

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.09.012

生物质腰果酚基环氧树脂体系固化工艺及性能

王永贵,汪健锋,杜佳慧,刘羽熙,荆祥海,王攀,张伟钢

(滁州学院材料与化学工程学院,安徽滁州 239000)

摘要:以生物质腰果酚缩水甘油醚为稀释剂,与环氧树脂以不同质量比共混,再与腰果酚改性聚酰胺固化剂进行交联固化反应,通过黏度测试、傅立叶变换红外光谱分析、力学性能测试和扫描电子显微镜分析,考察了稀释剂用量对环氧树脂固化物结构及性能的影响,确定了最佳配方和固化工艺。研究表明,稀释剂对环氧树脂有显著的稀释作用,同时也具有较好的增强增韧作用,可提高固化物的力学性能,当稀释剂的加入量为稀释剂和环氧树脂质量总和的 15%,稀释剂和环氧树脂混合质量与固化剂质量之比为 100 : 80 时,25℃固化 12 h,80℃固化 6 h,固化物的拉伸强度为 66.05 MPa,断裂伸长率为 2.94%,拉伸弹性模量为 3.77 GPa,冲击强度为 38.43 kJ/m²,可作为高性能复合材料基体。SEM 分析发现,加入稀释剂后的固化物断面呈微观相分离的“海岛”结构,属于韧性断裂特征。

关键词: 生物质;腰果酚缩水甘油醚;环氧树脂;固化工艺;中温固化;增韧

中图分类号: TQ351 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)09-0067-05

Curing Process and Properties of Biomass Cardanol-based Epoxy Resin System

Wang Yonggui, Wang Jianfeng, Du Jiahui, Liu Yuxi, Jing Xianghai, Wang Pan, Zhang Weigang

(School of Materials and Chemical Engineering, Chuzhou University, Chuzhou 239000, China)

Abstract : The blends of the biomass cardanol glycidyl ether diluent and epoxy resin at different mass ratios were cured with cardanol modified polyamide curing agent. The influences of the cardanol glycidyl ether content on the structure and properties of the cured epoxy resins were investigated by the viscosity test, Fourier transform infrared spectroscopy analysis, mechanical performance test and scanning electron microscopy (SEM) analysis, while the optimum formulation and curing process were determined. The results show that the diluent has a significant dilution effect on the epoxy resin, and also has a good strengthening and toughening effect, which can improve the mechanical properties of the cured epoxy resin. When the addition amount of diluent is 15% of the total mass of diluent and epoxy resin, and the mass ratio of diluent and epoxy resin mixed mass to curing agent is 100 : 80, curing at 25℃ for 12 h and at 80℃ for 6 h, the tensile strength, elongation at break, bending modulus of elasticity and impact strength of the cured product are 66.05 MPa, 2.94%, 3.77 GPa and 38.43 kJ / m², respectively, it can be used as a high-performance composite matrix. SEM analysis shows that the cross-section of the cured product after adding diluent is a micro phase separation sea-island structure, which belongs to ductile fracture characteristics.

Keywords : biobass ; cardanol glycidyl ether ; epoxy resin ; curing process ; moderate temperature curing ; toughening

环氧树脂是一种分子中含有两个或两个以上环氧基的低聚物,加入固化剂后可形成三维网状的热固性树脂,具有优良的粘接性、耐热性、耐化学药品性和疏水性,其力学性能和热稳定较好、电性能优异,且在固化中收缩率小,在绝缘材料、胶粘剂、涂料

及复合材料等方面被广泛应用^[1]。然而环氧树脂在低温下黏度较高,用于涂料、浇铸体等工程时施工难度大,成本高,且固化后由于交联密度较高,存在质脆、韧性差等缺陷,很大程度上限制了其在高技术领域的应用^[2]。

基金项目:国家自然科学基金项目(61705029),安徽省高校自然科学研究项目(KJ2017B05),国家级大学生创新创业项目(201910377031, S201910377122),滁州学院大学生创新创业项目(2020CXXL026)

通讯作者:王永贵,讲师,研究方向为生物基高分子材料 E-mail : wyg2018@126.com

收稿日期: 2020-06-22

引用格式:王永贵,汪健锋,杜佳慧,等. 生物质腰果酚基环氧树脂体系固化工艺及性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(9) : 67-71.

Wang Yonggui, Wang Jianfeng, Du Jiahui, et al. Curing process and properties of biomass cardanol-based epoxy resin system[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9) : 67-71.

通常向环氧树脂中加入稀释剂和增韧剂,或通过对环氧树脂低聚物改性降低黏度、或选择低黏度固化剂等,在降低环氧树脂黏度的同时,使固化物性能能够满足使用要求,在一定程度上都可以克服和改善质脆、韧性差^[3-4]等问题。环氧树脂加入稀释剂和增韧剂后,在浇铸树脂时有较好的渗透力,在粘接和层压制品时具有较好韧性^[5-6],但是稀释剂或者增韧剂的主要原料来源于石油天然气化工产品,石油天然气资源属不可再生资源,在提高性能的同时成本也增加,所以寻求环境友好型生物质原料受到极大关注^[7-8]。

生物质基腰果酚类固化剂、增韧剂及稀释剂的合成及性能研究是目前研究的热点^[9],该类产品由于引入了生物质腰果酚,结构中含有苯环刚性结构、长链烷基取代基和酚羟基,具有高韧性、高强度、高附着力、耐高温、耐水性、耐化学药品性、环保无污染等优点,目前用于表面涂料、绝缘体材料、环氧树脂、酚醛树脂等^[10-11]方面。

针对环氧树脂在低温下黏度较高、固化后质脆、韧性差及环保要求,笔者选用腰果酚缩水甘油醚为稀释剂、腰果酚改性聚酰胺为固化剂,制备环氧树脂固化物,研究了稀释剂用量对环氧树脂固化物力学性能的影响,确定了固化剂用量及最佳固化工艺。

1 实验部分

1.1 主要原材料

腰果酚缩水甘油醚:MD2013,25℃黏度60 mPa·s,环氧当量538 g/mol,工业级,安徽美东生物材料有限公司;

腰果酚改性聚酰胺:MD 600,胺值300~350 mgKOH/g,工业级,安徽美东生物材料有限公司;

环氧树脂:E-51,工业级,巴陵石油化工有限公司;

脱模剂:1508G,上海乐瑞固化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

真空干燥箱:DZF-6050型,上海一恒仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet6700型,美国Thermo公司;

微机控制电子万能试验机:CMT4304型,深圳市新三思公司;

数显旋转黏度计:NDJ-8S型,上海昌吉地质仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6510LV型,日本电子株式会社;

冲击试验机:XJJD-5型,承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

将稀释剂腰果酚缩水甘油醚和环氧树脂按不同配比混合均匀,加入固化剂腰果酚改性聚酰胺,充分搅拌均匀后,倒入涂有脱模剂的模具中,在25℃抽真空脱泡10~20 min,调节固化温度及固化时间,待固化成型后取出,制备试样。

1.4 性能测试与表征

黏度测试:按照GB/T 2794-2013测试;

力学性能测试:按照GB/T 2567-2008测试拉伸性能和冲击强度,拉伸试样为哑铃型,拉伸速率为5 mm/min;

FTIR测试:用溴化钾压片法制样,用FTIR仪进行测试;

SEM测试:将固化产物淬断,对断面进行喷金处理,用SEM观察微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 稀释剂用量对环氧树脂黏度的影响

常温下,环氧树脂的黏度高,流动性差,不利于施工,所以通过降低其黏度来改善树脂的可操作性。将稀释剂与环氧树脂按照不同质量比混合(总量100 g),考察不同稀释剂含量的环氧树脂黏度的变化,结果如图1所示。

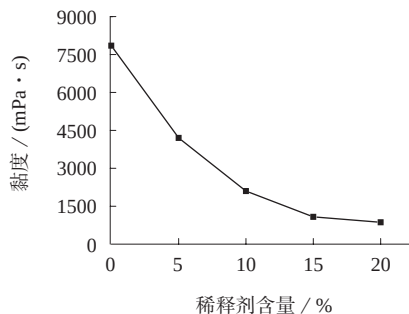


图1 不同稀释剂含量的环氧树脂的黏度

从图1可以看出,当稀释剂含量由0%增至20%时,环氧树脂的黏度由7780 mPa·s降至850 mPa·s,加入少量的稀释剂就能使环氧树脂的黏度下降,说明稀释剂对环氧树脂有非常显著的稀释作用。这是由于环氧树脂在室温下有结晶倾向,向其中加入少量稀释剂可以破坏原来的有序结构,因此环氧树脂的黏度急剧下降,而进一步增加稀释剂的用量,环氧树脂的黏度变化逐渐趋于平缓^[12]。

2.2 稀释剂用量对环氧树脂固化物力学性能的影响

当稀释剂和环氧树脂的总质量与固化剂质量之比为 100 : 80 时,设定固化条件: 25℃ × 12 h + 80℃ × 4 h,研究不同含量的稀释剂对环氧树脂固化物力学性能的影响,结果列于表 1。

表 1 不同稀释剂含量的环氧树脂固化物的力学性能

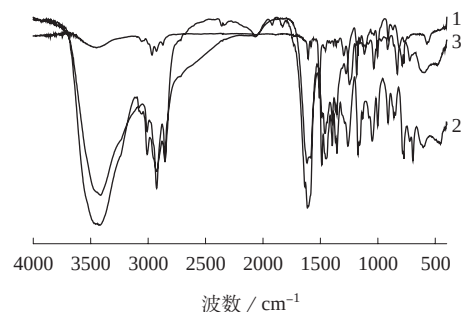
稀释剂含量 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	拉伸弹性模量 / GPa
0	47.16	3.69	4.12
5	55.17	3.21	3.06
10	62.52	4.39	3.15
15	61.25	5.03	3.51
20	36.01	5.20	2.17

从表 1 可以看出,未添加稀释剂的环氧树脂固化物的拉伸强度为 47.16 MPa,而稀释剂含量为 5% 时,固化物的拉伸强度增大到 55.17 MPa。随着稀释剂含量的继续增加,固化物的拉伸强度先升后降,当稀释剂含量达到 20% 时,其拉伸强度迅速下降到 36.01 MPa,已经低于无稀释剂的固化物。而断裂伸长率则随着稀释剂含量的增加而增大。当稀释剂含量小于 15%,固化物的拉伸弹性模量随着稀释剂含量的增加而降低,但变化不大。这是因为稀释剂能与固化剂发生反应,降低了固化物的交联密度和脆性,使固化物的断裂伸长率增加,同时低含量的稀释剂有利于环氧树脂的固化交联密度,从而使固化物的拉伸强度升高,但稀释剂含量过大时,环氧树脂的交联密度下降,导致固化物的拉伸强度降低^[13]。综上所述,当稀释剂含量不超过 15% 时,固化物具有较好的力学性能。

2.3 固化剂用量的确定

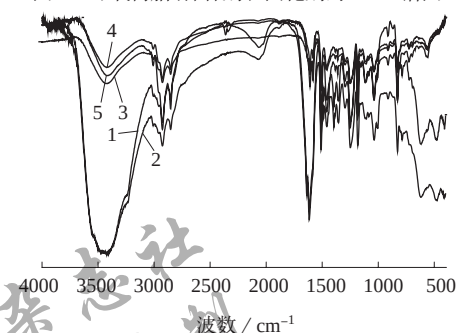
研究发现,环氧树脂中环氧基团开环后会与固化剂反应,最终使环氧树脂交联固化,根据环氧基和固化剂的胺基红外特征峰的存在和强度可以判断是否反应完全,其中,环氧树脂、稀释剂和固化剂的 FTIR 谱图如图 2 所示。将质量分数 15% 的稀释剂与质量分数 85% 的环氧树脂混合,然后再与固化剂按照不同质量比进行固化,环氧树脂固化物的 FTIR 谱图如图 3 所示。

从图 3 可以看出,当环氧树脂和稀释剂的总质量与固化剂的质量之比为 100 : 60 和 100 : 70 时,环氧树脂在 913 cm⁻¹ 处的环氧基特征峰仍存在,且比较强;但是当环氧树脂和稀释剂的总质量与固化剂质量比超过 100 : 80 时,环氧树脂在 913 cm⁻¹ 处没有环氧基特征峰,证明环氧树脂和固化剂混合后环氧基团进行开环反应完全,表明环氧树脂已经固



1—环氧树脂; 2—稀释剂; 3—固化剂;

图 2 环氧树脂、稀释剂和固化剂的 FTIR 谱图



环氧树脂体系与固化剂质量比: 1—100 : 60 ;

2—100 : 70 ; 3—100 : 80 ; 4—100 : 90 ; 5—100 : 100

图 3 固化产物的 FTIR 谱图

化完全。通过 FTIR 分析可知,环氧树脂和稀释剂的总质量与固化剂的质量之比为 100 : 80 时可以固化完全。

比较图 2 和图 3 还可以看出,环氧树脂经固化剂固化后,在 3400 ~ 3427 cm⁻¹ 附近的羟基吸收峰随着 913 cm⁻¹ 处的环氧基吸收峰消失而同时增强,但比固化剂的低。这主要是因为环氧树脂与固化剂中胺基与氢键发生物理或化学反应,增加了胺基、羟基缔合体及氢键作用,使环氧树脂固化物的 FTIR 谱图的峰形发生相应的变化^[14]。

2.4 最佳固化工艺时间

环氧树脂的固化过程是一个放热过程,为了防止环氧树脂固化过程中的内应力影响固化物性能,固化过程采用分阶段固化,而且需要固化时间要充分。笔者选用的固化剂是腰果酚改性聚酰胺,具有优异的低温固化性能,所以在 25℃ 预固化 8, 10, 12, 14 h 后,改变中温 (80℃) 固化时间,研究固化产物的力学性能,结果列于表 2 ~ 表 5。

从表 2 ~ 表 5 可以看出,在 25℃ 预固化 8, 10, 12, 14 h 后,改变中温 (80℃) 固化时间,除固化物的断裂伸长率外,其它力学性能基本都随着时间的延长而增大。这是因为随着时间延长,固化产物固化更充分,交联密度更高,相应各项性能也随着升高。

表2 25℃×8 h条件下改变80℃固化时间的固化物力学性能

分段固化工艺	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	拉伸弹性模量 / GPa	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
25℃×8 h+80℃×3 h	18.22	26.08	1.42	-
25℃×8 h+80℃×4 h	21.22	23.08	1.62	-
25℃×8 h+80℃×5 h	34.07	16.52	2.06	18.26
25℃×8 h+80℃×6 h	47.20	8.57	2.27	28.43
25℃×8 h+80℃×7 h	55.17	3.21	3.06	32.12

表3 25℃×10 h条件下改变80℃固化时间的固化物力学性能

分段固化工艺	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	拉伸弹性模量 / GPa	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
25℃×10 h+80℃×3 h	25.21	15.76	1.26	-
25℃×10 h+80℃×4 h	37.87	5.36	2.24	20.31
25℃×10 h+80℃×5 h	49.68	3.91	2.51	30.34
25℃×10 h+80℃×6 h	59.53	2.51	3.83	34.72
25℃×10 h+80℃×7 h	61.42	3.20	3.34	34.72

表4 25℃×12 h条件下改变80℃固化时间的固化物力学性能

分段固化工艺	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	拉伸弹性模量 / GPa	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
25℃×12 h+80℃×3 h	48.45	4.49	2.77	29.51
25℃×12 h+80℃×4 h	59.66	3.45	3.19	34.42
25℃×12 h+80℃×5 h	60.26	3.55	2.66	35.17
25℃×12 h+80℃×6 h	66.05	2.94	3.77	38.43
25℃×12 h+80℃×7 h	64.48	3.31	3.27	37.32

表5 25℃×14 h条件下改变80℃固化时间的固化物力学性能

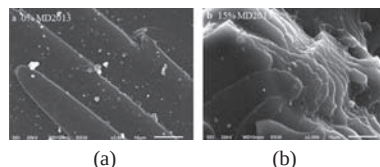
分段固化工艺	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	拉伸弹性模量 / GPa	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
25℃×14 h+80℃×3 h	50.09	4.81	2.92	30.76
25℃×14 h+80℃×4 h	61.42	3.20	3.34	35.12
25℃×14 h+80℃×5 h	63.49	3.89	2.45	36.13
25℃×14 h+80℃×6 h	66.84	3.98	3.20	39.23
25℃×14 h+80℃×7 h	65.52	3.94	3.41	37.56

通过表2~表5中的数据可知,25℃固化8,10 h后,改变中温(80℃)固化时间后的力学性能都达不到25℃固化12,14 h后改变中温(80℃)固化时间后的力学性能;然而在25℃×14 h+80℃×6 h条件下,虽然其力学性能比25℃×12 h+80℃×6 h条件下的固化物性能稍好,但是固化总时间较长,从施工周期、能耗等各方面综合考虑,最优固化工艺为:25℃×12 h,80℃×6 h,此时固化物的力学性能优良,拉伸强度为66.05 MPa,断裂伸长率为2.94%,拉伸弹性模量为3.77 GPa,冲击强度为38.43 kJ/m²,可作为高性能复合材料基体。

2.5 SEM分析

添加15%稀释剂前后环氧树脂固化物断面的SEM照片如图4所示。

从图4a可以看出,未添加稀释剂的固化物断面较平整,层次清晰,表面较为光滑,呈现出脆性断裂



a—添加稀释剂前;b—添加稀释剂后

图4 添加稀释剂前后环氧树脂固化物断面的SEM照片

的特征;从图4b可以看出,添加15%稀释剂后,固化物断面呈微观相分离的“海岛”结构,断裂界面发白,断裂前后变形痕迹存在,属于韧性断裂特征^[15]。

3 结论

(1) 将腰果酚缩水甘油醚稀释剂与环氧树脂混合,加入腰果酚改性聚酰胺固化剂,制备得到环氧树脂固化物。稀释剂能够有效稀释环氧树脂,同时对环氧树脂具有增韧增强效果。加入15%的稀释剂时,环氧树脂固化物具有较好的力学性能,SEM分析发现,断面呈微观相分离的“海岛”结构,属于韧性断裂特征。

(2) 稀释剂和环氧树脂的混合质量与固化剂的质量比为100:80时,可先室温(25℃)固化,然后中温(80℃)固化,环氧树脂固化物的最佳固化工艺为:25℃固化12 h,80℃固化6 h,固化物的拉伸强度为66.05 MPa,断裂伸长率为2.94%,拉伸弹性模量3.77 GPa,冲击强度为38.43 kJ/m²,固化物具有优良的力学性能,可作为高性能复合材料基体。

参考文献

- [1] 杨浩,张彦飞,赵雪婷,等. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. 工程塑料应用,2018,46(12):148-152.
Yang Hao, Zhang Yanfei, Zhao Xueting, et al. Research progress of toughening modification of epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):148-152.
- [2] Guo Wenlu, Jin Zhiming, Gao Caihua. Study on formulation for epoxy acrylic hybrid emulsion[J]. Advanced Materials Research, 2012, 524-527:1 715-1 718.
- [3] 霍淑平,陈健,刘贵锋,等. 腰果酚含硅缩水甘油醚改性环氧树脂的性能研究[J]. 热固性树脂,2017,32(5):1-5.
Huo Shuping, Chen Jian, Liu Guifeng, et al. Properties of silicone-containing cardanol-based glycidyl ether modified epoxy resin[J]. Thermosetting Resin, 2017, 32(5):1-5.
- [4] Hu Yun, Shang Qianqian, Tang Jijun, et al. Use of cardanol-based acrylate as reactive diluent in UV-curable castor oil-based polyurethane acrylate resins[J]. Industrial Crops & Products, 2018, 117:295-302.
- [5] 刘灿灿. 室温固化高柔韧性环氧树脂体系的研究[D]. 北京:北京化工大学,2017.
Liu Cancan. Study on high flexibility epoxy resin system at room

- temperature curing[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [6] 李山剑,邓双辉,冯云龙,等. 活性稀释剂对环氧树脂结构和性能的影响[J]. 河北大学学报:自然科学版, 2016, 36(6):604-613.
- Li Shanjian, Deng Shuanghui, Feng Yunlong, et al. Effects of reactive diluents type on chemical structure and property of epoxy resin system[J]. Journal of Hebei University:Natural Science Edition, 2016, 36(6):604-613.
- [7] Yuan Yan, Chen Miao, Zhou Qiaohua, et al. Synthesis and properties of UV-curable cardanol-based acrylate oligomers with cyclotriphosphazene core[J]. J Coat Technol Res, 2019, 16(1):179-188.
- [8] Wang Haoran, Zhang Cheng, Zeng Weixiu, et al. Making alkyd greener:Modified cardanol as bio-based reactive diluents for alkyd coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 135:281-290.
- [9] 宋健. 生物基油类环氧固化剂与增韧剂的合成与性能研究[D]. 北京:中国林业科学研究院, 2016.
- Song Jian. Synthesis and properties of bio-oil based epoxy curing agent and toughening agent[D]. Beijing:Chinese Academy of Forestry, 2016.
- [10] Balgude D, Sabnis A S. CNSL:An environment friendly alternative for the modern coating industry[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2014, 11(2):169-183.
- [11] 赵有强. 腰果酚缩水甘油醚改性环氧树脂粘接性能研究[D]. 哈尔滨:黑龙江省科学院, 2018.
- Zhao Youqiang. Study on adhesion properties of cardanol glycidyl ether modified epoxy resin[D]. Harbin:Heilongjiang Academy of Sciences, 2018.
- [12] 霍淑平,吴国民,陈健,等. 腰果酚环氧稀释剂与 E-51 树脂共混体系固化性能研究[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(3):38-42.
- Huo Shuping, Wu Guomin, Chen Jian, et al. Curing reaction and properties of cardanol-based epoxy diluent / E-51 blends[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2015, 35(3):38-42.
- [13] 米桢. 腰果酚衍生物的制备及其在环氧树脂领域的应用研究[D]. 北京:中国林业科学研究院, 2013.
- Mi Zhen. Synthesis of cardanol derivatives and their applications in the field of epoxy resin[D]. Beijing:Chinese Academy of Forestry, 2013.
- [14] 赵娟. 双酚 A 环氧树脂体系主要性能表征技术研究[D]. 青岛:青岛科技大学, 2016.
- Zhao Juan. Study on key analytical technology of bisphenol A epoxy resin system[D]. Qingdao:Qingdao University of Science and Technology, 2016.
- [15] 张莹新,李安东. 环氧树脂/聚酰胺 651 体系固化工艺及增韧研究[J]. 沈阳化工大学学报, 2018, 32(2):171-175.
- Zhang Yingxin, Li Andong. Study on curing process and toughening of epoxy / polyamide 651 system[J]. Journal of Shenyang University of Chemical Technology, 2018, 32(2):171-175.

欢迎订阅 2021 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2021 年定价 20 元/期,全年 240 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2021 年定价 20 元/期,全年 120 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2019 年底共 47 卷 362 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2019 年底

共 28 卷 135 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 550 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 250 元。

邮局汇款:

收款地址:济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>