

JE-312液体橡胶环氧在E51/聚醚胺固化体系中的应用

绵阳新天化工有限公司 李虎

摘要: 在环氧树脂(E51) /聚醚胺固化剂(D-230)体系中引入 JE-312 液体橡胶环氧, 并研究用量对体系拉伸性能和粘接性能的影响。研究表明, JE-312 液体橡胶环氧加入极大地提高了 EP 体系的断裂伸长率和冲击强度, 剪切强也明显得到提高, 全面提高了固化物机械性能; 固化过程中放热峰也明显降低。

关键词: 聚醚胺; 固化剂; 增韧性; 粘接性能

前言

环氧树脂因具有优异的粘接性能、力学性能和耐化学药品性能而广泛用于树脂基体、涂料和胶粘剂等领域, 然而环氧树脂又由于质脆、断裂伸长率小和弹性差等缺点在应用时性能受到了制约。

在风能叶片制造中大多选用双酚 A 型/聚醚胺 D230 固化体系, 聚醚胺由于自身具有醚键结构, 柔性相对相好, 但 D230 分子链段短交联密度高, 固化物依然存在脆性。双酚 A 型/聚醚胺 D230 固化体系可用环氧稀释剂的加量和长链的聚醚胺来提高柔性, 如 DER-732, DER-736, D-2000、T-5000 等, 但加入后在拉伸强度和耐热性上影响较大。

采用环氧树脂增韧技术, 是制备高性能基体树脂有效的技术手段。采用 JE-312 液体橡胶环氧引入双酚 A 型/聚醚胺 D230 固化体系, 增韧剂以与环氧树脂体系互溶的液态形式共混, 不增加粘度, 固化物可以形成“海岛结构”, 分散相的颗粒尺寸通常在微米尺寸级, 可以大幅度提高材料自身的断裂韧性(即抵抗裂纹扩展的能力)、拉伸断裂伸长率和粘接性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

双酚 A 型环氧树脂(E-51), 工业级, 无锡树脂厂; 聚丙二醇二缩水甘油醚(DER-732), 工业级, 美国 Dow Chemical 公司; 增韧剂, 工业级, 绵阳新天化工; 新戊二醇二缩水甘油醚(XY678), 安徽新远化工; 聚醚胺 D-230, 工业级, 美国 HUNTSMAN 公司; 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-560), 工业级(纯度 99%), 南京裕德恒精细化工有限公司; 丙酮、乙醇、重铬酸钠、浓硫酸、盐酸, 分析纯, 市售; 铝片(LY12-CZ), 自制; 砂布(80~100 目), 市售。

1.2 实验仪器

制作拉伸试样用模具, 自制; DHG-9075 A 型鼓风干燥箱, 成都烘箱厂; WDT 电子万能材料试验机, 承德精密试验机有限公司。

1.3 试样的制备

1.3.1 拉伸试样的制备

将树脂组分和固化剂组分按配比混合均匀后, 倒入涂有脱膜剂的模具中, (60 °C×2 h)放置使之初步固化, 而后置于干燥箱中进行后固化。后固化条件: 100 °C×2h。

1.3.2 粘接试样的制备

用丙酮擦洗铝片表面以除去可能的油脂, 然后用砂布打磨, 最后对铝片表面进行化学处理。化学处理方法: 将铝片置于 66~71 °C 的混合溶液中 [$m(\text{水}) : m(\text{重铬酸钠}) : m(\text{浓硫酸}) = 30 : 1 : 10$], 恒温 10 min 左右后取出, 水洗、醇洗, 烘干。

将表面处理过的铝片涂上偶联剂(KH-550 的乙醇溶液，浓度为 0.5％)，晾干后进行施胶、粘接和固化；固化条件与拉伸试样相同。

1.4 性能测试

1.4.1 拉伸性能测定

按照 GB/T 2 568-1995 标准进行测试，为了横向比较各体系的拉伸性能，试验速率统一为 10 mm/min。

1.4.2 拉伸剪切强度测定

按照 GB/T 7 124-1986 标准进行测试，实验速率定为 2 mm/min。

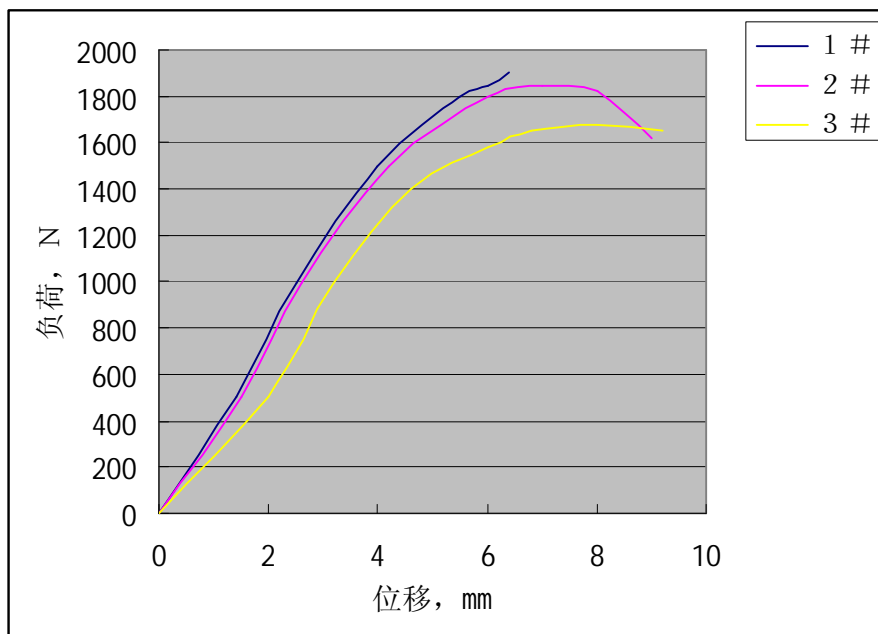
2 结果与讨论

2.1 JE312 对 E51/D230 的力学性能影响

编号		1	2	3	
配方组成（重量份 pbw）		增韧前	增韧后	对比配方	
甲组分	环氧树脂 DYD128	100	100	DYD128	100
	稀释剂 XY678	10	10	XY678	10
	增韧剂 JE312	/	20	DER732	20
	偶联剂 KH560	1	1	KH560	1
乙组分	固化剂 D230	36	38.5	D230	40
固化工艺		60 ℃×2 h+100 ℃×2 h			
固化物外观		透明	半透明	透明	
胶体性能	抗拉强度 MPa	38	45	28	
	抗拉弹性模量 MPa	3500	3300	2500	
	伸长率 %	5	8.5	8.8	
粘结性能	钢钢拉伸剪切强度 MPa	25	35	15	

从表中可以看出，引入增韧剂 JE312 后，固化物由未增韧前的透明物变成了经增韧后的半透明物，明显发生了相分离，形成了“海岛结构”，拉伸强度和断裂伸长率也都有大幅度的提高，拉伸剪切强度的提高更为明显，而抗拉弹性模量变化不大。对比配方中虽然可看到固化物伸长率有明显增长，但抗拉强度和粘接性能明显劣化。

应力—应变曲线如下：

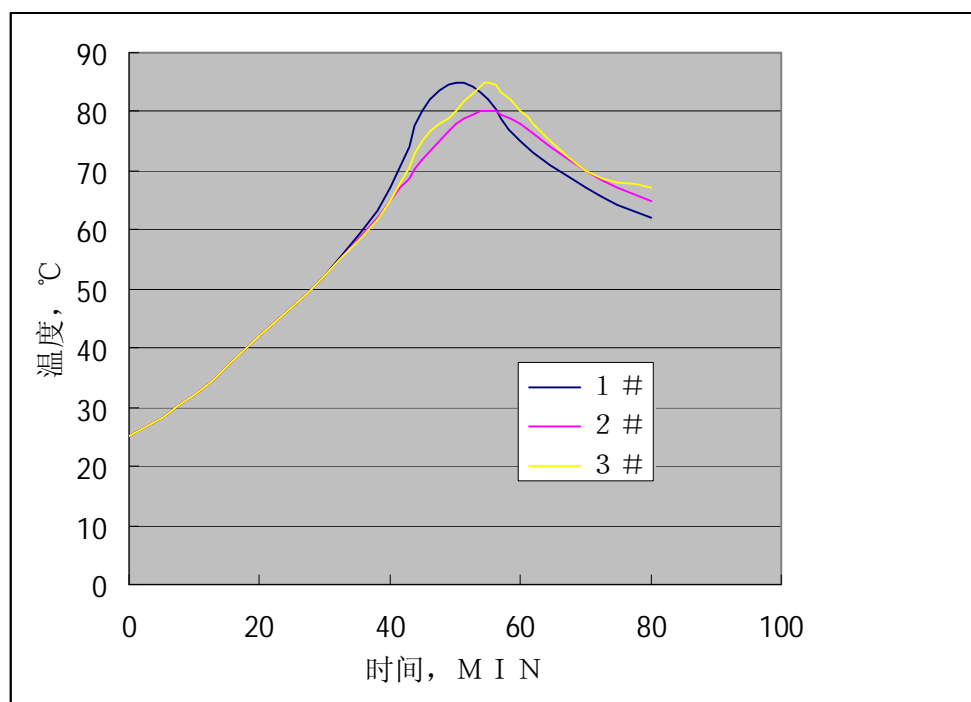


从图中可明显看出，经 JE312 增韧的 2# 配方应力应变明显发生屈服，而未增韧的两个配方断裂未发生屈服，因此，可以看出 JE312 在固化体系增韧效果明显。

2.2 JE312 对 E51/D230 的的影响

按实验配方在室温配置好 1#、2#、3# 样，分别称量 70 克放入 100ml 烧杯，然后同时将样品置入已恒温到 60℃ 的烘箱中。测试固化过程温度的变化。

放热峰曲线如下：



从上图可以看出，体系引入增韧剂 JE312 的 2#配方和 3#对比配方放热峰出现的时间均后移，这可能是这两个配方的反应速度低于未增韧的 1#配方的原因，通过对放热峰的高度比较，引入增韧剂 JE312 的 2#配方明显在放热峰值上要低于另两个配方，其原因是否与 JE312 原位分相会存在一定内在联系需要进一步的研究。

3 结 论

在环氧树脂(E51) /聚醚胺固化剂(D-230)体系中引入 JE-312 液体橡胶环氧，固化物形成了相分离结构，对提高固化物断裂伸长率和冲击强度具有良好效果，剪切强也明显得到提高；固化过程中放热峰比未经 JE312 增韧体系也明显要低，对改善固化工艺性能和固化物性能具有一定的作用。