

液晶环氧树脂增韧改性E-51树脂体系性能研究

徐淑权, 蔡建, 秦旭锋, 汪道全, 白焘, 孙凤云

(西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: **目的** 研究液晶环氧树脂含量对E-51树脂体系固化性能和力学性能的影响。**方法** 采用动态DSC法,研究了液晶环氧树脂对固化反应性的影响;采用力学性能测试和扫描电镜的方法,研究了液晶环氧树脂对固化物力学性能的影响,及其增韧机理。**结果** 液晶环氧树脂含量越高,树脂体系固化反应越快。液晶环氧树脂的加入使冲击强度、弯曲强度和拉伸强度均得到提高。**结论** 液晶环氧树脂质量分数为7%的配方,冲击强度和弯曲强度最高;质量分数为10%的配方拉伸强度最高。

关键词: 液晶环氧树脂; 固化性能; 力学性能

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)05-0099-04

Performance of Resin System of E-51 Toughened by Liquid-crystalline Epoxy Resin

XU Shu-quan, CAI Jian, QIN Xu-feng, WANG Dao-quan, BAI Tao, SUN Feng-yun

(Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: This work was aimed to study the effect of liquid-crystalline epoxy resin content on the curability and mechanical properties of the E-51 resin system. The effect of liquid crystalline epoxy resin on the curing reaction was studied using the method of dynamic DSC. The effects of liquid crystalline epoxy resin on the mechanical properties of cured resin and its toughening mechanism were studied by the method of tensile test and scanning electron microscopy. The higher the content of liquid crystalline epoxy resin, the faster the curing reaction. The impact strength, bending strength and tensile strength were improved by the addition of liquid crystalline epoxy resin. The bending strength and impact strength were the highest when the content of liquid crystalline epoxy resin was 7%. The tensile strength was the highest when the content of liquid crystalline epoxy resin was 10%.

KEY WORDS: liquid-crystalline epoxy resin; curing properties; mechanical properties

随着弹箭武器系统的更新换代,其对包装箱提出了更高的要求,不仅要求包装箱力学性能优异,能多次使用,受到外力撞击时,基本无变形量,耐腐蚀性优异,可在恶劣的环境中使用,而且要求包装箱低成本化和轻量化,在降低造价的同时,提高武器系统的作战机动性灵活性。传统的金属材料包装箱,由于易变形、不耐腐蚀以及加工成本高等缺陷,正逐步被复合材料包装箱所代替。

环氧树脂由于具有优异的力学性能、密封性能、粘结性能以及耐化学腐蚀性能等,已成为制造复合材

料包装箱的主要树脂基体^[1-6]。由于普通环氧树脂固化物交联密度大、韧性差,阻碍了其在包装箱领域的应用前景,所以有必要对其进行增韧改性^[7-9]。液晶环氧树脂是一种分子骨架中心含有刚性介晶基元的新型环氧树脂,与普通环氧树脂有很好的相容性,在固化过程中均匀地分散在基体中,形成各项异性的“微纤”介晶域,受到外力作用时,能诱导银纹和剪切带的产生,并阻碍裂纹扩展,从而起到增韧作用。液晶环氧树脂具有高强度、高模量和耐热性好等特点,用其进行增韧改性的同时,模量和耐热性不会降低,已成

收稿日期: 2015-04-07

作者简介: 徐淑权(1986—),男,吉林人,硕士,西南技术工程研究所助理工程师,主要研究方向为包装技术及材料工程化应用。

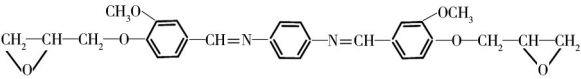
为新的增韧改性的材料^[10-13]。

文中主要研究液晶环氧树脂的含量对E-51树脂体系固化反应性和力学性能的影响,为包装箱用树脂体系增韧改性工程化应用提供理论依据。

1 实验

1.1 材料

材料:E-51环氧树脂,工业级,南通星辰合成材料有限公司;4,4-二氨基二苯基甲烷(DDM),化学纯,天津光复精细化工有限公司;液晶环氧树脂,环氧值0.35,实验室自制,其结构式:



1.2 仪器

仪器:差示扫描量热仪,DSC1,梅特勒-托利多;微机控制电子万能试验机,ZHY-W型,河北承德试验机总厂;冲击试验机,XJU-22型,河北承德试验机有限公司;扫描电子显微镜(SEM),SU-1500型,日本株式会社日立高新技术那珂事业所。

1.3 方法

按表1中的配比,将不同含量的液晶环氧树脂,分别加入E-51环氧树脂中,加热到150℃使其完全溶解,然后降温到90℃,加入等化学当量的DDM,并不断搅拌,使树脂体系混合均匀,然后迅速冷却到室温,放入冰箱中备用。

表1 树脂配方(质量分数)
Tab.1 The formula of resin %

配方	E-51	液晶环氧树脂	DDM
EYJ0	100	0	25.24
EYJ5	95	5	24.85
EYJ7	93	7	24.69
EYJ10	90	10	24.45

1.3.1 动态DSC测试

称取样品5~10 mg,置于坩埚中,采用差示扫描量热仪进行DSC测试,N₂气氛,流速为50 mL/min,升温速率为5℃/min,扫描范围为室温~300℃。

1.3.2 标准样条制备

将树脂体系倒入模具中,按固化工艺制度80℃/2 h+100℃/2 h+130℃/2 h+150℃/2 h进行固化。

1.3.3 力学性能测试

冲击性能测试按照GB/T 1843—2008执行;弯曲性能测试按照GB/T 2567—2008执行,弯曲速率为2 mm/min;拉伸性能测试按照GB/T 2567—2008执行,拉伸速率为2 mm/min。按照标准分别测出5组冲击、弯曲和拉伸样条的力学性能值,然后求取平均值。

1.3.4 扫描电镜(SEM)测试

选择各配方的拉伸断面,用溶剂清洗干净,进行喷金处理,然后用扫描电子显微镜进行断口形貌分析。

2 结果与讨论

2.1 液晶环氧树脂对固化性能的影响

不同含量的液晶环氧树脂改性E-51树脂体系的DSC曲线见图1,各配方的初始反应温度、峰值温度和终止温度数据见表2。可以看出,随着液晶环氧树脂含量的增加,其DSC曲线的峰值温度向低温方向移动,即液晶环氧树脂可促进树脂体系的反应,使固化速度加快。这可能是由于介晶基元的有序化排列增大了分子间相互碰撞的机会,导致反应速率加快^[14]。

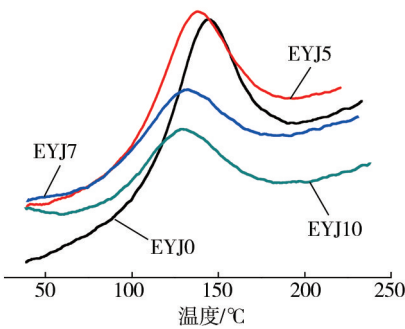


图1 树脂体系DSC曲线

Fig.1 DSC curve of the resin system

表2 各树脂配方的DSC数据
Tab.2 DSC data of each resin formulation °C

配方	初始反应温度	峰值温度	终止温度
EYJ0	83	146	198
EYJ5	69	142	193
EYJ7	67	133	185
EYJ10	66	129	183

2.2 液晶环氧树脂对力学性能的影响

2.2.1 冲击强度

各配方的冲击强度见图2。未加液晶环氧树脂时,固化物的冲击强度为23.35 kJ/m²,加入质量分数为

5%,7%和10%液晶环氧树脂后,其固化物的冲击强度均得到提高,分别为28.42,34.51,30.25 kJ/m²,分别提高了21.71%,32.34%和29.55%,其中液晶环氧树脂含量为7%时,冲击强度最高。

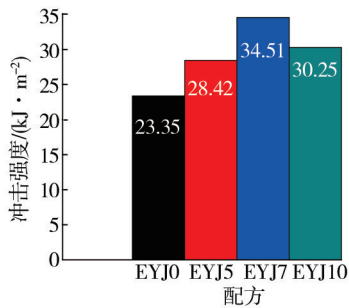


图2 冲击强度对比

Fig.2 The comparison chart of impact strength

2.2.2 弯曲强度

各配方的弯曲强度见图3。未加液晶环氧树脂时,固化物的弯曲强度为145.26 MPa,加入5%,7%和10%液晶环氧树脂后,其固化物的弯曲强度均得到提高,分别为158.31,167.25,165.51 MPa,分别提高了8.98%,15.14%和13.94%,其中液晶环氧树脂含量为7%时,弯曲强度最高。

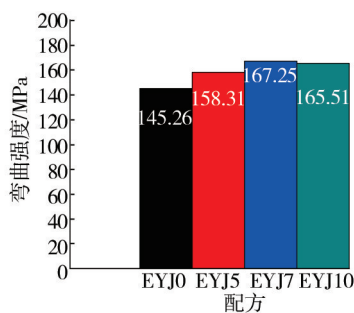


图3 弯曲强度对比

Fig.3 The comparison chart of bending strength

2.2.3 拉伸强度

各配方的拉伸强度见图4。未加液晶环氧树脂时,固化物的拉伸强度为62.35 MPa,加入5%,7%和10%液晶环氧树脂后,其固化物的弯曲强度均得到提高,分别为69.46,73.26,74.67 MPa,提高了11.40%,14.89%和19.76%,其中液晶环氧树脂含量为10%时,拉伸强度最高。

2.3 扫描电镜(SEM)分析

各配方拉伸断口的扫描电镜图见图5。其中EYJ0呈现典型的“河流纹”,为脆性断裂。EYJ5的表面比较粗糙,有分叉和少量“纤维”状物质产生,可阻

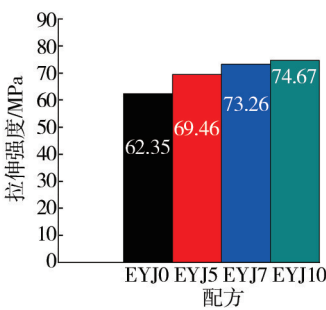


图4 拉伸强度对比

Fig.4 The comparison chart of tensile strength

碍裂纹的扩展。EYJ7和EYJ10表面粗糙,且有较多纤维状物质被拉起,呈韧性断裂。

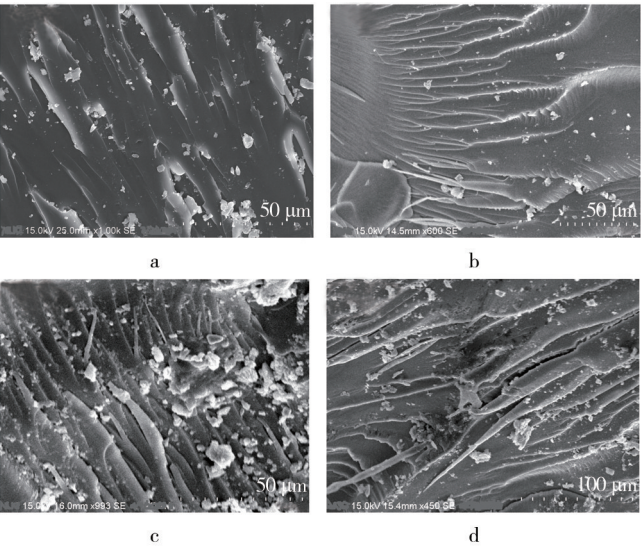


图5 各配方拉伸断口的SEM照片

Fig.5 SEM images of tensile fracture of specimens with different formulations

拉伸断口SEM的图片表明,液晶环氧树脂的加入,起到了很好的增韧效果,其增韧机理为:树脂体系在固化过程中,液晶环氧树脂均匀地分散在E-51树脂基体中,形成各项异性的介晶域,以“微纤”的形式被固定在交联网络中。当受到外力作用时,裂纹扩展会受到其阻碍作用,而改变路径或者终止,“微纤”状物质延外力方向架在银纹的两端,进一步阻碍银纹的扩展,直到微纤状物质被拉断,从而起到增韧作用^[15-16]。

3 结语

1) 液晶环氧树脂促进了树脂体系的固化反应速率,并且液晶环氧树脂含量越多,固化反应越快。

2) 液晶环氧树脂在固化过程中可形成各项异性的“介晶域”,以“微纤”的形式阻碍裂纹扩展,从而起到增韧作用。而且液晶环氧树脂的加入,使固化物的冲击强度、弯曲强度和拉伸强度均得到提高。其中质量分数为7%的配方,冲击强度和弯曲强度最高,分别为 34.51 kJ/m² 和 167.25 MPa,提高了 32.34% 和 15.14%;质量分数为10%的配方,拉伸强度最高,为 74.67 MPa,提高了 19.76%。

参考文献:

- [1] REN Hua, XIAO Jun, CHEN Wen-na. Preparation of Epoxy Resin Based on 1,5-Naphthalenediol and Its Application in Carbon Fiber-Reinforced Composites[J]. Polymer-plastics Technology and Engineering, 2011, 50(6): 599—603.
- [2] LI Cheng, LIU Mei-Hua, LIU Zhi-Yong. DSC and Curing Kinetics of Epoxy Resin Using Cyclohexanediol Diglycidyl Ether as Active Diluents[J]. J Therm Anal Calorim, 2014, 116(1): 411—416.
- [3] CHEN Yang, HOU Shen-tai, ZOU Hua-wei. Investigation of Cure Kinetics of Epoxy Resin/Organic Montmorillonite System by Differential Scanning Calorimetry[J]. Polymer Science, 2014, 56(5): 623—631.
- [4] MOHAMMED I A, ALI M F, WAN R W D. New Class of Liquid Crystalline Epoxy Resins: Synthesis and Properties[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(1): 364—372.
- [5] QIN Jing, ZHANG Guo-ping, SUN Rong, et al. Synthesis of Aromatic Amine Curing Agent Containing Non-Coplanar Rigid Moieties and Its Curing Kinetics with Epoxy Resin[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2014, 117(2): 831—843.
- [6] WANG Hai-mei, ZHANG Yue-chao, ZHU Li-rong, et al. Synthesis and Curing Behavior of a Novel Liquid Crystalline Epoxy Resin[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2011, 103(3): 1031—1037.
- [7] LI Yu-zhan, KESSLER M R. Cure kinetics of liquid crystalline epoxy resins based on Biphenyl Mesogen[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2014, 117: 481—488.
- [8] PRAMANIK M, FOWLER E W, RAWLINS J W. Cure Kinetics of Several Epoxy-Amine Systems at Ambient and High Temperatures[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2014, 11(2): 143—157.
- [9] GHOREISHI K, YARMO M A, ASIM N. Investigation of Curing Kinetics Of Diglycidyl Ether Of Bisphenol A And Zinc (II) Complexes Using Dynamic DSC Technique[J]. Journal of Polymer Research, 2015, 22: 18.
- [10] AKBARI R, BEHESHTY M H, SHERVIN M. Toughening of Dicyandiamide-cured DGEBA-based Epoxy Resins by CTBN Liquid Rubber[J]. Iranian Polymer Journal, 2013, 22(5): 313—324.
- [11] WANG Hai-mei, ZHANG Yue-chao, ZHU Li-rong, et al. Curing Behavior and Kinetics of Epoxy Resins Cured with Liquid Crystalline Curing Agent[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2012, 107(3): 1205—1211.
- [12] LIU Yin-ling, CAI Zhi-qi, WEN Xiu-fang, et al. A New and Efficient Synthetic Method of a Liquid Crystalline Epoxy Resin with Biphenol and Aromatic Ester Group[J]. Polym Bull, 2011, 67(1): 57—66.
- [13] LIU Yin-ling, CAI Zhi-qi, WANG Wei-cheng, et al. Mechanical Properties and Morphology Studies of Thermosets from a Liquid-Crystalline Epoxy Resin with Biphenol and Aromatic Ester Groups[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2011, 296(1): 83—91.
- [14] 常善鹏. 液晶环氧增韧环氧树脂基体的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2001.
CHANG Shan-peng. The Study on Epoxy Resin Toughened by Liquid Crystalline Epoxy[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2001.
- [15] 刘柏松, 刘国栋, 张留成. 液晶双马来酰亚胺改性环氧树脂的研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(3): 20—22.
LIU Bai-song, LIU Guo-dong, ZHANG Liu-cheng. The Study on Epoxy Resin Modified by Liquid Crystalline Bismaleimide[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(3): 20—22.
- [16] 蒋玉梅, 陆绍荣, 龚永洋. 联苯型液晶聚氨酯增韧改性环氧树脂的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(9): 150—153.
JIANG Yu-mei, LU Shao-rong, GONG Yong-xiang. The Preparation and Properties of Epoxy Resin Toughened by Biphenyl Type Liquid Crystalline Polyurethane[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(9): 150—153.