

doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2018.04.007

# 液晶环氧树脂对生物基腰果酚-糠醛树脂性能的影响



ZHANG Kaiqiang

张凯强, 唐功文, 闫志山, 马林荣, 黄鑫\*

(国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

**摘要:** 采用偏光显微镜、差示扫描量热仪、热重分析仪、扫描电镜以及力学性能测试仪研究了液晶环氧树脂对生物基腰果酚-糠醛树脂热性能及力学性能的影响, 结果表明: 联苯二酚二缩水甘油醚(BP)与对氨基苯氨基磺(SAA)经高温固化后可形成液晶(LC)相结构, 将BP、SAA与腰果酚-糠醛树脂共混固化, BP与SAA生成的LC相可分散在生物基腰果酚-糠醛树脂基体中, 改性树脂的热稳定性及力学性能显著提高。BP-SAA添加量为50%时, 玻璃化转变温度由60.4℃提高到70.2℃, 热分解温度由300.3℃提高至377.4℃; BP-SAA添加量为30%时, 冲击强度达到最大值15 kJ/m<sup>2</sup>, 为未改性的生物基腰果酚-糠醛树脂(4.5 kJ/m<sup>2</sup>)的3倍。

**关键词:** 生物基; 腰果酚-糠醛树脂; 液晶环氧树脂; 冲击强度

**中图分类号:** TQ3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-2417(2018)04-0041-06

**引文格式:** 张凯强, 唐功文, 闫志山, 等. 液晶环氧树脂对生物基腰果酚-糠醛树脂性能的影响[J]. 林产化学与工业, 2018, 38(4): 41-46.

## Effects of Liquid Crystalline Epoxy Resin on the Properties of Bio-based Cardanol-furfural Resin

ZHANG Kaiqiang, TANG Gongwen, YAN Zhishan, MA Linrong, HUANG Xin

(The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, State Oceanic Administration, Tianjin 300192, China)

**Abstract:** By using polarized optical microscopy, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy and impact strength measurements, the effects of liquid crystalline on the morphologies, thermal properties and mechanical properties of the composite resins were studied. It was found that the synthesized 4,4-diglycidylxybiphenyl (BP) and sulfanilamide (SAA) were used to generate novel liquid crystalline (LC) epoxy resins notably. The results revealed that the curing of the cardanol-furfural resins was accelerated and the thermal properties were considerably improved by adding the LC epoxy resins. When the addition of BP-SAA was 50%, the glass transition temperature increased from 60.4 °C to 70.2 °C, and the thermal decomposition temperature increased from 300.3 °C to 377.4 °C, respectively. When the addition of BP-SAA was 30%, the impact strength of the modified resins was 15 kJ/m<sup>2</sup> and about three-fold higher than that of the unmodified counterpart.

**Key word:** bio-based; cardanol-furfural resin; liquid crystalline epoxy resins; impact strength

腰果酚是腰果加工副产物腰果壳油的主要成分, 由天然腰果壳经热解而得, 是环境友好型的生物基酚类化合物<sup>[1-3]</sup>。腰果酚的酚羟基间位上含有不饱和长链烷基, 与多种单体反应可生成腰果酚衍生物, 扩大其应用范围, 在科学研究及工业生产上受到了广泛关注。腰果酚廉价易得, 具有明显的价格优势<sup>[4]</sup>。利用腰果酚部分替代苯酚合成的腰果酚-苯酚-甲醛树脂, 随着腰果酚含量的增加, 树脂的弯曲应变、应力和冲击强度等力学性能显著提高<sup>[5-6]</sup>。糠醛是经济环保的甲醛替代品, 可用于合成酚醛树脂。糠醛树脂比亚甲基桥相连的甲醛树脂结构更加稳定。因此, 腰果酚-糠醛树脂比腰果酚-甲醛树脂具有更为优异的机械性能、热稳定性和耐化学品性<sup>[7-8]</sup>。腰果酚-糠醛树脂虽然具有诸多优异性能, 但单独使用时容易脆性断裂。此外, 为抑制腰果酚树脂固化过程中产生的水分使树脂形成多孔结构, 常采用天

收稿日期: 2018-01-10

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(K-JBYWF-2016-T18, K-JBYWF-2017-T17)

作者简介: 张凯强(1990—), 男, 山东济宁人, 助理工程师, 硕士, 主要从事新型生物基材料的研究; **E-mail:** kaiqiang.zhang@foxmail.com

\* 通讯作者: 黄鑫, 研究员, 主要从事生物基新材料和新型树脂的研究; **E-mail:** 15822982856@163.com。

然纤维和环氧树脂改性<sup>[9-11]</sup>。液晶(LC)环氧树脂是将 LC 基元通过环氧化反应生成环氧化合物,再通过固化得到分子局部交联有序的结构,在固化过程中晶相易自发取向形成增强结构,融合了 LC 有序和网络交联的特性,具有比传统的无定型环氧树脂更好的热稳定性和更加优异的力学性能,且 LC 环氧树脂具有刚性链并能参与交联,不会引起玻璃化转变温度和模量的降低<sup>[12-13]</sup>。环氧树脂常用芳香族胺类化合物作固化剂,刚性结构的低相对分子质量环氧单体与芳香族胺类化合物共混,可形成 LC 结构并保存在交联网络中,可提高固化物的机械性能、电性能和热稳定性<sup>[14-15]</sup>。本研究采用芳香族胺类化合物联苯二酚二缩水甘油醚(BP)与对氨基苯氨基砒(SAA)共混,用于改性腰果酚-糠醛树脂,借助偏光显微镜、差示扫描量热仪、热重分析仪、扫描电镜以及力学性能测试仪探讨了液晶环氧树脂对腰果酚-糠醛树脂热稳定性及力学性能的影响,以期获得性能优良的生物基腰果酚-糠醛树脂。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料及仪器

腰果酚-糠醛树脂(CFR),武汉国漆有限公司;对氨基苯氨基砒(SAA)、联苯二酚,美国 Hybrid Plastics 公司。苄基三甲基溴化铵、氢氧化钠,天津科密欧化学试剂有限公司。四氢呋喃、环氧氯丙烷、丙酮,天津希恩思化工技术有限公司。

DSC 200 差示扫描量热仪,DSC/DTA-TG/STA 409 PC Luxx 热重分析仪,德国 NETZSCH 公司;傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;DM4500P 偏光显微镜(含有 Linkam LTS-350 型热台和 TMS-94 温度控制器),德国 LEICA 公司;XJLD-50 冲击强度试验机,承德市金建检测仪器有限公司;XL30 扫描电子显微镜,荷兰 FEI 公司。

### 1.2 联苯二酚二缩水甘油醚(BP)的合成

将联苯二酚(20 g, 0.11 mol)、苄基三甲基溴化铵(0.786 g, 0.003 mol)、环氧氯丙烷(180 mL, 2.20 mol)共混后加入 250 mL 圆底烧瓶中,机械搅拌下加热回流反应 1 h。将 8.40 g NaOH 溶于 50 mL 水配成 15%的 NaOH 溶液,滴加到反应液中,2 h 滴加完毕。常温下搅拌反应 2 h,然后经减压蒸馏除去过量的环氧氯丙烷。产物经水、甲醇分别洗涤 3 次,过滤,干燥,得到白色粉末产物即为联苯二酚二缩水甘油醚(BP)。

### 1.3 液晶环氧树脂改性腰果酚-糠醛树脂的制备

按  $n(\text{SAA}) : n(\text{BP})$  为 0.35 : 1 称取一定量的 SAA 和 BP,溶解于四氢呋喃/丙酮的混合溶液中,形成 BP-SAA 混合溶液。将一定量 BP-SAA 加入腰果酚-糠醛树脂中,分别制备成 25%的树脂-二甲苯混合溶液(25%为树脂共混物在二甲苯溶剂中的质量分数)。其中当 BP-SAA 用量为 BP-SAA/腰果酚-糠醛树脂共混物质量的 0、10%、30%和 50%时的树脂-二甲苯混合溶液分别标记为 BP-SAA-0、BP-SAA-10、BP-SAA-30和 BP-SAA-50。

将混合物在 40 °C 加热 10 h,然后注入尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm 的模具中,在真空烘箱中依次在 80、120、180 °C 分别加热 4 h,得到改性树脂的固化样条。

### 1.4 性能测试

**1.4.1 红外光谱(FT-IR)分析** 采用傅里叶变换红外光谱仪,以溴化钾压片,分别对 BP、BP-SAA-30(未固化)及 BP-SAA-30(固化)的样品做红外光谱分析,测定波数范围为 500~4000  $\text{cm}^{-1}$ 。

**1.4.2 差示扫描量热(DSC)分析** 分别对 BP-SAA-0、BP-SAA-10、BP-SAA-30、BP-SAA-50 改性树脂做 DSC 分析,测定玻璃化转变温度。温度范围 0~250 °C,氮气保护,升温速度 10 °C/min。

**1.4.3 热重(TGA)分析** 采用热重分析仪分别对 BP-SAA-0、BP-SAA-10、BP-SAA-30、BP-SAA-50 改性树脂做热性能分析,温度范围 30~500 °C,氮气保护,升温速度 10 °C/min。

**1.4.4 偏光显微镜(POM)分析** 采用偏光显微镜并配备 Linkam LTS-350 型偏光控温热台和 TMS-94 温度控制器调整温度,观察不同温度下 BP 的晶态结构,BP-SAA(固化)与 BP-SAA-30(固化)的液晶形态。

**1.4.5 力学性能测试** 按标准 ASTM—D256,采用冲击试验机测定 BP-SAA-0、BP-SAA-10、BP-SAA-30 及 BP-SAA-50 固化样品的冲击强度。每个试样测量 10 个样品,求平均值,得到冲击强度。

**1.4.6 扫描电镜(SEM)分析** 将冲击强度试验的样品断面喷金处理,采用XL30扫描电镜分析冲击断面形貌。

## 2 结果与分析

### 2.1 红外光谱分析

图1是BP、BP-SAA-30(未固化)和BP-SAA-30(固化)的红外谱图。如图所示,915和1500  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰分别归属于BP结构中环氧基团和苯环的振动峰,表明BP合成成功。3300和1085  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰分别是腰果酚-糠醛树脂中酚羟基和与羟基相连的—C—O—的伸缩振动峰<sup>[5]</sup>。此外,2945~2900  $\text{cm}^{-1}$ 之间的峰为腰果酚-糠醛树脂中的—CH<sub>3</sub>峰。在BP-SAA-30(固化)样品的红外谱图中,高温固化后,915、1085  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰都已经消失,3300  $\text{cm}^{-1}$ 处的酚羟基峰显著变弱,表明BP中的环氧基团已经与腰果酚-糠醛树脂中的羟基反应生成交联结构。1695和3400  $\text{cm}^{-1}$ 峰分别为酰胺结构中—C=O的伸缩振动吸收峰和—NH—的伸缩振动峰<sup>[14]</sup>,表明环氧基团与氨基反应生成BP-SAA结构。红外分析结果表明:BP、SAA与腰果酚-糠醛树脂共混,经高温固化后,BP与SAA皆能参与固化交联,且BP与SAA能生成BP-SAA结构。

### 2.2 偏光显微镜分析

树脂固化过程中形成的有序结构可以改善树脂的性能。利用差示扫描量热仪(DSC)以及偏光显微镜研究升降温过程中BP的介晶相结构,见图2和图3。

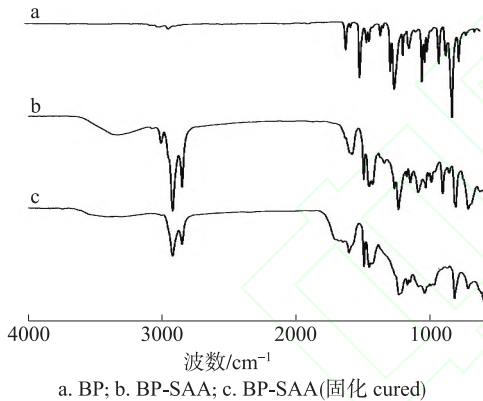


图1 红外谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of samples

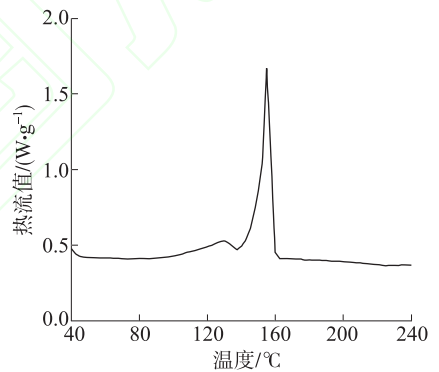
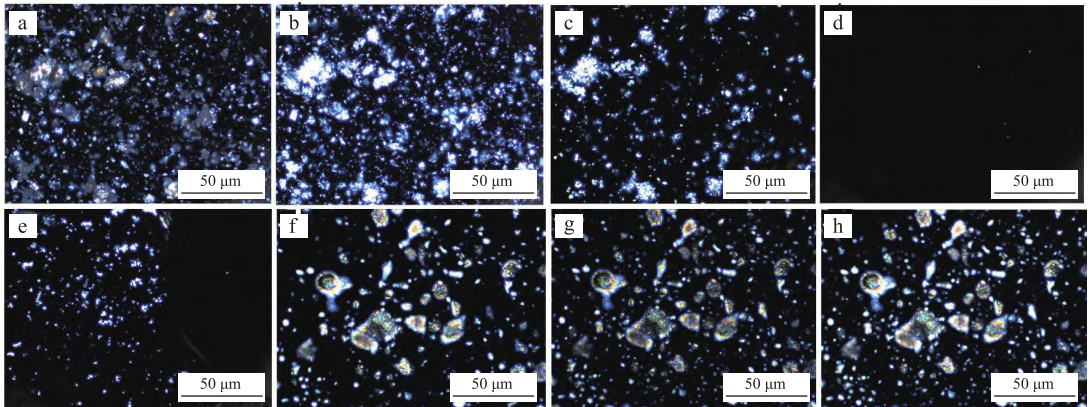


图2 BP的DSC谱图

Fig. 2 DSC curve of BP



升温 heating: a. 30 °C; b. 156 °C; c. 160 °C; d. 180 °C

降温 cooling: e. 160 °C; f. 156 °C; g. 150 °C; h. 30 °C

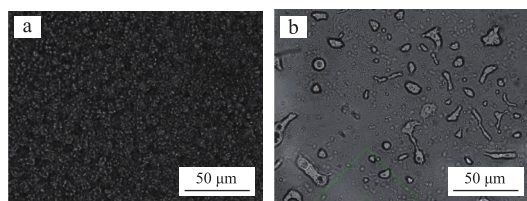
图3 升降温过程中BP的偏光显微镜照片

Fig. 3 Polarizing microscope images of BP upon heating and cooling process

由图2可知,合成的BP只有一个熔融峰,且熔融温度为156 °C,这与Shen等的研究结果一致<sup>[15]</sup>。



图3为升降温过程中BP的偏光显微镜照片,主要观察升降温过程中是否发生了光的双折射现象。SAA是一种具有4个官能团的固化剂并拥有两种不同活性的氨基。由于苯环的吸电子效应,与苯环相连的氨基具有更高的反应活性<sup>[16-17]</sup>。将BP与SAA共混,观察是否具有液晶相结构。由图2中的DSC谱图启发,将固化温度确定在180℃。由图4(a)可以看出,BP-SAA中可以观察到明显的光的双折射现象。这是由于氨基与环氧基团之间的反应,改变了介晶相的外部条件,从而促进BP刚性联苯结构自发取向,使得不具有液晶结构的BP具有了液晶形态。因此,SAA具有促进BP形成液晶结构的作用<sup>[17]</sup>。此后,将少量BP、SAA与腰果酚-糠醛树脂共混,观察固化的改性树脂BP-SAA-30是否依然具有液晶结构。如图4(b)所示,经高温固化后,即使BP-SAA的加入量相较于腰果酚-糠醛树脂只有30%,岛状的液晶相仍保留并分散于基体中。



a. BP-SAA; b. BP-SAA-30

图4 材料固化后的偏光显微镜照片

Fig. 4 POM images of cured BP-SAA and BP-SAA-30

### 2.3 热性能分析

利用DSC和TGA研究液晶环氧树脂改性的腰果酚-糠醛树脂的热性能,如图5所示。腰果酚中的长链结构增加了树脂链之间的距离并且减少了分子间作用力,从而使得腰果酚的玻璃化转变温度( $T_g$ )较低,所以BP-SAA-0样品的 $T_g$ 只有60.4℃。与BP-SAA-0样品相比,随着BP-SAA添加量的增加,BP-SAA-10与BP-SAA-30样品的 $T_g$ 分别升高至62.2与65.5℃,这是由于液晶相能够阻止固化树脂中的链移动。此外,液晶结构与含有多官能团的腰果酚-糠醛树脂反应,增加了交联密度,进一步限制链的移动。对于BP-SAA-50样品, $T_g$ 温度可增加到70.2℃。

TGA用于表征树脂固化物的热稳定性。由于糠醛具有更好的稳定性,腰果酚-糠醛树脂的质量损失5%时的热分解温度( $T_d$ )要高于腰果酚-甲醛树脂<sup>[18]</sup>,并且热失重曲线只有一步的质量损失, $T_d$ 在300℃左右。随着BP-SAA用量的增加,BP-SAA-10、BP-SAA-30和BP-SAA-50样品的 $T_d$ 分别升高至341.6、363.5和377.4℃,热稳定性逐渐提高。因此,BP-SAA液晶相结构使得改性树脂的玻璃化转变温度和热分解温度上升,热稳定性显著提高。

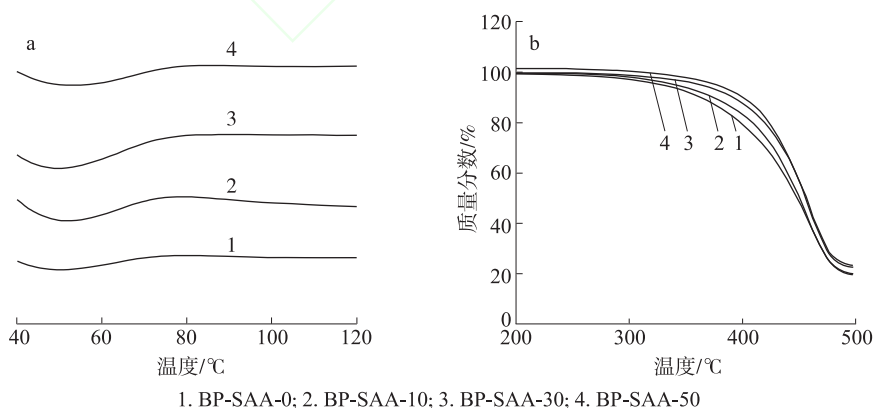


图5 BP-SAA的DSC(a)与TGA(b)曲线图

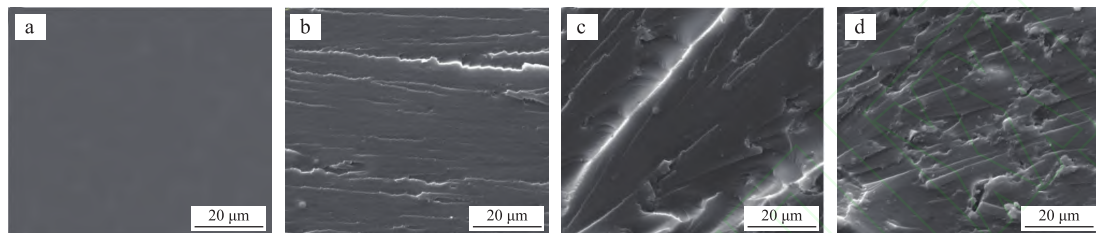
Fig. 5 The DSC (a) and TGA (b) of composite resins of BP-SAA

### 2.4 冲击强度测试

未改性树脂(BP-SAA-0)的冲击强度为4.5 kJ/m<sup>2</sup>。随着BP-SAA的加入,BP-SAA-10的冲击强度为10.5 kJ/m<sup>2</sup>,复合树脂的冲击强度逐渐升高;当加入30%的BP-SAA时,复合树脂的冲击强度约为BP-SAA-0的3倍,达到15 kJ/m<sup>2</sup>;当用量增加到50%时,冲击强度下降为14 kJ/m<sup>2</sup>,仍远高于未经改性的树脂。Punchaipetch等<sup>[12-13]</sup>的研究结果表明:随着液晶环氧树脂的加入,改性树脂的冲击强度逐渐升

高,达到最高值后,随着液晶环氧树脂的持续增加,冲击强度反而会有所减小,这与本实验的研究结果一致。

冲击强度断裂面的 SEM 照片见图 6。改性和未经改性的树脂展现出完全不同的断裂面。对于 BP-SAA-0 固化试样来说,由于组成单一,断裂面非常平滑,并且没有裂纹的出现,表现为脆性断裂。对于 BP-SAA-10 试样,裂纹开始出现,但整体来说断裂面仍然比较光滑。BP-SAA-30 和 BP-SAA-50 试样有大范围的裂纹产生和应力发白,表现为明显的韧性断裂特征。裂纹的增加使得表面能够吸收更多的冲击能量,韧性增强,从而使得冲击强度增加。



a. BP-SAA-0; b. BP-SAA-10; c. BP-SAA-30; d. BP-SAA-50

图 6 BP-SAA 冲击断裂面 SEM 图片

Fig. 6 Impact surfaces of the composite resins of BP-SAA

对于 BP-SAA 改性的腰果酚-糠醛树脂,各向异性的液晶相通过化学键与基体连接,分散并“冻结”在改性树脂中。在应力作用下,裂纹首先在各向同性的非晶域内发生,沿着应力方向发展。由于液晶相与腰果酚-糠醛基体的性质不同,液晶相与基体的相界面产生应力集中,有应力发白现象产生。形成的微裂纹发展过程中也会被液晶域所阻碍,应力被分散或终止。BP-SAA 液晶相可作为应力集中物,裂纹的扩展会消耗大量的能量,起到增韧效果<sup>[19-20]</sup>。

### 3 结论

**3.1** 自制联苯二酚二缩水甘油醚(BP),并利用偏光显微镜观察其在升降温过程中的晶态变化。结果表明:BP 本身不具有液晶态结构。将氨基苯氨基砒(SAA)与 BP 共混得到 BP-SAA 共混物,高温固化可生成液晶态结构,这是由于氨基与环氧基团之间的反应,促进了 BP 刚性联苯结构的自发取向,使得不具有液晶结构的 BP 具有了液晶形态。

**3.2** 将 BP、SAA 与腰果酚-糠醛树脂共混得到改性生物基腰果酚-糠醛树脂,结果表明:经高温固化后,即使 BP-SAA 的加入量相较于腰果酚-糠醛树脂较少,岛状的液晶相仍会保留并分散于基体中;随着 BP-SAA 液晶环氧树脂的加入,玻璃化转变温度由 60.4 °C 增加到 70.2 °C,热分解温度由 300.3 °C 增加到 377.4 °C;当 BP-SAA 的添加量为 30%时,冲击强度达 15 kJ/m<sup>2</sup>,约为未改性树脂(4.5 kJ/m<sup>2</sup>)的 3 倍。

#### 参考文献:

- [1] VOIRIN C, CAILLOL S, SADAVARTE N V, et al. Functionalization of cardanol: Towards biobased polymers and additives[J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(9): 3142-3162.
- [2] 霍淑平,陈健,刘贵锋,等. 腰果酚基环氧磷酸酯对 E-51/IPDA 环氧树脂体系性能的影响[J]. *林产化学与工业*, 2017, 37(6): 28-34.  
HUO S P, CHEN J, LIU G F, et al. Effects of cardanol-based epoxidized phosphate on the properties of E-51/IPDA epoxy resin system[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2017, 37(6): 28-34.
- [3] 陈玉,林金火. 含铜氮配键腰果酚醛缩聚物的特性及表征[J]. *林产化学与工业*, 2003, 23(3): 61-64.  
CHEN Y, LIN J H. Characterization of cardanol-aldehyde condensation polymer containing copper-nitrogen coordinated bond[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2003, 23(3): 61-64.
- [4] 霍淑平,孔振武,陈健,等. 腰果酚醛环氧树脂的合成与表征[J]. *林产化学与工业*, 2012, 32(6): 41-46.  
HUO S P, KONG Z W, CHEN J, et al. Synthesis and characterization of cardanol novolac epoxy resin[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2012, 32(6): 41-46.
- [5] CARDONA F, KIN-TAK A L, FEDRIGO J. Novel phenolic resins with improved mechanical and toughness properties[J]. *Journal of Applied*

- Polymer Science, 2012, 123(4): 2131–2139.
- [6] WANG F, HUANG Z, LIU Y, et al. Novel cardanol-containing boron-modified phenolic resin composites: Non-isothermal curing kinetics, thermal properties, and ablation mechanism[J]. High Performance Polymers, 2017, 29(3): 279–288.
- [7] MISHRA D K, MISHRA B K, LENKA S, et al. Polymers from renewable resources. VII: Thermal properties of the semi-interpenetrating polymer networks composed of castor oil polyurethanes and cardanol-furfural resin[J]. Polymer Engineering & Science, 1996, 36(8): 1047–1051.
- [8] SRIVASTAVA R, SRIVASTAVA D. Preparation and thermo-mechanical characterization of novel epoxy resins using renewable resource materials[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2015, 23(3): 283–293.
- [9] MAFFEZZOLI A, CALO E, ZURLO S, et al. Cardanol based matrix biocomposites reinforced with natural fibres[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64(6): 839–845.
- [10] AGGARWAL L K, THAPLIYAL P C, KARADE S R. Anticorrosive properties of the epoxy-cardanol resin based paints[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 59(1): 76–80.
- [11] KATHALEWAR M, SABNIS A. Epoxy resin from cardanol as partial replacement of bisphenol-A-based epoxy for coating application[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2014, 11(4): 601–618.
- [12] PUNCHAIPTCH P, AMBROGI V, GIAMBERINI M, et al. Epoxy+ liquid crystalline epoxy coreacted networks. II: Mechanical properties[J]. Polymer, 2002, 43(3): 839–848.
- [13] PUNCHAIPTCH P, D'SOUZA N A, BROSTOW W, et al. Mechanical properties of glass fiber composites with an epoxy resin modified by a liquid crystalline epoxy[J]. Polymer Composites, 2002, 23(4): 564–573.
- [14] LIU J, WANG C, CAMPBELL G A, et al. Effects of liquid crystalline structure formation on the curing kinetics of an epoxy resin[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997, 35(6): 1105–1124.
- [15] SHEN M M, LU M G, CHEN Y L, et al. Nanocomposites based on liquid-crystalline epoxy-clay: Synthesis and morphology[J]. Polymer international, 2005, 54(8): 1163–1168.
- [16] JANNESARI A, GHAFARIAN S R, MOLAEI A. The effect of curing reaction on mesophase-rich islands of segmented main chain liquid crystalline oligoesters[J]. Reactive and Functional Polymers, 2006, 66(11): 1250–1262.
- [17] LI Y, BADRINARAYANAN P, KESSLER M R. Liquid crystalline epoxy resin based on biphenyl mesogen: Thermal characterization[J]. Polymer, 2013, 54(12): 3017–3025.
- [18] SWAIN S K, SAHOO S, MOHAPATRA D K, et al. Polymers from renewable resources. V: Synthesis and characterization of thermosetting resins derived from cashew nut shell liquid (CNSL)-furfural-substituted aromatic compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 54(10): 1413–1421.
- [19] TANG G, YAN Z, MA L, et al. Modification of urushiol derivatives by liquid crystal epoxy resin[J]. International Journal of Polymer Science, 2015, 132809: 1–8.
- [20] ORTIZ C, BELENKY L, OBER C K, et al. Microdeformation of a polydomain, smectic liquid crystalline thermoset[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(8): 2079–2086.