈橡胶(ETBN)等。选用液体端羧基丁腈橡胶(CTBN)为增韧剂增韧环氧树脂 时,在树脂的固化过程中,该体系发生相分离,并形成两相结构,其中橡胶以球状颗粒分 散于固化的环氧连续相中,当受外力作用时,两相界面因橡胶颗粒的存在而发生塑性形 变,即界面处产生微小的裂纹而消耗外加功,阻止裂纹的延伸,从而达到增韧的目的。 实验表明,橡胶弹性体的加入,可大幅度地提高树脂的韧性。有人用 HTBN 增韧环氧/ 六氢邻苯二甲酸酐体系,当 HTBN 含量达 20phr 时,改性环氧树脂的冲击强度高达 900J/cm²,纯环氧(340J/cm²)相比,冲击强度提高了 2 倍多^[49]。然而橡胶自身的模量和耐 热性都较低,使得增韧后的环氧树脂模量和热稳定性大大下降。

§1.4.2 热塑性树脂增韧改性环氧树脂

80 年代中后期开始,增韧的研究热点转向高模量、耐热性好的聚醚砜(PES)、聚砜 (PSF)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚醚酮(PEK)、聚苯醚(PPO)等热塑性工程树脂,它们能在与 环氧树脂的共混物中形成连续相或颗粒分散相,使共混材料的韧性得到提高。Giannotti^[50] 等人发现 EP/PSF/二氨基二苯砜(DDS)系统的连续相中有 2 种结构,一种是在富环氧相 中包含聚砜微粒,另一种是富聚砜相中包含环氧微粒。他们建立了双参数 weibull 模型,

探讨其内部形态,发现加入聚砜以后,体系的弯曲性能没有改变,而断裂模量增加。王 惠民^[51]等人,以DDS为固化剂研究了聚醚砜(PES)增韧环氧树脂体系,并分析了体系的 微观结构与韧性的关系。PES/环氧树脂复合体系呈两相结构,大部分 PES 以大小不一的 不规则颗粒分散在环氧树脂基体中,少量 PES 以大分子的形式贯穿于环氧连续相中。随 着 PES 的增加,该体系的韧性有大幅度提高,每 100phr 环氧中加入 12.5 phr 的 PES, 冲击强度提高了近 3.34 倍, Grc 提高了 1.2 倍, PES 含量达 25 phr 时 Grc 提高了 1.27 倍。 热塑性树脂增韧环氧树脂效果显著,但是热塑性树脂的溶解性和流动性较差,导致增韧 后的树脂体系粘度增大、粘接性变差。

§1.4.3 柔性链段固化剂增韧环氧树脂

用含有柔性链的大分子来固化环氧树脂可提高大分子网络的柔顺性和链段的扭转特性,使网络结构变得疏松,韧性得到改善。张保龙等^[52,53]合成了含聚乙二醇(PEG)柔性间隔基的扩链脲和既含环氧丙烷聚醚(PPG)柔性间隔基、又含刚性介晶结构单元的端脲基活性改性剂(LCEU_{PPG}),并用它们分别增韧改性环氧 E-51/二苄胺(DBA)体系与环氧 E-51/双氰双胺体系,研究了固化反应活性、改性剂含量及改性剂中柔性间隔基的分子量 对增韧体系冲击性能的影响。当 PEG 分子量为 600g/mol 时,环氧 E-51/扩链脲/DBA 体系的抗冲击性能最好,固化物抗冲击强度最高可达 55.8kJ/m²,约为环氧 E-51/DBA 固化体系的 5 倍。对于环氧 E-51/LCEU_{PPG}/双氰双胺体系,当 LCEU_{PPG} 中 PPG 分子量为 2000,改性剂用量为 20phr 时,测得固化试样的冲击强度达 27.6kJ/m²,将近为未改性式样(4.0kJ/m²)的 7 倍。由于 LCEU_{PPG}键合到了致密的环氧树脂交联网络中,并在固化过程中产生了微观相分离,形成了紧密、疏松相间的两相网络结构,所以当材料受到外界能量冲击时,微橡胶相可导致应力分散而使冲击强度得以提高。

§1.4.4 互穿聚合物网络增韧环氧树脂

互穿聚合物网络(IPN)是制备特殊性能的高分子合金的有效方法。IPN 是组成和构型 不同的均聚物或共聚物相互贯穿、缠结而形成的物理混合物,是特殊的多相体系。其特 点是一种材料无规则地贯穿进入另一种材料,使得 IPN 体系中两组分之间产生了协同效 应,起着"强迫包容"作用,从而产生出比一般共混物更加优异的性能^[54]。于浩^[55]、刘竞 超^[56]和 Harani^[57]等人的研究发现,形成 IPN 结构使环氧树脂的韧性得到很大程度上的 提高,其中聚合物种类及其配比对 IPN 结构有重要影响。

§1.4.5 纳米粒子增韧环氧树脂

纳米粒子可以降低材料的成本、控制材料的热膨胀与冷却收缩,增韧增强材料的同时提高耐热性。其增韧机理是,纳米粒子在界面上与环氧基团形成远大于范德华力的作

用力,形成非常理想的界面,从而起到很好的引发微裂纹、吸收能量的作用,纳米无机 刚性粒子吸收 EP 一定的形变功,银纹在 EP 中扩展时受到刚性纳米粒子的阻碍和钝化 而最终停止,制止了破坏性开裂,实现了增韧^[58]。刘竞超^[59]和董云彩^[60]等人采用偶联 剂处理纳米粒子,并将它们均匀地分散到环氧树脂中,使冲击强度得到很大提高,其他 性能也有明显提高。存在的问题是纳米粒子在树脂中分散不好,容易发生团聚,固化成 型工艺不好控制,使得添加的量一般都比较小,达不到降低成本的作用。

§1.4.6 超支化聚合物(HBPs) 增韧环氧树脂

超支化聚合物具有粘度低、可溶性强、分解温度高、热性质稳定、分子量固定和产物性能稳定等特点,此外由于超支化聚合物分子末端有大量的羟基或氨基,因此还具有反应活性高、易于修饰、与周围基体相溶性好等优点^[61]。D.Ratna^[62]等人采用HBPs改性环氧树脂(DGEBA),以3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺为固化剂,当HBPs用量为20%时,改性体系的冲击强度(1.5KJ/m²)是未改性体系(0.7KJ/m²)的2倍左右,但材料的玻璃化温度有所降低。LU Shao-rong^[63]等人采用溶胶-凝胶法制备了EP/SiO₂-TiO₂纳米杂化材料,当SiO₂-TiO₂含量为2.78%时,改性材料的冲击强度约为纯环氧树脂的2.3倍,而模量和耐热性基本不变。这是由于改性的H20-Si(OC₂H₅)3分子中-CONH-键合到了紧密的环氧树脂网络中,并在固化过程中产生了微观相分离,形成了紧密、疏松相间的两相网络结构,同时纳米SiO₂-TiO₂无机网络中存在大量的羟基,也可与环氧树脂基体形成强烈的氢键,提高了材料的冲击强度,而杂化体系中刚性结构使环氧固化物保持较高的力学强度和耐热性。

§1.4.7 聚酰胺酸(PAA)改性环氧树脂

环氧树脂是结构胶粘剂中的主要成份,它粘附性好,内聚强度高,掺混性好,但耐 热性差,长期使用温度仅为-60~150℃。而 PI 在-200~260 ℃之间有优良的力学性能和 绝缘性能,还具有优良的耐磨性、尺寸稳定性(极低的线膨胀系数)等。

PI和环氧树脂的相容性差,造成共混固化上的困难。PAA 是 PI 的前驱体,分子中 含有的酸酐、氨基、羧基和酰胺基能够与环氧基团反应,另外 PAA 与环氧树脂的相容 性较 PI 好,因此可以用 PAA 来固化和改性环氧树脂。Kevin^[64]等探讨了固化温度对 PAA 改性 EP 体系性能的影响,由于材料中的内应力通常是造成材料综合性能下降的原因, 他们采用两阶段固化工艺来充分排除固化体系中残存的溶剂和气泡以进一步提高体系 的综合性能。赵石林^[65]等在 THF/CH₃OH 混合溶剂中用均苯四甲酸酐与 4,4'-二氨基二 苯醚反应合成出聚酰胺酸,并成功地用作环氧树脂的固化剂和改性剂,改性体系由于 PAA 与 EP 之间的协同作用而具有良好的综合性能,同时该体系固化时低沸点溶剂易于 挥发,不会造成大的内应力。

§1.4.8 液晶聚合物增韧增强环氧树脂

20 世纪 90 年代, 热致性液晶(TLCP)增韧环氧树脂引起了人们的关注。TLCP 增韧 EP 的机理主要是裂纹钉锚作用机理,TLCP 本身作为第二相(刚性与基体接近)又有一定 的韧性和较高的断裂伸长率,若其体积分数适当,就可以发生裂纹钉锚增韧作用,即 TLCP 对裂纹扩展具有约束闭合作用,它像一座桥横架在断裂面上,将裂纹的两边联接 起来形成桥联作用,使两者连接处的裂纹起钉锚作用,从而阻止裂纹进一步扩展,少量 TLCP 原纤的存在可以阻止裂纹,提高脆性基体的韧性而不降低材料的耐热性和刚度 ^[66.67]。韦春^[68]等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、 弹性模量、断裂伸长率、玻璃化转变温度 Tg 与 LCPU 含量的关系进行了探讨。结果表 明, LCPU 的加入可以使固化体系的冲击强度提高 2~3.5 倍, 拉伸强度提高 1.6~1.8 倍, [·] 弹性模量提高 1.1~1.5 倍, 断裂伸长率提高 2~2.6 倍, Tg 提高 36~60℃, 改性后材料 断裂面的形态逐渐呈现韧性断裂特征。陈秋明等^[69]用热致液晶聚合物 KU9221 增韧环氧 树脂 E-51, 在 E-51 中加入 2%~4%的 KU9221 就能使固化物的冲击强度提高 2 倍左右, 同时还可提高固化树脂的弹性模量和耐热性。益小苏^[70]等将 EPT/PHA 与可溶于环氧树 脂中的芳香聚酯或聚碳酸酯共混,进行熔融纺丝,使 TLCP 在热塑性塑料中原位生成微 纤结构,然后将这些细丝添加到环氧树脂中去,在固化过程中,起载体作用的芳香聚酯 或聚碳酸酯溶解到了基体树脂中,剩下的TLCP则保持原先在细丝中一直保持微纤形态。 实验表明, TLCP 含量仅为 4%时, 就可使环氧树脂的韧性提高到原来的 2.73 倍, Grc 提高到 3.82 倍,而且耐热性和模量均有提高,TLCP 起到增强、增韧的作用。

§1.5 课题研究的意义和内容

§1.5.1 课题研究的意义

液晶环氧树脂问世 20 多年来,其液晶相行为,固化行为以及树脂固化物的热学和 力学性能得到了研究。但是液晶环氧树脂的品种不多,合成工艺复杂,不易产业化,有 必要优化合成制备工艺,开发出更多新型的和性能优良的液晶环氧树脂。另外,液晶环 氧树脂的自增强作用使其在尺寸、形态、取向性质等方面产生差异而造成"焊缝",使材 料性能严重劣化,而限制其应用,所以研究重点逐渐转向液晶环氧树脂的复合材料。碳 纤维、碳纳米管以及其他纳米材料改性液晶环氧树脂虽然可以获得高性能的复合材料。 但是制备成本较高,不利于工业化生产。液晶环氧树脂增韧改性普通环氧树脂不仅可以 降低成本,而且可以充分利用液晶环氧树脂的优点来弥补普通环氧树脂的一些缺陷;同 时液晶环氧与环氧树脂的结构大致相似,在互溶性方面不存在问题;环氧树脂成熟的固 化和成型理论可以借鉴到液晶环氧树脂复合材料的开发研究中来。

聚酰亚胺改性环氧树脂的工作集中在用分子量不太大的线性聚酰亚胺和含活性官 能团的聚酰亚胺固化剂来改性环氧树脂,而用聚酰亚胺的前驱体聚酰胺酸改性环氧树脂 的研究报道较少。开展聚酰胺酸改性环氧树脂的研究工作对开发耐温的高性能材料的意 义重大。

§1.5.2 课题研究的内容

(1)通过芳酯化反应和相转移催化法合成了液晶环氧齐聚物(PHQEP),采用盐酸-丙酮法确定环氧值,采用 FTIR、POM、DSC 和 WAXD 等手段表征分子结构和 PHQEP 的液晶性。

(2) 采用浇注固化成型的方法,制备 PHQEP/E-51/DDS 共混材料。通过静态力学测试研究各种材料的抗冲击、弯曲、拉伸以及蠕变和应力松弛等力学性能;进行 DMA 测试研究不同温度下复合材料的动态力学性能;通过 DSC,TGA,DIL 等方法研究了复合材料的热稳定性和热膨胀性能。

(3) 通过低温酯化和酰胺化缩聚反应合成出 PAA,用 FTIR、¹H-NMR、DSC 和 WAXD 等手段表征 PAA 的分子结构。

(4) 采用浇注固化成型的方法,制备 PAA/E-51/DDS 改性材料。通过静态力学测试研 究各种材料的抗冲击、弯曲、拉伸以及蠕变和应力松弛等力学性能;通过 DMA 测试了 复合材料的动态力学性能;通过 DSC,TGA,DIL 等方法研究了复合材料的热稳定性 和热膨胀性能。

§1.5.3 课题创新性

(一)液晶环氧(PHQEP)改性环氧树脂 E-51

刘伟昌等人在 1999 年成功地合成出了 PHQEP,但是合成时间长达 512h,本文改进合成工艺使用相转移催化剂使合成时间缩短到 7.5~9h,PHQEP 改性普通环氧树脂的研究鲜有报道,本文将 PHQEP 与普通环氧树脂(E-51)以不同的比例共混,通过 DDS 固化成型;研究复合材料 PHQEP/E-51/DDS 的力学、热学性能。

(二)聚酰胺酸改性环氧树脂 E-51

聚酰胺酸(PAA)是聚酰亚胺(PI)的反应中间体,本文合成出了一种芳酯型的聚酰胺酸,在环氧树脂固化中起催化促进作用,同时它自身能作为固化剂参与固化反应,对环 氧树脂起到增韧增强和提高耐热性的作用。

第二章 液晶环氧树脂和聚酰胺酸的合成与表征

§2.1 引言

刘伟昌^[40]等人通过环氧氯丙烷法合成的液晶环氧预聚物(PHQEP),在 180~250°C 时显示出向列型液晶织构。本章改进其合成工艺,用对苯二酚和对羟基苯甲酸合成了刚 棒状结构的对苯二酚二苯甲酸酯(PHQ)单体,然后通过相转移催化剂让 PHQ 与环氧 氯丙烷反应方便地制得了 PHQEP。采用 FTIR、¹H-NMR 表征了 PHQEP 的化学结构,用盐酸-丙酮法测定了 PHQEP 的环氧当量,用 DSC 和 POM 研究了 PHQEP 的液晶相转 变行为,并讨论了合成条件对 PHQEP 产率和环氧当量的影响。

聚酰亚胺 (PI) 具有耐温性好、机械强度高等优点,通常被用于改性环氧树脂制备 耐热性好和粘结强度高的粘合剂。聚酰胺酸 (PAA) 是聚酰亚胺的前躯体,分子中的羧 基、仲酰胺基可以和环氧树脂的环氧基团或羟基反应,因此 PAA 被尝试用作固化剂来 固化环氧树脂^[64,65],期望得到耐热性好和粘结强度高的胶粘剂。本章以对苯二酚、偏苯 三甲酸酐等为原料合成出芳酯型二酐,与4,4-二氨基二苯醚 (DDE) 缩合制备出一种芳 酯型聚酰胺酸 (PAA)。通过 FTIR、¹H-NMR 表征了 PAA 的各步合成产物的分子结构, 用 DSC 和 WAXD 研究了 PAA 的晶态结构,研究了 PAA 的合成工艺条件。

§2.2 实验

§2.2.1 主要试剂和测试仪器

§2.1.1.1 主要溶剂

四氢呋喃,AR,长沙有机试剂厂;吡啶,AR,上海元吉化工有限公司;乙醇,工 业级,本地药站;甲醇,AR,天津基准化学试剂有限公司厂;丙酮,AR,天津大茂化 学试剂厂;N,N-二甲基甲酰胺,AR,天津大茂化学试剂厂;环己烷,AR,成都科龙 化工试剂厂。

§2.2.1.2 主要试剂

对羟基苯甲酸,化学纯,天津基准化学试剂有限公司厂;对苯二酚,AR,湖南南化 化学试剂厂;对甲苯磺酸,化学纯,海曲化工有限公司;环氧氯丙烷,AR,中国医药 集团上海试剂公司;氢氧化钠,AR,南宁化工股份有限公司;四丁基溴化铵,AR,上 海市煜群化工有限公司;氯化亚砜,AR,成都科龙化工试剂厂;偏苯三甲酸酐,化学 纯,上海市昊化化工公司;4,4'-二氨基二苯醚,化学纯,上海华彩精细化工公司。 82.2.1.3 测试仪器和分析软件

Nicolet 470 型傅立叶转换红外光谱仪: Netzsch DSC-204 型热分析仪; NETZSCH STA 449C 型热重分析仪; 瑞士 BRUKER-AXS D8ADVANCE, AV 500MHz 和超导核磁共振 谱仪; 频率为 500MHz X-射线衍射线仪; Olympus BH-2 型偏光显微镜(配 Mettler FP82

型热台); 乌式粘度仪 (Ubbelohde viscometer); ChemWindows5.0; Origin 7.5 。 §2.2.2 液晶环氧 PHOEP 的合成

合成路线:



§2.2.2.1 对苯二酚二对羟基苯甲酸酯(PHQ)的合成

向装有温度计,冷凝管和 N₂ 进气管的三口圆底烧瓶中加入对苯二酚 2.5g (22.73mmol)和对羟基苯甲酸 7.2g (52.17mmol),然后加入对甲苯磺酸 0.3g(1.90mmol)和适量高沸点溶剂,通 N₂ 保护,在 160~180°C 反应 2.5~3h,得到红棕色粘稠状物质,冷却,用乙醇和甲醇洗涤数次,得到白色固体,在 80-100°C 的真空干燥箱中烘干,得到白色固体粉末 3.8g(根据反应方程式算得理论产量 7.95g),产率 48%。 §2.2.2.2 液晶环氧 (PHOEP)的合成

将 1g (2.9mmol) PHQ 与 3.5g 环氧氯丙烷(过量约 15 倍)混合,加入 0.0014g 相转移催 化剂四丁基溴化铵,在 N₂ 保护和搅拌作用下加热至一定温度,反应至透明(约 1h),减 压蒸馏出部分环氧氯丙烷,然后降温至 70~75°C,缓慢滴加氢氧化钠(0.28g,7mmol) 的水溶液(45wt%)。在 2h 内滴完氢氧化钠溶液后继续反应 3h,停止反应,加入适量丙 酮,过滤,滤出物用蒸馏水洗涤 2~3 次,然后用混合溶剂丙酮一乙醇溶液(体积比为 5: 2)洗涤 2~3 次,于 80°C-100°C 真空下烘干,得 0.5g 白色固体。

§2.2.2.3 PHQEP 环氧当量(EEW)的测定

准确称量 0.1g 左右的 PHQEP 加入带塞的 50ml 锥形瓶中, 然后加入 9ml 盐酸一四 氢呋喃溶液溶液(1.5ml 浓盐酸溶于 70ml 四氢呋喃), 塞住瓶口, 振动待 PHQEP 完全溶 解后在阴凉避光处放置 1h。酚酞作指示剂, 用 NaOH 标准溶液(1N)滴定至终点, 记 下滴定所用的 NaOH 标准溶液的体积 A (ml)。另外, 用 NaOH 标准溶液滴定 9ml 盐酸 一四氢呋喃溶液, 滴定所用的 NaOH 标准溶液的体积记为 B (ml)。EEW 的计算公式: EEW=1000×W/N(B-A), 式中, W 为环氧液晶的质量, N 为氢氧化钠溶液的浓度(mol/l); 由此可得 PHOEP 的 EEW 值:

A=0.91ml	EEW=357.1 g/mol
A=0.96ml	EEW=374.7 g/mol
A=0.56ml	EEW=317.5 g/mol
	A=0.91ml A=0.96mi A=0.56ml

§2.2.3 聚酰胺酸 (PAA) 的合成

合成路线:





§2.2.3.1 偏苯三甲酸酐酰氯(TMAC)的合成

准确称量偏苯三甲酸酐 19.2g,研磨至 100 目左右,投入到配有回流冷凝管和 HCl 吸收装置的三口烧瓶中,然后加入 40ml 氯化亚砜,并控制油浴温度在 100°C 上下进行 回流直至透明,然后再持续反应 1h,冷却到 50°C 左右,减压抽出未反应完的二氯亚砜, 烧瓶内的液体用环己烷洗涤,产物在 50°C 真空干燥,得产品 23.51g,产率 95%。熔点 64~69°C。

§2.2.3.2 对苯二酚二偏苯三甲酸酯酐(BTAH)的合成

准确称量对苯二酚 2.2g,量取四氢呋喃 18ml,吡啶 4.4ml 加入到 250ml 的三口烧瓶 中,在冰盐浴中搅拌使对苯二酚充分溶解。称量 TMAC 10.53g 溶解于 61ml 四氢呋喃中, 通过滴液漏斗在 2h 内滴入三口烧瓶中。滴完后保持在 0~5°C 继续反应 24h,停止搅拌, 过滤,滤出物用蒸馏水洗涤 2~3 次后,再用丙酮洗涤 2~3 次,50~60°C 烘干,用体积 比为 3:1 的醋酸一醋酸酐溶液洗涤,最终产物为白色固体粉末。产率: 50%,熔点 274~ 278°C。

§2.2.3.3 聚酰胺酸 (PAA) 的合成

PAA 的合成是通过二酐和二氨单体以 1:1 的摩尔比直接缩合来实现的。在室温下搅

拌使 DDE 完全溶于 DMF 中, 然后分批加入等摩尔量的 BTAH, 待 BTAH 完全溶解后继 续反应 12h, 就得到了 PAA 溶液。将该 PAA 溶液缓慢的滴加到成倍的蒸馏水中并快速 搅拌可得到白色絮状的固体, 过滤, 滤出物反复用蒸馏水洗涤, 室温干燥, 得到淡黄色 粉末状固体。

§2.2.3.4 特性粘数的测定

特性粘数[η]与聚合物的分子量有关而与聚合物溶液的浓度无关。以 DMF 为溶剂, 配置 0.0032g/ml PAA 的标准溶液,室温 25℃,用秒表分别记下纯溶剂和 PAA 溶液从乌 式粘度计毛细管流出的时间,并用外推法得到[η]=1.6 ml/g

§2.3 结果与讨论

§2.3.1 液晶环氧 PHQEP 的表征

§2.3.1.1 PHQ 的结构表征

图 2.1 是 PHQ 的 FTIR 图,其中 3376cm⁻¹ 处强而尖锐的吸收峰归属于酚羟基 O-H 的伸缩振动,1693cm⁻¹ 归属于芳酯中羰基 C=O 的伸缩振动,1281cm⁻¹ 为酯键的 C-O 伸缩振动特征吸收;1221cm⁻¹ 为酚羟基 C-O 伸缩振动特征吸收峰,849cm⁻¹ 为芳香 C-H 的 吸收峰。



Figure 2.1 FTIR Spectrum of PHQ

通过核磁氢谱对 PHQ 作进一步表征,如图 2.2 所示,i 代表积分线的高度。其中δ =10.57 为酚羟基的吸收,δ=8.0,7.32 和 6.93 为苯环上芳香氢的共振吸收。图中积分 线高度之比与 PHQ 中各种 H 原子的数目比相符,说明得到了预期的产物。



图 2.2 PHQ 的核磁氢谱(DMSO-D6 和 TMS 的混合溶剂) Figure 2.2 ¹H-NMR of PHQ(Mixed solvents of DMSO-D6 and TMS)

对苯二酚的熔点为 170~173 ℃,对羟基苯甲酸的熔点为 211~213 ℃,图 2.3 PHQ 的 DSC 曲线中没有出现这两个温度区间的吸热峰,说明产物中没有对苯二酚和对羟基 苯甲酸;另外,仅在温度区间 325~330℃上出现吸热峰与文献^[40]报道值 325℃ 相近,说 明 PHQ 比较纯。



PHQ 的产率受反应温度和 N₂流量的影响较大。对苯二酚在 100 ℃ 以上极易被氧化,所以在其被转化成对羟基苯甲酸对苯二酚酯时,N₂流量要足够大,但是也不能过大, 否则反应物大量被带出,反应温度也上不去。

§2.3.1.2 PHQEP 的 FTIR 和 H-NMR 表征

在图 2.4 的红外光谱中,3448cm⁻¹为羟基的吸收峰,此吸收峰比较宽是因为液晶环 氧的醇羟基之间,以及醇羟基与羰基之间通过氢键产生了分子之间的缔合。此外,PHQEP 在 1254cm⁻¹处出现了 PHQ 没有的芳醚键的吸收峰,在 2900cm⁻¹附近出现了烷氧基的伸 缩振动吸收峰,在 915cm⁻¹和 896cm⁻¹附近出现了环氧基团的特征吸收峰。



图 2.5 为 PHQEP 的核磁氢谱。在 PHQEP 的高场区域中 δ2.80、2.95 (环氧环的 CH₂, 双峰), δ3.4 (环氧环的 CH, 三重峰), δ4.0 (甘油醚的 CH₂, 四重峰), δ4.1(环氧开环 后的-CH-, 多重峰), δ4.2 (环氧开环后的-OH, 单峰), δ4.3 (环氧开环后的-CH, 多重 峰)以及 δ6.96~8.15 (Ar-H)的存在表明 PHQEP 合成成功。δ1.5 杂质峰, δ7.24 (CDCl3)。 在 PHQEP 的低场区域中没有观察到酚羟基的化学位移 δ10, 说明 PHQ 反应完全。



图 2.5 PHQEP 的核磁氢谱(CDCl₃作溶剂) Figure 2.5 ¹H-NMR of PHQEP(CDCl₃ as solvent)

§2.3.1.3 PHQEP 的环氧当量(EEW)分析

PHQ 和环氧氯丙烷反应得到 PHQEP 齐聚物,环氧值和 EEW 分布不均一,盐酸一四氢呋喃法测得的环氧当量也只能是个平均值。滴完碱液后的不同反应时间得到 PHQEP 的 EEW 值也不同。

§2.3.1.4 PHQEP 液晶相行为的 POM 和 DSC 表征

通过环氧氯丙烷与 PHQ 反应得到的是存在一定环氧当量分布的液晶环氧齐聚物。 PHQEP 的 DSC 曲线如图 2.6 所示, a, b, c 分别对应于不同环氧当量的 PHQEP, 每条

曲线上都有两个吸热峰,前面一个对应于相转变温度,即 PHQEP 由固态(S)向液晶相态(N)转变时的吸热,后面一个对应于清亮点,即液晶相态向各向同性(I)转变时的吸热。液晶相存在的温度区间分别为 a: 181~224 ℃, b: 174~228 ℃, c: 179~227 ℃。 从图中还看出 PHQEP 在 N→I 的转变没有 S→N 转变那么明显,前者的热焓比后者小。



图 2.6 PHQEP 的 DSC 曲线

Figure 2.6 The DSC curves of PHQEP(EEW: a-357.1; b- 374.7; c- 317.5)

PHQEP 的液晶相转变点和清亮点都比 PHQ 的熔融吸热峰值温度低很多,是因为 PHQ 与环氧氯丙烷反应得到的 PHQEP 在刚性液晶基元两端有柔性的羟基醚基团 (-CH₂-CH(OH)CH-)的存在,降低了分子之间的作用力,降低了结晶度。



图 2.7 PHQEP 的 POM 照片(EEW=357.1g/mol, 185, 倍率 200×) Figure 2.7 POM of PHQEP(EEW=357.1g/mol, 185°C, magnification 200×)

用带热台的偏光显微镜观察了 PHQEP (环氧当量为 357.1 g/mol)的相转变行为, 当加热到 180℃时,出现了典型的向列相丝状织构,185℃时的液晶相貌如图 2.7 所示, 说明 PHQEP 是热致性的向列型液晶。当继续加热致 220℃时,上述液晶织构消失,由 液晶相的各向异性转变到了各向同性的液相。液晶相存在的大致温度区间为 180~ 220℃,与 DSC 的结果相一致。

§2.3.1.5 PHQEP 晶态结构的 WAXD 表征

图 2.7 为 PHQEP 在室温时的 WAXD 曲线,除了 20 角区间 16.82~27.47°内有比较 尖锐的衍射峰,其它部分都是低强度的弥散峰,说明 PHQEP 是半结晶性聚合物,而 20 =20.05°、21.10°和 23.22° 附近处为典行的热致性液晶衍射峰。



§2.3.1.6 影响 PHQEP 合成工艺的因素

(1) 环氧氯丙烷:环氧氯丙烷的抽出量对 PHQEP 分子量有影响,加碱过程中剩余的环 氧氯丙烷越多, PHQ 与环氧氯丙烷反应新生成的羟基活性较酚羟基强,可以进一步与 环氧氯丙烷反应发生支化,得到油性的环氧树脂,使 PHQEP 的收率降低。

- (2)加碱速率、反应时间和温度对 PHQEP 的产率也有影响:碱液滴加速度越快,反应 温度越高(高于 80℃)越容易发生凝胶,加碱后的反应时间越长,形成的环氧基团越 容易被开环,使 EEW 值增加。
- (3)相转移催化剂:由于酚羟基和环氧氯丙烷反应的活性低,PHQ不容易溶解在环氧 氯丙烷中,导致反应时间的延长,相转移催化剂四丁基溴化胺可以在无机碱液和有机 相中转移,提高 PHQ 中酚羟基反应的活性,加快反应速率。

§2.3.2 聚酰胺酸(PAA)及中间产物的表征

§2.3.2.1 BTAH、TMAC 和 PAA 的红外光谱分析

图 2.8 为偏苯三甲酸酐 (TMA),偏苯三甲酸酐酰氯(TMAC)、BTAH 以及 PAA 的 红外光谱图。TMA 中以 3049cm⁻¹ 为中心的宽而强的吸收峰表明羧基的存在,该吸收峰 在 TMAC 和 BTAH 中基本消失,表明 TMA 中的羧基和 SOCl₂反应完全,对苯二酚中 的羟基和 TMAC 反应完全。PAA 中 3434.66 cm⁻¹、1604 cm⁻¹ 和 1542 cm⁻¹ 处的特征吸收 峰表明羧基和仲酰氨基的存在。BTAH 中 1746 cm⁻¹、1848 cm⁻¹、1228 cm⁻¹、1265 cm⁻¹、 717 cm⁻¹表明酸酐基团和芳酯键的存在。TMAC 中 1748cm⁻¹ 是氯甲酰基中羰基的特征吸 收峰,表明酰氯基团的存在。



§2.3.2.2 BTAH、TMAC 和 PAA 的¹H-NMR 谱分析

图2.9为PAA及其中间产物的核磁氢谱图。δ=7~9ppm 为芳香氢的化学位移,表明 TMA、TMAC、BTAH以及PAA中苯环的存在; TMA中δ=13 ppm(-COOH,1H) 在TMAC 和BTAH中没有出现,表明TMA中的羧基已经被完全酰氯化和BTAH中没有羧基存在。 在PAA中未发现羧基的化学位移是因为受到溶剂中的水分和质子交换作用的影响^[71], PAA中δ=10.53ppm为仲酰氨基的化学位移,表明PAA中仲酰氨基的存在。





Figure 2.9 ¹H-NMR spectrum for synthetic compounds and polymer(DMSO-d6 as solvent)

§2.3.2.3 PAA 的特性粘数[η]

实验发现 PAA 在 DMF 中的溶解性较好,室温下用乌氏黏度计测得 PAA 的[η]为 1.66ml/g。[η]值比较大是说明 BTAH 和 DDE 呈线性缩聚,并且链中苯环的密度大,使 分子量变得很大。

§2.3.2.4 BTAH、TMAC 和 PAA 的 DSC 分析

图 2.10 为的 DSC 曲线,前三条曲线上的吸热峰反映的是 TMA、TMAC 和 BTAH 的 熔融吸热行为。TMA 熔融的峰值温度为 163℃,它与 SOCl₂反应后得到的蜡状固体 TMAC 的熔融峰值温度为 64.7℃,TMAC 与对苯二酚反应得到 BTAH 的熔融峰值温度为 278.42 ℃。DSC 曲线上的吸热峰唯一,表明纯度比较高。PAA 在 167.17℃ 和 204.25℃ 处的宽 峰,是羧基和仲酰氨基脱水亚胺化的结果。







§2.3.2.5 聚酰胺酸(PAA)的 WAXD 分析

用广角 X 射线衍射表征了 PAA 粉末的结晶和非晶态结构的分布情况。图 2.1 为 PAA 的 WAXD 图, 仅有 20=20.14°处的馒头峰存在,表明 PAA 是无定形结构。



§2.4 本章小结

本章改进合成工艺,采用相转移催化剂和环氧氯丙烷法合成了液晶环氧 PHQEP,通 过酰氯化工艺制备出芳酯型二酐(BTAH),采用溶液缩聚的方式合成出聚酰胺酸 PAA, 然后对 PHQEP 和 PAA 进行表征。

1. FTIR 、¹H-NMR 和 DSC 等表征手段证实我们成功地合成出了 PHQEP、PAA 及其中 间产物。从合成工艺和 EEW 的分析结果看出,PHQEP 和 PAA 都是具有一定分子量 分布的齐聚物。PHQEP 的 EEW 值受加碱后反应时间的影响,时间越长,EEW 值越 大。

- 2. POM 和 DSC 分析表明 PHQEP 是一种热致性液晶环氧固化物, 经 POM 观察, PHQEP 在 180~225°C 内出现了丝状织构,属于典型的向列型液晶。WAXD 分析结果说明 PHQEP 是半结晶性聚合物, PAA 是无定形的聚合物。
- 3.通过合成工艺的探索发现相转移催化剂能大大地缩短 PHQ 和环氧氯丙烷加碱反应的 时间。

第三章 PHOEP/E-51 和 PAA/E-51 体系的固化动力学研究

§3.1 引言

环氧树脂的固化是一个复杂的动力学过程,自 20 世纪 60 年代起,有关环氧树脂的固化动力学研究就开始了,现在基本发展成熟:自 20 世纪 80 年代初期以来,国内外学者就液晶单元的长度以及液晶性对环氧树脂固化动力学的影响进行了研究。Szczepaniak et al^[72,73]研究了联苯型液晶环氧 DGEBP 与二胍类固化剂的固化行为,并与双酚 F 环氧树脂(DGEBF)的固化行为进行比较。Lu et al^[74,75]用动态 DSC 分别研究了 DGEBP 和三种不同芳香二胺固化剂(如二苯胺甲烷 DDM, 4-氨基苯基磺酰胺 SAA 与联苯二胺 BPDA)固化的反应动力学。Zhang et al^[76,77]分别考察了 DGEBP 和三种含硝基的芳香二胺(包括4-硝基-1,2-氨基苯、3-硝基-1,2-氨基苯和 2,4-二硝基苯胺)力学,并用 AICM 法对各体系反应活化能进行计算,对其反应历程进行分析。对聚酰胺酸^[64,65]改性环氧树脂的力学性能、热学性能以及相结构研究较多,而对其固化动力学研究的报道较少。

伴随着环氧树脂和固化剂种类的改变,物料配比的改变,固化机理也相应改变。另 外,环氧树脂在固化过程中,逐渐由化学反应动力学控制转变成扩散动力学控制,固化 中后期出现凝胶、玻璃化现象,使环氧树脂和液晶环氧树脂共混物以及环氧树脂和聚酰 胺酸共混物的固化动力学变得更加复杂,其相关报道也很少。

本章通过 DSC 法研究了 PHQEP/E-51 共混体系以及 PAA/E-51 共混体系与 DDS 的 非等温固化过程。研究了 PHQEP 和 PAA 含量对固化反应的影响,以及固化反应转化率 与固化温度的关系,用等转化率法计算了固化反应的活化能,采用 Málek 法^[78]预测了固 化反应的动力学模型。

§3.2 固化动力学理论

环氧树脂的固化过程可用如下的动力学方程来描述:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) = Aexp(-\frac{E}{RT})f(\alpha)$$
(3-1)

式中,t为反应时间,α为转化率,K(T)是速率常数,T为绝对温度(K);A为指前 因子(min⁻¹),E为活化能(kJ/mol),R是理想气体常数,而f(α)是根据特定反应机理而 给出的反应模型。

DSC 分析的动力学假设:对于一个固化反应,反应放出的热 dH/dt 与固化反应的转 化率α成正比。实践证明,该假设是极为合理的,由此可以通过下式得到固化反应的转 化率:

$$\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_o} \tag{3-2}$$

式中, Δ H为某个具体时刻的固化反应热(J/g), Δ H₀为总的固化反应热(J/g)。因此,固化反应速率($d\alpha/dt$)可以用以下函数表达:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t\Delta H_o} \tag{3-3}$$

dH/dt 为热流速率(mw/mg),可由 DSC 直接测量。 DSC 法研究环氧树脂固化动力学,有等温法和非等温法两种。 非等温的 DSC 法,经常让环氧树脂在一个线性的升温程序下进行固化, T=To+Bt (3-4)

$$dT/dt = \beta \qquad (4-5)$$

式中,To为室温, β 为加热速率(K/min)。速率方程可进一步表述为: $\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp(-\frac{E_{\alpha}}{RT}) f(\alpha)$ (3-6)

整个固化反应中的活化能可以用 Kissinger 法^[79]计算,

$$\frac{d[\ln(\beta/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E_{\alpha}}{R}$$
(3-7)

由于环氧树脂的固化包含了各种错综复杂的化学和物理变化,计算得到的活化能不 是某个化学或物理变化过程的具体反映,而是各个变化过程的综合反映,因此被称为表 观活化能 Ea。Sergey Vyazovkin^[80]等认为在环氧树脂的固化过程中活化能随着转化率而 改变的,即假设 Ea 为一定的转化率下或转化率化很小的区间内恒定。求某个具体转化率 下的活化能的方法叫等转化率法(Isoconversioal Method)。等转化率法中最基本的是 Friedman 法^[81],根据 DSC 热流曲线和方程 3-3 计算出速率 dɑ/dt,然后用 ln (dɑ/dt)_{ɑ,i}VS 1/T_{ɑ,i}作图,式中i代表第i个加热速率,线性回归得到 Ea 值。

$$ln(\frac{d\alpha}{dt})_{\alpha,i} = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_{\alpha}}{R} \times \frac{1}{T_{\alpha,i}}$$
(3-8)

动力学模型可以根据 Málek 法来推测,利用 Ea 计算出 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 函数,其中 X=Ea/RT 为降低的活化能, α_p 为固化速率达到最大值时的转化率;f(α_p)为动力学模 型函数在最大速率处的一阶导数值。

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)e^{x} \qquad (3-9)$$
$$z(\alpha) = \pi(x)\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\frac{T}{\beta} \qquad (3-10)$$

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120}$$
(3-11)
$$A = -\frac{\beta x_p}{Tf'(\alpha_p)} exp(x_p)$$
(3-12)

§3.3 实验部分

§3.3.1 PHQEP/E-51/DDS 的非等温 DSC 扫描

§3.3.1.1 实验原料

液晶环氧树脂(PHQEP),自制,平均环氧当量 EEW=357.1g/mol。环氧树脂 E-51 (CYD-128,环氧当量),岳阳石油化工总厂环氧树脂厂,工业级;4,4-二氨基二苯砜 (DDS),(AR),SCRC 国药集团化学试剂有限公司。

§3.3.1.2 样品制备

1. E-51/DDS 固化体系

准确称量环氧树脂(E-51)1.0g 和 DDS 0.3g, 微热(50~60°C)让环氧树脂由稠 变稀, 然后加入 DDS 混合均匀。

2. PHQEP/DDS 固化体系

准确称量 PHQEP 1.0g 和 DDS 0.3g, 用玛瑙研钵反复研磨均匀。

3. PHQEP/E-51/DDS 固化体系

准确称量 E-51 1.0g, 一定量的 PHQEP 以及 DDS 0.3g, 加热 E-51, 边搅拌边加入 PHQEP 直至溶解, 然后冷却至 50~60 ℃, 加入 DDS 并混合均匀。

	Weight Formulation			Molar ratio(amino	
Sample	E-51(g)	PHQEP(g)	DDS(g)	group/epoxy group)	
E-51/DDS	1.00	_	0.3	0.474	
PHQEP/DDS		1.000	0.164	0.472	
1wt%PHQEP/E-51/DDS	1.00	0.010	0.300	0.471	
2.5 wt %PHQEP/E-51/DDS	1.00	0.025	0.300	0.467	
5wt%PHQEP/E-51/DDS	1.00	0.050	0.300	0.461	
7.5wt%PHQEP/E-51/DDS	1.00	0.075	0.300	0.455	
10wt%PHQEP/E-51/DDS	1.00	0.100	0.300	0.449	

表 3.1 树脂和固化剂的物料配比

Table 3.1 Formulations between resins and curing ageants

§3.3.1.3 非等温 DSC 测试和胶化时间测定

在 DSC 量热仪 (德国耐驰 DSC204) 测量前,用铟进行量热较正。将 20 mg 样品置 于铝制坩锅中,分别以四个不同的升温速率 (5K/min, 10 K/min, 15K/min 和 20K/min), 从 50°C 加热到 350°C 的温度区间进行扫描,进行非等温(Non-isothermal)固化动力学测 试。

采用平板拉丝法测定凝胶时间,测试温度 160 °C,出现凝胶并拉出很长丝不断时记 下测试时间。

§3.3.2 PAA/E-51/DDS 的非等温 DSC 扫描

§3.3.2.1 原料

聚酰胺酸,实验室自制,特性粘数 1.6 ml/g (DMF 为溶剂, 25℃ 时用乌式粘度剂测 定)分子式如下:



PAA

环氧树脂 E-51 (CYD-128),工业级,岳阳石油化工总厂环氧树脂厂,环氧当量 EEW=185.19~208.33g/mol; 4,4-二氨基二苯砜 (DDS), (AR), SCRC 国药集团化学试剂 有限公司。

§3.3.2.2 样品制备

将聚酰胺酸溶于 DMF,在强力搅拌作用下与环氧树脂混合均匀,并在 90℃ 的真空 条件下除去溶剂,加入固化剂 DDS。环氧树脂和芳氨固化剂的质量比为不 100:30,各样 品中 PAA 分别占环氧树脂的 2.5 wt%, 5 wt%, 7.5 wt%和 10 wt%。

§3.3.2.3 非等温 DSC 测试和胶化时间测定

DSC 测试在德国耐驰公司的 DSC204 型仪器上进行, 取 20mg 样品置于铝锅中, 氮气流速 20L/min, 升温速率分别为 5、10、15、20K/min; 从 50°C 扫描到 350°C,进行 非等温固化动力学测试。

采用平板拉丝法测定凝胶时间,测试温度 160 ℃,记录出现凝胶并拉丝不断的时间。 §3.4 固化动力学数据分析

§3.4.1 PHQEP/E-51/DDS 固化体系

§3.4.1.1 非等温 DSC 曲线和数据分析

可从非等温 DSC 测试得到各种加热速率下的热流-温度曲线和转化率-温度曲线(如

图 3.1),从图中看出,固化的起始温度(Ti)、峰顶温度(Tp)、固化结束温度(Tf)以及整 个放热的温度区间都随着加热速率的升高而向高温方向移动,放热峰的峰形变得越来越 尖锐,相对应的转化率-温度曲线的主要变化趋势也从低温移向高温区。这种变化趋势 出现在了各个固化体系中,其原因是加热速率越大,单位时间产生的热量越多,热来不 及释放,迫使温度升高,固化向高温方向移动^[82]。比较同一加热速率下各固化体系的 DSC 曲线(图 3.1)发现,E-51/DDS 和 E-51/PHQEP/DDS 固化体系都仅有一个固化放 热峰,而PHQEP/DDS 体系在出现固化放热峰前还存在一个吸热峰。这个吸热峰出现在 184°C 附近,是 PHQEP 和 DDS 的熔融以及 PHQEP 由固态向液晶相态转变的结果。而 PHQEP/E-51/DDS 体系,PHQEP 提前溶解在 E-51 中,其 DSC 曲线也就不存在熔融吸热 过程。当加热速率为 15K/min 时,PHQEP/E-51 的转化率-温度曲线位于相对高的温度区 域,这是因为 PHQEP 的固化反应发生在 PHQEP 和 DDS 熔融之后。

从转化率随-温度的变化曲线可以看出,固化初期转化率增长缓慢,当达到一定温度,增长速度加快,固化后期固化转变率趋向于1,这与固化剂DDS的活性有关。



25



§3.4.1.2 理论凝胶时间、固化温度和后固化温度分析

用 Ti、Tp 和 Tf 分别对加热速率(β)作图(如图 3.2),进行直线拟合,拟合直线 外推至加热速率为 0,可得到恒温时的 Ti、Tp 和 Tf,分别叫作凝胶温度(Tgel)、固化 温度(Tc)和后固化温度(Tpc),这三种温度可以作为固化工艺温度的参考^[83]。从图 3.3 可以看出 PHQEP 含量对 Tgel,Tc 和 Tpc 三种温度的影响,PHQEP 单独固化时的 Tgel、Tc 都相对 E-51 和 PHQEP/E-51 体系的要高,这跟 PHQEP 和 DDS 要经历一个熔 融过程相关。PHQEP/E-51 体系的 Tgel、Tc 随 PHQEP 含量的增加变化不大,与 E-51 很 接近。而求得的 Tpc 在各种体系中变化都不大,说明各环氧体系在附近基本固化完全, 这与环氧基团与 DDS 固化反应的活性有关。通过以上分析得到 PHQEP/E-51 的工艺参 考温度,Tgel: 133.2°C,Tc: 194.6°C,Tpc: 279.5°C,实际固化工艺采取 120°C/2h+ 160°C/2h+180°C/2h。



§3.4.1.3 PHQEP 含量对凝胶时间的影响



图 3.4 PHQEP 含量对等温凝胶时间的影响 Figure 3.4 Impact of PHQEP content on the gel time

由图 3.4 看出,在 160±2℃ 的等温固化条件下,凝胶时间随 PHQEP 含量的增加略 有增加,说明 PHQEP 对环氧树脂固化有一定阻碍作用。PHQEP 的化学结构大致与 E-51 的相似,不同的是 PHQEP 的刚性较 E-51 的大,在固化过程中除了自身活性低外对 E-51 分子链的运动有阻扰作用,使凝胶时间延长。

§3.4.1.4 求解各固化体系的 Ea

(一) Kissinger 公式求解 Ea

 $ln(\beta/T_p^2)$ 为 Y 轴, $1/T_p$ 为 X 轴作图, 进行线性回归, 根据斜率可计算出 Ea(如图 3.5)。 根据 Kissinger 公式得到的是整个固化过程中的平均 Ea 值。



Figure 3.5 Calculating Ea by Kissinger method

PHQEP 固化时的 Ea 为 90.42 kJ/mol, E-51 的 Ea 为 53.92 kJ/mol, 前者是后者的 1.67 倍, 而 PHQEP/E-51 各体系的 Ea 值也相对 E-51 的高(如图 3.6),说明 PHQEP 与 DDS 发生固化反应的活性较 E-51 的低。



(二) Friedman 微分法求解 Ea

等转化率思想认为活化能 (Ea)随着固化转化率 (α)的增加而改变,将固化过程分 作多步完成,而假设在转化率变化较的范围内,Ea 保持恒定。等转化率法具有不借助 固化反应模型就可以求解 Ea 的优点^[80]。Friedman 微分法是较早提出的求解活化能的基 本方法。利用公式(3-3)和(3-8),对(1/T, ln(dα/dt))所确定的点进行线性回归求得转化 率分别为 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 时的 Ea 值 (如图 3.7 所示),各条拟 合曲线的拟合系数大于 0.99。



图 3.7. Friedman 微分法求 Ea (各条拟合曲线从右到左对应的转化率依次为 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) Figure 3.7 Calculating Ea by Friedman method

图 3.8 给出了各固化体系的 Ea 值在α增大时的变化趋势。在相同的转化率下 PHQEP/DDS 的 Ea 值明显比 E-51/DDS 和 PHQEP/E-51/DDS 的高,而 PHQEP/E-51/DDS 共混体系的的表观活化能又比 E-51/DDS 的高。这说明在相同的固化条件下,PHQEP 的 反应活性低于 E-51。这种结论与 Kissinger 法求出的平均 Ea 值得到的结果相一致。PHQEP 链的刚性比 E-51 大,分子扩散运动所需要的能量比 E-51 多,PHQEP 的羰基和固化中

产生的羟基所形成的氢键对分子扩散也有一定的阻碍作用。





Figure 3.8 Dependence of Ea values on α for various formulation of epoxy systems

§3.4.1.5 固化动力学模型预测

当转化率在 0.2~0.7 内变化时,表观活化能的波动较小,偏离平均值的幅度在 10 %以内。用这段转化率内的活化能平均值来预测动力学模型。根据公式 (3-9) 和 (3-10) 算出 y(α)和 z(α),图 3.9 是归一化的 y(α)和 z(α)曲线。



Figure.3.9 y (α) and z (α)variation versus α

归一化处理后的 y(α)和 z (α),其最大值接近 1,y(α)和 z (α)的最值对应的 α 分别记

着α_M和α[°],从图 3.9 来看加热速率发生改变时,α_M和α[°]的值变化不大。为峰顶温度时的固化转化率,α_M,α_p和α[°]_p可用来判断动力学反应模型^[83]。

从表3.2看出 $\alpha_M < \alpha_p$, $\alpha_p^{\circ} < 0.632$, PHQEP/DDS, E-51/DDS和PHQEP/E-51/DDS的固化 动力学可用带两个指数因子的自催化模型f(α)= α^m (1- α)ⁿ来描述,式中m,n是指数因子。 以ln[(d α /dt)e^x]为y轴,ln[α^p (1- α)]为x轴,根据线性回归后的斜率可以求得n值(如图3.10)。

Table 3.2 The kinetic parameters evaluated from Málek method							
Sample	Ea (k J.mol ⁻¹)	α _p	α _M	α,*	n	m	lnA
E-51/DDS	56.90	0.478	0.252	0.494	1.553	0.524	13.23
PHQEP/DDS	88.05	0.460	0.174	0.468	1.605	0.338	19.89
1wt%PHQEP/E-51/DDS	69.10	0.487	0.230	0.495	1.624	0.489	16.10
2.5wt%PHQEP/E-51/DDS	77.70	0.456	0.180	0.499	1.689	0.370	18.38
5wt%PHQEP/E-51/DDS	63.80	0.489	0.237	0.496	1.438	0.444	14.90
7.5wt%PHQEP/E-51/DDS	71.00	0.479	0.205	0.500	1.588	0.408	16.65
10wt%PHQEP/E-51/DDS	72.20	0.491	0.203	0.502	1.577	0.399	16.95





图 3.10 线性回归法求 n 值(5wt%PHQEP,5K/min) Figure 3.10 Obtaining n by linear regression method

根据Málek假设, p=α_M/(1-α_M), m=p×n, 继而求出m值。从表3.2看出, m、n之和接近2, 固化速率曲线近似二次抛物线。再根据3-12式求出指前因子A, 然后代入3-13式得各固化体系的速率方程:

 $d\alpha/dt = \exp(\ln A - Ea/RT) * \alpha^{m}(1-\alpha)^{n}$ (3-13)

计算得到的 dα/dt~T 曲线和由实验得到的 dα/dt~T 曲线作比较, 如图 3-11, 图 3-12 所示。



(C) 5wt%PHQEP/E-51/DDS

图3.11.不同加热速率下实验曲线(实线)和模拟曲线(符号)的比较 Figure.3.11 Comparison of experimental (full lines) and calculated (symbol)rate versus temperature curves for in different heating rates



图3.12 加热速率为10K/min时模拟曲线(符号)和实验曲线(实线)的比较
 Figure 3.12 Comparisons of experimental (solid line)and calculated (symbol)rate-temperature curves at a heating rate of 10K/min (■) PHQEP/DDS, (▲)E-51/DDS, (△)1wt%PHQEP/E-51/DDS, (▽)2.5wt%PHQEP/E-51/DDS (□)5wt%PHQEP/E-51/DDS (○)10wt%PHQEP/E-51/DDS

由图 3.11 看出,各个加热速率下模拟的 da/dt~T 曲线和实验得到的 da/dt~T 曲线都

稳合较好,尤其在转化率为 0.2~0.7 时。在图 3.12 中,当加热速率为 10K/min 时对各固 化体系的模拟计算曲线和实验曲线做了比较,模拟曲线在固化温区的分布与实验曲线在 固化温区的分布相一致。以上分析说明自催化动力学模型适合用来描述 PHQEP/DDS, E-51/DDS 和 PHQEP/E-51/DDS 的固化过程。

§3.4.2 PAA/E-51/DDS 固化体系

§3.4.2.1 非等温 DSC 曲线和特征参数分析

由图 3.13 看出,随着加热速率的增大,峰顶温度向高温方向移动,并且峰形越来越 尖锐。这是因为加热速率越大,单位时间产生的热量越多,来不及释放,迫使固化向高 温方向移动^[82]。



图 3.14 为 10K/min 时 PAA 含量对固化特征温度的影响,由图可知,当 PAA 含量 从 0 增加到 10%时,固化的起始温度(Ti)和峰顶温度(Tp)分别降低了 16.9°C 和 21.8°C, 固化的终止温度(Tf)也有轻微的降低。这说明 PAA 对环氧树脂的固化有促进作用。




利用非等温固化曲线的 Ti 和 Tp 相对加热速率变化的规律,外延加热速率至 0,求 出固化工艺温度的近似值^[83]。如图 3.15 所示,分别将 Ti, Tp 对加热速率进行线性拟合, 截距分别对应为理论的凝胶温度 T_{gel}和固化温度 Tc。T_{gel}和 Tc 可以作为固化成型工艺温 度的参考。从图 3.16 看出, PAA 的加入使 T_{gel}和 Tc 有所下降。



图 3.17 给出了 160°C 时的凝胶时间,发现加入 PAA 后使凝胶时间缩短近 56%,说明 PAA 加入后对固化具有一定的促进作用。



Figure 3.17 Influence of PAA content on Gelation time

§3.4.2.2 等转化率法求 Ea

等转化率法具有求解活化能无需知道动力学模型的优点。利用公式(3-3)和(3-8), 对各个转化率下的点(1/T_{a,i}, ln(da/dt)_{a,i})进行线性回归,求得一转化率附近的 Ea 值(如 图 3.18 所示)。



图 3.18 Friedman 微分法求 Ea (各条拟合曲线从右 到左对应的转化率依次递增) Figure 3.18 Calculating Ea by Friedman method

从图 3.19 看出, Ea 相对α有一个递增的趋势,这是固化过程中的化学反应控制、凝 胶和玻璃化转变的综合结果。由于环氧基团相对氨基稍微过量,环氧基团与生成的羟基 在后期有一定的醚化反应和部分 PAA 在高温下发生亚胺化,所以使得 Ea 相对α增加较 快。在相同的转化率下,当 PAA 含量为 2.5wt%和 7.5wt%时, Ea 值与 E-51 相近,而含 量为 5wt%时, Ea 值比 E-51 的小。PAA 中的羧基可与环氧基团直接发生反应,另外羧 基显弱酸性,可以促进环氧基团的开环,但是羧基活性受聚酰胺酸链影响,另外仲酰氨 基与羧基同时还发生亚胺化反应,对 E-51 的扩散有阻碍作用,求得的 Ea 值是以上几种 因素协同作用的结果。图 3.20 给出了可能存在的化学反应。



图 3.19 各固化体系的 Ea 跟随α的变化 Figure 3.19 Ea variation with α





PAA 上的仲酰胺基团、羧基和 E-51 上环氧基团的反应



DDS 和 E-51 上环氧基团之间的反应



DDS 和 E-51-PAA 上环氧基团的反应 图 3.20 PAA/E-51/DDS 固化体系中存在化学反应 Figure 3.20 Existed curing reaction in the PAA/E-51systems

§3.4.2.3 PAA/E-51/DDS 的固化反应模型预测

从图 3.19 看出,固化度 0.2~0.7 内的 Ea 值随α的波动不大,线性拟合系数 R 大于 0.985,标准偏差 SD 小于 0.1052 (如图 3.21 所示),其 Ea 的平均值可用来进行动力学 模型预测的计算。



图 3.21 拟合系数 (R)和标准偏差(SD)相对α的变化 Figure 3.21 R (Fitting coefficients)and SD (Standard deviations) variation with α

将固化度 0.2~0.7 内的 Ea 平均值代入公式 (3-9), (3-10) 以及 (3-11) 可计算出 y(α)和 z(α)值, 归一化后的 y(α)和 z(α)相对α的变化如图 3.22 所示。从图中看出加热速 率对 y(α)和 z(α)最大值的影响不存在。





Figure 3.22 y (α) and z (α)variation versus α for 5wt%PAA/E-51/DDS system

y(a)的最大函数值对应的固化度为 α_M , z(a)的最大函数值对应的固化度为 α_p° , 峰顶温 度对应的固化度 α_p ; α_M 和 α_p° , α_p 的值可以用来预测动力学模型。 α_M 和 α_p° , α_p 列在了表 3.3 中,可以看出 α_M 和 α_p° , α_p 受 PAA 含量影响不大,另外 $\alpha_M < \alpha_p$, $\alpha_p^{\circ} < 0.632$, E-51 和 PAA/E-51 的固化过程,可以用自动催化动力学模型 f(α)= $\alpha^{m}(1-\alpha)^{n}$ 来模拟^[83]。m 和 n 的关系为 m=p*n, p= $\alpha_M/(1-\alpha_M)$,以 ln($\alpha^{p}(1-\alpha)$)为 x 轴, ln[(d α/dt)e^x]为 y 轴,通过线性 拟合后的斜率可以求得 n 和 m 值 (如图 3.23 所示),从表 3.3 看出,m、n 之和接近 2, 固化速率曲线近似二次抛物线。



Figure 3.23 Calculation of n by by extrapolation methods

将 m 和 n 代入 f(α)= $\alpha^{m}(1-\alpha)^{n}$ 式求得固化反应模型函数。再根据公式(3-12)式求得 A 值,然后将各种参数代入速率方程(3-13)。

表 3.3 Málek 法求得的动力学参数

Table 3.3 Kinetic parameters calculated by Málek method (Mean value of various heating rates)

Sample	Ea /k J.mol ⁻¹	α_p	α_{M}	α_p^{∞}	n	m	lnA
E-51	56.9	0.478	0.252	0.494	1.553	0.524	13.233
2.5wt %PAA	63.94	0.520	0.293	0.546	1.296	0.536	15.285
5 wt% PAA	53.79	0.513	0.308	0.536	1.207	0.445	12.844
7.5wt% PAA	63.25	0.524	0.296	0.546	1.322	0.422	15.303
10wt %PAA	60.88	0.537	0.315	0.563	1.224	0.461	15.006



以温度为 x 轴, dα/dt 为 y 轴作图,并与实验得到的速率一温度曲线比较。

图 3.24 10K/min 时模拟曲线(符号)和实验曲线(实线)的比较 Figure 3.24 Comparisons of experimental (solid line)and calculated (symbol)

模拟计算与实验得到的速率一温度曲线的一致性较好。说明自动催化模型是适合描述 PAA/E-51/DDS 固化过程的模型。

§3.5 本章小结

本章分别研究了 PAA/E-51/DDS、PHQEP/E-51/DDS 的固化动力学行为,并与 E-51 的固化动力学行为作比较,发现 PHQEP 对环氧体系的固化有阻碍作用,而 PAA 对 E-51 的固化具有促进作用。通过等转化率法计算了表观活化能,PHQEP 固化的活化能明显 比 PHQEP/E-51 的高,而 PHQEP/E-51 共混体系的活化能又比单纯 E-51 的高,大概是由 PHQEP 在反应中形成氢键和液晶单元共同作用的结果所致。PAA 含量分别为 2.5wt%、 7.5wt%和 10wt%的 PAA/E-51 的 Ea 值与 E-51 相近,而 5wt%PAA 的 PAA/E-51 的 Ea 值还有所降低。用 Málek 法预测到的自催化动力学模型,是描述 E-51 和 PAA/E-51/DDS、 PHQEP/E-51/DDS 和 E-51/DDS 固化机理的最适模型,指数因子 m、n 之和在 2 左右, 固化速率曲线近似二次抛物线。

第四章 液晶环氧/环氧树脂固化物的力学和热学性能研究

§4.1 引言

液晶环氧树脂是一种高度分子有序、深度分子交联的聚合物网络,与普通环氧树脂 相比,具有强度高、模量高、耐热性好、线性膨胀系数小和耐冲击等优异性能,可以用 来制备高性能材料。由于液晶环氧树脂的自增强作用使其在尺寸、形态、取向性质等方 面产生差异而造成焊缝,使材料性能严重劣化,所以不能单独使用^[42]。液晶环氧树脂为 基体的复合材料的制备成本高,因此用少量液晶环氧树脂来改性普通环氧树脂倍受亲 睐。陈立新^[84]等用含酯类液晶基元的液晶环氧化物(PHBHQ)改性普通环氧(CYD-128), 当 PHBHQ 用量为 50wt%时,冲击强度提高了 17.1kJ/m²,热变形温度提高近 30°C。

本章用自行合成的液晶环氧树脂(PHQEP)与普通环氧树脂 E-51 以不同的比例共 混,然后加入固化剂 DDS 固化,研究了 PHQEP/E-51/DDS 固化物的静态力学性能、热 性能和动态力学性能,通过 SEM 观察了材料的冲击断面, 借助 WAXD 研究了材料的 相结构,分别探讨 PHQEP 增韧、增强和提高环氧树脂耐热性的机理。

§4.2 实验部分

§4.2.1 原材料

液晶环氧树脂(PHQEP), 自行合成, 环氧当量(EEW)均值为357.1g/mol; 普通环 氧树脂 E-51, 牌号 CYD-128, 岳阳环氧树脂厂, 环氧当量(EEW)为185.19~208.33 g/mol; 4, 4'-二氨基二苯砜(DDS), (AR), 熔点: 176~178°C, SCRC 国药集团化学试剂有限 公司。

§4.2.2 PHQEP/E-51/DDS 样品条的制备

称取一定量的环氧树脂 E-51,减压除去水分,加入一定量的 PHQEP 加热溶解,然 后再加入一定量的 DDS(E-51 的 30wt%),加热使 DDS 溶解在环氧胶液中,倒入提前 涂好硅脂和预热的模具,放入真空干燥箱中,脱除气泡,再转移到干燥箱中,按照 120°C/2h+160°C/2h+180°C/2h 的固化程序进行固化。

§4.2.3 PHQEP/E-51/DDS 的性能测试及表征

- (1) 冲击性能:采用承德精密试验机有限责任公司JC-25型摆锤冲击试验机,无缺口 试验,试样尺寸80mm×10mm×4mm,按GB1040-92测试。
- (2) 弯曲性能和拉伸性能:采用日本岛津公司AG-201型电子万能试验机测试,弯曲试

样尺寸80mm×10mm×4mm,三点弯,实验速率2mm/min,跨距60mm;80 mm×10mm×2.5mm,拉伸速率2mm/min,按GB1040-79测试。

- (3) DSC分析:采用德国NETZSCH的DSC204型差示扫描量热仪,N₂气氛,PAA/E-51 固化物粉末样品10mg,以10K/min加热到300℃,冷却到0℃,再以20K/min加热 到300℃。
- (4) TGA分析:采用NETZSCH STA 449C型热重分析仪, N₂气氛, PAA/E-51固化物粉 末样品20mg,从室温到700℃,加热速率20K/min。
- (5) DMA分析:采用NETZSCH DMA 242型动态力学分析仪,双悬臂梁加载方式,样 品尺寸为40.000×5.100×2.500mm, 温度范围0~250℃,测试频率1.0Hz,升温速 率为5℃/min。
- (6) WAXD分析:采用荷兰PANanalytical B.V.广角X衍射仪,PHQEP/E-51粉末样品, 室温扫描范围5~45°。
- (7) SEM分析:采用日本JSM-6380LV型扫描电镜,PHQEP/E-51样条的冲击断裂面, 表面涂炭粉,贴导电胶,加速电压20KV。
- (8) 热膨胀性能:采用NETZSCH DIL 402C型热膨胀仪,样品长25.64mm,2℃/min,从室温加热到180℃,实验条件:升温速率为2℃/min,温度范围:25~160℃;
 试样尺寸:25mm×4mm×4mm;平均线性膨胀系数,

$$\alpha_{T_1 - T_2} = \frac{\Delta l_{T_2} - \Delta l_{T_1}}{l_o(T_2 - T_1)}$$

 $\alpha_{T_2-T_1}$, T_1-T_2 温度区间样品的平均线性膨胀系数 (K⁻¹);

 Δl_{T_2} , 温度为 T₂时的变形量 (mm);

 Δl_{T_1} ,温度为 T₁时的变形量 (mm);

取3个测定试样的算术平均值作为实验值。

- (9) 蠕变测试: 日本岛津公司AG-201型电子万能试验机测试, 拉伸试样尺寸 80mm×5mm×2.4mm, 固定载荷, 室温拉伸速率2mm/min;
- (10)应力松弛测试:日本岛津公司AG-201型电子万能试验机测试,拉伸试样尺寸 80mm×5mm×2.4mm,固定位移,室温拉伸速率2mm/min。
- (11) 导热性能测试: UNITHERM[™] MODEL2022 型保护热流计法导热仪,样品尺寸
 25.4mm×25.4×2.54 mm,测试温度35℃,实测39.18℃。

§4.3 结果与讨论

§4.3.1 PHQEP/E-51 的力学性能研究

§4.3.1.1 PHQEP/E-51 的冲击韧性分析

冲击强度用于评价材料抵抗冲击的能力、判断材料的脆性或韧性。从表 4.1 中 PHQEP/E-51 共混物的常温冲击实验数据看出,加入 PHQEP 后,共混物的冲击强度得 到了很大的提高,并且随着 PHQEP 含量的增加而增大,PHQEP 增加到 5wt%时,冲击 强度提高最大,达 164%。PHQEP 与 E-51 共固化形成了一个复杂的网络结构,包括 E-51 的固化网络,PHQEP 的固化网络以及 PHQEP-E-51 共同占有的固化网络。PHQEP-E-51 受 PHQEP 链段取向的影响也有一定的取向趋势,网络结构的这种不均一性使材料吸收 冲击能量增多。

表 4.1 PHQEP/ E-51/ DDS 共混物的力学性能 Table 4.1 Mechanical Properties of the PHQEP/ E-51/ DDS systems

PHQEP content	Impact strength (kJ/m ²)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)
E-51	10.02	52.73	1.02	93.29
1wt %	19.36	57.63	1.30	109.98
2.5 wt %	24.23	66.97	1.29	112.34
5wt %	26.43	61.12	1.98	115.59
7.5 wt %	19.79	64.61	1.40	110.37

§4.3.1.2 PHQEP/E-51 的拉伸性能

静态拉伸实验,检验材料抵抗拉伸的能力。从 4.1 看出, E-51 经 PHQEP 改性后, 材料的拉伸强度和模量都有提高, PHQEP 含量为 2.5wt%时,拉伸强度上升到最大值, 相对 E-51 提高了 27%, PHQEP 含量为 5wt%时,拉伸模量上升到最大值,相对 E-51 提 高了 94%。另外, PHQEP/E-51 的断裂伸长明显大于 E-51,说明 PHQEP 能同时增强增 韧环氧树脂。

§4.3.1.3 PHQEP/E-51 的弯曲性能

静态弯曲实验用来检验材料抵抗弯曲变形的能力。从表 4.1 看出, PHQEP/E-51 的弯曲强度随着 PHQEP 含量的增大也有一个递增趋势,当 PHQEP 含量为 5wt%时, PHQEP/E-51 的弯曲强度提高最多,但相对纯环氧固化物 E-51/DDS 仅增加了 24%。说明 PHQEP 加入后材料抵抗弯曲变形的能力有所增强,但增加不大。

42

§4.3.1.4 PHQEP/E-51 冲击断面的微观形貌

观察材料破坏面的微观相貌,可以研究材料受破坏时的断裂机理和共混时的相分离 情况。





(b) 2.5 wt %PHQEP



(c)5 wt%PHQEP

(d)7.5 wt %PHQEP

图 4.1 PHQEP/E-51 冲击断面的 SEM 分析

Figure 4.1 SEM micrographs of the impact fracture surfaces for PHQEP/E-51compound

由图 4.1 可见, 纯 E-51 (图 4.1(a))固化物的冲击断面非常光滑,裂纹的条数较少, 方向单一,属于热固性材料典型的脆性断裂。含 2.5wt%PHQEP 的环氧共混固化物(图 4.1(b))断面上的裂纹枝化增多,而 5wt%PHQEP(图 4.1(c))和 7.5wt%PHQEP(图 4.1(d)) 的断面现了凹凸不平的形貌,表明液晶环氧 PHQEP 的加入,使材料在断裂过程中产生 了微塑性变形,改变了裂纹的扩展方向,增加了基体材料的耗能途径,从而提高了材料 的冲击强度。所有共混固化物的断裂面上没有出现明显的第二相区域,说明 PHQEP 和 E-51 相容性好。

§4.3.2 PHQEP/E-51 的热性能研究

§4.3.2.1 PHQEP/E-51/DDS 固化物的 DSC 分析

图 4.2 为 PHQEP/E-51/DDS 固化物的 DSC 曲线,每条曲线都出现了一个比较明显 的玻璃化转变的温度区域。随着 PHQEP 含量的增加,固化物发生玻璃化转变的温度区 域向右方移动。当 PHQEP 含量为 5wt%时,材料的玻璃化转变温度(Tg)高出纯 E-51 固 化物 8.9°C; PHQEP 刚性链段嵌入环氧树脂的固化网络时增大了分子链段之间的相互作 用力,固化反应中形成的羟基与 PHQEP 羰基之间的氢键作用力也使得链段运动变得困 难。当 PHQEP 含量大于 5wt%时,固化物的 Tg 有所降低,其原因有待进一步探索。



§4.3.2.2 PHQEP/E-51/DDS 固化物的导热性分析

热量从一个物体传到与之相接触的另一物体,或者从物体的这个部分 传导那个部分,通常被称为热传导。热导率或称"导热系数"是衡量高分子材料热传导 能力的重要参数,热导率愈低,则材料的绝热性、保温性愈好。而另一方面,在聚合物 加工或制品使用时为了能在一定时间内加热到加工温度以及冷却到环境温度要求热导 率要高^[85.86]。纯 E-51 固化物的导热系数为 0.1824 W/m.K,在加入 20wt%PHQEP 后,共 混材料的导热系数增大到 0.2005W/m.K,增大了 9.92%,说明加入 PHQEP 后材料的导 热性得到改善。

§4.3.2.3 PHQEP/E-51 的热重分析(TGA)

热重分析通常用来研究材料的热稳定性和热分解动力学。在 № 气氛下,以 20K/min 的加热速率将各种环氧固化材料从室温加热到 700°C。图 4.3 的热重曲线只显示出一个 热分解平台,相应的热分解速率曲线(图 4.4)仅出现一个最大的峰,说明 PHQEP/E-51 和 E-51 是一步分解,即共价键的破坏和材料的碳化。



不同的是 PHQEP/E-51 的起始分解温度相对纯 E-51 高出 2~10℃,出现最大分解 速率时的温度高出 E-51 5~15℃。说明加入 PHQEP 后材料的热稳定性得到提高。这是 因为环氧树脂的固化网络中引入了耐热的芳酯结构,阻碍了链段运动,另外固化过程中 产生的羟基能与 PHQEP 的羰基形成氢键,使得分子间的作用力增强,耐热性提高。



图 4.4 热分解速率曲线 Figure 4.4 Thermal decomposition rates of (a)E-51, (b) 1 wt%PHQEP, (c) 2.5 wt%PHQEP, (d) 5 wt%PHQEP, (e) 7.5 wt%PHQEP, (f) 10 wt%PHQEP

主人 动于人长机切

热分解残余的质量百分数(Yc)的高低体现了材料的阻燃性,从表 4.2 看出,随着 PHQEP 含量增加,Yc 值在增加。PHQEP 含量越大苯环密度越大,材料的阻燃性越强。

	A4.2 XX E 7 11	72.16				
	Table 4.2 Datas from the results of TGA					
Sample	$T_o (^{\circ}C)^a$	T _{max} (°C) ^b	$Yc(\%)^{c}$			
E-51	384.2	400.5	16.0			
1wt%PHQEP	391.0	415.3	16.4			
2.5wt%PHQEP	390.7	418.0	16.5			
5wt%PHQEP	394.2	405.2	16.7			
7.5wt%PHQEP	386.2	415.2	17.9			
10wt%PHQEP	387.9	415.0	17.7			
			5 4 14 14 mt mt 1 1			

a-T。(°C):始分解温度;b-Tmax:最大分解速率时的温度;c-Yc:残余的质量百分数。

§4.3.2.4 PHQEP/E-51 的热膨胀性能(DIL)

以下是在动态升温过程中测试纯 E-51 及 PHQEP/E-51 共混固化物条状样品在轴向的 形变。



Figure 4.5 Linear expansion ratio variation Figure 4.6 Linear expansion efficient with temperature variation with temperature

各种环氧固化物在发生玻璃化转变前,线性形变随温度成直线增长(如图 4.5),线性 膨胀系数(图 4.6)基本保持不变,在玻璃化转变温度附近,材料的线性膨胀系数发生 突变,由比较平稳的正值变为负值,样品条由沿轴向膨胀变为横向膨胀,使得轴向的伸 长率降低。经 PHQEP 改性后的材料线性膨胀系数突变比改性前大。表 4.3 列出了玻璃 化转变以前 30~100°C 和 80~140°C 这个温度区间的平均膨胀系数,从表中看出当 PHQEP 含量从 1wt%增加到 10wt%时, PHQEP/E-51 共混材料的膨胀系数变化不大。

表 4.3 玻璃化转变温度前的线性膨胀系数

Sample	E-51	1wt% PHQEP	2.5wt% PHQEP	5wt% PHQEP	7.5wt% PHQEP	10wt% PHQEP
$\alpha (\times 10^{-3} \text{ K}^{-1})$ (30~100°C)	0.062	0.060	0.064	0.062	0.062	0.062
α (×10 ⁻³ K ⁻¹) (80~140°C)	0.065	0.063	0.073	0.062	0.066	0.065

Table 4.3 Linear expansion efficient before glassy transition temperature

§4.3.3 PHQEP/E-51 的动态力学性能

动态力学分析(Dynamic Mechanical Analysis,简称 DMA)是在程序控制温度下测量物质在振动负荷下的动态模量和阻尼与温度关系的一种技术。与静态力学方法相比,DMA 能在较短的时间内获得材料的动态力学性能频率谱或温度谱,是研究高聚物结构、分子运动和性能的一种有效手段^[87]。图 4.7 和 4.8 分别是 PHQEP/E-51 复合材料的储能模量-温度谱(E'-T)和损耗因子-温度谱(tgδ-T)。



图 4.7 储能模量 - 温度谱 Fig4.7 Storage modulus versus temperature

图 4.8 损耗因子 - 温度谱 Fig 4.8 Loss factor versus temperature

表 4.3 列出了玻璃态和高弹态时材料的 E'和 tgδ 值。从表中看出,加入 PHQEP 后, 复合材料在室温下的 E'与 E-51 相比有所提高,其中加入 7.5wt% PHQEP 时提高最多, 达 0.58GPa; 在橡胶态时的 E'值提高也较大,提高了 11.77MPa,说明 PHQEP 对 E-51 具有增强作用。

Table 4.4	Dynamic mechanical data of cured E-51 and PHQEP/E-51	

Sample	E'm (GPa)	E'r(MPa)	T _α (°C)	Tg	Τ _β (°C)	tanð	T _d (°C)
E-51	3.61	38.54	168.61	165.3	-56.37	0.25	153.55
lwt% PHQEP	3.72	51.73	171.62	167.9	-43.69	0.18	156.01
2.5wt% PHQEP	3.81	45.90	183.6 5	—	-41.59	0.26	167.72
5wt% PHQEP	3.90	47.97	189.63	174.2	-25.57	0.19	173.63
7.5wt% PHQEP	4.19	50.31	174.56	157.0	-54.94	0.04	164.06

 $E'_m,聚合物物在室温下的储能模量; E'_r,为材料在橡胶态时的储能模量; T_β, 出现次级转变时的温度; T_a,通过 DMA 确定的玻璃化转变温度; Tg,通过 DSC 确定的玻璃化转变温度; T_d,热变形温度。$

图 4.8 中的 tgδ-T 谱没有出现两个或两个以上的α转变峰,说明 PHQEP 与 E-51 共 混的相容性较好,没有出现明显的第二相。α主转变峰(损耗因子最强)对应的温度通 常被看着玻璃化转变点,α主转变峰随着 PHQEP 含量的增加向高温方向移动,即玻璃 化转变温度逐渐增大,这与 DSC 分析得到的 Tg 变化趋势相一致。PHQEP 的刚性链段 被引入环氧树脂的固化网络中,阻挠了链段的运动;同时形成更多的氢键使链段运动变 得困难。

T_α在整体上比 Tg 大是因为 DMA 在较小的动态应力和较高的升温速率下测试^[88]。 从图 4.8 看出,在-120~0°C 这个低温区域有低而宽的β次级转变峰出现,说明交联点之 间的链段虽然被冻结,但是仍然有部分结构的运动,如羟醚基团(-CH₂CH(OH)CH₂O-) 和羟基的运动。低温损耗峰所处的温度愈低,强度愈高,材料的耐寒性愈好,耐低温冲 击性能越强^[86]。随着 PHQEP 含量的增加,T_B在增大,β峰处的损耗因子在减小,说明

47

PHQEP/E-51 复合材料耐低温冲击韧性的能力在减弱。共混材料中 PHQEP 增多,固化 网络的刚性增大,链段间的相互作用力增强,自由空间缩小,可自由运动的柔性链段减 少,使得损耗峰和损耗因子降低。

热变形温度是标准试样在规定载荷作用下弯曲变形到规定量时的温度,其本质是材料的杨氏模量变化到 0.9GPa 时的温度,在 E'-T 谱的纵坐标的 0.9GPa 处划一条水平线,再从与储能模量曲线的交点划一条垂线,垂线与温度坐标的交点大约为该材料的热变形 温度(T_d)。T_d值随着 PHQEP 含量的增加而增大,当 PHQEP 含量达到 5wt%时,材料的 T_d 相对纯 E-51 增大了 20.08℃,说明 PHQEP 的加入增加了材料抵抗热变形的能力。

§4.3.4 PHQEP/E-51/DDS 的蠕变和应力松弛

材料在恒定应力长时间作用下,形变随时间增加的现象称为蠕变(Creep)。蠕变评价 材料在一定负荷的作用下的使用寿命问题,即在使用时间确定后的安全使用应力问题 ^[88]。将纯环氧树脂 E-51、2.5wt%PHQEP/E-51 和 5wt%PHQEP/E-51 的拉伸试样快速加载 到 0.24KN,保持载荷不变,室温蠕变 10h,记录材料在沿拉伸方向位移的变化,得到图 4.9 的蠕变曲线。环氧树脂及其共混物固化后,存在交联网络,高聚物长链失去了独立 地相互滑移的可能性,所以材料在保持恒定应力时不是完全的不可逆伸长。从图中看出, 材料的蠕变可分为两个阶段,第 I 阶段为可逆形变阶段,应力与应变成正比,第 II 阶段 是推迟弹性形变阶段(高弹形变发展阶段),在恒应力作用下的拉伸形变,是通过交联点 间线性形卷曲段被拉伸引起的位移,第III阶段,位移基本保持不变。蠕变 10h 时,E-51 的位移为 0.31mm,2.5wt%PHQEP/E-51 的位移为 0.28mm,和 5wt%PHQEP/E-51 的位移 为 0.21mm,位移的减小说明 PHQEP 增强了材料的抗蠕变性能。PHQEP 中的液晶单元 取向使得固化网络的有序性增强,交联点之间的链段卷曲程度降低,拉伸引起的变形也 被减小。





应力松弛 (Stress Relaxation) 是形变固定时,材料的应力随时间变化的现象。固定 纯环氧树脂 E-51、2.5wt%PHQEP/E-51 和 5wt%PHQEP/E-51 的拉伸形变为 0.4mm,室温 观察材料的应力在 10h 内随时间的变化。环氧树脂固化后,交联点间的卷曲链段沿着外 应力方向伸展时减少了内应力,但是整个分子失去了自由滑移的能力。图 4.10 中各种环 氧固化物的应力随着时间在减小,10h 的应力平衡值都不为零。其中 E-51 的应力平衡值 为 0.206KN, 2.5wt%PHQEP/E-51 0.269KN,5wt%PHQEP/E-51 为 0.297KN。PHQEP 含 量越大,PHQEP 中液晶单元的取向使得交联点链段的卷曲程度变得越低,应力平衡值 越大。

§4.3.5 PHQEP/E-51/DDS 的 WAXD 分析

粉末样品的广角 X 射线衍射 (Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD) 用来表征各种 环氧固化物的晶态结构参数。从图 4.11 的粉末衍射曲线看出, E-51 以及 PHQEP/E-51 的固化物都仅显示出一个弥散峰,呈现出典型的非晶形态。一般来说,共混物的衍射常 是各组分衍射的叠加,各组分对强度的贡献与组成成正比^[89],然而 PHQEP 在 20=21.24° 附近一组尖锐的衍射峰没有出现在 2.5wt%PHQEP/E-51 和 7.5wt%PHQEP/E-51 的衍射曲 线上,说明没有形成比较大的 PHQEP 相区,大概是 PHQEP 加入量较少,并且 PHQEP 与 E-51 的相容性较好,完全溶解于 E-51 而进入 E-51 的固化网络中。



图 4.11 WAXD 曲线比较 Figure 4.11 Diffraction intensity versus 20 angle curves

加入 PHQEP 固化后,弥散峰对称中心的 20 角有所增加,分子间以及链段间的平均 距离有轻微减小(如表 4.5 所示)。PHQEP 的介晶单元刚性较大,使得链段之间的作用力 增强,距离靠近;另外 PHQEP 液晶单元取向和环氧树脂基体有相互牵引作用,使基体有 一定的取向趋势,也使得环氧固化网络的分子链段相互靠近。

表 4.5	环氧固化物的结晶结构参数
Table 4.5	Crystal parameters of cured epoxdies

Sample	E-51	2.5wt%PHQEP	5wt%PHQEP
20 (°)	17.63	17.84	17.97
D-spacing (Å)	5.04	4.98	4.95

§4.4 本章小结

本章研究了 PHQEP 改性 E-51 的共混材料的热学和力学性能,通过 DMA 和 SEM 分析了 PHQEP 与 E-51 的相容性,探讨了 PHQEP 增强增韧 E-51 和提高 E-51 耐热性的原因。

(1)冲击、弯曲、拉伸等静态力学性能研究表明,加入 PHQEP,可以改善环氧固化物的韧性,当 PHQEP 含量为 5wt%时,材料的冲击强度可提高 164%,拉伸的断裂伸长值 也明显比纯 E-51 的大;同时 PHQEP 和 E-51 共混时还可以提高材料的强度和模量,当 PHQEP 含量为 2.5wt%时,拉伸强度提高了 27%,含量为 5wt%时拉伸模量提高了 94%,弯曲强度也增加了 24%。

(2) DSC 和 TG 分析结果表明, PHQEP/E-51/DDS 共混材料的 Tg 高出纯 E-51 固化物 可达 8.9℃, 初始分解温度高出纯 E-51 固化物 2~10 ℃, 最大分解速率时的温度高出纯 E-51 固化物 5~15℃。

(3) 动态力学分析的结果表明,经 PHQEP 改性后,材料在玻璃态和橡胶态时的储能模量都增加很大;储能模量为 0.9GPa 时的热变形温度相对纯环氧固化物可高出 20.08℃,说明 PHQEP 改性具有增强和提高环氧树脂耐热的作用。损耗因子-温度谱上的α主转变峰仅有一个,说明 PHQEP 与 E-51 的相容性较好,然而 PHQEP 含量增加,β次级转变

温度有较小增加,表明 PHQEP 加入后有降低材料耐低温冲击性的可能。

第五章 聚酰胺酸/环氧树脂的力学和热学性能

§5.1 引言

自从20世纪40年代Pierre Castan首次合成出环氧树脂以来,各种组成的环氧树脂及 其固化剂得到了大量的开发和应用。然而环氧树脂在高度交联固化后的脆性限制了它在 局部场合的应用。增韧环氧树脂的同时又不降低强度和耐热性能大大的拓宽环氧树脂的 应用领域。

聚酰亚胺(PI)被广泛用在要求高耐热性、高机械强度以及耐化学药品腐蚀的地方 ^[90,91]。近年来包括聚酰亚胺在内的热塑性工程塑料能在不降低体系的玻璃化温度、强度 和硬度等物性的情况下改善高交联环氧体系的韧性^[92,93]。但是,这些改性仅仅限于用线 性低分子量的PI与环氧树脂简单的物理共混,而且PI的选择被限制在几种与环氧树脂相 容性较好的聚醚酰亚胺内;另外,在PI与环氧树脂共混后,体系的粘度迅速增加,这给 加工带来了一定困难。

Kevin Gaw^[65],赵石林^[64]等将PI的前驱体聚酰胺酸(PAA)用作固化剂,制备了耐热 和高强度的环氧胶粘剂。PAA是用均苯四甲酸酐和4,4'一二氨基二苯醚在四氢呋喃/甲醇 的混合溶液(体积比4:1)中缩聚而成,反应物和产物都能溶解在混合溶剂当中。让PAA 溶液与环氧树脂混合,在100°C以内减压移除溶剂后进行固化,黏合剂的韧性和耐热性 得到了很大的改善。

本章将自行合成的PAA溶解在DMF中,然后与环氧树脂E-51共混反应,减压移除溶剂,加入固化剂DDS,真空脱泡并固化成型,测试环氧固化物的热学和力学性能,采用 SEM,WAXD,DSC等手段来观察分析共混固化物的相分离状况,并探讨PAA的增韧增 强机理。

§5.2 实验部分

§5.2.1 实验原料

聚酰胺酸(PAA),实验室自行合成;环氧树脂 E-51(CYD-128),环氧当量为 185.19~208.33 g/mol, 岳阳石油化工总厂环氧树脂厂,工业级;

4,4'—二氨基二苯砜 (DDS) (AR),上海化学试剂公司; N,N'-二甲基甲酰氨 (DMF), (AR),天津市大茂化学试剂厂。

§5.2.2 PAA/E-51 试样的制备

称取一定量的PAA溶解在10mlDMF中,使其与E-51混合均匀后在90℃反应1h,减压 除去DMF,加入DDS并混合均匀,注入涂有硅脂的模具中,加热到120℃并在真空干燥 箱中脱泡1h。然后按120℃/2h+160℃/2h+180℃/2h的固化程序固化,冷却到70~80℃

脱模,得到样品。

§5.2.3 PAA/E-51 的性能测试和表征

(1)冲击性能测试:采用承德精密试验机有限责任公司JC-25型摆锤冲击试验机,无 缺口试验,试样尺寸80 mm×10 mm×4 mm,按GB1040-92测试。

(2)弯曲性能和拉伸性能测试:采用日本岛津公司AG-201型电子万能试验机测试,弯曲试样尺寸80 mm×10 mm×4 mm,三点弯,实验速率2mm/min,拉伸试样跨距60mm;尺寸80 mm×10 mm×2.5 mm,拉伸速率2mm/min,按GB1040-79测试。

(3) DSC分析: 采用NETZSCH DSC204型差示扫描量热仪, N₂气氛, PAA/E-51固化物 粉末样品10mg, 以10K/min加热到300℃,冷却到0℃,再以20K/min加热到300℃。

(4) TGA分析:采用NETZSCH STA 449C 型热重分析仪, N₂气氛, PAA/E-51固化物 粉末样品20mg,室温~700°C,加热速率20K/min。

(5) DMA分析: 采用Q800 V20.6 Build 24型(美国TA公司)动态力学分析仪,双悬臂 梁加载方式,样品尺寸为48mm×25mm×5mm, 温度范围0~230℃,测试频率1.0Hz,升 温速率为3℃/min。

(6) WAXD分析:采用荷兰PAN analytical B.V.广角X衍射仪,PAA/E-51粉末样品,室温,扫描范围5~45°。

(7) SEM分析:采用日本JSM-6380LV型扫描电镜,PAA/E-51样条的冲击断裂面,表面 喷碳,加速电压20KV。

§5.3 结果与讨论

§5.3.1 PAA/E-51 的力学性能分析

§5.3.1.1 PAA/E-51 的冲击韧性

从表5.1看出,加入PAA改性后,材料的冲击强度得到大大的提高。当PAA用量从 0.5wt%增加到1.5wt%时,冲击强度提高了2.80~3.15倍。PAA与E-51反应后,使得PAA 的链段分散在E-51的固化网络中,含有PAA链段的固化网络交联密度比纯E-51固化物的 交联密度低,这样错综复杂的交联网络,提高了吸收冲击能量的能力。

	Table 5.1 Mechanical properties of PAA blends							
PAA Content (wt%)	Impact Strength (kJ/m ²)	Tension Strength (MPa)	Fractue Strain (%)	Flexural Strength (MPa)	Tension Modulus (GPa)	Flexural Modulus (GPa)		
E-51	10.02	52.7	5.00	93.29	1.27	2.04		
0.5	38.03	86.59	9.18	115.17	1.76	2.73		
1	38.63	72.29	10.99	126.38	1.91	3.37		
1.5	41.58	74.00	6.74	122.47	1.86	3.29		
2.5	10.92	55.34	4.16	113.52	1.56	2.73		

表5.1 PAA/E-51共混固化物的力学性能 able 5.1 Mechanical properties of PAA blend

§5.3.1.2 PAA/E-51 的抗拉伸性能

图5.1比较了PAA/E-51拉伸的应力一应变曲线。经PAA改性的材料,断裂破坏时的 应变和应力都较E-51大,其中PAA含量为1wt%时断裂应变最大,相对E-51增加了5.99%, 而0.5wt%时的拉伸强度最大,相对E-51增加了33.89MPa,其断裂应变也增加了4.18%。 拉伸模量反映了材料抵抗拉伸变形能力的大小,在应力-应变曲线上体现了应力跟随应 变增长的快慢情况,其值可以通过应力应变曲线的斜率来表示。从图5.1还看出,E-51 只存在一个线性的应力增长阶段,而PAA/E-51特别是当PAA含量为1.5wt%和1wt%时除 了有一个线性增长阶段外还有一个非线性阶段,说明PAA/E-51在断裂前有一个屈服阶段 (即拉伸变软阶段),韧性相对E-51有所提高。另外发现PAA/E-51在线性增长阶段的弹 性模量都比E-51的大(如表5.1所示),其中1wt%PAA/E-51高出E-51达50%,说明 PAA/E-51更能抵抗拉伸变形。PAA体现出增强作用,是因为PAA中的芳酯结构进入了环 氧树脂的固化网络中。



§5.3.1.3 PAA/E-51 的抗弯曲性能

弯曲强度亦称挠曲强度,表征材料抗弯曲变形的能力。从表5.1看出,当PAA含量从0.5wt%增加到2.5wt%时,PAA/E-51的弯曲强度从93.29MPa增加到126.38MPa,增加了21.7%~35.5%。弯曲模量相对纯E-51固化物也增加了34~65%,说明PAA/E-51抗弯曲变形的能力较E-51强。PAA与E-51反应使固化网络的刚性增强,抵抗弯曲变形的能力增强。

§5.3.2 PAA/E-51 的热学性能

§5.3.2.1 PAA/E-51 的 DSC 分析

图 5.2 为 PAA/E-51 固化物的 DSC 曲线,每条曲线仅出现一个玻璃化转变,说明 PAA 和 E-51 的相容性较好。玻璃化转变峰比较弱,是因为交联聚合物中的玻璃化转变反应 的是交联点之间局部链段的解冻而不是整个大分子链段的解冻。环氧固化物的玻璃化转

变温度(Tg)受交联密度和交联点之间链段的相互作用的影响。从图中还看出, PAA 共混物的玻璃化转变温度 Tg 随着 PAA 含量的增加而有降低,大概是因为 PAA 中的氨基、酸酐基团、仲酰氨基以及羧基与 E-51 的环氧基团或羟基反应使得环氧固化物的交联密度降低。



§5.3.2.2 PAA/E-51 的热重分析(TGA)

热重分析(TGA)能提供与材料热稳定性和阻燃性相关的信息。图 5.3 中 PAA 的热分 解曲线出现两个台阶(如图 5.3 所示),热分解速率曲线出现两个峰(如图 5.4 所示), 说明有两个质量损耗的过程,一是 PAA 中羧基和仲酰氨基间脱水亚胺化,这个过程质 量损失约 10%,起始温度为 140.6 ℃,达到最大分解速率(如图 5.4 所示)时的温度为 173.1℃;后面一个过程是聚酰亚胺的热降解,起始温度为 466.7℃,达到最大分解速率 时的温度为 508.1℃。PAA/E-51 共混固化物在主热失重平台和热分解峰左边没有出现比 较明显的失重和热分解峰,说明 PAA 中的羧基、酰氨基大部分已经和 E-51 中的环氧基 团或羟基发生了反应。



由表 5.2 看出,起始分解温度 To 和最大分解速率时的温度 T_{max}都随着 PAA 含量的 增加而增大,其中 1wt%PAA 的 To 相对 E-51 提高了 10.2 °C,而 1.5wt%PAA 的 T_{max}相 对 E-51 提高了 19.8 °C。说明 PAA 和 E-51 共混反应后提高了环氧固化物的耐热性。热 分解残留物的百分数(Yc)的高低反应了材料阻燃性的好坏^[94]。从表 5.2 看出, PAA/E-51 共混物的 Yc 相对 E-51 较低,可能是交联密度降低的缘故。但是随着 PAA 含量的提高,Yc 有所增加,是因为苯环密度和含氮结构的逐渐增加。

Table 5.2 Thermal properties of PAA/E-51 blends							
Sample	E-51	0.5wt%PAA	1wt%PAA	1.5wt%PAA	2.5wt%PAA	PAA	
Tg (°C)	165.3	162.7	143.6	141.8	155.5	204.6	
T ₀ (°C)	384.2	393.3	394.7	399.2	382.2	466.7	
Tmax (°C)	400.5	417.7	420.3	417.9	407.9	508.1	
Yc(%)	16.0	11.9	11.3	11.8	14.1	38.7	

表 5.2 PAA/EE-51 的热性能数据 Table 5.2 Thermal properties of PAA/E-51 blend

§5.3.3 PAA/E-51 的 DMA 分析

由图5.6储能模量的温度谱和表5.3观察到的动态力学数据看出,50°C时PAA/E-51的玻 璃态时的储能模量(E'g)比E-51有明显的提高,其中1wt%PAA/E-51提高最多,高出E-51 达43%,0.5wt%PAA/E-51较少,但也高出E-510.02GPa。176°C时,材料处于橡胶平台区, PAA/E-51的储能模量(E'r)相对E-51都有所降低,可能是PAA与E-51反应,导致环氧固 化物的交联密度降低。PAA中苯环密度高,链的刚性较大,在玻璃态时分子间的作用力 较强,另外固化物中的酯基、酰氨基和羟基之间形成氢键使材料能保持较高的模量,而 在玻璃化转变温度之上时,链段之间的这些物理交联作用消失,材料的强度和模量主要 由交联程度决定,PAA和E-51反应使交联程度降低,模量减小。



材料的力学损耗因子(tanδ)是表征粘弹性材料的重要参数,反映材料在动态载荷的作 用下损耗模量相对储能模量变化快慢的程度,tanδ 主转变峰对应的温度也被定义为玻璃 化转变温度(Tg)。从图 5.6 损耗因子的温度谱看出,加入 PAA 后材料的 α 转变峰变低 变宽,可能是 PAA、DDS 与环氧树脂反应后生成了一系列交联密度不均匀的固化网络, 交联点之间的分子量分布越宽, α转变峰变得越宽越矮^[95]。另外, 加入 PAA 后材料的玻 璃化转变温度有所降低,这与 DSC 分析得到的结论相一致,说明加入 PAA 后降低了材 料的交联密度。DMA 分析得到的 Tg 值与 DSC 分析得到的 Tg 值有差异,是因为 DMA 在较小的动态应力和较高的升温速率下测试所致[87]。

Table 5.3 Summary of Dynamic Mechanical Datas of cured Networks						
Sample	E'g(GPa)	E'r(MPa)	Tg(°C)	tanð		
E-51	1.58	19.21	163.0	0.66		
0.5 wt%PAA	1.60	18.03	156.0	0.46		
1.0 wt%PAA	2.26	4.87	122.0	0.60		
1.5 wt%PAA	1.92	11.16	120.7	0.35		
2.5 wt%PAA	2.21	18.71	161.0	0.67		

责 53 PAA/F=51 固化物的动态力学分析数据

§5.3.4 PAA/E-51 的广角 X 衍射分析(WAXD)

在图5.7比较了E-51以及E-51/PAA的X衍射曲线,所有曲线都显示了一个宽的弥散 峰,说明材料都以无定性形态存在。图中没有其它衍射峰出现说明PAA均匀分散在了 E-51中。表5.4对弥散峰的20位置和d-spacing作了比较,加入PAA后d-spacing接近E-51而 相对纯的E-51又有所增加,说明加入PAA增大了分子之间的距离。



图 5.7 WAXD 曲线 Figure 5.7 Wide-angle x-ray diffractograms curves

表 5.4 20 和 d-spacing 比较 Table 5.4 Comparisons of 2θ and d-spacing

Sample	E-51	1 wt%PAA	2.5 wt%PAA	PAA
20 (°)	17.46	18.08	17.77	20.80
d-spacing (Å)	5.07	4.91	4.99	4.26

§5.3.5 冲击断面的微观形貌的 SEM 分析

用扫描电子显微镜(SEM)观察和拍摄了冲击试样断面的微观形貌。



图 5.8 冲击断面的 SEM 图

Figure 5.8 SEM micrograph of Impact fracture surface

在图5.8 PAA/E-51的SEM照片上没有观察到明显的相分离,说明PAA在E-51中得到 均匀分散,这与DSC曲线仅显示出一个玻璃化转变温度的结果相一致。纯E-51固化物的 冲击断面平滑,裂纹方向单一,应力分散现象较少,呈脆性断裂。而1wt%PAA/E-51的 裂纹扩展方向发生了改变,断裂面出现了韧窝,2.5wt%PAA/E-51裂纹的分枝较密,应 力分散程度提高。材料受到冲击时,引发了很多的微裂纹或形成韧窝增加材料的断裂表 面积,吸收大量的能量,使得环氧树脂的韧性得到提高。材料冲击断面的形貌分析结果 与先前的力学性能的数据表现出很好的一致性。PAA与环氧树脂E-51反应,降低了局部 固化网络的交联密度,这种疏松和致密共存的固化网络吸收冲击能量和分散应力的能力 相对纯E-51固化物网络强。

§5.4 本章小结

(1) 采用浇注成型工艺得到 PAA/E-51/DDS 的环氧固化物,静态力学实验表明 PAA/E-51/DDS 固化物的韧性相对 E-51/DDS 有很大提高,冲击强度提高了 2.80~3.15 倍,拉伸曲线呈现出强而韧的特征;强度和模量有所增加,PAA 含量为 0.5wt%时材料 的拉伸强度相对纯 E-51 增加了 33.89MPa, PAA 含量从 0 增加到 2.5wt%时,弯曲强度 提高了 21.7%~35.5%,弯曲模量也增加到 34~65%。

(2)加入 1wt%PAA 后,材料的初始分解温度相对 E-51 提高了 10.2°C,加入 1.5wt%PAA 后,材料在最大分解速率时的温度相对 E-51 提高了 19.79°C。说明 PAA 的加入提高了 环氧固化物的耐热性。

(3) DMA 和 SEM 表明: PAA 和 E-51 相容性较好,没有出现明显的相分离。

第六章 全文总结

本文在综述环氧树脂的发展与应用、环氧树脂的增韧方法和增韧机理、液晶环氧树 脂和热致性液晶聚酯酰亚胺的研究概况的基础上,进行了液晶环氧树脂和聚酰胺酸改性 环氧树脂的研究工作。

自行合成出液晶环氧树脂(PHQEP)和聚酰胺酸(PAA),通过浇注成型的方式得 到 PAA/E-51/DDS 和 PHQEP/E-51/DDS 的共混材料,并对 PHQEP 和 PAA 的分子结构、 物理性能、PHQEP 的液晶相变形为、共混材料的固化动力学、静态力学性能、动态力 学性能、热性能、晶态结构、冲击断裂形貌等进行了研究,探讨了 PHQEP 和 PAA 增强、 增韧并且提高了环氧树脂耐热性的原因,取得的研究成果归纳如下:

1. 改进合成工艺,使用相转移催化剂合成了液晶环氧(PHQEP),在通过酰氯化工艺制备出芳酯型二酐(BTAH)后,采用溶液缩聚法合成出聚酰胺酸(PAA),通过 FTIR、 ¹H-NMR和DSC等表征手段证实合成出的PHQEP、PAA及其中间产物的分子结构和设计中的一致性。

2. 从合成工艺和 EEW 的分析结果看出, PHQEP 和 PAA 都是具有一定分子量分布的齐 聚物。PHQEP 的 EEW 值受加碱后反应时间的影响,时间越长, EEW 值越大。合成出 的 PAA 的特性黏度 (1.6 ml/g) 比较大,是因为二酸酐和二氨的物料配比接近 1,苯环 密度大,缩聚能使分子量能迅速增大。

3. POM 和 DSC 分析表明 PHQEP 是一种热致性液晶环氧固化物, 经 POM 观察, PHQEP 在 180~225℃ 内出现了丝状织构,属于典型的向列型液晶。WAXD 分析结果说明 PHQEP 是半结晶性聚合物, PAA 是无定形的聚合物。

4. 固化动力学行为表明, PHQEP 对环氧体系的固化有阻碍作用, 而 PAA 对 E-51 的固 化具有促进作用。通过等转化率法计算了表观活化能, PHQEP 固化的活化能明显比 PHQEP/E-51 的高, 而 PHQEP/E-51 共混体系的活化能又比单纯 E-51 的高, 大概是由 PHQEP 在反应中形成氢键和液晶相的结果所致。PAA 含量分别为 2.5wt%、7.5wt%和 10wt%的 PAA/E-51 的 Ea 值与 E-51 相近, 而 5wt%PAA 的 PAA/E-51 的 Ea 值还有所降 低。用 Málek 法预测和模拟计算发现, 通过自催化模型得到的速率方程和实验得到的速 率方程曲线具有较好的一致性, 说明自催化动力学模型, 是描述 E-51 和 PAA/E-51/DDS、 PHOEP/E-51/DDS 和 E-51/DDS 固化机理的最适模型。

5. 冲击、弯曲、拉伸等静态力学性能研究表明:当PHQEP含量为5wt%时材料的冲击强度相对纯环氧固化物可提高164%,拉伸的断裂伸长值也明显比纯E-51的大;当PHQEP含量为2.5wt%时,拉伸强度提高了27%,含量为5wt%时拉伸模量提高了94%,弯曲强度增加了24%。而用PAA改性普通环氧树脂E-51时使材料的韧性得到大大提高,冲击强度

59

提高了2.80~3.15倍, 拉伸曲线呈现出强而韧的材料特性; 另外使材料的强度和模量有 所增加, PAA含量为0.5wt%时材料的拉伸强度相对纯E-51增加了33.89MPa, PAA含量 从0增加到2.5wt%时,弯曲强度提高了21.7%~35.5%,弯曲模量也增加到34~65%。PAA 中苯环密度大,刚性大, PAA与E-51反应使固化网络的刚性增强,使材料抵抗弯曲和拉 伸变形的能力增强。

6. DSC 和 TG 分析结果表明, PHQEP/E-51/DDS 共混材料的玻璃化转变温度高出纯 E-51 固化物可达 8.9℃,初始分解温度高出纯 E-51 固化物 2~10 ℃,最大分解速率时的温 度高出纯 E-51 固化物 5~15 ℃。说明加入 PHQEP 后可以提高材料的耐热性。对于 PAA/E-51/DDS 共混材料,加入 1wt%PAA 后,材料的初始分解温度相对 E-51 提高了 10.2 ℃,加入 1.5wt%PAA 后材料在最大分解速率时的温度相对 E-51 提高了 19.79℃。说明 PAA 和 E-51 共混反应后提高了环氧固化物的耐热降解能力。测试 E-51/DDS 和 20wt%PHQEP/E-51/DDS 固化物的导热系数发现,加入 PHQEP 后材料的导热系数提高 了 9.92%,导热性得到改善。研究比较 PHQEP/E-51/DDS 共混材料和 E-51/DDS 的热膨 胀系数表明 PHQEP 加入量在 10wt%以下时,材料的线性膨胀系数变化不大。

7. 动态力学分析的结果表明,经PHQEP改性后,材料在玻璃态和橡胶态时的储能模量 都增加很大;储能模量为0.9GPa时的热变形温度相对纯环氧固化物最大提高了20.1°C, 说明PHQEP改性具有增强和提高环氧树脂耐热性的作用。损耗因子-温度谱上的α主转变 峰仅有一个,说明PHQEP与E-51的相容性较好。经PAA改性后,环氧固化物在玻璃态时 的储能模量高出纯E-51固化物43%,但在橡胶平台区却比纯E-51固化物的小。损耗因子-温度谱上的α主转变峰仅有一个,说明加入的PAA与E-51相容性较好,然而峰比较宽和 矮,说明交联密度分布比较宽。

8. PHQEP/E-51/DDS 共混固化物的常温蠕变和应力松弛结果表明, PHQEP 的加入使材料在保持应力不变的情况下常温蠕变 10h 的位移减小,表明材料抵抗蠕变的能力增强,另外在保持位移不变的情况下,加入 PHQEP 的材料的应力平衡值较大。

9.WAXD 研究发现, PHQEP/E-51/DDS 和 PAA/E-51/DDS 固化物都是以无定性形态存在, 在 20 角 17~20° 附近有较大的弥散峰。分子结构中没有 PHQEP 和 PAA 的特征衍射峰出 现,说明 PHQEP 和 PAA 都均匀地分散到 E-51 中。

本论文研究工作虽然取得了一些成果,但由于条件的限制,仍然存在许多不足和有待进一步完善之处:

- 1. 建立 PHQEP/E-51/DDS 和 PAA/E-51/DDS 的等温固化模型,研究 PHQEP 和 PAA 对 等温固化过程中固化动力学参数的影响,与非等温固化的研究结果相比较。
- 测试材料在高温下的弯曲性能、拉伸性能、蠕变和应力松弛性能来进一步研究 PHQEP
 和 PAA 对高温下共混材料的力学性能的影响,研究 PHQEP 和 PAA 含量对共混材料

吸水性和电性能的影响。

- 3. 改进 PAA/E-51/DDS 的成型工艺,寻找低沸点溶剂或不加溶剂加固化促进剂,使 PAA 与 E-51 直接反应。
- 4. 成型制备 PHQEP/PAA/E-51/DDS 共混物,研究 PHQEP 和 PAA 含量对共混材料各项 性能的影响。

参考文献

[1] 刘彦方.双酚 A 甲醛酚醛环氧树脂的制备和性能研究,博士研究生学位论文, 15,2006,4.

[2] 孙曼灵主编,环氧树脂应用原理与技术,机械工业出版社(第一版),2002,9,112.

[3] 闫刚,环氧树脂基复合材料导热性研究,西北工业大学硕士论文,2006,20-21.

[4] 钱伯章,环氧树脂的产能消费和技术进展,化工科技市场,1995,9:36-43

[5] 肖潇,液晶环氧树脂的合成及其固化反应的研究,河北工业大学学位论文,2006,2.

[6] C Carfagna, E Amendola, E Giambern, et al. Synthesis of Liquid Crystalline Epoxy. Polym. Eng.and Sci,1995,35(2): 137-142.

[7] 刘孝波,江璐霞,蔡兴贤等一种新型液晶聚合物的合成与表征.材料导报, 1994, 2: 62-64.

[8] X B Liu, J Mi. Polym. Formation of Liquid Crystalline Phase in a Liquid Cystalline Polymer. Mater. Sci.and Eng, 1995, 11(1): 112-115.

[9] A Shiota, H Korner. Synthesis of Novel Liquid Crysyal Thermosets. Macromol. Chem. Phys, 1997, 198:2957-2970.

[10] J Baner, L Hoper, M Bauer. Synthesis of Liquid Cystalline Monomers. Macromol. Chem. Phys, 1998, 199:2417-2423.

[11] D J Broer, J Lub, G N Mol. Synthesis and Characterization of Novel Liquid Cystal Monomers Macromolecules, 1993, 26: 1226-1236.

[12] A Shiota, C K Obert. Synthesis of Liquid Crystalline Diepoxides. Polymer. 1997, 38(23): 5857-5867.

[13] W F Su.Dynamic Mechanical Properties of Liquid Crystal Epoxy J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem, 1993, 31: 3251-3256.

[14] G G Barclay, P Penczek. Thermal Properties of Liquid Crystalline Epoxide Thermosets. J. Polym. Sci:Part A: Polym. Chem, 1998, 36: 21-29.

[15] Q H Ling, A Yee. Liquid Crystal Epoxy: Synthesis and Characterization. Polymer, 1994, 35: 2679-2687.

[16] T Mihara, M Nishimiya. Studies on Liquid Crystalline/DDM system. J. Polym. Sci: Part A: Polym.Chem, 1998, 68: 1979-1990.

[17] W Mormann, M Brocher. Effect of the Network Stucture on Curing Reaction of liquid Cystal Monomers.Macromol. Chem. Phys, 1997, 198: 3615-3626.

[18] Carfagna C, Amendola E, Giamberini M. Liquid Crystalline Epoxy Resins Containing Binaphthyl Group as Rigid Block with Enhanced Thermal Stability, [J] Macromol. Chem.&Phys., 1994, 1 (95): 2307-2315,.

[19] Espinosa MA, Cadiz V, Galia M. New cholesteric liquid-crystal epoxy resins derived from

6-hydroxy-2-naphthoic acid, [J] J. Polym. Sci., Polym. Chem., 2001, 39, 2847-2858.

[20] 蔡智奇,液晶环氧树脂的合成与固化行为研究,浙江大学博士论文,2007,11.

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

[22] 刘伟昌 申胜军 刘德山. 液晶环氧树脂研究进展,高分子通报, 1998, 3: 59-65.

[23] 左瑞霖,常鹏善,解云川,陈建平.液晶环氧树脂研究进展,高分子材料科学与工程,2002,18 (4):6-9

[24] M Ochi,Y Shimizu.Curing of Liquid Crysalline Epoxy and a Mesogenic Hardening Compound, J.Polym.Part A: Polym. Chem, 1997, 35:397405.

[25] Lin QH, Yee AF, Earls JD, et al. Evolution of structure and properties of a Jiquid crystalline epoxy resin, [J] Polym. Eng.&Sci., 1997, 37 (14): 2363-2378.

[26] Lee JY, Jang J, Hong SM, et al. Relationship between the structure of the bridging group and curing of liquid crystalline epoxy resins, [J] Polymer, 1999,40: 3197-3202.

[27] C Carfagna, E Amendola, M Giambermi. Curing Reaction of LCE with Amine by DSC Analysis. Liquid Crystais, 1993, 13: 571-584.

[28] J P Liu, C C Wang. Phase Change in a Liquid Crystalline Epoxy. J. Polym. Part A: Polym. Chem, 1997, 36: 1105-1123.

[29] Giamberini M, Amendola E, Carfagna C. Lightly crosslinked liquid crystalline epoxy resins: the effect of rigid-rod length and applied stress on the state of order of the cured thennoset, [J] Macromol. Chem. &Phys., 1997,198:3185-3196.

[30] Giamberini M, Cerruti P, Ambrogi V, et al. Liquid crystalline elastomers based on diglycidyl terminated rigid monomers and aliphatic acids. Part II Mechanical characterization, [J] Polymer, 2005, 46:9113-9125.

[31] Harada M, Aoyama K, Ochi M. Fracture mechanism of liquid-crystalline epoxy resin system with different phase structures, [J] J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2004, 42: 4044-4052.

[32] Harada M, Aoyama K, Ochi M. Influence of the loading rate on liquid-crystalline epoxy resin systems, [J] J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2005, 43: 1296-1302.

[33] Harada M, Akamatsu N, Ochi M. Thermal properties and fracture toughness of a liquid-crystalline epoxy resin cured with an aromatic diamine crosslinker having a mesogenic group, [J] J. Polym. Sci., Polym. Phys., 2006,44:1406-1412.

[34] Harada M, Watanabe Y, Ochi M. Thermal properties and fracture toughness of a liquid-crystalline epoxy resin cured with an aromatic diamine crosslinker having a mesogenic group, [J] J. Polym. Sci. Polym. Phys. 2006,44:2486-2494.

[35] Lee JY, Jang JS. Effect of substituents on the curing of liquid crystalline epoxy resin, [J] J. Polym. Sci,

Polym. Chem, 1998, 36 (6): 911-917.

[36] Carfagna C, Amendola E, Giamberini M. Liquid crystalline epoxy based theremosetting polymers, [J] Prog Polym Sci. 1997,22: 1607-1647

[37] Ochi M, Shimizu Y, Nakanishi Y, et al. Effect of the network structure on thermal and mechanical properties of mesogenic epoxy resin cured with aromatic amine [J] J. Polym. Sci., Polym. Phys., 1997, 35: 397-405.

[38] Ochi M, Hori D, Watanabe Y, et al.Bonding properties of epoxy resins containing two mesogenic groups,[J]J.Appl.Polym.Sci, 2004, 92: 3721-3729.

[39] Vyazovkin S, Mititelu A, Sbirrazzuoli N, et al. Kinetics of Epoxy-Amine Curing Accompanied by the Formation of Liquid Crystalline Structure. Macromol. Rapid. Commun, 2003, 18(24): 1060-1065.

[40] 刘伟昌,王晓工,周其痒,刘德山.新型酯类液晶环氧预聚物的合成与表征.高等学校化学学 报.2000.21 (7): 1150~1153.

[41] Cosimo Carfagna, Giuseppina Meo, Luigi Nicolais, Marta Giamberini, Aldo Priola, Giulio Malucelli. Composites based on carbon fibers and liquid crystalline epoxy resins, Dynamic-mechanical analysis and fracture toughness behavior, Macromol Chem Phys, 2000, 201, (18),: 2639-2645.

[42] 沈敏敏,吕满庚,陈用烈,哈成勇.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,高分子学报.2005,2:231-235.

[43] 秦传香.聚酰亚胺/环氧树脂共混耐高温胶粘剂的研究,南京化工大学硕士学位论文.1999.

[44] 许军.新型热致液晶聚酯酰亚胺的设计合成、序列结构和织构研究.中山大学博士学位论文,2006.

[45] 庄会岩,倪玉山,丁孟贤. 热致性液晶聚酯酰亚胺高分子的合成,高分子学报.1994,6: 666-671.

[46] 许军,张艺,祝亚非,池振国,许家瑞.聚酯酰亚胺共聚物的液晶特性和相转变研究,2007,46(1): 49-51.

[47] 杨进,全芳酯侧链聚酰亚胺的合成、结构与性能研究,四川大学博士论文,2005.

[48] 廖希异,谢建良.环氧树脂增韧改性技术研究进展.专论与评述,2007,1:15-19.

[49] 李绍英,韩孝族,张庆余.丁腈羟增韧环氧树脂形态与力学性能.高等学校化学学报.1997, 18 (9): 1541-1545.

[50] 孙佳宁,谢续明,黄鹏程.聚砜改性环氧树脂共混体系相结构的控制.材料研究学报.1998,12 (3):272-276.

[51] 王惠民、梁伟荣. 聚醚砜/环氧树脂复合体系的研究.高分子材料科学与工程.1999,15 (6):155-157.

[52] 张保龙,唐广粮,由英才,石可俞.功能基化介晶高聚物增韧环氧树脂性能-材料断裂面形态结构与 力学性能的关系.高分子学报.1999, 1(2):74-79.

[53] 张保龙,张会旗,由英才.含柔性间隔基的扩链脲潜伏性固化、增韧环氧树脂性能研究杜宗杰. 高等 学校化学学报,1998,19(11):1837-1839.

64

[54] Bibbananda, Debabrata Chakraborty, Asok Hajara1.Epoxy resin/poly(ethylacry la – te)---interpenetrating polymer networks: engineering properties and morphology. Eur Polym J,1994,30:1269-1276.

[55] 于浩, 路太平. 环氧树脂/聚氨酯互穿网络的研究 I、不同聚合物配比的互穿网络性能比较.热固性树脂.1996.11(1):13-16

[56] 刘竞超,雍国恩,李小兵,石荣恺,刚性聚氨酯环氧树脂分子复合材料的制备与性能.高分子材料科 学与工程,2000,16(4):151-154.

[57] HARANIH, FELLAHIS, BAKARM. Epoxy/polyurethane interpenetrating polymer networks[J]. Applied Polymer Science, 1998, 70:2603~2618

[58]张喜梅,张喜梅,陈玲,李琳,郭祀远.纳米材料制备研究现状及其发展方向.现代化工,2000,20(7):13-16.

[59] 刘竞超,李小兵,张华林.纳米二氧化硅增强增韧环氧树脂的研究[J].胶体与聚合物,2000 18(4):15~17.

[60] 董元彩,孟卫,魏欣.环氧树脂/二氧化钛纳米复合材料的制备及性能[J].塑制工业.1999,27(6):37-38.

[61] 陆绍荣,性环氧树脂/二氧化硅-二氧化钛纳米杂化材料的制备及其应用研究,湘潭大学博士论 文.2005.

[62] D.Ratna, G.P.Simon. Thermomechanical properties and morphology of blends of a hydroxy-functionalized hyperbranched polymer and epoxy resin. Polymer, 2001, (42):8833~8839

[63] LU Shao-rong, WEI Chun, YANG Xiao-wang. A novel chain-extended urea containing hyperbranched polymer used as toughening modifier for epoxy resin, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006,16: 665-670.

[64] 赵石林,秦传香,张宏波,等.聚酰胺酸改性环氧胶粘剂的研究[J].中国胶粘剂,2000,(1):1.

[65] Kevin Gaw, Mitsutoshijikei, Masa-aki Kakimotojikei, etal. Adhesion behavior of polymericacid cured epoxy[J]. Polymer, 1997, (38):4413.

[66] 石胜伟,曹有名. 环氧树脂增韧改性新方法.现代化工,1999(6):14-17

[67] 韦 春,谭松庭,王霞瑜,章明秋,曾汉民.热致性液晶增韧环氧树脂的研究进展,材料工程,2002(2):3-5

[68] 韦春,谭松庭,王霞瑜.反应型液晶聚合物改性环氧树脂性能的研究.高分子材料科学与工 程,2003,19(1):168-171

[69] 陈秋明,姜涛.1997年我国热固性工程塑料进展.工程塑料与应用, 1998,26(5): 24-27.

[70] 王惠明,益小苏. 热致液晶聚合物增韧环氧树脂及制备方法, 1994, 931095956.

[71] Szczepaniak B, Frisch KC, Penczek P, et al. Curing of liquid crystalline epoxy resins with a biguanide[J] J. Polym. Sci., Polym. Chem., 1997,3:2739-2745.

65

[72] Szczepaniak B,Frisch KC, Penczek P, et al. Liquid crystalline epoxy resins by polyaddition of diglycidyl ether of 4,4'-dihydroxybiphenyl and difunctional aromatic compounds, [J] J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1998,36: 21-29.

[73] Lu MG, Shim MJ, Kim SW. Curing reaction and phase change in a liquid crystalline monomer, [J]Macromol. Chem. Phys. 2001,202:223-230.

[74] Kim SW, Lu MG, Shim MJ. Characteristics of medical polymer based on an epoxy resin system-Curing reaction characteristics of biphenol epoxy monomer with phenolic functional hardeners [J] J.Appl. Poiym. Sci. 2001,82:1495-1503.

[75] Zhang Y, Vyazovkin S. Curing of diglycidyl ether of bisphenol P with nitro derivatives of amine compounds,1,4-nitro-1,2-phenylenediamine[J] Macrnmol.Chem Phys. 2005, 206 (3), 342-348.

[76] Zhang Y, Vyazovkin S. Curing of diglycidyl ether of bisphenol P with nitro derivatives of amine compounds, 3: 2,4-dinitroaniline, [J] Macromol. Chem, Phys., 2005,206 (18):1840-1846.

[77] Málek J, The kinetic analysis of non-isothermal data, Thermochim. Acta., 1992, 200:257-269.

[78] Kissinger HE. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, Anal Chem 1957, 29: 1702~1706.

[79] Sergey Vyazovkin, Nicolas Sbirrazzuoli, Isoconversional Kinetic Analysis of thermally stimulated processes in polymers, Macromol Rapid Commun.2006,27:1515~1532.

[80] Friedman H. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, [J] J. Polym. Sci. C, 1964, 6: 183-195.

[81] 史子兴,王一中.聚苯并恶嗪单体固化行为的非等温 DSC 法研究,余鼎声,玻璃钢/复合材料,2000,(2):14-17.

[82] 韦春,钟文斌,刘敏娜等.环氧树脂/液晶固化剂固化反应动力学研究,热固性树脂,2002,17(2):15-17.

[83] D.Roşu, C.N.Caşcaval, F.Mustatątă, C.Ciobanu, Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data, Thermochimica. Acta. 2002 (383) 119-127.

[84] 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):1~4.

[85] 吴智华.高分子材料加工工程实验教程.北京:化学工业出版社2004,71~72.

[86] 高家武,周福珍,刘士昕等.高分子材料热分析曲线集.北京:科学出版社,1990,91~94.

[87] 蠕变,吕锡慈.高分子材料的强度与破坏.成都:四川教育出版社,1988,333~335.

[88] 董炎明,编高分子材料实用剖析技术,中国石化出版社,1977,P374

[89] King FA, King JJ. Engineering thermoplastics. New York: Marcel Dekker, 1985, p. 351.

[90] K L Ghosh, K L Mittal. Polyimides, fundamentals and applications.New York: Marcel Dekker, 1996.

[91] Cho JB, Hwang JW, Cho K, etl. Effects of morphology on toughening of tetrafunctional epoxy resins with poly(ether imide).1993, Polymer, 34(23): 4832-4836.

[92] BiolleyN,PascalT,SillionB,Polyimide-modified epoxy system: time- temperature-transformation diagrams, mechanical and thermal properties. Polymer 1994, 35(3): 558-564.

[93] D.W.van Krevelen.Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials.Polymer, 1975,16(8) 615~620.

[94] 过梅丽.高聚物与复合材料的动态热力学分析.北京:化学工业出版社,2002, P37.

[95] D.J Liaw, B.Y Liaw. Synthesis and characterization of new polyamide imides containing pendent adamantyl groups.Polymer, 2001,42: 839-845.

致谢

在论文完成的过程中,除了我自己两年多来的潜心学习和研究之外,也凝聚了很多 人的心血。所以在这里,我要对帮助我完成论文的所有人表示感谢。

首先要感谢我的导师陆绍荣教授,他不仅在学习和研究工作中勉励和指导我,在生活中给我无微不致的关心,而且以身作责教会了我不少做人做事的道理。

感谢课题组内的韦春教授、吕建教授在我的课题研究和生活中给予的关心和帮助。 感谢虞锦洪老师、邓卫星老师和王海老师在实验测试中给予的帮助。

感谢陪我一起走过这段路的同窗好友卢炽华、徐灯、陈林、张雯华和贺深阳等的支 持和帮助。

感谢蒋玉梅、张波等2006级和2007级师弟师妹们的支持、鼓励和帮助,使得我的求 学之路变得充实而又充满欢愉。

感谢父母对我的学业给予了大力支持,理解和资助。

没有这么多人的支持和帮助,论文很难完成,由于本人学识有限,加之时间仓促, 文中难免有欠妥之处,敬请指教。
桂林工学院硕士学位论文

作者简介

个人简历

杨小王,男,汉族,中共共青团员,1982年10月生,籍贯四川省绵阳市。

- 2001, 9---2005, 7, 在桂林工学院完成4年本科的学习;
- 2005,9---至今,在桂林工学院攻读硕士学位。

参加过的科研和学术活动

- 2005, 3~2005, 7 剑麻纤维/酚醛树脂原位复合材料的力学及电学性能研究(本科毕业设计)
- 2005, 10~2006, 10 液晶环氧增强增韧改性环氧树脂的研究
- 2006, 11~2007, 11 聚酰胺酸增强增韧改性环氧树脂的研究
- 2006, 4~2007, 6 "挑战杯"全国大学生课外活动学术科技作品竞赛
- 2007, 9~2008, 9 环保型聚丙烯/废剑麻纤维木塑装饰材料板的制备研究(2007 年广西教育厅研究 生科研创新项目申请并参与)
- 2007, 10~2007, 11 广西化学化工研究生学术论坛

2007, 10~2007, 11 Proceedings of 2007 international conference on advance fibers and polymer materials (2007 Oct.15-17)

发表的论文

1. 杨小王,陆绍荣,虞锦洪,吴兵.新型酯类环氧液晶的合成及应用,高分子材料科学与工程,2008, 24 (2): 39~42. (EI)

- Xiao-wang Yang, Shao-rong Lu, Yu-mei Jiang, Bo Zhang, Jin-hong Yu.Preparation and curing kinetics investigation of diglycidyl ether of bisphenol A liquid crystalline epoxy resin blend, Iranian Polymer Journal, 2008, 17 (4): 251-264. (SCI)
- 3. yangxiaowang ,lushaorong ,jiangyumei ,zhangbo ,yujinhong.Proceedings of 2007 international conference on advance fibers and polymer materials (2007 Oct.15-17) . Volume I , 482-484. (ISTP) .
- 杨小王, 斑建峰, 郭芳.新型酯类环氧液晶的合成及其应用研究, 获"挑战杯"全国大学生课外活 动学术科技作品竞赛, 广西赛区三等奖。
- 杨小王,陆绍荣,张波,蒋玉梅,虞锦洪.聚酰胺酸/环氧树脂的固化动力学研究,投递到《高分子 材料科学与工程》(已录用)(EI).
- 杨小王,陆绍荣,张波,蒋玉梅,虞锦洪.聚酰胺酸/环氧树脂的固化动力学研究,广西化学化工研究生学术论坛,2007,151-156.
- 7. LU Shao-rong(陆绍荣), WEI Chun(韦春), YANG Xiao-wang(杨小王), A novel chain-extended urea containing hyperbranched polymer used as toughening modifier for epoxy resin. Trans. Nonferrous Met.

桂林工学院硕士学位论文

Soc. China 16(2006) s665-s670 (SCI).

- 8. Shao-Rong Lu, Cnun Wei, Jin-Hong Yu, Xiao-Wang Yang, Yu-Mei Jiang, Zhang Bo. Preparation and characterization of epoxy nanocomposites by using PEO-grafted silica particles as modifier. Journal of material sciences. 2007, 42 (16) (SCI).
- Shao-rong Lu, Chun Wei, Jin-hong Yu, Xiao-wang Yang. Preparation and characterization of the mesoporous SiO₂-TiO₂/epoxy resin hybrid materials. Journal of Applied polymer science, 2008, 109(4): 2095-2102 (SCI).
- 10.韦春,牛永亮,牟秋红,钟锦标,杨小王.剑麻纤维/酚醛树脂原位复合材料耐磨性能研究,剑麻 纤维/酚醛树脂原位复合材料耐磨性能研究.材料科学与工艺,2007,15(6):835~838.
- 11. 牟秋红,韦春,欧锦秀,卢炽华,钟锦彪,杨小王.不饱和聚酯/剑麻纤维复合材料的制备及其耐 磨性能,桂林工学院学报,2005,25 (2):198~201.