复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 28 卷 第 5 期 10 月 2011 年
Vol. 28 No. 5 October 2011

文章编号：1000-3851(2011)05-0064-06

液晶聚氨酯/环氧树脂复合材料的合成及应用

黄志义，陆绍荣*，阳志有，于春贺，郭 栋
（桂林理工大学 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室，桂林 541004）

摘 要： 以对苯二酚二对苯甲酸酯(HQB)、N，N'-二(ω-羟乙基)苯均四甲酰二亚胺(BHDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)为单体，利用溶液缩聚方法，合成了一种含有亚氨基的新型液晶聚氨酯(HBLCP)，并将该液晶聚氨酯与环氧树脂(E-51)共混制备液晶聚氨酯/环氧树脂复合材料(HBLCP/E-51)。采用 FTIR、DSC、POM 和 WAXD 等方法对 HBLCP 的结构和液晶相转变行为进行了表征，并利用 SEM 观察复合材料断裂形貌，探讨其增韧机制。结果表明，加入质量分数为 3%的 HBLCP，可使 HBLCP/E-51 复合材料的冲击强度提高 2.3 倍，拉伸强度和弯曲强度也有不同程度的提高，呈现出典型的韧性断裂，热分解温度提高 12～20 ℃，出现最大分解速率时的温度提高 12～15 ℃。

关键词： 液晶聚氨酯；复合材料；冲击强度；韧性断裂；热稳定性
中图分类号： TB332；O631.1 **文献标志码：** A

Synthesis and application of liquid crystalline polyurethanes/epoxy resin composites

HUANG Zhiyi, LU Shaorong*, YANG Zhiyou, YU Chunhe, GUO Dong
(Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials, Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Liquid crystal polyurethans (HBLCP) containing imide units were synthesized by polyaddition reaction of N, N'-bis(2-hydroxyhexyl)-dicarboxyimide (BHDI) with 2, 4-toluenediisocyanate (2, 4-TDI) and hydroquinone dibenzoate ester (HQB) through changing the molar ratio of BHDI and HQB, and blending HBLCP with epoxy resin (E-51), to prepare HBLCP/E-51 composites. The structure and liquid crystalline phase behavior of HBLCP were characteristied by using FTIR, DSC, polarized light microscopy (POM), X-ray diffraction (WAXD), and the fracture structure of the HBLCP/E-51 composites was investigated by SEM, and the toughening mechanism was also explored. Experimental results reveale that the impact strength of the epoxy resin modified with 3 wt% HBLCP is 2.3 times higher than that of unmodified epoxy resin, and the tensile strength as well as the bending strength is also improved, present the typical ductile fracture. The thermal decomposition temperature of HBLCP/E-51 composites is also 12～20 ℃ higher than that of the pure epoxy resin, and the temperature for the maximum decomposition rate of composites is 12～15 ℃ higher than that of the pure epoxy resin.

Keywords: liquid crystal polyurethane; composite material; impact strength; ductile fracture; thermostability

环氧树脂具有力学强度高、黏结力强、固化收缩率低、电绝缘性好及成型加工容易等特点，在建筑、机械、航天航空等领域得到广泛应用。但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、耐热性低等缺点，在应用上受到一定的限制[1-3]，因此有必要对环氧树脂增韧增强改性。环氧树脂改性的方法很多，常见的如用橡胶等弹性体增韧及热塑性塑料增韧等方法[4-6]。20 世纪 90 年代，利用热致性液晶改性环氧树脂，引起了人们广泛的关注。

热致性液晶聚合物(TLCP)具有模量高、强度高、自增强等特点，对裂纹扩展具有约束闭合作用，既提高脆性基体的韧性而又不降低材料的耐热性和刚度，被广泛用于聚合物基复合材料的改

收到初稿日期： 2010-09-16；**收到修改稿日期：** 2011-02-22；**网络出版时间：** 2011-05-13 10:08:00
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20110513.1008.002.html
DOI： CNKI:11-1801/TB.20110513.1008.002
基金项目： 广西自然科学基金项目(0991003Z，0842003-4A)；广西科技攻关项目(0992022-4)；广西高校优秀人才资助计划(08817)
通讯作者： 陆绍荣，教授，主要从事聚合物基复合材料的研究 E-mail：gllushaorong@glite.edu.cn

性[7]。自 1981 年 Iimura 等人以 3，3'-二甲基-4，4'-联苯二异氰酸酯与不同链长的线性脂肪族二醇为原料首次合成液晶聚氨酯(LCPU)以来[8]，由于 LCPU 具有独特的性能使其在形状记忆、光电显示、数据存储等材料领域引起人们的广泛重视，显示出广阔的应用前景，成为液晶高分子的一个新的研究领域[9-13]。LCPU 可分为主链型液晶聚氨酯、侧链型液晶聚氨酯和液晶聚氨酯弹性体。目前，利用 TLCP 对环氧树脂的增韧改性已有较多报道[14-17]，但是利用液晶聚氨酯改性环氧树脂的报道极少，特别是利用主链上含有耐热性亚胺基的热致性液晶聚氨酯来改性环氧树脂，目前还未见有研究报道。本文中采用溶液聚合法，合成主链上含有亚胺基及酰胺基结构的液晶聚氨酯(HBLCP)，并用于改性环氧树脂。利用 HBLCP 上的酰胺基与环氧树脂端基上的环氧基发生开环反应，在固化网络中形成化学交联点；同时，刚性液晶单元在环氧树脂固化体系中可原位形成液晶微纤结构，对环氧树脂的固化网络起到很好的增强增韧作用和提高耐热性的目的。

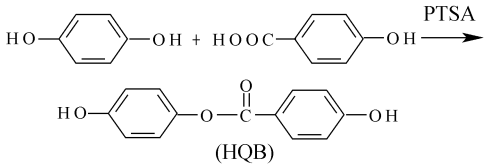
1 实验部分

1.1 主要试剂

对羟基苯甲酸：C. P，天津基准化学试剂有限公司；对苯二酚：A. R，湖南南化化学试剂厂；对甲苯磺酸(PTSA)：C. P，海曲化工有限公司；均苯四甲酸二酐：C. P，上海市昊华化工公司；乙醇胺：A. R，汕头市西陇化工厂；乙酸：A. R，汕头市西陇化工厂；甲苯二异氰酸酯(TDI)：A. R，上海化学试剂公司；N，N'-二甲基甲酰胺(DMF)：A. R，成都市科龙化工试剂厂；环氧树脂 E-51(CYD-128)：工业级，岳阳石油化工总厂环氧树脂厂；4，4'-二氨基二苯砜(DDS)：A. R，SCRC 国药集团化学试剂有限公司。

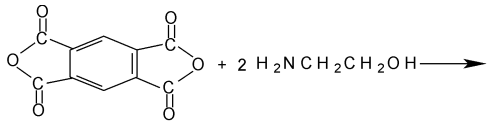
1.2 液晶聚氨酯(HBLCP)的合成

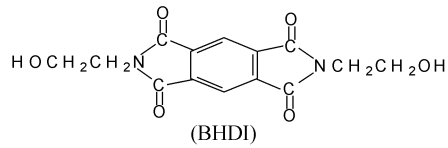
将 5.5 g(0.05 mol)对苯二酚、6.9 g(0.05 mol)对羟基苯甲酸、0.5 g(2.9 mmol)对甲苯磺酸及5 mL邻苯二甲酸二丁酯加入 250 mL 三口烧瓶中，在氮气保护下，搅拌加热至 170～180 ℃，反应 3 h；待反应结束后加入适量无水乙醇沉淀，抽滤，滤饼水洗，得到白色产物(HQB)，烘干备用。反应式如下：



(HQB)

取 6.1 g(0.1 mol)乙醇胺、10.9 g(0.05 mol)均苯四甲酸二酐及 50 mL 乙酸在 250 mL 三口烧瓶中，加热回流反应 14～16 h 后，停止反应，冷却静置过滤；产物用无水乙醇洗涤 2 次，烘干即得白色产物(BHDI)。反应式如下：





(BHDI)

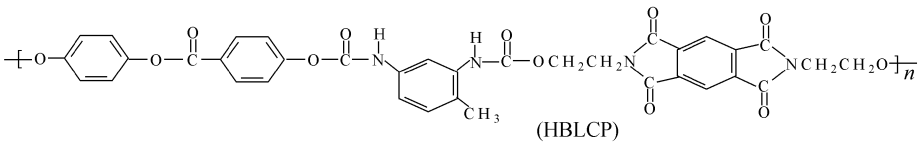
将上述合成的 0.92 g(4 mmol)HQB 溶于50 mL DMF 中，升温至 60 ℃，加入 0.3 g 催化剂二月桂酸二丁基锡和 1.74 g (10 mmol) 2，4-TDI，反应 0.5 h 后加入 1.82 g (6 mmol) BHDI，升温至 85 ℃反应 6 h，反应结束后倒入大量水中沉淀，过滤得到产物；用无水乙醇洗 2～3 次，烘干得到 HBLCP。结构式如下(见此页的底部)。

1.3 HBLCP/E-51 复合材料的制备

取上述不同质量分数(1%～7%)的 HBLCP 加入环氧树脂中，减压抽气，加入环氧树脂量 30% DDS 固化剂，倒入涂有真空硅酯的钢模具中，于 120 ℃/2 h+160 ℃/2 h+180 ℃/2 h 下固化成型，即得不同质量分数的 HBLCP/E-51 复合材料。

1.4 测试仪器

红外光谱(IR)分析：采用 Nicolet 470 型傅里叶红外光谱仪(FTIR)，样品经 KBr 粉末研细压成薄片后进行测试；液晶织态结构：采用附带有 INSTECHCS 402 冷热台的 Leica DM RxP 型偏光显微镜；DSC 测试：采用 NETZSCHDSC 204，升



(HBLCP)

温速率为 10 ℃/min，降温速率为 10 ℃/min，N_2 氛围，铟标定温度；WAXD 分析：采用荷兰帕纳科公司 X'PertPro 型 X 射线衍射仪，样品经研磨成细小粉末后测试；热重分析：采用 NETZSCH STA 449C 型，N_2 氛围，加热速率为 10 K/min；冲击试验：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，试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm，按照 GB 1040－92 测试；弯曲性能和拉伸性能测试：采用济南亲城试验机有限公司 W9W－20 微机控制电子万能试验机，弯曲试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm，三点弯，实验速率为 2 mm/min，跨距为 60 mm；拉伸试样尺寸为 80 mm×10 mm×2.5 mm，拉伸速率为 2 mm/min，按照 GB 1040－79 测试；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，表面喷炭，加速电压为 20 kV。

2　结果与讨论

2.1　FTIR 表征

图 1 中曲线 a 为 HQB 的 FTIR，在 1605 cm^{-1} 和 1514 cm^{-1} 处为苯环 C═C 的伸缩振动吸收峰，3200～3600 cm^{-1} 处为羟基的典型吸收峰，主吸收峰位于 3300 cm^{-1} 附近；在 1700 cm^{-1} 左右为芳酯中羰基 C═O 的伸缩振动吸收峰，1230 cm^{-1} 处为芳醚—O—的伸缩振动吸收峰。图 1 中曲线 b 为 BHDI的红外光谱图，3460 cm^{-1} 处出现醇羟基典型吸收峰，3000 cm^{-1} 左右出现了 CH_2 伸缩振动峰，1540 cm^{-1} 处没有出现酰胺的 C—NH 弯曲振动吸收峰，1700 cm^{-1} 处出现两处酰亚胺羰基吸收峰，表明已经发生闭环反应。图 1 中曲线 c 为 HBLCP 的红外光谱图，在 2260 cm^{-1} 处没有—NCO 的特征峰，3200～3500 cm^{-1} 处出现酰胺结构（O═C—NH—）的特征吸收峰，1700 cm^{-1} 左右出现氨基甲酸酯羰基吸收峰，1540 cm^{-1} 左右出现酰胺的 C—NH 的弯曲振动吸收峰，表明 TDI 中的—NCO 基团与—OH 发生了反应[18]。

2.2　HBLCP 的 DSC 和 POM 分析

图 2 为 HBLCP 的 DSC 曲线。曲线中有两个相转变峰，174.5 ℃是熔点温度，188.3 ℃是各向同性温度（即清亮点）。图 3 为 HBLCP 在 180 ℃下的偏光显微镜照片。室温下，HBLCP 为淡黄色粉末。当升温至 174 ℃时，固体边缘有熔融现象，随着温度的升高开始出现亮区，之后亮区均匀分布于整个视场中，在清亮点之前可以清晰地看到丝状织构液晶亮点。当温度升至 189 ℃以上，样品双折射现象消失，进入各向同性态，视野全暗，在缓慢冷却过

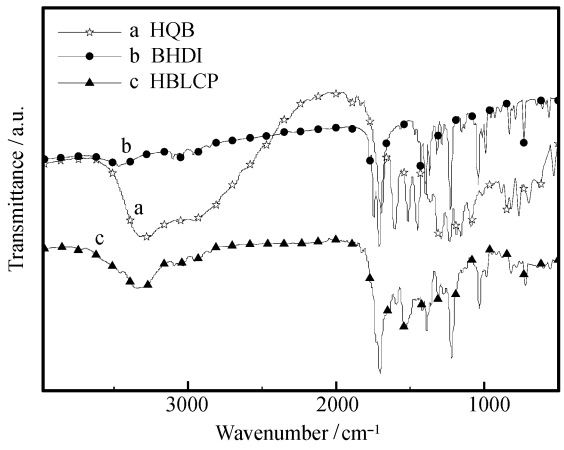


图 1　HQB(a)、BHDI(b)和 HBLCP(c)的红外谱图

Fig. 1　FTIR spectra of HQB (a), BHDI (b) and HBLCP (c)

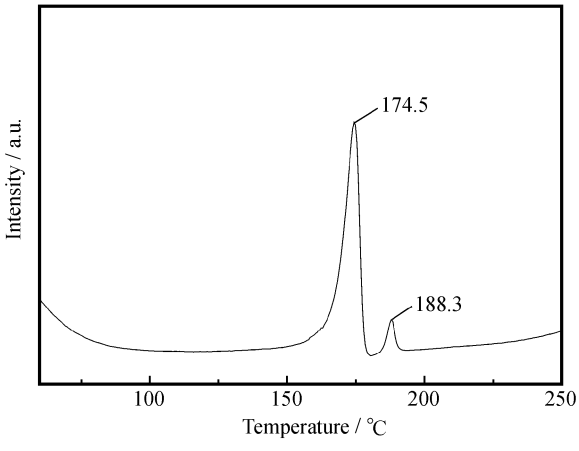


图 2　HBLCP 的 DSC 曲线图

Fig. 2　DSC thermogram of HBLCP

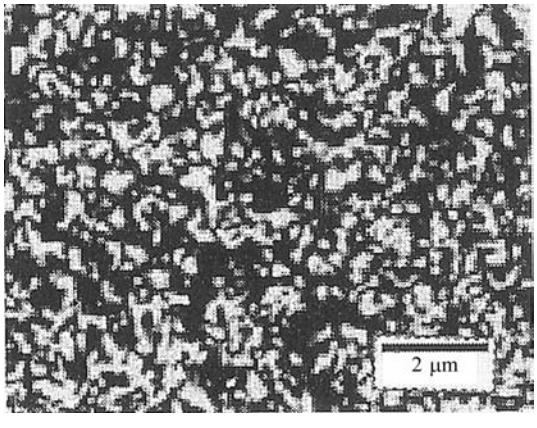


图 3　HBLCP 的偏光显微镜照片（180 ℃）

Fig. 3　POM photograph of HBLCP at 180 ℃

程中又重新出现双折射现象。在偏光显微镜下，174～189 ℃之间有丝状织构液晶亮点，这与 DSC 曲线的结果相一致。

2.3 HBLCP 及 HBLCP/环氧树脂的 WXRD 分析

图 4 为曲线 HBLCP 和曲线 5%HBLCP 改性环氧树脂的广角 X 衍射图。图 4 中曲线HBLCP在 2θ 角为 15°～32°范围内有一组强度不等的衍射峰，这表明聚合物除了无定型部分外，还有一定量的结晶，说明 HBLCP 为半结晶性聚合物。5%HBLCP/E－51 在 2θ=15°～32°范围内没有看到液晶尖锐结晶峰，而是出现一个宽的馒头态重叠峰，呈现出典型的非晶形态。这可能是由于：一方面环氧树脂的三维网状结构阻碍了液晶聚氨酯的结晶或是液晶聚氨酯分子上的酰胺基团与环氧树脂已产生化学键的结合，阻止了结晶态的形成；另一方面共混物的衍射经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[19]。在复合材料的衍射曲线上没有出现 HBLCP 尖锐的衍射峰，说明没有形成比较大的 HBLCP 相区，可能是由于 HBLCP 与环氧树脂的相容性较好，完全溶解进入环氧树脂的固化网络中而导致结晶受阻。

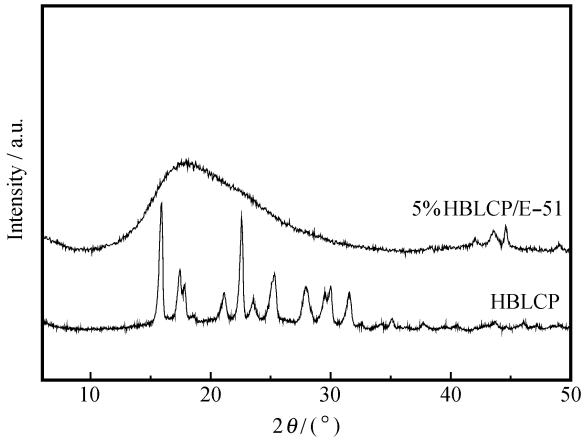


图 4 HBLCP 及 HBLCP/E－51 复合材料的广角 X 衍射

Fig. 4 WXRD patterns of HBLCP and HBLCP/E－51 composite

2.4 HBLCP/E－51 力学性能

表 1 为不同含量 HBLCP 改性环氧树脂复合材料的力学性能。由表 1 可见，随着 HBLCP 的加入，复合材料的冲击强度呈先增后减趋势。当 HBLCP 质量分数为 3%时，体系的冲击强度提高到 44.54 kJ/m^2，是未改性体系的 2.3 倍。这可能是 HBLCP 分子通过化学键与基体树脂网络连接，使基体树脂得到强韧化，液晶聚合物合成的结点可以产生塑性变形的作用。但当 HBLCP 加入量过大时，由于其在基体树脂中分布不均，与体系的相容性变差，HBLCP 分子没有完全键入环氧网络而出现缺陷，导致材料力学性能下降[20]。同时，复合材料的拉伸强度和弯曲强度也得到明显提高，原因可能也是 HBLCP 分子通过化学键与基体树脂网络连接，使基体树脂得到强韧化。

表 1 HBLCP 含量对 HBLCP/E－51 复合材料力学性能的影响

Table 1 Influence of HBLCP contents on mechanical properties for HBLCP/E－51 composites

Mass fraction of HBLCP/%	Impact strength/ (kJ·m^{-2})	Tensile strength/ MPa	Tensile modulus/ MPa	Bending strength/ MPa
0	18.98	53.65	1029.0	79.5
1	35.09	56.24	1068.5	81.1
3	44.54	77.85	1125.4	114.8
5	35.98	84.24	1047.7	130.2
7	28.67	75.10	998.2	108.1

2.5 HBLCP/E－51 冲击断面形貌分析

图 5 为复合材料冲击试样断面的形貌。图5(a)为纯环氧树脂的冲击断面，其断口平滑，裂纹方向单一，应力分散现象较少，属于热固性材料典型的脆性断裂。而对于改性体系如图 5(b)～5(e)，其裂纹扩展方向发生了改变，不再是沿单一方向断裂，断裂面出现了韧窝。由于液晶基元的引入，有效地吸收了冲击能量，使应力分散，并使材料在断裂过程中产生了微塑性形变，改变了裂纹的扩展方向，从而提高了材料的冲击强度。其中图 5(c)中的断面韧窝最深，裂纹的分枝较密，应力分散程度最高。随着液晶含量的增加，图 5(e)中的断面韧窝趋于平滑，应力分散程度降低，这与表 1 中力学性能的测试结果基本一致。

2.6 HBLCP/E－51 热重分析

图 6 为复合材料的热重曲线图。由图 6 可见，材料热分解时只显示出一个热分解平台，相应的热分解速率曲线仅出现一个最大的峰(图 7)，说明 HBLCP/环氧树脂和纯环氧树脂是一步分解，即共价键的破坏和材料的碳化。图 6 中，在 400 ℃以前曲线 b、曲线 c 和曲线 d 的质量随温度缓慢降低，这是由于试样中微量的水以及有机物的挥发所造成的。在 400～450 ℃，热失重随温度迅速下降，这是有机物的热分解所致。与此相比，曲线 a 纯环氧树脂固化物在 380 ℃时便产生明显的热分解，而曲

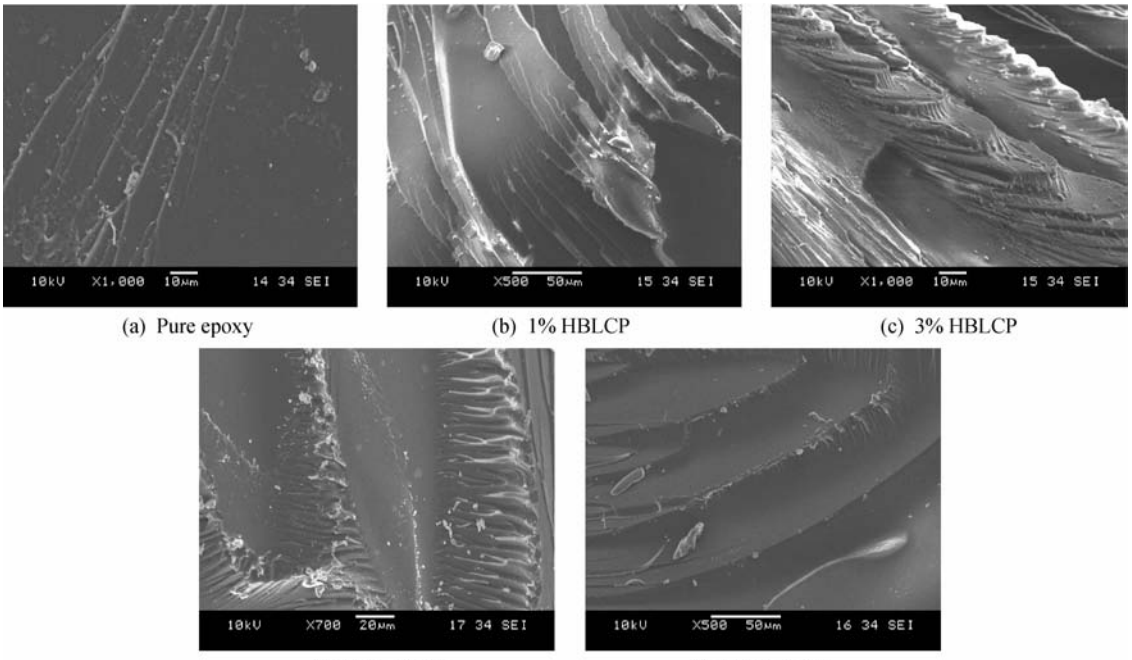


图 5　不同 HBLCP 含量的 HBLCP/E－51 复合材料冲击断面的形貌

Fig. 5　SEM micrographs of the impact fracture surfaces for the HBLCP/E－51 composites with different HBLCP

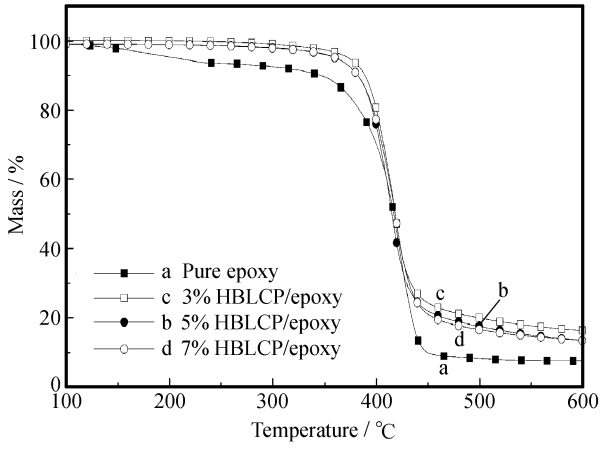


图 6　HBLCP/E－51 复合材料热重曲线

Fig. 6　TG curves of HBLCP/E－51 composites

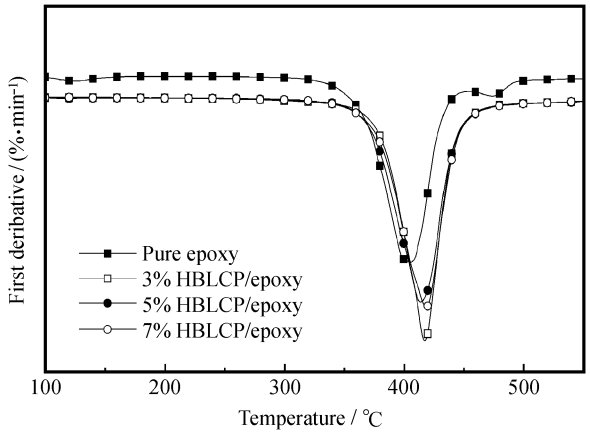


图 7　HBLCP/E－51 复合材料热分解速率曲线

Fig. 7　Thermal decomposition rate curves of HBLCP/E－51 composites

线 b、曲线 c、曲线 d 的热分解温度相对纯环氧树脂高出12～20 ℃。当温度升高至 600 ℃时，曲线 a、b、c、d 对应的材料热分解后所剩余的灰分分别为：7.88%、13.67%、16.31%、13.62%。图 7 中纯环氧树脂固化物出现最大分解速率时的温度为 404 ℃，而复合材料出现最大分解速率时的温度较纯环氧树脂高出 12～15 ℃。综上可见，液晶聚氨酯的存在，材料的热稳定性得到提高。这是由于环氧树脂的固化网络中引入了耐热的聚酰亚胺和聚酯结构，阻碍了环氧树脂分子链链段的运动；另外固化过程中产生的羟基能与 HBLCP 中的—NH—以氢键结合，使分子间作用力增强。

3　结　论

通过溶液聚合法，合成了含有亚胺基团的新型热致性液晶聚氨酯，并将此液晶聚氨酯用于增韧改性环氧树脂，得出以下结论：

(1) 合成的液晶聚氨酯(HBLCP)是一种热致

性液晶化合物，在174～188 ℃内出现了丝状织构，属于典型的向列型液晶。WAXD结果表明，HBLCP是半结晶性聚合物。

（2）力学性能结果表明：HBLCP的加入可使HBLCP/E－51复合材料的冲击强度提高2.3倍，拉伸强度和弯曲强度也有不同程度的提高。SEM分析表明：HBLCP与环氧树脂有较好的界面相容性，HBLCP/E－51复合材料冲击断面没有出现明显的相分离，并且呈现出典型的韧性断裂。

（3）热性能结果表明：HBLCP/E－51复合材料的起始分解温度相对纯环氧树脂高出12～20 ℃，出现最大分解速率时的温度较纯环氧树脂高出12～15 ℃，材料的热性能得到了很大的提高。

参考文献：

[1] Pearson R A, Yee A F. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies [J]. J Mater Sci, 1989, 24(7): 2571-2580.

[2] Naffakh M, Dumon M, Gerard J F. Study of a reactive epoxy-amine resin enabling in situ dissolution of thermoplastic films during resin transfer moulding for toughening composites [J]. Compos Sci Technol, 2006, 66(10): 1376-1384.

[3] Siddhamalli S K. Toughening of epoxy/polycaprolactone composites via reaction induced phase separation [J]. Polym Composite, 2000, 21(5): 846-855.

[4] 文思维，肖加余，曾竟成，江大志，张昌天. 橡胶改性对硼纤维/环氧单向复合材料力学性能的影响 [J]. 复合材料学报，2007，24(4)：8-12.
Wen Siwei, Xiao Jiayu, Zeng Jingcheng, Jiang Dazhi, Zhang Changtian. Effect of liquid nitrile-butadiene rubber onmechanical properties of unidirectional boron fiber/epoxy resin composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(4): 8-12.

[5] 张 明，安学锋，唐邦铭，益小苏. 增韧环氧树脂相结构 [J]. 复合材料学报，2007，24(1)：13-17.
Zhang Ming, An Xuefeng, Tang Bangming, Yi Xiaosu. Phase structure to a toughened epoxy system [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 13-17.

[6] 孙志杰，殷立新，梁志勇，张佐光. PSF/环氧共混基体体系增韧机理研究 [J]. 复合材料学报，2000，17(2)：42-45.
Sun Zhijie, Yin Lixin, Liang Zhiyong, Zhang Zuoguang. Research on toughening mechanism in PSF/epoxy blend resin system [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000, 17(2): 42-45.

[7] 黄增芳，谭松庭，王霞瑜. 热致性液晶聚酯的合成及与环氧树脂共混物的性能研究 [J]. 中国塑料，2003，17(12)：32-35.
Huang Zengfang, Tan Songting, Wang Xiayu. Synthesis of thermotropic liquid crystalline polyester and properties of TLCP/EP blends [J]. China Plastics, 2003, 17(12): 32-35.

[8] Iimura K, Koide N, Tanabe H, Takeda M. Synthesis of thermotropic liquid crystalline polymers 2: Polyurethanes [J]. Die Makromolekulare Chemie, 1981, 182(10): 2569-2575.

[9] Jeong H M, Lee J B, Lee S Y, et al. Shape memory polyurethane containing mesogenic moiety [J]. J Mater Sci, 2000, 35(2): 279-283.

[10] Hsu T F, Lee Y D. Properties of thermoplastic polyurethane elastomers containing liquid crystalline chain extender Ⅰ: Synthesis and properties of hard segments [J]. Polymer, 1999, 40(3): 577-587.

[11] Lee J B, Kato T, Ujiie S, et al. Thermotropic polyurethanes prepared from 2, 5 - tolylene diisocyanates and 1, 4 - bis - (omega-hydroxyalkoxy) benzenes containing no mesogenic unit [J]. Macromolecules, 1995, 28(7): 2165-2171.

[12] Lee D J, Kong J S, Kim H D. Synthesis of thermotropic polyurethanes containing imide units and their mesophase behavior [J]. Fibers and Polymers, 2000, 1(1): 12-17.

[13] Sudha J D, Pillai C K S. Synthesis and properties of amphotropic hydrogen bonded liquid crystalline (LC) poly - (ester amide)s (PEA): Effect of aromatic moieties on LC behavior [J]. Polymer, 2005, 46(18): 6986-6997.

[14] Balamurugan R, Kannan P. Synthesis and properties of a liquid crystalline thermoset epoxy resin containing 1, 3, 4 - oxadiazole groups [J]. High Perform Polym, 2009, 21(3): 251-264.

[15] Vita F, Lucchetta D E, Castagna R, Criante L, Simoni F. Effects of resin addition on holographic polymer dispersed liquid crystals [J]. J Opt A: Pure Appl Opt, 2009, 11(2): 24021-24026.

[16] Lu S R, Ban J F, Yu C H, et al. Properties of epoxy resins modified with liquid crystalline polyurethane [J]. Iranian Polymer Journal, 2010, 19(9): 669-678.

[17] Jiang Y M, Lu S R, Gong Y Y, Wei C. Synthesis and properties of biphenyl type liquid crystalline polyurethane toughening epoxy resin [J]. Polym Mater Sci Eng, 2009, 25(9): 150-153.

[18] Pfeuffer T, Kürschner K. Novel nematic bis - 1, 5 - hexadiene monomers: Synthesis and photopolymerization to cholesteric polymer networks [J]. Macromol Chem Phys, 1999, 200(11): 2480-2486.

[19] King F A, King J J. Engineering thermoplastics [M]. New York: Marcel Dekker, 1985: 351.

[20] 赵 菲，孙学红，郝立新. 聚氨酯弹性体的力学性能影响因素研究 [J]. 聚氨酯工业，2001，16(1)：9-11.
Zhao Fei, Sun Xuehong, Hao Lixin. The mechanical properties influencing factors of polyurethanes elastomer [J]. Polyurethane Industry, 2001, 16(1): 9-11.