

環氧樹脂分子複合材料之研究

韓錦鈴 王修璇 林雅芬 許嘉嵐

國立宜蘭技術學院化工系

摘要

在環氧樹脂中加入不同比例之聚酯型 PU(PBA500,PBA1000,PBA2000)和聚醚型 PU(PPG1061,PPG3201)的預聚物,與一定比例之硬桿狀液晶原($C_{12}H_{10}O$),使其與環氧樹脂一起反應硬化成型後,形成一熱固性自我補強(self-reinforcement)材料。此環氧樹脂分子結構中皆具有硬桿狀結構,藉由液晶硬桿結構特殊性質,而產生具自我補強性質之分子複合材料。以拉力試驗機測試材料之抗張強度(Tensile Strength),並測試材料之破壞能量(Fracture Energy, G_c)及 Izod 耐衝擊強度(Izod Impact Strength),並比較其間之差異性。

關鍵詞：熱固性自我補強材料、抗張強度、破壞能量、Izod 耐衝擊強度。

Molecular Composites based on Epoxy

Jin-Lin Han, Hsing-Hsyang Wang, Ya-Fen Lin, Chia-Lan Hsu

Department of Chemical Engineering, National Ilan Institute of Technology

Abstract

The epoxy molecular composite was prepared from the reaction of the hydroxyl group in the mesogenic compound with the isocyanate group in the polyurethane-crosslinked epoxy. Polyurethane (PU) prepolymers based on poly((butylenes adipate) (PBA) glycol and poly(propylene) glycol (PPG) and different molecular weight were employed as a crosslinking agent to the epoxy. Mesogenic compound was acted as a reinforcement of the epoxy. Then the epoxy resin was cured with a tertiary amine catalyst to form a self-reinforcement molecular composite. The studies on tensile strength, fracture energy G_{IC} values and Izod impact strength for the epoxy molecular composites were widely investigated in this article.

Key Words : Thermoset self-reinforcement materials, Tensile strength, Fracture energy, Izod impact strength

一、簡 介

液晶高分子(Liquid Crystalline Polymer, LCP)乃是新的高性能工程塑膠材料(1,2),由於其具有獨特的機械性質及加工性質,因此在材料工程中有相當大的發展。而有關LCP應用於材料上,已有逐年增加的趨勢,以液晶高分子充當複合材料中的補強材或基材已經成為複合材料的新發展方向,而利用LCP的硬桿狀結構來補強柔曲性高分子以製成分子複合材料則又是另一門研究領域。液晶高分子之非均向性(anisotropic)為最大特色,由於具硬桿狀(rod-like)的剛性結構,具有類似纖維的補強效果,若能控制分子複合材料中硬桿狀高分子之含量及順向度,則可控制其機械性質。與傳統的複合材料相比較(3,4),分子複合材料可減少界面接觸(interfacial contact)、相分離(phase separation)與纖維缺陷等缺點,所以強化效果較佳,而利用液晶聚合作為摻混物的成分,相溶性及液晶彈性體之研究後,均可發現具有良好之機械性質、尺寸安定性,且在加工時具有降低黏度的功用,比起纖維補強複合材料更具優良的相容性。

環氧樹脂為一性質良好的樹脂,對於金屬、木材、玻璃、陶瓷、之附著性均極佳。具有易加工、低收縮率、高機械強度、耐熱性、抗化學溶劑佳、優良的電絕緣性的特性,所以常用做為複合材料的母體,在複合材料的領域中佔有極重要的地位(5-10)。不過,由於環氧樹脂,與其加入之不相容之補強材,如:玻璃纖維、碳纖維,以達相互補強特性之效果,但也由於互不相容之故,因此又會造成因兩相界面鍵結之強弱,而導致影響其最後複合材料物性之差異,而環氧樹脂在高分子複合材料之領域中被極廣泛的應用,因此本研究乃在環氧樹脂中加入一些具硬桿狀(rod-like)構造之分子於其中當補強材,且使其與環氧樹脂一起反應硬化成型,形成一熱固性自我補強(self-reinforcement)材料,藉以消弭界面鍵結問題,而提高其物性,並比較其間之差異。

二、實 驗

(一) 本實驗所需藥品,如表一。

(二) 具側鏈硬桿狀聚酯型 PU 或聚醚型 PU 之環氧樹脂之製備:

PU 預聚物(Polyurethane prepolymer) 之製備

將一克當量的聚二元醇(聚酯型或聚醚型)和二克當量的 MDI 置於四孔反應槽中,加熱使其徐徐反應,數小時後,當即可終止反應。

PU 交聯 DGEBA 樹脂製備

將適量之 DGEBA 樹脂,倒入上述所製備出來之 PU 預聚物中,此時四孔反應槽內,使其徐徐反應,同時隨反應進行時,抽取試樣塗抹在 KBr 錠片上測其 IR 圖譜,並觀察 NCO 基(2270cm^{-1})之變化情形,直到 IR 圖譜不再縮小變化為止,即可終止反應。

具側鏈硬桿狀聚胺酯之環氧樹脂之製備

將液晶原(mesogenic group)加入上述製備出之 PU 交聯環氧樹脂中,使其徐徐反應,同時隨反應進行時,抽取試樣測其 IR 圖譜,直到 IR 圖譜上 NCO 基(2270cm^{-1})完全消失為止,即可終止反應。

加入適量的環氧樹脂與不同比例(5wt%, 10wt%, 15wt%)的具側鏈硬桿狀聚酯型 PU 或聚醚型 PU 之環氧樹脂,於 PP 杯中,在杯中加入 3phr(per hundred resin)的 DMP30 作為硬化劑,均勻的攪拌數分鐘,再以真空幫浦抽氣,當氣泡完全去除後,將反應物注入鋁製的模具中,再上熱壓機於 100°C 下預固化 1 小時,再於 110°C 下後固化 1 小時,最後從模具中取出試片。

測試方法

抗張強度(Tensile Strength)乃用拉力試驗機(INSTRON-4468),以拉伸速率 $10\text{mm}/\text{min}$,施力於測試材料,根據 ASTM-D638 規範測試之。每一組試樣品至少在 5-8 片以上求取平均值。

破壞能量(Fracture energy, G_{IC})試驗採用 CTS(Compact Tension Specimen)標準規格測試之

Izod耐衝擊強度(Izod Impact Strength)依據(ASTM D256)測試規範,在試片下端固定,上端伸出懸空,並以擺錘打擊其缺陷口的正面將試片擊斷,而求其擊斷時試片所吸收之能量。

三、結果與討論

(一)抗張強度(Tensile Strength)

由圖一顯示,具側鏈硬桿狀聚酯型 PU(PBA)之環氧樹脂不論具側鏈硬桿狀聚酯型 PU(PBA)之分子量大小,其抗張強度都會隨具側鏈硬桿狀聚酯型 PU(PBA500,PBA1000,PBA2000)含量增加時,呈現先增後減的趨勢。原因是具側鏈硬桿狀聚酯型 PU(PBA)之環氧樹脂中液晶原的硬桿狀部分為一剛性強之原料(含二個苯環基),其剛性增加整體強度而達自我補強效果。但具側鏈硬桿狀聚酯型 PU(PBA)之環氧樹脂含量太多時,會使材料變為強硬型,而液晶原剛性部分之脆性也展現於材料之上,而使其抗張強度又隨之下降。因此在具側鏈硬桿狀聚酯型 PU(PBA)之環氧樹脂含量在10wt%時,都有一抗張強度的極大值。

由圖二顯示,具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PPG)之環氧樹脂不論具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PPG)之分子量大小,其抗張強度都會隨具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PPG1061,PPG3201)之環氧樹脂含量增高,且有先增後減趨勢。在具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PPG)之環氧樹脂含量再5wt%有一極大值之抗張強度。且由此圖可得知具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PPG1061)對環氧樹脂本身有較佳的補強效果。

由圖一與圖二結果比較得知:具側鏈硬桿狀聚酯型 PU(PBA)之環氧樹脂比具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PPG)之環氧樹脂對環氧樹脂本身有較佳自我補強效果。

由圖三顯示得,具側鏈硬桿狀聚酯型 PU(PBA)之環氧樹脂不論具側鏈硬桿狀聚酯型 PU(PBA)之分子量大小,模數值(modulus,E)都隨具側鏈硬桿狀聚酯型 PU(PBA500,PBA1000,PBA2000)之環氧樹脂含量增加而增加。原因乃是液晶原之剛性基含量增加,使 DGEBA 樹脂的剛性也隨之增加,模數也增加。

圖四結果得知,具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PPG)之環氧樹脂不論具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PPG)之分子量大小,模數值都隨具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PPG1061,PPG3201)之環氧樹脂含量增高時,有先增後減趨勢。其原因與抗張強度時相同;在5wt%有一極大值之抗張強度。因為5wt%前,具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PPG)之環氧樹脂與環氧樹脂本身之間的相溶性較好,使得液晶原剛性展現於材料之上,而達到自我補強的效果,使模數值上升。而5wt%後,具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PPG)之環氧樹脂含量增多了,使得與環氧樹脂本身之間的相溶性變差,而導致模數值下降。

(二)破壞能量(Fracture energy, G_{IC})

由圖五得知,具側鏈硬桿狀聚酯型 PU(PBA)之環氧樹脂不論具側鏈硬桿狀聚酯型 PU(PBA)之分子量大小,其破壞能量都會隨具側鏈硬桿狀聚酯型 PU(PBA500,PBA1000,PBA2000)含量增加時而降低,是因為材料有良好相容性且均一相,而液晶原之剛性結構造成了連續補強,使材料形成較脆型態。當側鏈硬桿狀聚酯型 PU(PBA500,PBA1000,PBA2000)之環氧樹脂加入的量越多,其破壞能量越低。在5wt%具側鏈硬桿狀聚酯型 PU(PBA500)之環氧樹脂時是改質環氧樹脂的最佳含量。

由圖六結果顯示,具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PPG)之環氧樹脂不論具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PPG)之分子量大小,破壞能量都隨著具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PPG1061,PPG3201)之環氧樹脂含量增加時而降低。且都在5wt%時有一極值,此表示5wt%前之相溶性比5wt%後之相溶性來的好。

(三) Izod 耐衝擊強度(Izod Impact Strength)

由圖七的結果顯示,具側鏈硬桿狀聚酯型 PU(PBA1000)之環氧樹脂加入的量越多時,Izod 耐衝擊強度則愈大。原因為具側鏈硬桿狀聚酯型 PU(PBA1000)之環氧樹脂與環氧樹脂本身之相溶性較佳,而形成自我補強的效果,所以能吸收

的能量較多；而在 10wt%時改質效果最佳。在 5wt%具側鏈硬桿狀 PU(PBA500)之環氧樹脂含量及 10wt%具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PBA1000)之環氧樹脂含量時達 Izod 耐衝擊強度最大值。

由圖八結果顯示,具側鏈硬桿狀聚醚型PU(PPG)之環氧樹脂不論具側鏈硬桿狀聚醚型PU(PPG)之分子量大小, Izod 耐衝擊強度都隨著具側鏈硬桿狀聚醚型PU(PPG1061, PPG3201)之環氧樹脂含量增加時而降低。原因與破壞能量測試一樣；5wt%前之相溶性比5wt%後之相溶性來的好,所以5wt%前比較有自我補強效果,5wt%後則無。

由圖七、八結果比較,具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PBA)之環氧樹脂比具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PPG)之環氧樹脂對環氧樹脂本身有較佳的自我補強的效果。因為具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PBA)之環氧樹脂與環氧樹脂本身之間的相溶性比具側鏈硬桿狀聚醚型 PU(PPG)之環氧樹脂與環氧樹脂本身之間的相溶性來得好的緣故。

四、結 論

在抗張強度方面具側鏈硬桿狀聚醚型PU(PBA)之環氧樹脂含量在10wt%時,都有一抗張強度的極大值。並且具側鏈硬桿狀聚醚型PU(PBA1000)之環氧樹脂對環氧樹脂本身的改質是最好的。而具側鏈硬桿狀聚醚型PU(PBA)之環氧樹脂比具側鏈硬桿狀聚醚型PU(PPG)之環氧樹脂對環氧樹脂本身有較佳的自我補強的效果。在破壞強度方面具側鏈硬桿狀聚醚型PU(PBA500)之環氧樹脂含量少於5wt%時,大大的提升了破壞能量 G_{Ic} ,所以在5wt%具側鏈硬桿狀聚醚型PU(PBA500)之環氧樹脂時是改質環氧樹脂的最佳含量。具側鏈硬桿狀聚醚型PU(PPG)之環氧樹脂在5wt%時有一極值。此表示5wt%前呈現較好之自我補強的效果。而在耐衝擊強度方面具側鏈硬桿狀聚醚型PU(PBA1000)之環氧樹脂加入的量越多時, Izod耐衝擊強度則愈大；而在15wt%時改質效果最佳。Izod耐衝擊強度都隨著具側鏈硬桿狀聚醚型PU(PPG1061, PPG3201)之環氧樹脂含量增加時而降低。而5wt%前比較有自我補強效果,5wt%後則無。具側鏈硬桿狀聚醚型PU(PBA)之環氧樹脂比具側鏈硬桿狀聚醚型PU(PPG)之環氧樹脂對環氧樹脂本身有較佳的自我補強的效果。

五、參考文獻

1. L. T. Manzione and J. K. Gillhaw, ACE. Org. Coat. and Plast. Chem, Vol.41, 364 (1979)
2. L. M. Sperling and D. W. Frishman, J. Polym. Sci., PartA-2, 425(1969)
3. L. H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Network and Related Materials", Plenum press, New York, 99 (1981)
4. Clive B Bucknall and Teshiya Yoshi, British Polymer Journal, Vol.10, 53-59(1978)
5. K. H. Hsieh and J. L. Han, J. Polym. Sci. Part B., Vol.28., Vol.28, 623(1990)
6. K. H. Hsieh and J. L. Han, J. Polym. Sci. Part B., Vol.28, 783(1990)
7. J. L. Han, S. M. Tseng, J. H. Mai and K. H. Hsieh, Die Angew. Makrom. Chem, 182, 193(1990)
8. J. L. Han, S. M. Tseng, J. H. Mai and K. H. Hsieh, Die Angew. Makrom. Chem, 184, 89(1990)
9. 韓錦鈴, 宜蘭農工學報, 第九期, 89(1994)
10. 韓錦鈴, 劉政揚, 熊名君, 邱紹賢, 宜蘭農工學報, 第十五期, 105(1997)

六、致 謝

感謝行政院國科會經費補助, 計畫編號: NSC89-2815-C-197-013-E, 以利本研究之進行, 特此致謝。

91年9月10日投稿

91年9月17日接受

表 一、材 料

Designation	Description
PBA500	Poly(butyl adipate) Glycol , MW=500
PBA1000	Poly(butyl adipate) Glycol , MW=1000
PBA2000	Poly(butyl adipate) Glycol , MW=2000
PPG1061	Poly(propyl Glycol) MW=1000
PPG3201	Poly(propyl Glycol) MW=3000
MDI	4,4-diphenyl methane diisocyanate
DGEBA	Diglycidylether of Bisphenol A,EEW=186
LCP	4-phenylphenol 4-Hydroxybiphenyl FW=170.21
DMP30	Tetraethylenepentamine MW=189

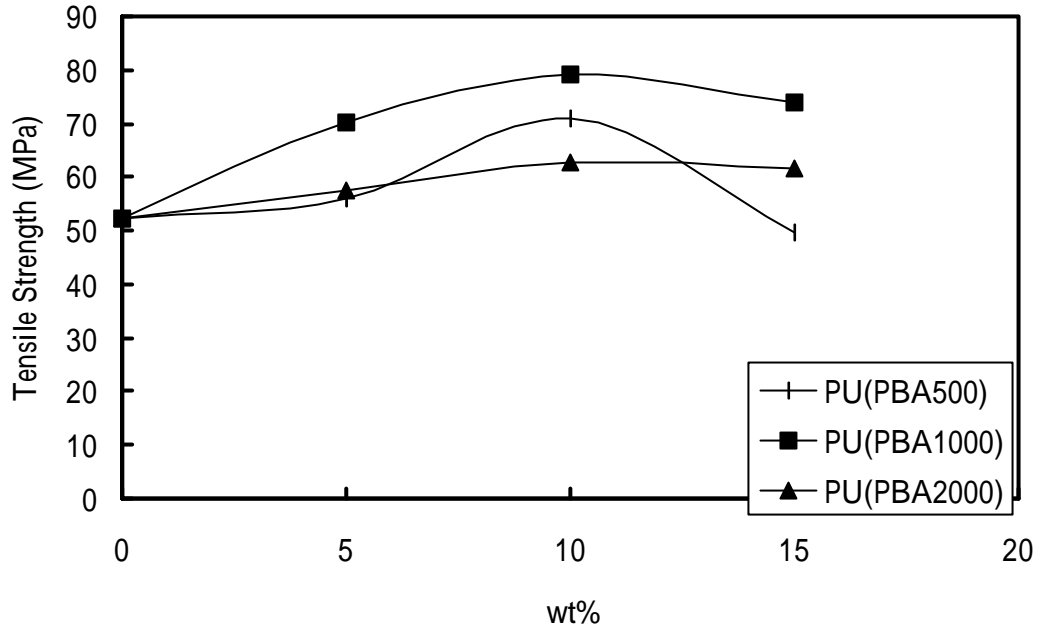


圖 1 具側鏈硬桿狀聚酯型PU(PBA)之環氧樹脂/DGEBA 中，側鏈硬桿狀聚酯型PU(PBA500 ，PBA1000 ，PBA2000)含量對其抗張強度之改變情形。

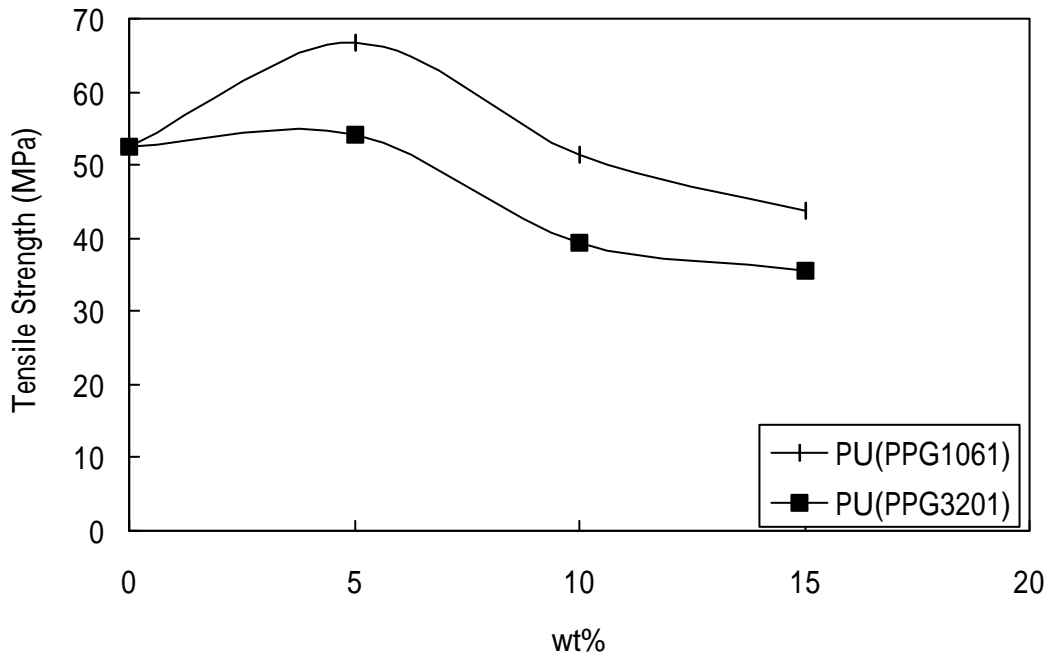


圖 2 具側鏈硬桿狀聚醚型PU(PPG)之環氧樹脂/DGEBA 中，側鏈硬桿狀聚醚型PU(PPG1061 ，PPG3201)含量對其抗拉強度之改變情形。

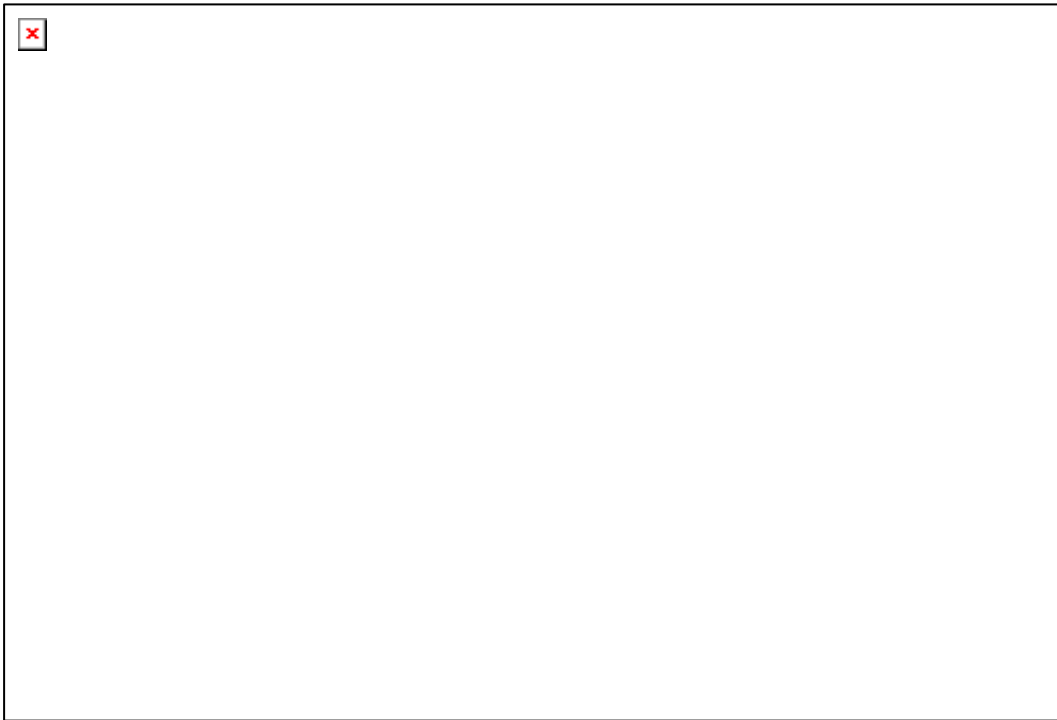


圖 3 具側鏈硬桿狀聚酯型PU(PBA)之環氧樹脂/DGEBA 中，側鏈硬桿狀聚酯型PU(PBA500 , PBA1000 , PBA2000) 含量對其模數之改變情形。

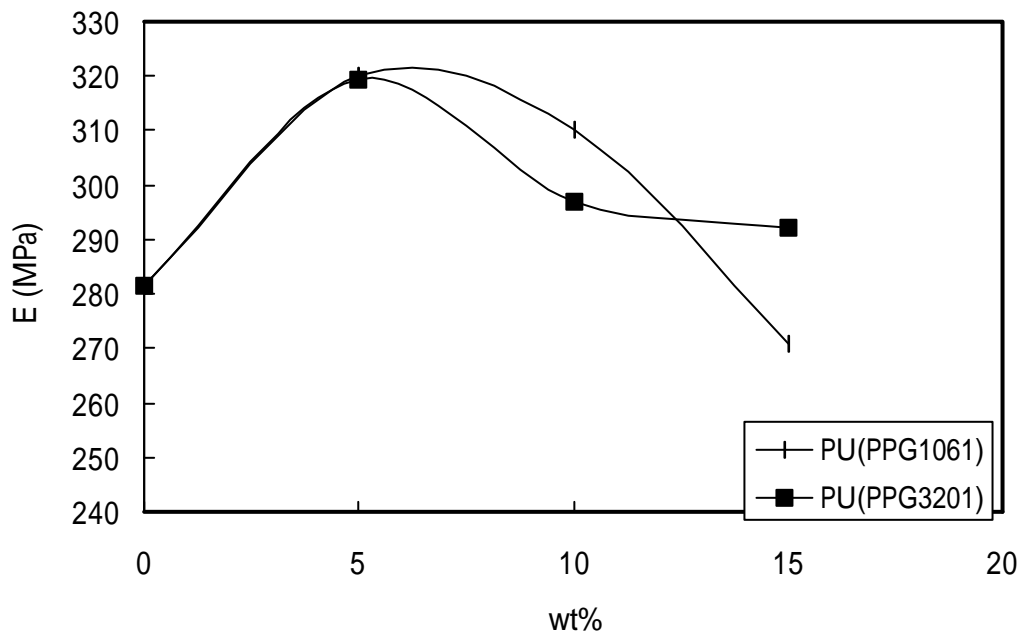


圖 4 具側鏈硬桿狀聚醚型PU(PPG)之環氧樹脂/DGEBA 中，側鏈硬桿狀聚醚型PU(PPG1061 , PPG3201) 含量對其模數之改變情形。

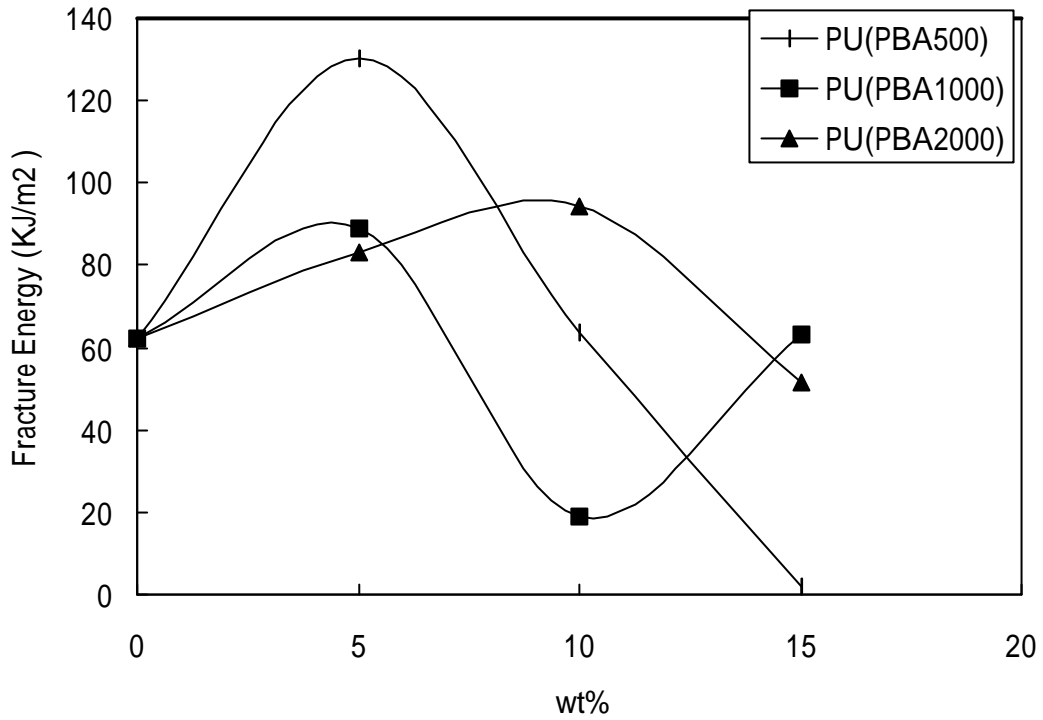


圖 5 具側鏈硬桿狀聚酯型PU(PBA)之環氧樹脂/DGEBA 中，側鏈硬桿狀聚酯型PU(PBA500，PBA1000，PBA2000)含量對其破壞能量(G1C)之改變情形。

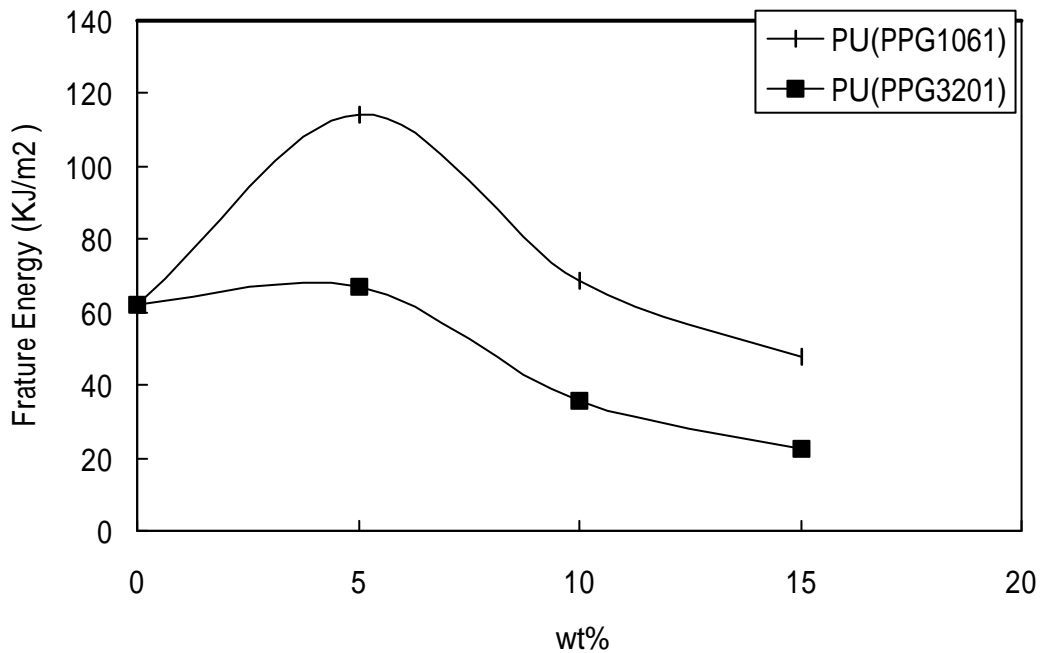


圖 6 具側鏈硬桿狀聚醚型PU(PPG)之環氧樹脂/DGEBA 中，側鏈硬桿狀聚醚型PU(PPG1061，PPG3201)含量對其破壞能量(G1C)之改變情形。

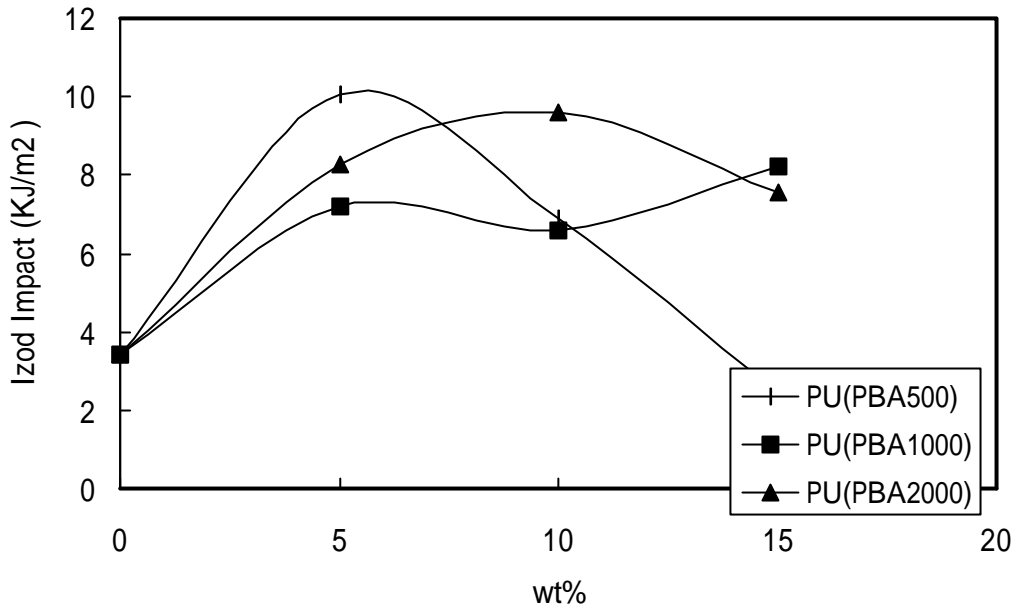


圖 7 具側鏈硬桿狀聚酯型PU(PBA)之環氧樹脂/DGEBA 中，側鏈硬桿狀聚酯型PU(PBA500，PBA1000，PBA2000)含量對其Izod耐衝擊性質之改變情形。

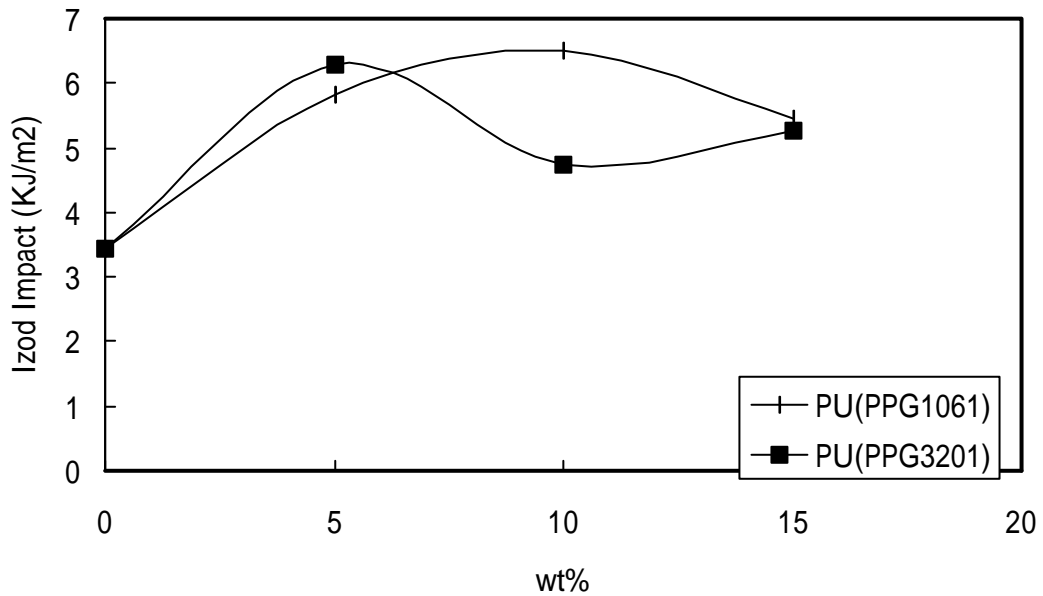


圖 8 具側鏈硬桿狀聚醚型PU之環氧樹脂/DGEBA 中，側鏈硬桿狀聚醚型PU(PPG1061,PPG3201)含量對其Izod耐衝擊性質之改變情形。

