

文章编号:1006-544X(2004)04-0461-04

# 温度对热致性液晶聚合物/环氧树脂 共混物力学性能的影响

韦 春

(桂林工学院 有色金属材料及其加工新技术省部共建教育部重点实验室, 广西 桂林 541004)

**摘 要:** 采用静态力学实验方法, 研究了温度对热致性液晶聚合物(LCP)/环氧树脂共混物的拉伸强度、应力应变曲线、应力松弛、蠕变的影响. 结果表明: 反应型液晶聚合物(LCPU)比其它种类的液晶聚合物对环氧树脂的改性效果更好; 当  $m(\text{LCPU}):m(\text{EP})=5\%$  时, 在不同温度下, 其拉伸强度和应力-应变行为均比其它材料优越; LCPU 的键入, 使固化物的应力松弛和蠕变行为得到改善.

**关键词:** 热致性液晶聚合物; 环氧树脂; 力学性能

**中图分类号:** O633.13

**文献标识码:** A<sup>①</sup>

环氧树脂固化物是具有高度交联的三维网状结构体, 具有很高的强度和硬度, 同时也存在着脆性大的弱点, 在很大程度上限制了环氧树脂作为高性能结构材料的使用, 因此, 利用液晶对环氧树脂进行增韧改性, 从而改进固化物的冲击强度, 增加材料的断裂伸长率, 提高材料的其他力学性能<sup>[1-3]</sup>. 由于环氧树脂固化后是交联的聚合物, 其交联网络结构的改变必然会表现为其力学性能的变化, 所以通过力学性能的研究可以了解液晶加入后交联网络的变化规律, 为揭示增韧机理建立实验基础.

本文通过静态力学实验方法, 研究环氧树脂/固化剂/液晶共混物的宏观力学性能, 主要是温度对共混物的拉伸强度、应力应变曲线、应力松弛行为、蠕变行为的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

双酚 A 型环氧树脂(EP), CYD-128, 环氧值为

0.52, 岳阳化工厂; 4,4'-二氨基二苯砜(DDS), CP, 上海化学试剂三厂; 反应型热致性液晶聚合物(LCPU), 自行合成<sup>[4,5]</sup>, 浅黄色固体, 液晶相温度为 180~260℃; 液晶嵌段共聚物(BCPE), 自行合成<sup>[6]</sup>, 浅黄色固体, 液晶相温度为 220~280℃.

### 1.2 固化试样的制备

将环氧树脂、DDS、液晶性聚合物按一定比例(不同试样的 EP 量保持不变)称量好, 将液晶聚合物加入环氧树脂中, 加热至 220℃, 使液晶聚合物完全熔化在环氧树脂中, 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 的程序固化.

### 1.3 性能测试

采用长春试验机研究所生产的 CSS44020 电子拉伸试验机, 拉伸试样尺寸: 80 mm × 10 mm × 2 mm, 拉伸速度 2 mm/min. 测定其变温下的拉伸强度、蠕变曲线、应力松弛曲线.

① 收稿日期: 2004-06-18

基金项目: 广西自然科学基金资助项目(桂科自 0135016)

作者简介: 韦春(1959-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 高分子液晶.

## 2 结果与讨论

### 2.1 LCPU 含量对不同温度下应力-位移曲线的影响

图1是不同含量的EP/DDS/LCPU共混物在不同温度下的应力-位移的关系曲线.在100℃以前,各体系的应力-位移曲线基本上是脆性断裂曲线.在-20℃时,未改性体系的拉伸强度很小,应力只有0.087 kN,位移0.188 mm,说明在低温下材料的强度很小,而加入LCPU的改性体系,在低温下拉伸强度普遍提高,其中曲线2所表示的体系,拉伸强度提高最大,应力达到0.872 kN,位移为3.37 mm.140℃时,各条曲线都明显出现了屈服过程,呈现韧性断裂特征,其中,曲线3所表示的体系,韧性特征更为突出,其屈服点应力达到0.564 kN,拉伸强度为40.57 MPa,位移为3.83 mm,未改性体系的屈服点应力为0.531 kN,拉伸强度为38.3 MPa,位移为2.6 mm,由此表明在140℃下改性体系仍有较好的强度;180℃时,由于已接近玻璃化转变温度,各固化物承受的应力已经很小,但是相对来说,

改性体系的强度要高于未改性的体系,而且曲线3所表示的体系最好.

图2反映了EP/DDS/LCPU体系拉伸强度与温度的关系.各体系拉伸强度在50℃时达最大值,特别是LCPU添加量为5%(指 $m(\text{LCPU}):m(\text{EP})$ 之值.全文同)的体系,拉伸强度达到85.51 MPa,未改性体系为62 MPa,当温度高于140℃后,各体系的拉伸强度迅速减小.

分析上述实验结果,笔者认为,交联高聚物形成的网络结构,决定了固化物所具有的性能.当环氧树脂加入了固化剂以后,伴随着环氧环的开环反应,产生了大量的羟基,这些羟基又可以与胺、羟基、羧基、异氰酸基等发生反应,形成最终的固化物网络.加入液晶改性剂LCPU后,LCPU分子链端上的—NCO和—NH—可以与环氧开环中产生的羟基进行反应,这样使得固化网络的结构发生改变,即通过化学键的连接在网络中引入了液晶聚合物,由于液晶聚合物的大量刚性基元,以及聚氨酯的—O—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—O—柔性链段,使固化网络得到强韧化,改变了材料的应力

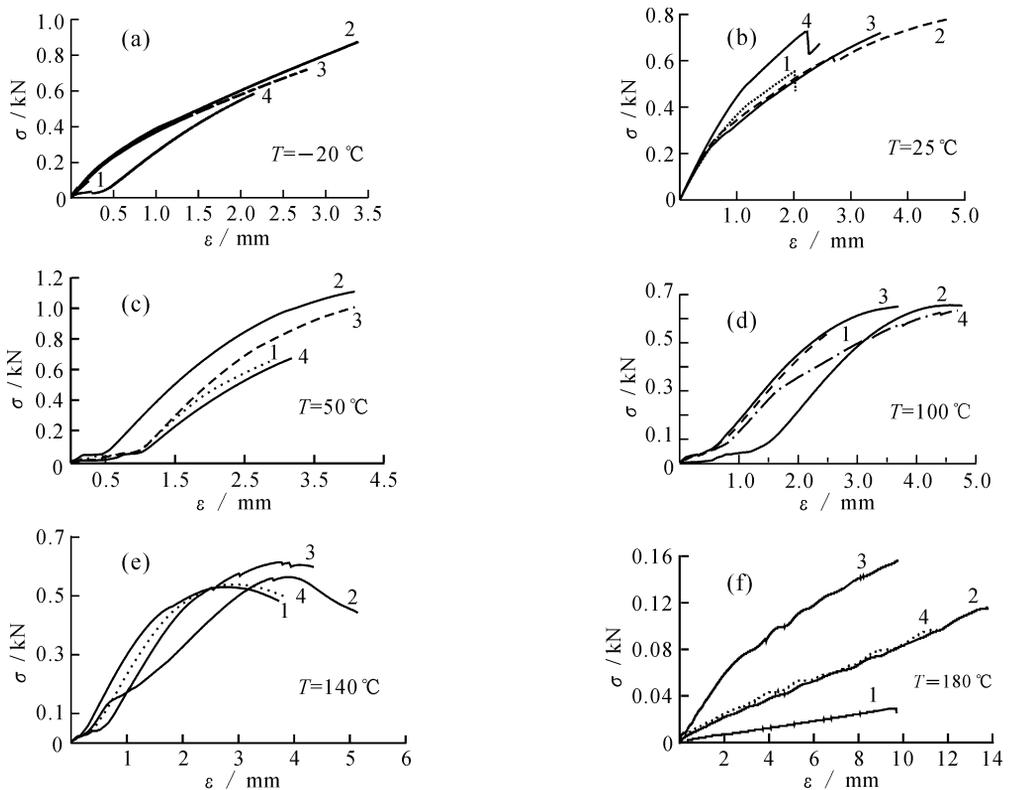


图1 不同温度下共混物的应力-位移关系曲线

Fig. 1 Stress versus displacement for EP/DDS/LCPU blends at different temperatures

a~f 中各曲线所表示的 LCPU 添加量: 1—0; 2—5%; 3—10%; 4—15%

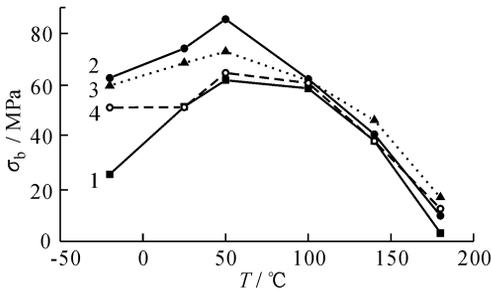


图2 共混物的拉伸强度-温度的关系曲线

Fig. 2 Relationships of tensile strength and temperatures for EP/DDS/LCPU blends

图中各曲线所表示的 LCPU 添加量: 1—0%; 2—5%; 3—10%; 4—15%

-应变关系,同时聚氨酯的—NH—CO—O—基使分子间作用力增加,因此使固化物拉伸强度对温度的依赖性减小,在各个温度下的拉伸性能和应变性能都得到提高,其中添加量为5%时对各温度下的拉伸性能改性效果最好,说明在此LCPU加入量下,固化网络的强韧化效果最好,其原因可能与共混物的相容性有关。

## 2.2 EP/DDS/LCPU 共混物的蠕变和应力松弛

图3、图4是EP/DDS/LCPU共混物的蠕变和应力松弛实验结果。图3蠕变实验曲线的实验条件:140℃,施加载荷为0.4kN,蠕变时间5h。

由于环氧树脂固化物是交联高聚物,交联网络的存在使长链分子失去了独立地相互滑移的可能性,在恒应力作用下的伸长形变,仅仅是因为交联点间线形卷曲部分被拉伸引起的,从两条曲线中看到,未改性的EP/DDS固化物在相同应力下的形变要大于LCPU添加量为5%的LCPU共混物。在5h时,EP/DDS固化物的位移为2.54mm,LCPU固化物的位移为2.32mm。

图4的应力松弛曲线都是在140℃、位移为3mm时卸载的条件下进行的。

交联高聚物中由于存在着交联键,防止了大分子解缠结和重卷曲的移动,所以不可能产生不可逆塑性形变,因此,交联高聚物应力松弛的最终结果只能是维持平衡力(>0)值,交联越多,平衡力值越大。从EP/DDS和LCPU固化物的应力松弛曲线看,EP/DDS固化物达到平衡力的值为0.043kN,而LCPU固化物达到平衡力的值为0.058kN,BCPE固化物达到平衡力的值为0.032kN,表明LCPU固化物的交联度要大于EP/DDS

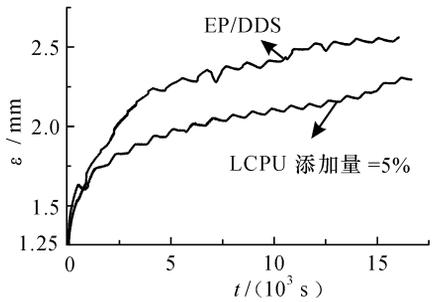


图3 共混物的蠕变曲线

Fig. 3 Creep behavior of EP/DDS/LCPU blends

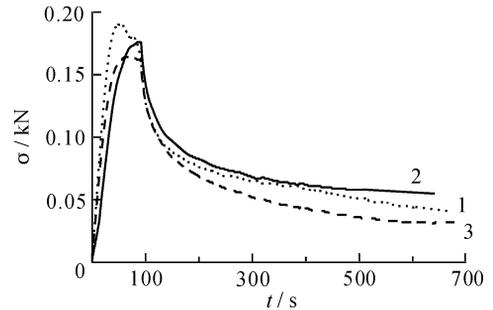


图4 共混物的应力松弛曲线

Fig. 4 Plot of the stress relaxation for EP/DDS/LCPU blends  
1—EP/DDS; 2—LCPU 添加量为5%; 3— $m(\text{BCPE}):m(\text{EP}) = 10\%$

和BCPE固化物,BCPE固化物的平衡力的值还小于EP/DDS,表明以物理共混方式加入固化体系中,对交联度的改变没有作用,所以,通过应力松弛曲线,又进一步说明了反应型的液晶聚合物对固化网络结构的改变起到了作用,此结论与前面的蠕变曲线的结论一致,也与温度对拉伸性能的影响结果相一致。

## 3 结 论

(1) LCPU含量对固化物力学性能有较大影响,一般情况下,LCPU添加量为5%对固化物的力学性能改进效果最为明显,在不同温度下,其拉伸强度和应力-应变行为均比其它材料更为优越,表明在此加入量下,液晶与环氧之间的相容性好,形成的固化网络的强韧化作用较好。

(2) 固化物的应力松弛和蠕变实验结果表明:LCPU改性的环氧固化物,由于LCPU的键入,使固化网络中交联点间线形卷曲部分的形变变得更为困难,增大了固化物达到平衡力的值。而非反应型的LCP却没有此行为,这也是网络强韧化的表现。

## 参考文献

- [1] 张保龙, 唐广良, 由英才, 等. 功能基化介晶高聚物增韧环氧树脂性能研究——材料断裂面形态结构与力学性能的关系 [J]. 高分子学报, 1999, (1): 74 - 79.
- [2] 张保龙, 张会旗, 丁培元, 等. 含柔性间隔基的扩链脲增韧环氧树脂性能研究——环氧树脂/扩链脲/双氰双胺体系性能研究 [J]. 高分子学报, 1996, (6): 697 - 704.
- [3] 张保龙, 唐广良, 石可瑜, 等. 含介晶单元的反应性增韧剂改性环氧树脂研究 [J]. 高等学校化学学报, 1998, 19, (11): 1832 - 1836.
- [4] Tan song ting, Wei chun, Wang xia yu, *et al.* Blends of liquid crystalline polyester - polyurethane and epoxy: preparation and properties [J]. Appl. Polym. Sci., 2003, 88 (3): 783 - 787.
- [5] 韦春, 谭松庭, 刘敏娜, 等. 环氧树脂/液晶聚合物体系的形态、力学性能和稳定性 [J]. 高分子学报, 2002, (2): 187 - 191.
- [6] 谭松庭, 韦春, 王勇, 等. 液晶聚酯与环氧嵌段共聚物的合成及表征 [J]. 高分子学报, 2002, (2): 249 - 252.

## Temperature Effects on Mechanical Properties of the Liquid Crystalline Polymers/Epoxy Resin Blendsthe

WEI Chun

(Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology of Ministry of Education, Guilin Institute of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** Temperature effects on the mechanical properties of the thermotropic liquid crystalline polymers (LCP) /epoxy resin (EP) blends are studied by mechanical properties test. The results show that the reactive liquid crystalline polymers (LCPU) are better than other liquid crystalline polymers for epoxy resin modification, the tensile strength and the stress - strain behavior of the 5% LCPU/EP blends are superior to other materials at different temperatures, and the stress relaxation and creep of the LCPU/EP blends are improved as the reactive groups of LCPU (i. e., -NCO) are reacted with the hydroxyl groups of epoxy resin and slightly change the microstructure of the crosslinking networks of epoxy.

**Key words:** thermotropic liquid crystalline polymer; epoxy resin; mechanical properties