

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.029

环氧树脂增韧研究进展

董慧民,钱黄海,翁传欣,刘佳丽,程丽君,李跃腾

(中国航发北京航空材料研究院,北京 100095)

摘要:概述了增韧环氧树脂 (EP) 的三种主要制备方法,即本体复合法、溶液复合法和机械复合法,综述了 EP 用增韧剂,如橡胶类弹性体、热塑性聚合物、热致液晶聚合物、超支化聚合物、无机/有机纳米粒子、互穿网络聚合物、复合柔性链段固化剂等及其增韧机理的研究进展,并讨论了增韧 EP 的物理力学性能、电学性能和热学性能等。最后,对 EP 增韧改性研究的发展趋势作出了展望。指出随着对增韧机制的深入理解,并基于不断完善材料基因组技术,探索新的增韧方法和工艺、开发新型多功能增韧剂,可在传统增韧、增强的基础上,进一步改善 EP 的热性能,并赋予其导热、导电、吸波、电磁屏蔽、阻尼减震等性能。

关键词:环氧树脂;增韧机理;功能化;性能

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0147-06

Review on Toughening Technology of Epoxy Resin

Dong Huimin, Qian Huanghai, Weng Chuanxin, Liu Jiali, Chen Lijun, Li Yueteng

(AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract : The preparation methods of toughening epoxy resin (EP) composites including bulk polymerization, solution blending, and mechanical blending were summarized. The research progress of toughening EP by rubber elastomers, thermoplastic resins, thermotropic polymers, hyperbranched polymers, interpenetrating network polymer, inorganic and organic nanoparticles, ionic liquid, hybrid toughener, and soft segment curing agents were reviewed. The mechanical properties, cure characteristics, electrical conductivity along with thermal behavior of toughening EP were discussed. Finally, the development trend of EP toughening modification research was prospected. It is pointed out that with the in-depth understanding of toughening mechanism, new toughening methods and processes are explored and new multi-functional toughening agents are developed based on the continuous improvement of material genome technology. On the basis of traditional toughening and strengthening, the thermal properties of EP are further improved and the properties of heat conduction, conductivity, wave absorption, electromagnetic shielding, damping and shock absorption are endowed.

Keywords : epoxy resin ; toughening mechanism ; functionalization ; property

环氧树脂 (EP) 是一种非常重要的热固性树脂,其由 EP 低聚物与固化剂反应形成,通常按化学结构和 EP 基的结合方式大体上分为 5 大类:缩水甘油胺类、缩水甘油酯类、缩水甘油醚类、脂肪族环氧化合物、脂环族环氧化合物^[1]。

EP 成本低廉,成型加工方法简单,固化后化学收缩率低,化学稳定性佳,且具有力学性能优异、粘接性能良好、耐磨性能突出、电绝缘性优秀特点,广泛应用于航空航天、电子工业、交通运输、建筑体育等军民领域^[2]。然而因纯 EP 中大量存在 EP 基团,固化后结构的化学交联密度高,分子链柔

顺性低、内应力大,导致 EP 固化物质脆性较大,耐冲击性和抗疲劳耐久性较差,限制了其在一些对耐久性和可靠性要求较高的高技术领域的应用与发展。因此,保持 EP 优异性能的同时,对 EP 增韧改性是很有必要的。

目前,业内主要有 3 种途径来增韧改性 EP^[3]:

(1) 将橡胶弹性体、核壳聚合物、热塑性树脂 (TP)、热致性液晶聚合物 (TLCP) 和纳米粒子等加入到 EP 基体中形成微观相分离或均相结构;

(2) 将 TP 在 EP 三维交联网络中连续贯穿形成互穿网

通信作者: 钱黄海,博士,研究员,主要从事高分子复合材料研究 E-mail : 18500211721@163.com

收稿日期: 2021-01-25

引用格式: 董慧民,钱黄海,翁传欣,等. 环氧树脂增韧研究进展 [J]. 工程塑料应用,2021,49(4):147-152.

Dong Huimin, Qian Huanghai, Weng Chuanxin, et al. Review on toughening technology of epoxy resins[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):147-152.

络结构来进行增韧;

(3) 通过调节 EP 的微观结构,如在三维交联网络中引入柔性更好的链段,以改善其分子柔顺性,或引入微观相分离结构,增强分子链段的变形协同性,实现增韧。

1 增韧 EP 的制备方法

目前增韧 EP 的制备方法主要有以下三种,即本体复合法、溶液复合法、机械复合法等。

1.1 本体复合法

本体复合法是制备增韧 EP 的常用方法,将增韧剂,如纳米填料与 EP 通过机械剪切混合,实现分散,有时还需要辅以加热。于永建等^[4]通过将有机蒙脱土(OMMT)加入 EP/聚氨酯(PUR)预聚体本体聚合物中,然后经脱泡浇注、固化,制备了不同 OMMT 含量的 EP/PUR/OMMT 三元共混纳米复合材料。结果表明,将 3% (质量分数,下同) 的 OMMT 加入 EP/PUR 复合体系中,OMMT 以剥离形态存在于基体中,此时较 EP/PUR 体系,EP/PUR/OMMT 纳米复合材料的冲击强度提高了 1.4 倍,并达到了最高值,且拉伸和弯曲强度也得到了提高;扫描电子显微镜(SEM)结构分析显示,其断面具有典型的韧性断裂特征;此外,EP/PUR/OMMT 体系的热稳定性也得到了改善。

1.2 机械复合法

机械复合法是将增韧剂和 EP 直接通过研磨机进行机械混炼。该方法成本低、工艺流程简单,加工过程中无溶剂引入,环境友好,在工业生产中得到广泛应用^[5-6]。任志东等^[5]利用机械研磨法将氧化石墨烯(GO)混入 EP (GH81) 中,具体方法是将 28 g 二氨基二苯基砜(DDS)和 1 g GO 加入到 100 g 自制的 EP 中,之后在 80℃下使用研磨机研磨处理 30 min,获得 GO 改性 EP。结果表明:GO 在 EP 中分散均匀,GO 没有影响 EP 的固化及熔融黏度。

1.3 溶液复合法

溶液复合法中在 EP 体系加入溶液,混合物黏度往往较低,有利于增韧剂均匀分散,因此非常有利于制备膜材料^[7]。

许孔力等^[7]通过溶液复合法制备了碳纳米管(CNT)改性 EP 纳米复合材料,具体方法为:将丙酮与四氢呋喃配成体积比为 1:1 的溶液,然后将 EP 溶解于其中,接着加入 1%, 2%, 3%, 4% 的 CNT 与相同用量的磷酸酯表面活性剂(牌号 TX-10),搅拌 1 h 后在 60℃下将溶剂挥发,最后于 120℃下固化得到 EP/CNT 纳米复合材料;此外,还利用机械复合法制备了相同配方的样品。结果表明,同机械共混法相比,溶液复合法中 CNT 在树脂基体中分散均匀,与树脂基体相容性良好,未出现明显团聚。力学数据表明, CNT 加入后,无论溶液复合法或机械共混法所制备的 EP/CNT 纳米复合材料的弯曲性能都有一定提升,但溶液复合法所制备材料的提升幅度更大。而且随着 CNT 的加入,复合材料的导电性能

大幅提升,当 CNT 添加量为 3% 时,提升幅度超过 9 个数量级,而机械共混法所制备材料导电性能基本不变。

2 增韧方法

2.1 橡胶类弹性体增韧 EP

橡胶类弹性体是应用最早且最广泛的增韧剂。EP 增韧用橡胶弹性体通常是反应性液态聚合物(RLP),即端基或侧基有活性官能团(如—COOH, —OH, —NH₂等),能与 EP 发生化学反应^[8]。决定橡胶弹性体增韧效果的因素:①橡胶分子在未固化 EP 中的溶解性;②橡胶分子能否在 EP 凝胶固化过程中析出,以合适的粒径及理想的形态均匀分散于 EP 中^[9]。

目前常用的 RLP 型橡胶及弹性体有端胺基丁腈橡胶(ATBN)、端环氧基丁腈橡胶(ETBN)、端羟基丁腈橡胶(HTBN)、端羧基丁腈橡胶(CTBN)、聚硫橡胶(PSR)、PUR 和硅橡胶(SR)等^[10]。其中 CTBN 含极性很高腈基团(—CN)且分子柔韧性较好,其增韧 EP 体系中形成了有助于改善复合材料韧性的“海—岛”态微观相分离结构^[9]。G. Tripathi 等^[10]制备了 CTBN (0~25%) 增韧 DDS 固化的双酚 A 型缩水甘油醚(DGEBA)/脂环族 EP 树脂(CAE)(质量比 3:1)体系。EP 复合树脂体系中加入 15% CTBN 时,其冲击强度、弯曲强度和拉伸强度等均达到最大值。

江铁等^[11]采用直接共混法制备了 EP/PSR 复合材料试样, PSR 添加量分别为 0%, 5%, 10%, 15%, 20%。研究表明:添加 PSR 后, EP 的玻璃化转变温度(T_g)发生降低;添加 PSR 能够有效提升 EP 的直流击穿场强; EP 介电常数和介电损耗随着 PSR 质量分数的增大先增大后减小; PSR 会使 EP 的表面电位衰减速度减慢。

除了相分离型的橡胶增韧复合物,还有共溶型橡胶复合物。肖来辉等^[12]将桐油酸与丙烯腈通过乳液聚合制得桐腈橡胶(CEAA),以 CEAA 增韧 EP。结果表明:CEAA 改善了 EP 的韧性,结构破坏断面呈韧性断裂粗糙特征,改性 EP 的断裂伸长率提高了 189%;复合树脂体系中未观察到微观相分离现象, CEAA 通过其结构中的柔性链段诱发塑性变形来增韧 EP。

PUR 具有特殊的分子软硬态嵌段结构和氨基甲酸酯、脲基甲酸酯等极性基团,表现出优异的性能^[13],是另一类使用较多的橡胶类弹性体。

何霞^[14]首先合成热塑性聚氨酯(TPU),然后将 TPU 加入到自修复 EP (EP-DA-TPU)。通过肉眼观测了 EP-DA-TPU 的修复行为,发现 TPU 添加量增加后, EP-DA-TPU 试样的裂纹愈合能力逐渐增强、修复速率逐渐提高,其首次修复效率明显改善,均能达到 80% 以上,三次修复后修复效率仍可超过 55%,说明 EP-DA-TPU 多次修复性能良好^[14]。推断 EP-DA-TPU 高效自修复机理为:热可逆 DA 反应与

TP 分子链的热扩散迁移的协同作用^[14]。

然而,由于 RLP 的本征力学性能偏低,且其在 EP 固化过程中微观相分离不彻底,仍会有部分 RLP 溶解于 EP 中没有析出,结果 RLP 在显著改善 EP 体系冲击强度的同时,也给树脂体系的力学性能(如弹性模量)和热性能(如 T_g , 热失重)带来负面影响。

2.2 核壳聚合物增韧 EP

自 20 世纪 90 年代以来,人们开始采用核/壳结构聚合物(CSP)增韧 EP 技术^[15]。CSP 粒子内部和外部分别富集不同的材料成分,结果其内核与外壳功能各异。与传统 EP/RLP 体系相比,由于 CSP 壳层絮凝性良好,其与 EP 共混后不相容,固化后能形成完全的“海-岛”态相分离结构,通过控制核壳材料组分和粒子尺寸,可显著改善 EP 的韧性。

Wan Weitao 等^[16]利用 CSP(聚甲基丙烯酸甲酯为壳,聚丙烯酸丁酯为核)对 EP 进行增韧研究。结果表明,添加 CSP 后,EP 树脂体系的破坏模式由脆性断裂转变为韧性断裂。较纯 EP 体系,当 CSP 添加量为 6% 时,树脂的冲击强度提高了 50%,并达到最大值;此后,随着 CSP 添加量继续增大,EP 的冲击强度下降,这是由于树脂基体中, CSP 粒子间距减小,且分散效果变差,不利于冲击能量耗散。

吴顺伟等^[17]采用可逆加成-断裂转移聚合(RAFT)方法合成甲基丙烯酰氧丙基七异丁基笼形倍半硅氧烷(MAiBuPOSS)和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物甲基丙烯酸乙酯(HEPO)的嵌段共聚物 PMAiBuPOSS-b-PHEPO (BCP),用于改性双酚 A 型 EP。发现 BCP 嵌段共聚物可在 EP 中发生自组装,形成了以含磷嵌段为壳、POSS 嵌段为核的核壳结构自组装体,研究表明,BCP 嵌段共聚物中 PHEPO 链段增强了聚合物与 EP 的相容性,PMAiBuPOSS 链段显著提高了 EP 的热稳定性和阻燃性能,且其力学性能也得到显著改善。

2.3 TP 增韧 EP

如前述,由于橡胶类弹性体分子量较低等自身先天限制,其引入到 EP 中会降低固化物的强度、模量及耐热性等性能,为了解决这些问题,研究人员又开发了高韧性、高强度和高耐热性 TP 增韧 EP 途径,能够明显提高 EP 韧性。使用较多的 TP 有聚砜(PSF)^[18]、聚醚砜(PES)^[19]、聚醚酮(PEK)^[20]、聚醚醚酮(PEEK)^[21]、聚醚酰亚胺(PEI)^[22]、聚苯醚(PPO)等。

陈正国等^[22]系统研究了 PEI 对 EP 性能的影响。溶解试验表明:PEI 与 EP 齐聚物相溶性良好;PEI 的加入降低了 EP 固化反应活化能,但没有改变其固化反应机理;随着 PEI 含量增加,EP/PEI 的结构从明显的微观相分离结构演变为双连续相结构和反转相结构。

不过,因 TP 分子量高,其用量较大时,在 EP 中的溶解性变差,进而流动性减弱,工艺性不好,且部分种类的 TP 与

EP 界面相容性不佳,影响增韧效果。因此,为了提高 TP 与 EP 的相容性及界面作用力,研究人员采用带有活性官能团的反应性 TP 对 EP 进行增韧改性,并取得一定成果^[23]。

罗华健^[23]为改善超高分子量热塑性苯氧树脂(PB)与 EP 基体的相容性,首先在催化剂作用下采用环氧氯丙烷对 PB 进行环氧化改性,然后环氧化 PB 参与 EP 固化反应。结果表明:经环氧化 PB 树脂改性后,EP 的玻璃化转变温度(T_g)略有增大;含有 7.5% 环氧化 PB 树脂的 EP 体系冲击强度最高,含有 5% 环氧化 PB 树脂的 EP 体系强度和弹性模量最高;可见,环氧化 PB 同时改善了 EP 的韧性和耐热性能。

2.4 TLCP 增韧 EP

TLCP 是一类性能特殊的 TP,其分子结构中含有一定量的柔性链段和大量的介晶刚性单元(甲基苯乙烯类、酯类、联苯类等),其表现出高强度、高模量和自增强等优异的力学性能以及更佳的耐热性^[24]。

液晶环氧树脂(LCEP)兼具 EP 和液晶的优点,并且与 EP 具有良好的相容性,可以用以对 EP 增韧^[25-29]。徐淑权等^[25]研究表明 LCEP 促进了 EP 的固化反应;随着 LCEP 添加量的增加,EP 树脂的力学性能得到改善,与未改性 EP 体系相比,LCEP 添加量为 7% 的 EP 树脂体系的冲击强度(34.51 kJ/m²)、弯曲强度(167.25 MPa)分别提高了 32.34%,15.14%,且达到最大值。

为了进一步改善 EP 基液晶化合物的性能,刘括等^[26]制备了 GO 接枝端基含 EP 基液晶的化合物(TLCP-g-GO),并与 EP 共混制备了 EP/TLCP-g-GO 复合材料。结果表明,TLCP-g-GO 对 EP 增韧效果明显。相比于纯 EP,TLCP-g-GO/GO 复合材料的拉伸强度和冲击强度分别提高 1.7 和 2.5 倍,弯曲强度和弯曲模量分别提高 89.1% 和 44.9%,且起始分解温度比纯 EP 有显著提高,复合材料的储能模量(E')和 T_g 都有明显提高。

与橡胶弹性体和 TP 增韧 EP 相比,TLCP 结构独特,即使在用量远远少于 TP(仅为工程塑料的 25%~30%)的情况下,仍可得到极好的增韧效果;但其存在如下缺点:成本高、原料来源困难和合成工艺复杂,熔点高,加工成型困难,在 EP 基体内分散不均等^[29]。

2.5 聚合物互穿网络结构(IPN)增韧 EP

IPN 增韧 EP 是 20 世纪 80 年代发展的一种新技术,IPN 不仅可提高复合材料的冲击强度和韧性,而且还可保持甚至改善其拉伸强度和耐热性能^[30-32]。这是由于与机械共混物不同,IPN 中聚合物组分材料间存在着分子链段水平的互相缠结和贯穿,从而表现出“强迫包容”和“协同效应”。

辛浩波等^[30]制备了丙烯酸酯、EP、聚氨酯酯 IPN 结构的弹性体,该复合材料拉伸强度和剪切强度最大值分别为 28.27 MPa 与 6.25 MPa,其耐酸性和耐水性良好。

M. Kostrzewa 等^[32]合成了二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)型 PUR 与 DGEBA 型 EP 的接枝互穿聚合物网络(EP/PUR),结果表明, PUR 添加量仅为 5% 或 10% 时,能显著改善 EP 的冲击性能、弯曲强度和弯曲断裂应变。还发现,包含高分子量更高(更多柔性链段)PUR 的 EP 具有更高的冲击强度,而包含聚乙二醇型 PUR 的 EP 具有更高的冲击强度和更高的弯曲弹性模量。这是由于 PUR 预聚物中的异氰酸根(—NCO)可与 EP 的羟基(—OH)发生化学反应,形成接枝 EP/PUR 的 IPN 结构,改善了 EP 和 PUR 的相容性。

2.6 超支化聚合物(HBP)增韧 EP

HBP 增韧 EP 的机理是通过 HBP 分子外层组装官能团,降低了体系中的分子链缠绕程度,使其结晶度下降,以此来调控 EP 的相结构,实现树脂体系韧性的改善^[33-35]。

黄凯等^[33]制备了末端为 EP 基团的超支化聚酯醚(HBPPE-epoxy),然后将 HBPPE-epoxy 添加到 EP/酸酐体系中,采用差示扫描量热研究了其对 EP 固化过程的影响,发现 HBPPE-epoxy 的添加会促进体系固化,使起始固化温度前移。当 HBPPE-epoxy 添加质量分数为 4.0% 时,固化物的冲击强度、弯曲强度、热分解温度、 T_g 分别提高了 70.66%、19.77%、7.8℃ 和 1.4℃。

Tang Bing 等^[34]采用准一步法合成了超支化聚氨酯(HBPu),然后利用其对酸酐固化的 DGEBA 进行增韧。研究表明:引入 HBPu 后,未固化 EP 体系的树脂黏度明显降低;固化后 EP 的冲击性能显著改善,但热性能(T_g 、热分解温度)和力学性能(拉伸强度和弯曲强度)基本保持不变。

胡慧慧等^[35]采用超支化聚酰胺酯增韧 EP 复合材料。结果表明,纯 EP 的冲击强度为 12.27 kJ/m^2 ,加入超支化聚酰胺酯后,EP 的冲击强度增大到 29.78 kJ/m^2 ,且弯曲和拉伸性能未下降。分析认为,增韧机理为 HBP 的空穴化,这也证实了在弯曲测试和冲击断面中出现的应力发白现象。

2.7 纳米粒子增韧 EP

纳米粒子因其对聚合物既增强又增韧的协同效应,是近来材料研究的热点之一,这归因于纳米粒子表面效应和量子尺寸效应等特性,其可与 EP 分子链发生更为广泛的物理或化学作用,形成较为理想的界面作用,使材料具有更佳的承载能力^[36]。

用来增韧 EP 的纳米填料包括无机纳米粒子和有机纳米粒子。其中无机填料因其成本低廉、所制复合材料的热膨胀性和收缩率低,弹性模量和冲击韧性较高,而得到较为广泛地应用。马晓倩^[37]通过对纳米氧化锆(ZrO_2)纳米粒子表面处理(KH-550)、超声分散等方式来改善其在 EP 基体中的分散性。结果表明,纳米 ZrO_2 表现出增韧-增强效应,与纯 EP 相比较,EP/ ZrO_2 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量分别最高可增大 44% 与 29%,断裂韧性最高可增大 63%,硬

度最高可增大 17%,力学性能改善的原因归因于改性粒子在基体中更加均匀的分散性、纳米粒子与 EP 间更佳的界面性能,进而显著改善了在裂纹扩展过程中的能量耗散机制^[38]。

碳纳米材料,包括 CNT 与石墨烯(GE)等,由于其独特的一维和二维结构,具有更高的表面积与体积比,使其更有利于改善聚合物基体的力学、电学、热学和阻隔性,是当前材料改性的热门研究。任小孟等^[39]对比了膨胀石墨、天然石墨、GO 与 GE 对 EP 的增强增韧作用。结果表明,膨胀石墨和天然石墨对 EP 没有增韧效果;GO 通过 EP 的银纹支化来起到增韧作用,但是对 EP 的强度产生一定程度的负面影响;GE 可同时起到增强与增韧效果,性能得以改善的机理是微观“海-岛结构”和纳米粒子的“裂纹钉锚效应”,且随添加量的增加,增韧效应增强。

因碳纳米材料表面活化能低,其与 EP 相容性并不理想,因此研究人员对碳纳米材料进行改性后使用。周洋龙等^[40]通过聚(苯乙烯-alt-马来酸酐)(SMA)上的酸酐与氨基化 CNT 表面的氨基基团进行酰胺化反应修饰 CNT,得到 CNT/SMA。后将 CNT/SMA 作为改性剂加入双酚 A 型 EP/甲基六氢苯酐(MHHPA)固化体系。结果表明,利用 SMA 修饰 CNT,在 CNT 表面引入了酸酐、羧酸反应基团,可参与 EP 固化反应,增强了 CNT 与 EP 的界面作用力,提高了固化物的交联密度,从而对固化物起到了增韧和增强的效果。

马春柳^[41]通过硅烷偶联剂(KH-570)对纳米 GE 的表面进行修饰后,与 EP 制备成复合材料。结果表明:修饰后的 GE(KH-GE)不影响 EP 的热稳定性,EP/KH-GE 复合材料的热稳定性与纯 EP 相比稍有上升。GE/KH-GE 在不影响 EP 力学性能的同时,对 EP 有增韧效果,与 EP 相比,无论修饰 GE 之前或者之后,随着 GE 的含量增加,进一步增大了 EP/GE 复合材料的冲击强度、断裂韧性和弯曲强度。EP/KH-GE 复合材料与 EP/GE 复合材料的断裂面与纯 EP 相比粗糙不平,为韧性断裂。

有机纳米弹性体,如羧基丁腈弹性体、丁苯吡弹性体等,除了具有纳米材料的特点外,还具有弹性体的韧性,而且其与 EP 相容性良好,是一类发展前景广阔的材料^[42]。Liu Jia 等^[43]利用两性乙烯-丙烯-EP 乙烷共聚物(PEP-PEO)纳米弹性体增韧 EP。研究发现,EP 韧性改善效应依赖于纳米弹性体的平均粒径,且当平均粒径为 15 nm 时,相比于纯 EP 树脂,复合体系的断裂强度提高了 180%,达到了最高值。

2.8 离子液体增韧 EP

离子液体是由无机阴离子和有机阳离子组成的熔融盐,其在室温或接近室温下呈液态,因其非挥发性,被公认为是“绿色材料”^[44]。离子液体具有“可设计性”,被用作聚合物的增塑剂、润滑剂、成核剂以及抗静电剂等^[45]。

刘括等^[46]利用丁烷离子液体掺杂 GE 改性 EP 复合

材料(EP/ILs-GNs)。结果表明,纯EP体系的冲击强度为 129 kJ/m^2 ,加入 0.2% ILs-GNs后EP/ILs-GNs复合材料提高到 227 kJ/m^2 ;此外,后者的拉伸性能和弯曲性能也得到显著改善,热分解温度也得到提高。

2.9 复合增韧 EP

随着技术发展,研究人员意识到同时采用两种增韧剂复合使用具有比单一增韧剂更佳的应用效果。

Sui Gang等^[47]研究表明在EP基体树脂中同时加入 0.3% 反应性纳米碳纤维(r-CNFs)和 0.2% CNTs后,改性树脂的断裂伸长率和弯曲强度比纯EP分别增大了 64% 和 45% ,比单独加入 0.5% r-CNFs复合材料体系的力学性能更好。而且动态机械热分析显示纳米复合材料的 E' 和 T_g 显著改善。

马春柳^[41]通过在EP中添加GE和羟基化多壁CNT(MWCNTs-OH),制备EP/(GE/KH-GE)/MWCNTs-OH复合材料。结果表明:GE/KH-GE和MWCNTs-OH在不影响EP力学性能的同时,对EP有协同增韧效果。当GE含量为 0.25% 时,随着MWCNTs-OH的含量增加,EP/(GE/KH-GE)/MWCNTs-OH的复合材料的冲击强度、断裂韧性和弯曲强度有所上升。

除了“无机-无机”复合改性外,“无机-有机”复合改性物也得到了广泛研究^[48-49]。李洪峰等^[48]采用经强酸处理的多壁CNT(MWCNTs)与丙烯酸酯嵌段共聚物(ACRBC)协同改性EP(EP/MWCNTs-ACRBC)。结果表明:相比于纯EP,EP/MWCNTs-ACRBC三元复合材料的力学性能得到改善,弯曲强度、弯曲弹性模量与冲击强度分别为 144 MPa 、 3662 MPa 和 19.5 kJ/m^2 ;其热性能也得到了增强, T_g 提高了 13.3% ,可达 197.5°C 。

2.10 柔性链段固化剂增韧 EP

综上所述,基于物理或化学原理改性EP的方法,均存在工艺路线复杂冗长等缺点,而通过利用含柔性链段的大分子固化剂,待EP固化结束后,该柔性链段天然键合于树脂体系的三维交联网络中,一方面改善了分子的柔顺性,促使树脂结构产生塑性变形,另一方面该柔性链段还会在树脂体系中产生微观相分离结构,能够缓解应力集中。因而,柔性链段固化剂在不增加工艺复杂性的前提下,可极大地改善EP的韧性^[50-52]。

Yang Yufang等^[50]研究发现,与传统刚性芳香胺固化剂相比,用含醚键($-\text{O}-$)和饱和烷烃链 $[-(\text{CH}_2)_n-]$ 等柔性基团的芳香胺固化剂(RAn)固化EP后,树脂体系的拉伸性能、冲击性能都有一定程度的改善,而弯曲及压缩性能略有下降。分析认为RAn在低温下可发生次级弛豫现象,这是EP固化树脂韧性改善的原因。

崔志强等^[52]以聚硫橡胶、乙二胺为原料合成了新的EP

固化剂(DAJL),结果表明,随着DAJL用量的增加,EP固化物的弯曲强度与拉伸强度均发生降低,冲击强度先增大后减小,当DAJL的质量分数为 20% 时,冲击强度达到最大(3.50 kJ/m^2),韧性较好,同时其它力学强度较高。冲击端口的SEM照片表明,DAJL固化剂的加入可以引发银纹,吸收冲击能,终止裂纹扩散。

3 结语

EP的改性研究正向着高性能、多功能、高附加值的方向发展。随着对增韧机制的深入理解,并基于不断完善的材料基因组技术,在传统增韧、增强基础上,探索新的增韧方法/工艺、开发新型多功能增韧剂,可进一步改善EP的热性能,并赋予其诸如导热、导电、吸波、电磁屏蔽、阻尼减震等性能。

参考文献

- [1] 陈平,等. 环氧树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
Chen Ping, et al. Epoxy resin and its application[D]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [2] Wu Tong, et al. Polymer Testing, 2019, 74:45-56.
- [3] 贺曼罗. 环氧树脂胶黏剂[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.
He Manluo. Epoxy resin adhesive[M]. Beijing: Sinopec Press, 2004.
- [4] 于永建,等. 工程塑料应用, 2019, 47(5):48-53.
Yu Yongjian, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):48-53.
- [5] 任志东,等. 航空材料学报, 2019, 39(2):29-36.
Ren Zhidong, et al. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39(2):25-32.
- [6] 孙攀,等. 粘接, 2018, 39(8):31-44.
Sun Pan, et al. Adhesion, 2018, 39(8):31-44.
- [7] 许孔力,等. 首都师范大学学报: 自然科学版, 2020, 41(2):28-31.
Xu Kongli, et al. Journal of Capital Normal University: Natural Sciences Edition, 2020, 41(2):28-31.
- [8] 陈青,等. 绝缘材料, 2011, 44(2):30-33.
Chen Qing, et al. Insulating Materials, 2011, 44(2):30-33.
- [9] Akbari R, et al. Iranian Polymer Journal, 2013, 22(5):313-324.
- [10] Tripathi G, et al. Materials Science & Engineering A, 2008, 496(1-2):483-493.
- [11] 江铁,等. 西安交通大学学报, 2020, 54(2):86-94.
Jiang Tie, et al. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2020, 54(2):86-94.
- [12] 肖来辉,等. 热固性树脂, 2019, 34(6):54-59.
Xiao Laihui, et al. Thermosetting Resin, 2019, 34(6):54-59.
- [13] 孙鹏宇,等. 山东化工, 2020, 49(10):77.
Sun Pengyu, et al. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(10): 77.
- [14] 何霞. 热塑性聚氨酯改性自修复环氧树脂研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2019.
He Xia. Study on thermoplastic polyurethane-modified self-healing epoxy resin[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University,

- 2019.
- [15] Wang Guojun, et al. Progress in Organic Coatings, 2004, 50(1):55-61.
- [16] Wan Weitao, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(2):1020-1028.
- [17] 吴顺伟,等. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(4):18-24.
Wu Shunwei, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(4):18-24.
- [18] Perez R M, et al. Polymer, 2007, 48(3):778-790.
- [19] Alessi S, et al. Polymer Degradation & Stability, 2011, 96(4):642-648.
- [20] Zhang Xiujuan, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 109(4):2 195-2 206.
- [21] 孙攀,等. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2011, 38(2):36-41.
Sun Pan, et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition, 2011, 38(2):36-41.
- [22] 陈正国,等. 合成纤维, 2020, 49(4):38-48.
Chen Zhengguo, et al. Synthetic Fiber in China, 2020, 49(4):38-48.
- [23] 罗华健. 环氧化苯氧树脂增韧耐高温环氧树脂的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
Luo Huajian. Toughening the high temperature epoxy resin with epoxidized phenox resin[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [24] 沈威,等. 热固性树脂, 2010, 25(3):49-54.
Shen Wei, et al. Thermosetting Resin, 2010, 25(3):49-54.
- [25] 徐淑权,等. 包装工程, 2016, 37(5):99-102.
Xu Shuquan, et al. Packaging Engineering, 2016, 37(5):99-102.
- [26] 刘括,等. 热固性树脂, 2015, 30(6):28-32.
Liu Kuo, et al. Thermosetting Resin, 2015, 30(6):28-32.
- [27] 杨浩. 联苯型液晶聚氨酯的合成及其对环氧树脂的增韧改性 [D]. 太原: 中北大学, 2019.
Yang Hao. Synthesis of biphenyl liquid crystalline polyurethane and toughening modification of epoxy resin[D]. Taiyuan: North University of China, 2019.
- [28] 刘柏松,等. 工程塑料应用, 2006, 34(3):20-22.
Liu Baisong, et al. Engineering Plastics Application, 2006, 34(3):20-22.
- [29] 梁伟荣,等. 玻璃钢 / 复合材料, 1997(4):3-4.
Liang Weirong, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composite, 1997(4):3-4.
- [30] 辛浩波,等. 弹性体, 2017, 27(2):5-9.
Xin Haobo, et al. Elastomer, 2017, 27(2):5-9.
- [31] 张铭,等. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2):196-199.
Zhang Ming, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2005, 21(2):196-199.
- [32] Kostorz M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(3):1 722-1 730.
- [33] 黄凯,等. 热固性树脂, 2020, 35(3):49-55.
Huang Kai, et al. Thermosetting Resin, 2020, 35(3):49-55.
- [34] Tang Bing, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(16):1 107-1 117.
- [35] 胡慧慧,等. 化工新型材料, 2009, 37(5):85-88.
Hu Huihui, et al. New Chemical Materials, 2009, 37(5):85-88.
- [36] Ma Jun, et al. Polymer, 2008, 49(16):3 510-3 523.
- [37] 马晓倩. 氧化锆纳米粒子 / 环氧树脂复合材料的制备及性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
Ma Xiaoqian. Preparation and properties of ZrO₂ nanoparticles / epoxy resin composites[D]. Dalian:Dalian University of Technology, 2019.
- [38] 叶凯. 纳米 SiC 改性环氧树脂胶黏剂性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
Ye kai. Research properties of nano-sic modified epoxy[D]. Wuhan :Wuhan University of Technology, 2012.
- [39] 任小孟,等. 化工新型材料, 2013, 41(9):114-116.
Ren Xiaomeng, et al. New Chemical Materials, 2013, 41(9):114-116.
- [40] 周洋龙,等. 热固性树脂, 2020, 35(1):32-38.
Zhou Yanglong, et al. Thermosetting Resin, 2020, 35(1):32-38.
- [41] 马春柳. 石墨烯 / 碳纳米管 / 环氧树脂复合材料的制备与性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2019.
Ma Chunliu. Study on preparation and performance of graphene / carbon nanotubes / epoxy resin composites[D]. Changchun: Jilin University, 2019.
- [42] 董玲,等. 玻璃钢 / 复合材料, 2013(1):20-24.
Dong Ling, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2013(1):20-24.
- [43] Liu Jia, et al. Acta Materialia, 2009, 57(9):2 691-2 701.
- [44] 王景红,等. 工程塑料应用, 2020, 48(1):123-127.
Wang Jinghong, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(1):123-127.
- [45] 冀茹鑫,等. 热固性树脂, 2018, 33(1):50-53.
Ji Ruxin, et al. Thermosetting Resin, 2018, 33(1):50-53.
- [46] 刘括,等. 热固性树脂, 2019, 34(4):31-44.
Liu kuo, et al. Thermosetting Resin, 2019, 34(4):31-44.
- [47] Sui Gang, et al. Materials Science & Engineering A, 2009, 512(1):139-142.
- [48] 李洪峰,等. 复合材料学报, 2020, 37(4):741-748.
Li Hongfeng, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(4):741-748.
- [49] 张博明,等. 材料工程, 2011(z1):59-64.
Zhang Boming, et al. Journal of Materials Engineering, 2011(z1):59-64.
- [50] Yang Yufang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(5):2 706-2 710.
- [51] 修玉英,等. 中国胶粘剂, 2008, 17(6):84-86.
Xiu Yuying, et al. China Adhesives, 2008, 17(6):84-86.
- [52] 崔志强,等. 热固性树脂, 2018, 33(2):35-38.
Cui Zhiqiang, et al. Thermosetting Resin, 2018, 33(2):35-38.