

黏合剂

# 沉淀法合成联苯基液晶环氧及强韧化体系的制备

张新超, 王小慕, 马嘉浩, 张军营\*, 程 珏\*

(北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 以 4,4'-联苯二酚和环氧氯丙烷为原料, 通过“一步沉淀法”制备了 4,4'-联苯二酚二缩水甘油醚 (DGEBP), 采用 FTIR、NMR、偏光显微镜 (POM) 和 XRD 对其进行了表征。选择 4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯砜、甲基六氢苯酐、聚醚胺 (D230、D400)、双氰胺分别固化 DGEBP, 制备了 6 种三维交联网络固化物。以双氰胺为固化剂, 通过 DGEBP (P) 改性双酚 A 环氧树脂 (A)/聚酚氧树脂 (H) 二元共混树脂体系, 制备了多元改性体系 ( $P_x$ -A-H), 其中,  $x$  为 P 的含量 (以 A 的质量为基准, 下同)。对  $P_x$ -A-H 进行了 POM 和力学性能测试。结果表明, DGEBP 环氧值和结晶度分别为 0.635 mol/100 g 和 91%, 不具备液晶行为, 但其在固化体系中表现出了液晶性, 有液晶域出现, 所得固化物均具有良好的热性能。随着 DGEBP 含量的增大, 固化物玻璃化转变温度和拉伸断裂能整体呈上升趋势, 储能模量和冲击强度则先升高后下降。其中,  $P_{10}$ -A-H 的拉伸强度为 87.39 MPa,  $P_5$ -A-H 的拉伸断裂能和冲击强度分别达到了 2.17 J·g 和 16.67 kJ/m<sup>2</sup>, 比  $P_0$ -A-H 分别提高了 24.7% 和 20.8%, 韧性明显提升。

**关键词:** 液晶环氧树脂; 一步沉淀法; 固化剂; 热性能; 力学性能; 黏合剂

**中图分类号:** TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 01-0214-10

## Synthesis of biphenyl liquid crystal epoxy by precipitation reaction and preparation of its strengthening and toughening system

ZHANG Xinchao, WANG Xiaomu, MA Jiahao, ZHANG Junying\*, CHENG Jue\*

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, Beijing, China)

**Abstract:** 4,4'-Dihydroxybiphenyl diglycidyl ether (DGEBP) was prepared by one-step precipitation reaction of 4,4'-biphenol and epichlorohydrin and characterized by FTIR, NMR, polarizing microscope (POM) and XRD. Six types of 3D crosslinking networks cured products were then synthesized from DGEBP cured by 4,4'-diamino-diphenylmethane, 4,4'-diamino-diphenylsulfone, methylhexahydrophthalic anhydride, polyether amine (D230, D400) and dicyandiamide, respectively. A multi-component modified system ( $P_x$ -A-H) was also fabricated *via* modification of bisphenol A epoxy resin (A)/polyphenol oxygen resin (H) binary blending resin system by DGEBP (P), of which  $x$  represented the content of P (based on the mass of A, the same below), and its POM and mechanical properties were further tested. The results showed that the prepared DGEBP displayed an epoxy value of 0.635 mol/100 g and crystallinity of 91%, respectively. Though it did not show liquid crystal behavior itself, DGEBP exhibited liquid crystal behavior in the cured system with appearance of liquid crystal domains. The cured product had good thermal properties. As the DGEBP content increased, the glass transition temperature and tensile fracture energy of the cured product increased, while the energy storage modulus and impact strength increased first and then decreased. Specifically, the tensile strength of  $P_{10}$ -A-H was 87.39 MPa, and the tensile fracture energy and impact strength of  $P_5$ -A-H were 2.17 J·g and 16.67 kJ/m<sup>2</sup>, which were 24.7% and 20.8% higher than those of  $P_0$ -A-H, respectively. Moreover, the toughness of  $P_5$ -A-H was obviously improved.

**Key words:** liquid crystal epoxy resin; one-step precipitation reaction; cured agents; thermal properties;

收稿日期: 2022-05-08; 定用日期: 2022-07-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220447

作者简介: 张新超 (1995—), 男, 硕士生, E-mail: 1468827723@qq.com。联系人: 张军营 (1963—), 男, 教授, E-mail: zhangjy@mail.buct.edu.cn; 程 珏 (1965—), 女, 教授, E-mail: chengjue@mail.buct.edu.cn。

mechanical properties; adhesive

环氧树脂作为一种常用的热固性树脂, 具有黏结力强、热稳定性好、收缩率小等优良的综合性能, 在涂料、电子封装材料和胶黏剂等方面都有着不可或缺的作用<sup>[1-3]</sup>。然而, 环氧树脂的高交联密度也带来了韧性不足、抗冲击性差的问题, 难以满足航空复合材料等领域的需求。因此, 环氧树脂增强增韧改性研究一直是研究的热点<sup>[4-7]</sup>。

目前, 业界已报道了许多环氧树脂增韧方法<sup>[8-15]</sup>。丁腈液体橡胶改性环氧树脂是最常用、最有效的增韧手段, 但橡胶弹性体骨架中大量的饱和脂肪链会导致改性体系强度、模量和耐热性明显下降<sup>[9-10]</sup>。无机纳米粒子是一种具有独特界面效应和体积效应的填料, 不仅提升断裂韧性, 还能改善体系的玻璃化转变温度 ( $T_g$ )、模量和屈服应力等性能, 但这种方法操作性差, 极易导致纳米粒子团聚, 导致树脂缺陷<sup>[11]</sup>。超支化聚合物虽然能够显著提高体系抗冲击性和韧性, 但随着支化度和相对分子质量的提升, 固化体系的  $T_g$  明显下降<sup>[12]</sup>。液晶环氧树脂是指具有液晶行为的环氧树脂单体或者能够在固化过程中产生液晶域的一种环氧树脂。液晶环氧树脂在固化过程中形成的液晶微纤或液晶域能够有效改善交联网络的韧性, 对强度、模量和耐热性也有不同程度的提升, 但其作为环氧增韧改性剂, 其增韧幅度较小, 需要进一步改善<sup>[13]</sup>。热塑性树脂作为环氧改性剂是同时提升体系强度和韧性的有效手段, 但是, 大多数热塑性树脂改性体系的黏度较大, 与环氧树脂相容性和操作工艺性差、界面作用力弱<sup>[14]</sup>。聚酚氧树脂 (PKHH) 是一种机械性能、耐化学药品性卓越的热塑性塑料, 由于其结构与环氧树脂相近, 具有相容性好、工艺性好的优势, 可达到良好的强韧化效果。但 PKHH 作为环氧树脂改性剂会降低固化物的模量和耐热性<sup>[15]</sup>。

上述这些方法增韧效果显著, 但都会牺牲材料的耐热性、强度、操作性和模量等性能的一种或多种<sup>[9,11,16-19]</sup>。FOIX 等<sup>[11]</sup>用硫醇烯基聚酯超支化聚合物增韧环氧树脂, 韧性提升 113%, 但是  $T_g$  会明显下降。BAO 等<sup>[18]</sup>将柔性硅氧烷链段连接到环氧大分子中, 冲击强度大幅提升, 达到 15.56 kJ/m<sup>2</sup>, 但是室温模量大幅下降, 只有 2100 MPa 左右。因此, 具有良好工艺性, 同时又能提升强度模量、耐热性和韧性的改性策略始终是一个挑战。液晶聚合物与其他增韧方式不同, 其除了能在不影响材料强度和模量的前提下明显提升环氧树脂的韧性外, 还具有好的耐热性<sup>[20]</sup>。但目前液晶环氧树脂的合成方法有较大的局限性, 由于含有大量的刚性液晶基元使液晶环氧树脂常温下

呈现固态, 常规的“一步法”和“两步法”制备工艺使其后处理较为复杂, 需要进一步提纯<sup>[21-23]</sup>。

本文提出“一步沉淀法”制备 4,4'-联苯二酚二缩水甘油醚 (DGEBP) 液晶环氧树脂的策略, 由于产物与溶液体系溶解度参数差异而自动沉淀出来, 所以树脂的制备与纯化同步进行, 得到高结晶度、高环氧值的 DGEBP 产物, 并简化生产工艺与后处理流程。然后采用液晶环氧树脂改性双酚 A 环氧树脂/PKHH 体系, 以期制备综合性能良好的改性体系。

## 1 实验部分

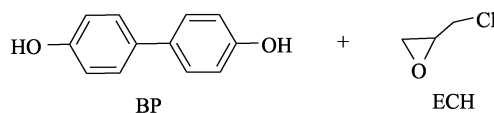
### 1.1 试剂与仪器

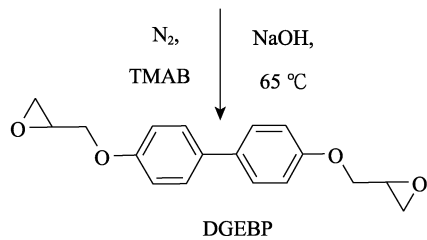
4,4'-联苯二酚 (BP), 质量分数 99%, 上海源叶生物科技有限公司; 环氧氯丙烷 (ECH)、异丙醇 (IPA)、NaOH、甲苯, AR, 天津市大茂化学试剂厂; 四甲基溴化铵 (TMAB), AR, 天津市光复精细化工研究所; 聚醚胺 (D230、D400)、甲基六氢苯酚 (MHHPA), AR, 天津希恩思生化科技有限公司; 4,4'-二氨基二苯甲烷 (DDM)、4,4'-二氨基二苯砷 (DDS), AR, 梯希爱上海化成工业发展有限公司; 双氰胺 (DICY), AR, 美国空气化工产品有限公司; 双酚 A 环氧树脂 (DGEBA), AR, 湖南岳阳石油化工总厂; PKHH, AR, 美国联合碳化物公司; 咪唑促进剂 (PN-23), AR, 日本味之素株式会社; 去离子水, 自制。

Alpha FTIR 型傅里叶变换红外光谱仪、Advance 400 MHz 核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; Q20 差示扫描量热仪 (DSC)、Q500 热重分析仪、Q800 动态热机械分析仪 (DMA)、Waters Xevo G2 Qtof 液相色谱质谱联用仪, 美国 TA 公司; Ultima IV X 射线衍射仪, 日本理学株式会社; S4700 扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; Rheomix 600 型转矩流变仪 (密炼机), 德国 Haake 公司; MTS ZBC 1400-A 塑料摆锤冲击试验机、MTS CMT 4204 万能材料试验机, 美特斯工业系统有限公司; Carl Zeiss AG 偏光显微镜 (POM), 德国蔡司公司; MCR 102 流变仪, 奥地利 Anton Paar 股份有限公司; YX-SF 2000 HC 热压机, 东莞易效智能科技有限公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 4,4'-联苯二酚二缩水甘油醚 (DGEBP) 的合成  
DGEBP 由“一步沉淀法”合成, 其合成路线如下所示:

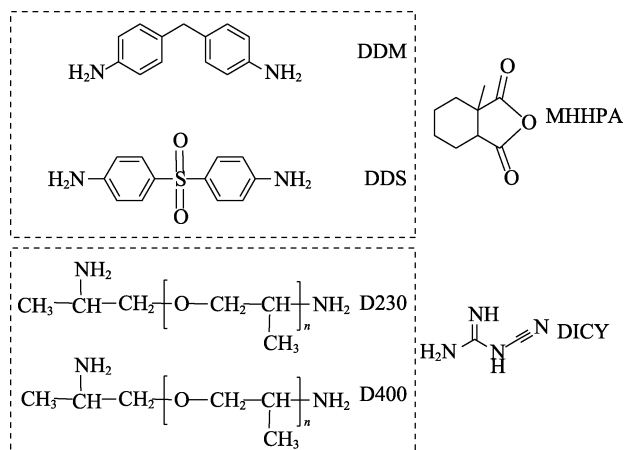




将 BP(18.60 g, 0.1 mol)、ECH(185.04 g, 2 mol)、IPA(83.20 g)依次加入到装有机械搅拌器、温度计、冷凝管的四颈烧瓶中,并通 N<sub>2</sub> 保护,加热升温至 50 °C,直至原料全部溶解。然后加入 NaOH(24.00 g, 0.6 mol)搅拌 10 min;向烧瓶中加入 TMAB(1.02 g, 0.0066 mol)。混合物继续升温,在 65 °C 反应 5 h,然后降温至室温,继续搅拌 2 h,烧瓶底部出现大量白色沉淀。将烧瓶取出室温静置一段时间后用布氏漏斗抽滤,滤去溶液,用过量去离子水和甲苯洗涤,然后将产物置于 80 °C 的真空烘箱干燥 2 h,最终得到 DGEBP 白色粉末(收率 93%,熔点 160.8 °C,结晶度 91%)。

### 1.2.2 DGEBP 与各固化剂固化样品的制备

首先,统计各固化剂活性基团与 DGEBP 中环氧基团的配比;然后,按官能团物质的量比 1:1 进行混合,并分析其热固化行为与固化物热性能。选择了 4 类固化剂:芳香二胺类固化剂(DDS、DDM)、聚醚胺类固化剂(D230、D400)、潜伏性固化剂 DICY、酸酐固化剂 MHPHA。各固化剂结构式如下所示:



所得固化物分别记为: DGEBP/DDM、DGEBP/DDS、DGEBP/D230、DGEBP/D400、DGEBP/MHPHA、DGEBP/DICY。

### 1.2.3 P<sub>x</sub>-A-H 改性体系制备

制备了一种多元共混体系,各组分简写如下: P 指 DGEBP, x 为 P 的含量(以 A 的质量为基准,下同)、A 指 DGEBA、H 指 PKHH。表 1 为 P<sub>x</sub>-A-H 改性体系的配方。

改性体系的制备分为两步进行:即基体树脂制备和固化剂共混。以 P<sub>5</sub>-A-H 改性体系的制备为例。

首先,分别称取 5.0 g P、100.0 g A 和 32 g H 于玻璃烧杯中;然后,将其放置在油浴锅中,120 °C 机械搅拌 4 h,使各组分完全混合均匀,制得基体树脂;最后,使用密炼机将 10.5 g 固化剂 DICY、2.625 g 促进剂 PN-23 及基体树脂在 60 °C 下密炼 30 min。使用热压机在 60 °C 下对上述产品进行压制,以制备胶膜。

表 1 三元改性体系配方比例

Table 1 Formula proportion of ternary modification system

样品	x/%	质量/g				
		P	A	H	DICY	PN-23
P <sub>0</sub> -A-H	0	0	100.0	32	10.0	2.500
P <sub>3</sub> -A-H	3	3.0	100.0	32	10.3	2.575
P <sub>5</sub> -A-H	5	5.0	100.0	32	10.5	2.625
P <sub>7</sub> -A-H	7	7.0	100.0	32	10.7	2.675
P <sub>10</sub> -A-H	10	10.0	100.0	32	11.0	2.750

### 1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试:对制备的 DGEBP 进行分析测试,对纯 KBr 与树脂混合磨粉后的压片样品进行测试,扫描波数 4000~500 cm<sup>-1</sup>。<sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR 测试:对 DGEBP 进行 <sup>1</sup>HNMR 和 <sup>13</sup>CNMR 扫描,溶剂为 CDCl<sub>3</sub>。DSC 测试:在 N<sub>2</sub> 气氛下对所选样品进行等温或非等温扫描,扫描速度为 2、4、6、8、10 °C/min。TGA 测试:对 DGEBP 进行热重分析;对 DGEBP 与多种固化剂的固化物进行热重分析;对各复配体系固化物进行热重分析;扫描速率 10 °C/min,温度范围 0~800 °C。XRD 测试:对 DGEBP、6 种固化剂固化后样品(提前将所有样品磨成粉末状)进行 XRD 测试,扫描速率 5 (°)/min, 2θ=5°~90°。环氧值测试:用盐酸-丙酮法测定 DGEBP 的环氧值<sup>[24]</sup>。DMA 测试:使用热压机与 DMA 样条模具压制 DMA 样条,并打磨平整,升温速率为 5 °C/min,温度范围为-50~200 °C。POM 测试:将 DGEBP 粉末平铺于载玻片和盖玻片之间,并置于热台上观察其升温 and 降温过程的光学变化,升温和降温速率保持 2 °C/min,温度范围 25~160 °C。流变性能测试:分析 DGEBP 的凝胶点,振荡频率 1 Hz,振荡幅度 0.2%。SEM 测试:观察固化后样品的拉伸断裂面的微观结构(需要提前喷金处理)。冲击强度测试:采用塑料摆锤冲击试验机测试固化后样品的冲击强度,使用热压机和相应模具制备冲击样条,样条尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm。拉伸强度与剪切强度测试:采用万能材料试验机测试固化后样品的拉伸强度与剪切强度,配合相应模具在热压机中将改性环氧树脂压制成合适的形状制备拉伸强度样条,选用 20 mm×5 mm×1 mm 的哑铃型样条。拉伸剪切强度测试:使用厚度为 3 mm

的铝合金板材作为剪切强度实验板材, 为消除样板误差, 对铝合金板材进行阳极化处理, 实验参照 GB/T 7124—2008 进行。剪切强度板材为铝合金材质, 搭接面积为 12.5 mm×25 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DGEBP 的制备与基本性能

#### 2.1.1 ECH 投料比和温度对 DGEBP 制备的影响

为了探究“一步沉淀法”制备 DGEBP 的最佳工艺条件, 按 1.2.1 节实验方法, 在其他条件不变的条件下, 在 55 °C 下考察了 ECH 投料比〔即  $n(\text{羟基}) : n(\text{ECH})$ 〕对 DGEBP 制备的影响, 结果见表 2。由表 2 可以发现, 随着 ECH 物质的量的增加, 副反应逐渐减少, DGEBP 的收率和环氧值均先增大后减小 (序号 1~4), 最终选择  $n(\text{羟基}) : n(\text{ECH}) = 1 : 15$  为最优条件。接着进行了反应温度的考察。由表 2 可见, 随着反应温度的升高, DGEBP 的收率及环氧值呈现先增加后减少的趋势 (序号 5~7), 最终确定制备 DGEBP 的最佳工艺条件为: BP 0.1 mol、ECH 2 mol、NaOH 0.6 mol、催化剂 (TMAB) 用量为 BP 和 ECH 总质量的 0.5%, 65 °C 回流 3 h, 所制备的 DGEBP 收率为 93%, 环氧值为 0.635 mol/100 g。传统的“一步法”和“两步法”工艺<sup>[22]</sup>环氧值仅达到 0.6 mol/100 g 左右, 且收率较低, “一步沉淀法”制备 DGEBP 不仅工艺简单, 同时还具有更高的环氧值和收率<sup>[25]</sup>。

表 2 DGEBP 制备工艺考察

Table 2 Investigation on preparation process of DGEBP

序号	$n(\text{羟基}) : n(\text{ECH})$	反应温度/°C	收率/%	环氧值/(mol/100 g)
1	1 : 5	55	80	0.596
2	1 : 10	55	85	0.605
3	1 : 15	55	92	0.616
4	1 : 20	55	85	0.612
5	1 : 15	60	87	0.615
6	1 : 15	65	93	0.635
7	1 : 15	70	90	0.625

#### 2.1.2 DGEBP 的结构分析

通过 FTIR 光谱分析产物关键特征峰来确定产物结构。图 1 为 BP 与 DGEBP 的 FTIR 谱图。由图 1 可知, 与 BP 相比, DGEBP 在 910  $\text{cm}^{-1}$  处出现环氧基团的振动吸收峰, 3396  $\text{cm}^{-1}$  处羟基的振动吸收峰消失。酚羟基特征吸收峰的消失及环氧基团的出现, 初步证明 DGEBP 被成功制备。

使用 NMR 对 DGEBP 结构进一步分析, 图 2 为 DGEBP 的  $^1\text{H}$ NMR 及  $^{13}\text{C}$ NMR 谱图。 $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.78 (dd, 1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.92 (t, 1H,

$\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.37 (s, 1H, CHO), 4.01 (dd, 1H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.26 (dd, 1H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.97 (d, 1H, CH), 7.47 (d, 1H, CH), 上述各化学位移分别代表氢 a~g 的化学位移。对峰型和耦合常数等数据考察, 进一步确定了 DGEBP 的分子结构。

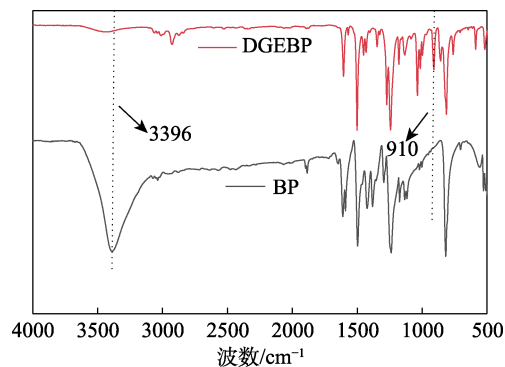
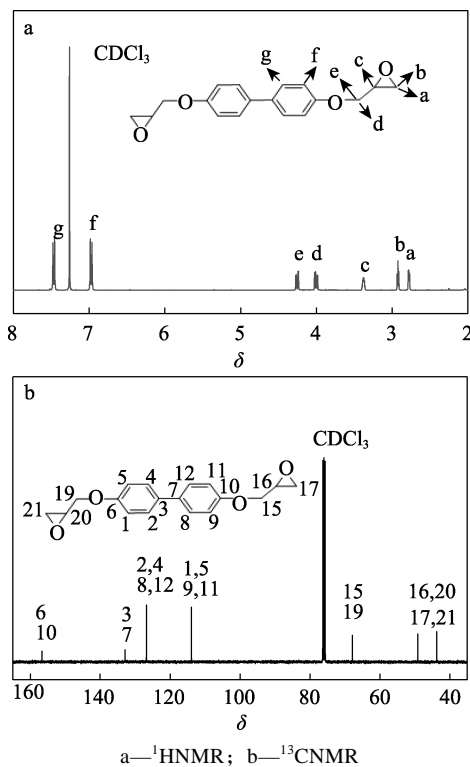


图 1 BP 与 DGEBP 的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of BP and DGEBP



a— $^1\text{H}$ NMR; b— $^{13}\text{C}$ NMR  
图 2 DGEBP 的 NMR 谱图  
Fig. 2 NMR spectra of DGEBP

然后, 对 DGEBP 上的碳原子进行了归类,  $^{13}\text{C}$ NMR 谱图上碳原子的化学位移、分峰数等数据都能与预测值一一对应。FTIR、 $^1\text{H}$ NMR 和  $^{13}\text{C}$ NMR 的数据表明, 成功制备了预期产物 DGEBP。

#### 2.1.3 DGEBP 的液晶行为

液晶相转变伴随光学性质的变化, 采用 POM 和 XRD 测试了 DGEBP 光学性质的变化。图 3 为 DGEBP 在 POM 下升温 and 降温的图像。如图 3 所示, 室温下 DGEBP 为晶体结构, 为了观察其光学特征随温度的

变化,热台开始缓慢升温,温度<156 °C时,DGEBP无明显变化,当温度>156 °C时,晶体开始部分熔融,当升温至 160 °C后,偏光显微镜下视野全部变暗,晶体完全熔融。在此过程中,未观察到液晶向列相纹影织构或近晶相出现。为了观察降温过程中的光学变化,热台匀速降温,温度降至 150 °C后,视野中开始出现晶体,DGEBP 迅速结晶,148 °C时基本完全结晶,继续降温视野不再变化。升降温过程并没有出现各向异性相相转变,结合热力学分析可以确认,DGEBP 本身并不是液晶材料。

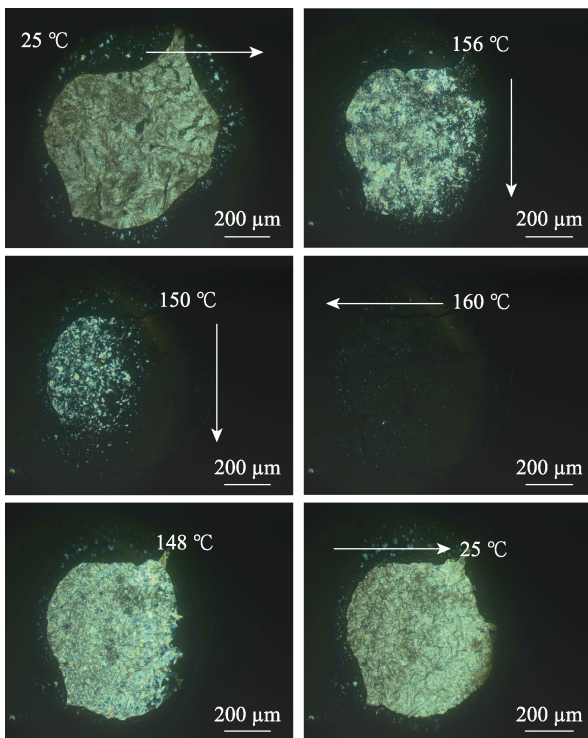
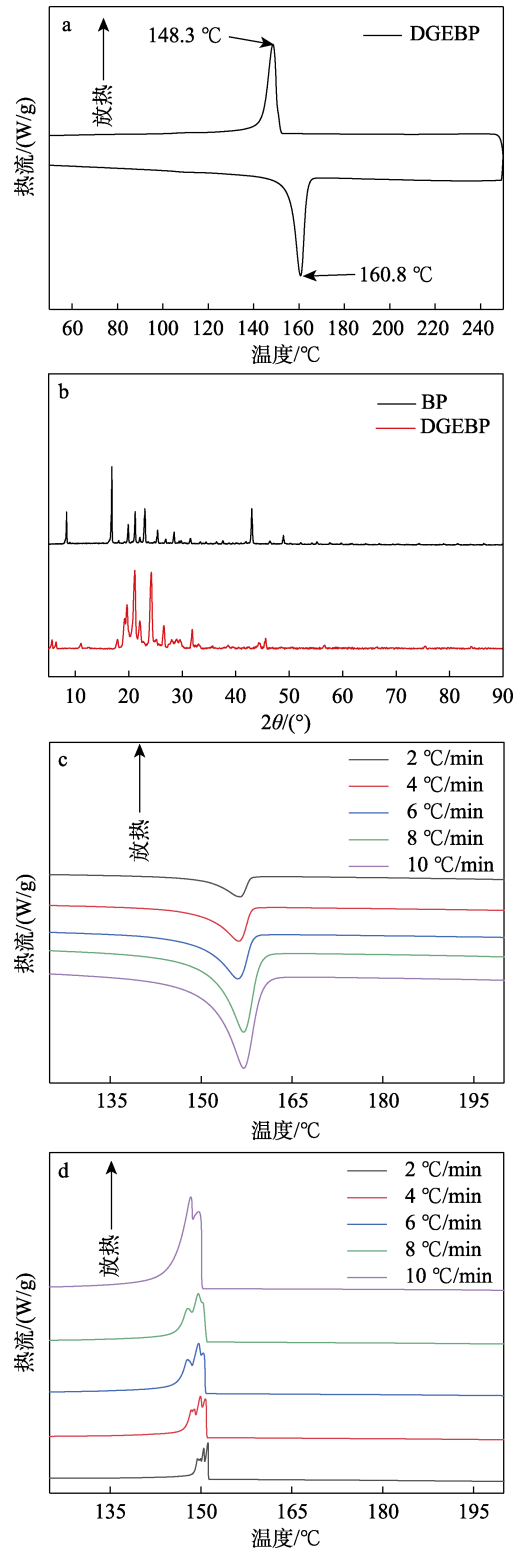


图 3 DGEBP 的 POM 图像  
Fig. 3 POM images of DGEBP

液晶相形成是一级相转变,采用 DSC 分析了 DGEBP 相转变行为。图 4a 为 DGEBP 的 DSC 非等温扫描曲线。升温时,160.8 °C 出现吸热峰,判断为 DGEBP 结晶熔融峰;继续升温后,无吸热峰继续出现;250 °C 时开始降温,在 148.3 °C 时观察到 DGEBP 明显的放热峰,为典型的结晶放热峰,同样没有液晶相转变出现。

图 4b 为 BP 与 DGEBP 的 XRD 谱图。由图 4b 可见,DGEBP 是标准的结晶物。经软件计算可知,DGEBP 结晶度为 91%<sup>[26]</sup>。为了更准确地观察 DGEBP 相转变,在不同扫描速率下对 DGEBP 进行非等温扫描。图 4c、d 为 DGEBP 不同扫描速率下的 DSC 非等温扫描曲线。由图 4c、d 可知,在升温过程中,晶体熔融峰无明显变化;在冷却过程中,晶体结晶峰的形状同样无明显变化,而且可以看到,随着扫描速率的降低,DGEBP 结晶峰出现更明显的

分峰,原因在于扫描速率下降,晶体有足够的时间重排,晶格变化所致。由以上数据分析可知,DSC 曲线上无任何液晶相转变出现,初步判断 DGEBP 本身并非液晶化合物<sup>[21,25]</sup>。



a—DGEBP 的 DSC 曲线; b—XRD 谱图; c—不同加热速率的 DSC 曲线; d—不同冷却速率的 DSC 曲线

图 4 DGEBP 相转变与结晶行为

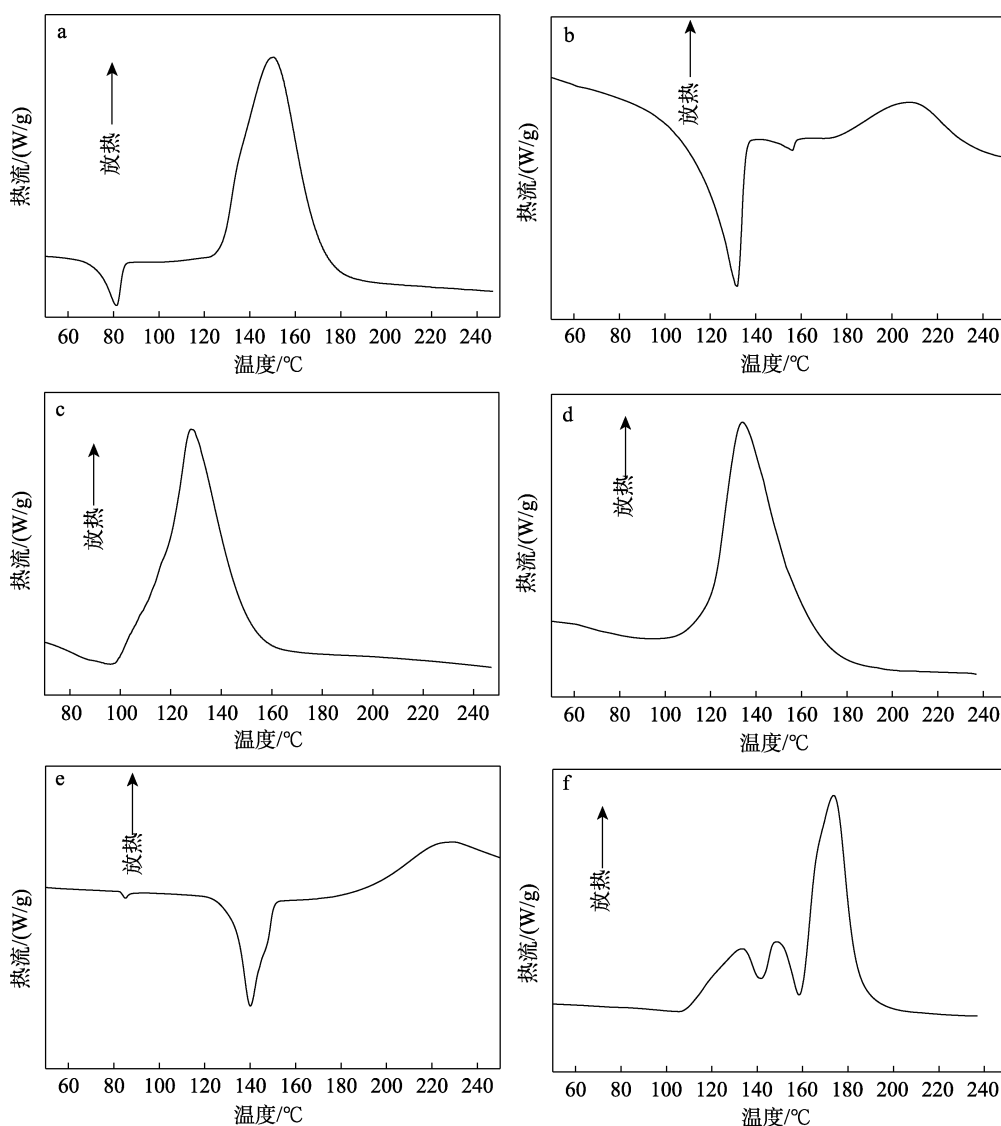
Fig. 4 Phase transformation and crystallization behavior of DGEBP

## 2.2 DGEBP 固化行为研究

### 2.2.1 非等温固化行为

DGEBP 与各种固化剂的固化行为较为复杂, 采用 DSC 法研究其非等温固化行为, 并探究固化工艺。图 5 为 DGEBP 与各固化剂固化的动态固化曲线。众所周知, 普通环氧树脂固化过程中一般只存在一个放热峰<sup>[7]</sup>。如图 5a 所示, 83 °C 处有一吸热峰, 为 DDM 的熔融峰, 150 °C 处出现放热峰, 是 DGEBP/DDM 固化放热峰, DGEBP 熔融峰与固化放热峰重合, 故而未显现; 如图 5b 所示, 130 °C 处的吸热峰为 DGEBP 熔融峰, 在 175~230 °C 有一较宽的放热峰, 为 DGEBP/MHHPA 固化放热峰; 如图 5c、

d 所示, 130、140 °C 处出现放热峰, 分别为 DGEBP/D230、DGEBP/D400 固化放热峰, 固化放热峰覆盖了 DGEBP 熔融峰, 因此, 无吸热峰出现; 如图 5e 所示, 140 °C 处为 DGEBP 熔融吸热峰, 在 200~250 °C 处有一较宽的固化放热峰, 并覆盖了 DDS 熔融峰; 如图 5f 所示, 在 110~200 °C 间出现了三重放热峰。最终确定各固化工艺: DICY (120 °C 固化 1 h, 170 °C 固化 2 h, 200 °C 固化 1 h); D230 (80 °C 固化 1 h, 140 °C 固化 3 h), D400 (80 °C 固化 1 h, 150 °C 固化 3 h); MHHPA (120 °C 固化 1 h, 200 °C 固化 3 h); DDM (120 °C 固化 1 h, 180 °C 固化 3 h); DDS (120 °C 固化 1 h, 180 °C 固化 3 h)。



a—DGEBP/DDM; b—DGEBP/MHHPA; c—DGEBP/D230; d—DGEBP/D400; e—DGEBP/DDS; f—DGEBP/DICY

图 5 DGEBP 与不同固化剂的非等温固化曲线

Fig. 5 Non-isothermal curing curves of DGEBP and different curing agents

### 2.2.2 固化物热性能与液晶行为

环氧树脂固化物热性能是其重要的指标, 图 6 为 DGEBP 与不同固化剂固化得到的固化物的 TGA

曲线。由图 6 可知, DGEBP/D230 体系的 5% 热失重温度 ( $T_{5\%}$ ) 为 354.12 °C, DGEBP/D400 体系的  $T_{5\%}$  为 354.78 °C, 无明显区别。但当温度进一步上升,



10%热失重温度( $T_{10\%}$ )分别为 363.43 和 358.01 °C, 并且 DGEBP/D230 体系在 600 °C 的高温残炭率大于 DGEBP/D400 体系。这是因为, D230 与 D400 结构相似, 三维交联网络无明显差异, 所以其  $T_{5\%}$  类似。D230 的分子链较 D400 分子链短, 在胺值相同的情况下, D230 的固化物交联密度更大, 因此, D230 固化物的高温热性能优于 D400 固化物。

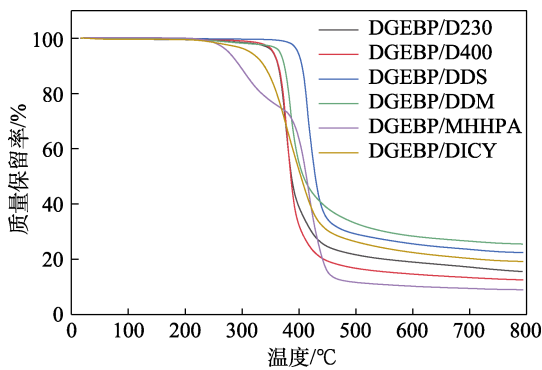
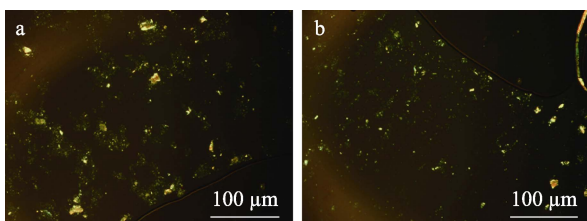


图 6 DGEBP 与不同固化剂固化产物的 TGA 曲线  
Fig. 6 TGA curves of the cured products of DGEBP and different curing agents

同为芳香二胺固化剂的 DDS 和 DDM, 其固化物热性能明显优于聚醚胺固化剂的固化物, DGEBP/DDM 和 DGEBP/DDS 体系的  $T_{5\%}$  分别为 366.27 和 399.78 °C, 且 DGEBP/DDS 体系的  $T_g$  可达 185.60 °C。芳香二胺类固化剂含有大量苯环, 是耐热性较好的主要原因。DGEBP/MHHPA 体系的热性能较差, 可能是由于固化不完全; DGEBP/DICY 体系的  $T_{5\%}$  为 314.40 °C, 略低于聚醚胺类固化剂, 600 °C 的残炭率为 22.45%, 比聚醚胺类都要高, 是由于 DICY 中活泼氢的比例最大, 其较大理论交联密度给予其良好的高温残炭率。综合来看, 无论是  $T_{5\%}$  还是高温残炭率, DGEBP/DDS 体系都是最佳的, 其次是 DGEBP/DDM 体系、DGEBP/D230 和 DGEBP/D400 体系、DGEBP/DICY 体系。

为了研究 DGEBP 固化过程中的网络变化, 使用 POM 对其进行固化过程跟踪。图 7 为 DGEBP 两固化体系固化后的 POM 图像。



a—DGEBP/DDS; b—DGEBP/DICY

图 7 固化体系 POM 图像

Fig. 7 POM images of curing systems

从图 7 可以看出, 视野中亮区表明, DGEBP 在

固化过程中形成了一维或二维有序的液晶域。由于 DGEBP 单体刚性过大, 难以发生规则运动形成液晶相; 只有在固化过程中, 通过添加固化剂, 增强其分子运动能力, 其体系才能表现出一维或二维有序排布。因此, DGEBP 是一种能在固化后表现出液晶行为的液晶环氧树脂。

### 2.3 DGEBP 增强增韧 DGEBA/PKHH/DICY 体系 ( $P_x$ -A-H) 研究

#### 2.3.1 $P_x$ -A-H 改性体系的固化行为及储存稳定性

为探究添加 DGEBP 后改性体系的最佳固化程序, 对各配比的改性树脂进行非等温 DSC 扫描, 得到动态固化曲线见图 8。

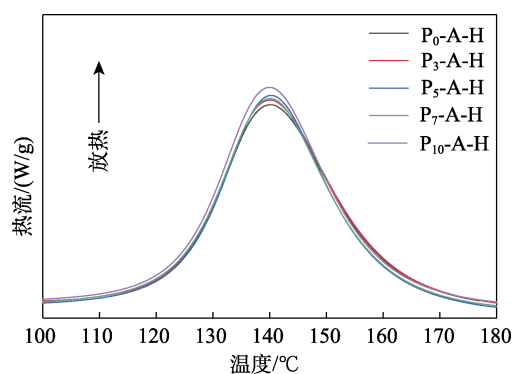
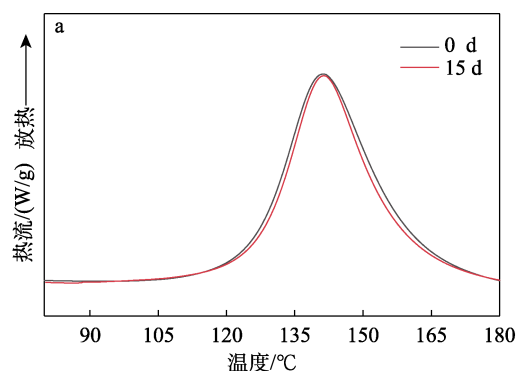
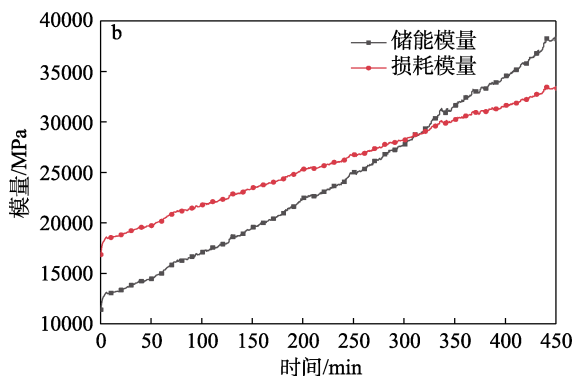


图 8  $P_x$ -A-H 体系非等温固化  
Fig. 8 Non-isothermal curing of  $P_x$ -A-H system

如图 8 所示, 各配比动态固化曲线无明显形状变化, 随着 DGEBP 添加量的增加, 固化吸热峰峰值呈缓慢上升的趋势, 基本可以确定 DGEBP 的添加对体系的固化无明显影响。确定固化工艺为: 80 °C 固化 1 h, 120 °C 固化 2 h, 160 °C 固化 1 h (下文固化工艺相同)。

改性体系选择 DICY 为固化剂, 固化剂需要在 60 °C 进行密炼约 20 min, 以便均匀地混合在体系中。为了探究  $P_x$ -A-H 树脂的室温储存稳定性, 将已经添加固化剂和促进剂的改性环氧树脂置于室温下放置 15 d, 采用 DSC 分析储存前后的热效应, 结果见图 9a。如图 9a 所示, 室温放置 15 d 后固化放热峰无明显变化, 表明该改性环氧树脂具有良好的储存稳定性。





a—DSC 曲线; b—凝胶点分析

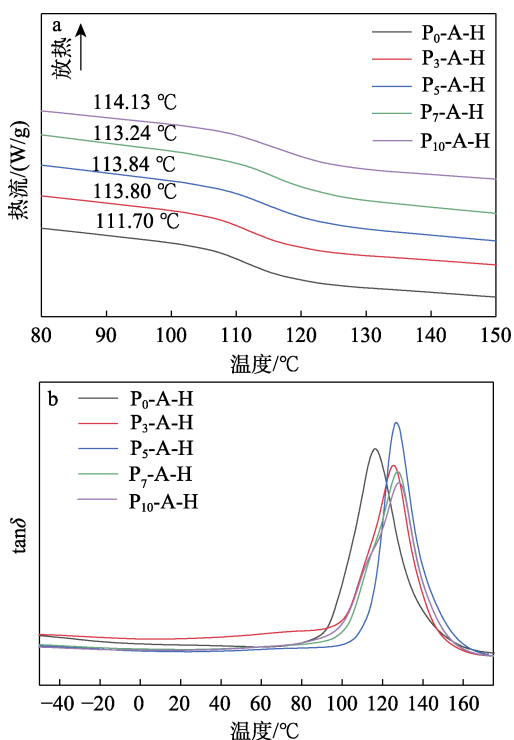
图 9 P<sub>x</sub>-A-H 体系的稳定性

Fig. 9 Stability of P<sub>x</sub>-A-H system

为了确认加热混合过程对树脂的固化和储存没有明显影响, 在 80 °C 下采用流变仪分析了 P<sub>x</sub>-A-H 树脂的凝胶点, 结果见图 9b。如图 9b 所示, 在 80 °C 下, 树脂在 320 min 时才出现凝胶化现象。因此, 密炼工艺对树脂的固化过程影响极小。

### 2.3.2 P<sub>x</sub>-A-H 改性体系的热性能

为探究改性体系的热性能, 采用 DSC 和 DMA 分析各体系 T<sub>g</sub> 和耐热性等数据, 结果如图 10 所示。由图 10 可知, 随着体系中 DGEBP 含量的增大, 固化物 T<sub>g</sub> 呈增大趋势。由于测量手段的差异, DMA 法测试的数据比 DSC 法高 10 °C 左右。



a—T<sub>g</sub> (DSC 法); b—T<sub>g</sub> (DMA 法)

图 10 P<sub>x</sub>-A-H 体系的 T<sub>g</sub>

Fig. 10 T<sub>g</sub> of P<sub>x</sub>-A-H systems

由图 10 还可以发现, 随着改性体系中 DGEBP

含量的增加, 体系的 T<sub>g</sub> 整体呈上升趋势, 这是因为, 三维交联网络中的液晶微区起着限制链段运动的作用, 同时 DGEBP 刚性单元的引入也对 T<sub>g</sub> 的提升起着一定作用。

图 11 为 P<sub>0</sub>-A-H 和 P<sub>5</sub>-A-H 的 TGA 曲线。由图 11 可知, P<sub>0</sub>-A-H 和 P<sub>5</sub>-A-H 的 T<sub>5%</sub> 分别为 324.52 和 336.45 °C, 800 °C 时的残炭率分别为 13.45% 和 19.17%。由于 DGEBP 含有大量刚性的苯环结构, 其引入使体系耐热性大幅提升, 并且 DGEBP 在固化过程中形成的液晶取向结构紧密排列形成了微晶区, 提高了其热分解温度和高温残炭率。

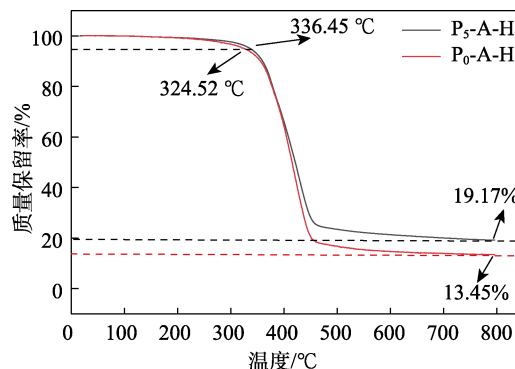


图 11 P<sub>0</sub>-A-H 和 P<sub>5</sub>-A-H 的 TGA 曲线

Fig. 11 TGA curves of P<sub>0</sub>-A-H and P<sub>5</sub>-A-H

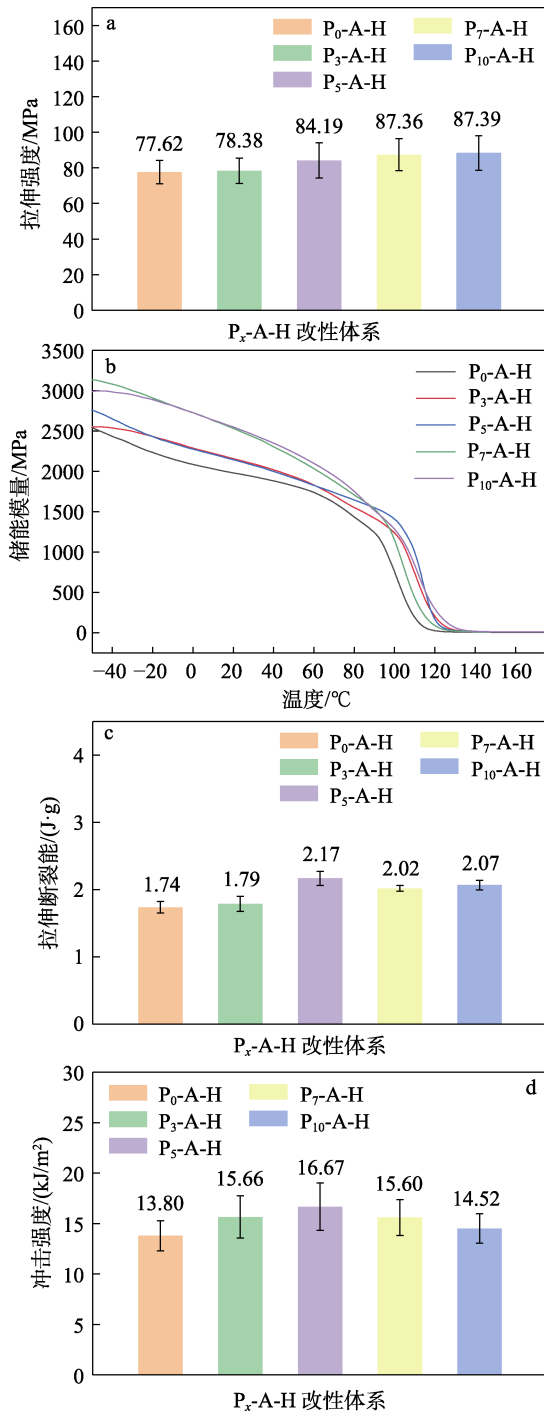
### 2.3.3 P<sub>x</sub>-A-H 改性体系的力学性能

图 12 为不同配比改性体系的力学性能数据。

由图 12a 可知, 未添加 DGEBP 体系的拉伸强度 77.62 MPa, 当 DGEBP 含量为 3%、5%、7%、10% 时, 改性体系的拉伸强度分别为 78.38、84.19、87.36、87.39 MPa, 由上述数据可知, 当 DGEBP 含量为 7% 时, 所得固化物拉伸强度为 87.36 MPa, 当 DGEBP 含量增至 10% 时, 拉伸强度为 87.39 MPa, 无明显提升。图 12b 为不同配比改性体系储能模量曲线。由图 12b 可知, 室温下, 随着 DGEBP 含量的增加, 储能模量呈先增大后减小的趋势, 在 DGEBP 含量为 7% 时, 达到最大, 为 2570 MPa。DGEBP 大量刚性单元的引入提升了固化物的模量, 然而, DGEBP 含量的增加将使液晶结构团聚, 从而引发三维结构的缺陷, 反而导致了模量的下降。采用拉伸断裂能和冲击强度评价了改性体系的韧性, 结果见图 12c、d。由图 12c、d 可知, 随着 DGEBP 含量的增加, 拉伸断裂能整体呈增加的趋势, 并在 DGEBP 含量为 5% 时达到最大, 不再明显增加, 而冲击强度则呈先上升后下降的趋势, 固化物 P<sub>5</sub>-A-H 的拉伸断裂能和冲击强度最佳, 分别达到了 2.17 J·g 和 16.67 kJ/m<sup>2</sup>, 分别比固化物 P<sub>0</sub>-A-H 提高了 24.7% 和 20.8%。该手段明显提升了其综合性能, 没有某方面性能的明显下



降<sup>[11,16-19]</sup>。DGEBP 对体系有明显的增韧效果,液晶相的出现阻碍了断裂带的进一步发展,从而提升了其韧性,但是当液晶聚合物增多,其团聚现象破坏了其增韧机理,从而导致韧性下降。



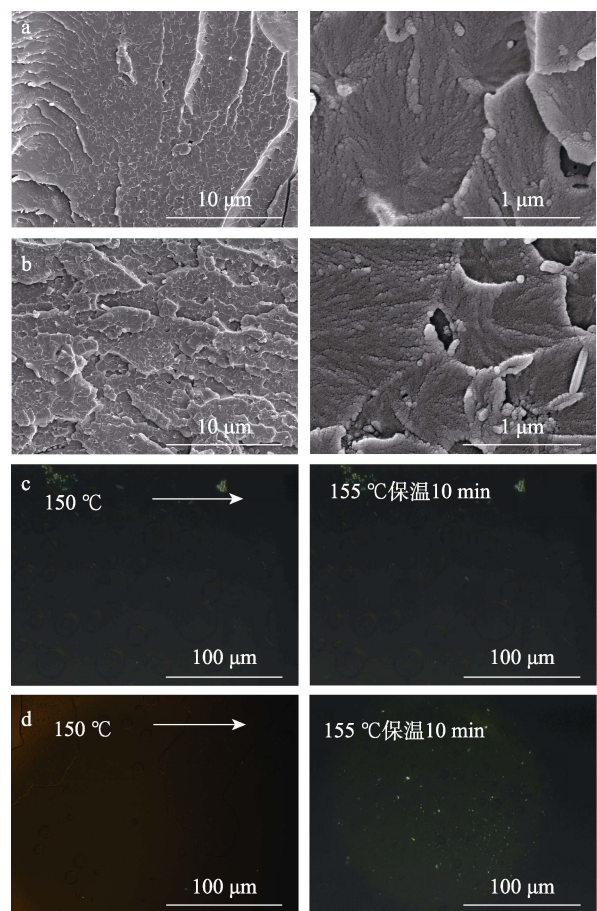
a—拉伸强度; b—储能模量; c—拉伸断裂能; d—冲击强度  
图 12 P<sub>x</sub>-A-H 改性体系的力学性能

Fig. 12 Mechanical properties of P<sub>x</sub>-A-H modified system

### 2.3.4 P<sub>x</sub>-A-H 体系固化物的微观形貌

为了研究改性体系固化物的微观形貌,使用 SEM 和 POM 测试了 P<sub>x</sub>-A-H 体系。图 13 为 P<sub>x</sub>-A-H 体系冲击断面的 SEM 图和 P<sub>x</sub>-A-H 体系固化前后

POM 图像。图 13a 为 P<sub>0</sub>-A-H 体系固化物断面 SEM 图,图 13b 为 P<sub>5</sub>-A-H 体系固化物断面 SEM 形貌。众所周知,纯环氧树脂是典型的脆性断裂,当添加 PKHH 改性后,由图 13a 可见,样品呈现出凹凸不平的断面结构,断裂类型变为韧性断裂,表明 PKHH 对环氧树脂有很好的增韧效果;由图 13b 可见,P<sub>5</sub>-A-H 体系固化物断面的不规则凸起更加明显,断面上的韧窝更加突出,并在高倍下观察到了晶粒的存在,对冲击或断裂能量有良好的吸收效果,阻碍了裂纹的扩展,较 P<sub>0</sub>-A-H 体系具有明显的增韧效果。图 13c 为 P<sub>0</sub>-A-H 体系在 POM 下固化情况,图 13d 为 P<sub>5</sub>-A-H 体系在 POM 下固化情况。



a—P<sub>0</sub>-A-H 的 SEM 图;b—P<sub>5</sub>-A-H 的 SEM 图;c—P<sub>0</sub>-A-H 的 POM 图;d—P<sub>5</sub>-A-H 的 POM 图像

图 13 P<sub>x</sub>-A-H 体系的微观形貌

Fig. 13 Microscopic morphologies of P<sub>x</sub>-A-H system

从图 13c、d 可以观察到,随着温度的上升,体系逐渐熔融,视野逐渐变黑,转为各向同性状态;当改性体系在 155 °C 下保温 10 min,视野中逐渐出现亮区,有序的液晶域出现在三维交联网络中并固化保持。有序液晶域的出现给三元交联网络带来了更优良的机械性能。类似结晶的液晶域大幅提升了体系的模量,并且在取向方向上的强度也有一定程

度的改善, 液晶域的存在带来的裂纹-钉铆机理也进一步提升了交联网络的韧性。这种有序液晶域在断裂过程中起到了抵抗裂纹扩展的作用, 并大大提升了受力方向的强度、模量, 实现了环氧树脂的强韧化。

### 2.3.5 $P_x$ -A-H 改性体系的应用案例-胶膜

改性环氧树脂室温下为橡皮泥状, 且使用了潜伏性固化剂, 储存稳定性良好, 且其强度、模量、韧性都有明显提升, 非常适合作为胶膜材料。为制备胶膜, 在热压机上下放置隔离纸, 将面团状树脂放置其中, 在 60 °C 下进行热压, 控制压力, 制备相应厚度的胶膜, 制备好的胶膜需要低温储存。剪切强度是评价胶黏剂粘接性能最重要的指标, 图 14 为各配方胶膜的剪切强度。由图 14 可以看到, 随着 DGEBP 含量的增加, 剪切强度也随之上升, 当 DGEBP 含量为 5% 时, 剪切强度最大, 为 19.43 MPa。

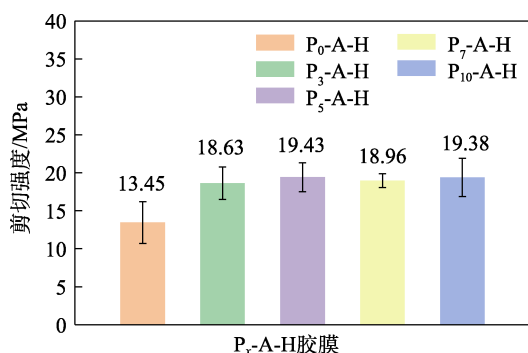


图 14  $P_x$ -A-H 胶膜的剪切强度

Fig. 14 Shear strength of  $P_x$ -A-H films

## 3 结论

本文“一步沉淀法”制备了 DGEBP; 通过调控投料比和反应温度探究了最佳制备工艺; 使用 FTIR、NMR 表征了其结构; 并通过相转变行为与光学行为研究了其基本性能与液晶行为。将 DGEBP 与几类固化剂混合, 研究了其固化行为及热性能。利用 DGEBP 的增韧机理, 将 DGEBP 添加到 DGEBA 和 PKHH 的二元共混体系中, 得到了  $P_x$ -A-H 体系。

(1) 成功合成了高结晶度、高环氧值的 DGEBP, 且工艺安全、后处理简单; 收率达到 93%、结晶度为 91%、环氧值 0.635 mol/100 g。POM、DSC 分析表明, DGEBP 单体固化前并不具备液晶性, 属于非本体液晶环氧树脂。

(2) 热力学分析表明: DGEBP 与各种固化剂的固化物热性能良好。其中, 与芳香二胺固化剂得到的固化物具有最佳的热性能, DGEBP/DDS 体系  $T_g$  可达 185.60 °C,  $T_{5\%}$  达 399.78 °C。

(3)  $P_5$ -A-H 体系力学和热性能等测试表明: 强度、模量、韧性都有相当大程度的提升, 拉伸强度达到 84.19 MPa, 冲击强度和拉伸断裂能分别比  $P_0$ -A-H

体系提升 20.8% 和 24.7%。而  $P_7$ -A-H 体系的室温储能模量达到了 2570 MPa。同时  $T_g$  也有所提高, 实现了环氧树脂综合性能的全面提升, 在胶膜领域有巨大的应用前景。

## 参考文献:

- LI S (李帅), ZHANG K (张坤), WANG Y G (王义刚), *et al.* Synthesis and application of waterborne hyperbranched epoxy resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 611-617.
- MUÑOZ B K, DEL BOSQUE A, SÁNCHEZ M, *et al.* Epoxy resin systems modified with ionic liquids and ceramic nanoparticles as structural composites for multifunctional applications[J]. *Polymer*, 2021, 214: 123233.
- WANG X Q, MA B, CHEN S S, *et al.* Properties of epoxy-resin binders and feasibility of their application in pavement mixtures[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 295: 123531.
- RICO M, LÓPEZ J, MONTERO B, *et al.* Phase separation and morphology development in a thermoplastic-modified toughened epoxy[J]. *European Polymer Journal*, 2012, 48(10): 1660-1673.
- DENG S Q, DJUKIC L, PATON R, *et al.* Thermoplastic-epoxy interactions and their potential applications in joining composite structures—A review[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 68: 121-132.
- CHEN S F, XU Z J, ZHANG D H. Synthesis and application of epoxy-ended hyperbranched polymers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 283-302.
- WANG J F, ZHANG X H, JIANG L, *et al.* Advances in toughened polymer materials by structured rubber particles[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 98: 101160.
- ZHOU W Y (周文英), ZHANG F (张帆), WANG X (汪旭), *et al.* Study on EHTPB liquid rubber modified epoxy resin[J]. *Modern Plastics Processing Applications (现代塑料加工应用)*, 2020, 32(5): 4-7.
- DITTANET P, PEARSON R A. Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy[J]. *Polymer*, 2012, 53(9): 1890-1905.
- RAJU T, DING Y M, HE Y L, *et al.* Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber[J]. *Polymer*, 2008, 49(1): 278-294.
- FOIX D, RAMIS X, FERRANDO F, *et al.* Improvement of epoxy thermosets using a thiol-ene based polyester hyperbranched polymer as modifier[J]. *Polymer International*, 2012, 61(5): 727-734.
- MANJULA D D, JAISANKAR S N, PATHAK M. Effect of new hyperbranched polyester of varying generations on toughening of epoxy resin through interpenetrating polymer networks using urethane linkages[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(11): 3561-3572.
- ZHANG B L, TANG G L, SHI K Y, *et al.* A study on the properties of epoxy resin toughened by a liquid crystal-type oligomer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 71(1): 177-184.
- ASIF A A, JOHN B, RAO V L, *et al.* Surface morphology, thermomechanical and barrier properties of poly(ether sulfone)-toughened epoxy clay ternary nanocomposites[J]. *Polymer International*, 2010, 59(7): 986-997.
- SIDDHAMALLI S K, KYU T. Toughening of thermoset/thermoplastic composites via reaction-induced phase separation: Epoxy/phenoxo blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77(6): 1257-1268.
- LIU T A, NIE Y X, CHEN R S, *et al.* Hyperbranched polyether as an all-purpose epoxy modifier: Controlled synthesis and toughening mechanisms[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(3): 1188-1198.
- YANG T (杨涛). Study on the control design and properties of flexible segments of epoxy/anhydride rigid network structures[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2016.
- BAO Q R, WANG B W, LIU Y A, *et al.* Epoxy resin flame retarded and toughed via flexible siloxane chain containing phosphaphenanthrene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 172: 109055.
- WANG W, LIU Y A, WEN H, *et al.* Synthesis of a hyperbranched polyamide charring agent and its flame-retarding and toughening behavior in epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 184: 109479.