

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.029

环氧树脂增韧改性研究进展

杨浩,张彦飞,赵雪婷,黄振强

(中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘要:提出了对环氧树脂增韧改性的必要性,综述了近年来国内外学者对橡胶弹性体增韧、热致性液晶高分子增韧、热塑性塑料增韧、核壳聚合物增韧、超支化聚合物增韧改性环氧树脂的研究进展,并论述了这几种增韧剂的增韧机理及其增韧环氧树脂的优缺点。最后对几种环氧树脂增韧改性方法进行了对比,指出在增韧的同时降低对材料其他性能的负面影响、降低成本、协同增韧是未来的发展方向。

关键词:环氧树脂;增韧改性;机理;冲击韧性

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)12-0148-05

Research Progress of Toughening Modification of Epoxy Resin

Yang Hao, Zhang Yanfei, Zhao Xueting, Huang Zhenqiang

(School of Materials Science and Engineering of North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The necessity of toughening and modifying epoxy resin was put forward. The domestic and foreign scholars' research progress of epoxy resins toughening modified by rubber, thermotropic liquid crystal polymers, thermoplastics, core-shell polymers, and hyperbranched polymer in recent years was summarized. The toughening mechanism, advantages and disadvantages of these toughening agents were discussed. Finally the toughening modification of epoxy resin by these toughening agents was compared. It was pointed out that the future development direction was to reduce the negative impact on other properties of materials while toughening, reduce the cost and collaborative toughen.

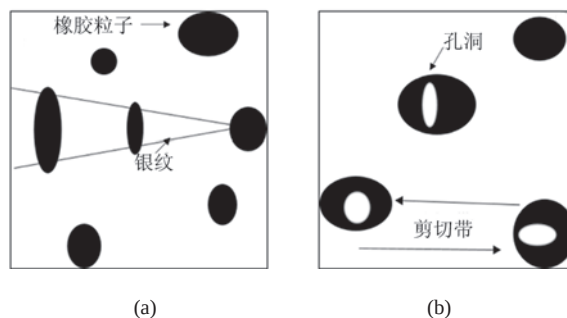
Keywords: epoxy resin; toughening modification; mechanism; impact toughness

环氧树脂 (EP) 是一种分子结构中含有环氧基团的热固性树脂^[1],其经过胺类、咪唑类、酸酐类等固化剂固化后^[2],具有良好的粘接强度、介电性能、耐腐蚀性能、力学性能以及较低的固化收缩率^[3],作为优良的基体材料被广泛应用于国防、军工、航空航天以及国民经济的各个领域^[4]。纯的 EP 固化后呈高度交联的三维网状结构^[5],其固化物存在质脆、韧性差、耐热性差以及耐冲击性差等缺点^[6],这些缺点制约了其在某些特殊领域例如航空航天领域的应用,因此要对 EP 进行增韧改性。近年来众多学者研究了各种 EP 增韧方式,以下笔者将对几种比较典型的增韧方法及其各自特点进行评述。

1 橡胶弹性体增韧

早前众多学者对橡胶类弹性体增韧 EP 展开了深入的研究,其增韧行为可以用“银纹-钉锚”和“孔洞-剪切带”

机理解释,如图 1 所示。“银纹-钉锚”机理即在 EP 连续相中的橡胶颗粒受应力诱发其产生银纹吸收能量,裂纹产生时橡胶起桥梁或钉锚作用对其进一步延伸起约束闭合作用。“孔洞-剪切带”机理即橡胶颗粒在固化冷却的过程中受到



a—“银纹-钉锚”机理;b—“孔洞-剪切带”机理

图1 橡胶颗粒增韧 EP 体系作用机理示意图

通讯作者:张彦飞,博士,副教授,主要从事复合材料成型工艺研究 E-mail: zhangyanfei208@sina.com

收稿日期:2018-09-12

引用格式: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.

流体静拉力,基体受到负载时裂纹前端会受到三向应力场作用,这两种作用力叠加使得橡胶颗粒内部或其与基体之间产生孔洞,这些孔洞可以缓解裂纹尖端的积累,同时可以增加橡胶粒子的应力集中使孔洞化作用进一步发生,并诱发橡胶粒子间基体树脂的局部剪切,减少基体的应力集中从而阻止其断裂。

Xi J J 等^[7]用端羧基丁腈橡胶 (CTBN) 对 EP 进行了增韧改性,研究表明,随着 CTBN 的加入,EP 树脂体系的冲击韧性得到了明显改善,当 CTBN 质量分数为 15% 时 EP 的冲击韧性达到最佳,较未加之前提高 47%,但是其玻璃化转变温度 (T_g) 以及拉伸、压缩性能均有所下降。

A. Ozturk 等^[8]研究了硅烷偶联剂 (SCA) 改性端羟基丁腈橡胶 (HTBN) 对 EP 的增韧,HTBN (1%) 和 SCA (2%) 与固化剂预混 60 min 后其固化物较纯 EP 的拉伸强度提高 10%,拉伸弹性模量提高 33%,断裂伸长率提高 27.9%,冲击韧性提高 43.2%。可见经 SCA 改性的 HTBN 对 EP 有良好的增韧作用,同时 EP 的其它力学性能也有一定的提高。

赵江涛等^[9]研究了端环氧基丁腈橡胶 (ETBN) 增韧 EP 的力学性能及微观形貌,其研究表明,随着 ETBN 含量的增加,EP 体系固化反应热逐渐下降,固化放热峰温度逐渐升高,弯曲强度和弯曲弹性模量都逐渐下降,冲击强度和断裂韧性则先升高后降低,当 ETBN 质量分数为 6.7% 时达到最大值,分别为 15.9 kJ/m² 和 0.74 MPa·m^{1/2}。未经过 ETBN 增韧的 EP 断裂面平滑,裂纹几乎呈直线状,为典型的脆性断裂;而经 ETBN 增韧过的 EP 断裂形貌为海岛不连续状,为韧性断裂。

应用橡胶弹性体增韧 EP 是目前较成熟的增韧技术,其增韧效果明显,能够有效提高 EP 基体的断裂韧性,但是其缺点是会一定程度地降低基体的其它力学性能以及热稳定性,只有通过特定方式对橡胶进行改性,才能在增韧的同时减小对基体其它性能的负影响。橡胶增韧这种方式研究时间久,工艺成熟,适合于大多数应用领域,但是无法实现在航空航天等要求严苛领域的应用,所以该方法有待于进一步优化改进。

2 热致性液晶高分子增韧

热致性液晶高分子 (TLCP) 从分子结构来看,其含有大量刚性基元和柔性链段,用这种结构增韧 EP 能够很好地提高其冲击韧性,与此同时不降低 EP 的其它力学性能和热学性能。TLCP 分布于 EP 中时能够改善 EP 的连续相性质,其增韧机理可以从以下两方面进行阐述^[10-11]:

(1) 固化剂与 TLCP 的反应速率要高于其与 EP 的反应速率,反应后的 TLCP 介晶基元取向排列,均匀排布于树脂基体中,当 EP 固化时介晶基元在基体中形成介晶域并能与

EP 基体很好地结合。由于介晶域与 EP 基体性质不同,在基体受到外力时产生屈服形变,介晶基元与基体界面产生集中应力,诱发银纹产生吸收大量的能量,从而起到增韧的作用。

(2) 基体受外力冲击产生银纹时介晶域可以起到类似桥梁搭接的作用,当银纹遇到须状介晶基元时可以被钝化,从而有效阻止银纹进一步推进扩展成为裂纹。

Zhang B L 等^[12]合成了一系列含有柔性间隔物和刚性液晶基元的新型活性增韧剂 (LCEUPPG),用来改性 EP/双氰胺固化体系,研究了改性体系的固化反应、表观活化能、固化机理、动态力学性能和冲击强度。结果表明,与未改性体系相比,LCEUPPG 加入 40% 时,EP/双氰胺的表观活化能由 146 kJ/mol 降低至 73.8 kJ/mol,冲击强度随 LCEUPPG 加入量的不同分别提高 3~7 倍,并保持了高动态模量和良好的热稳定性。

蒋玉梅等^[13]合成了液晶联苯聚氨酯 (LCPU),并将其应用于 EP 的增韧改性,研究了 LCPU 的含量对 EP 力学性能和热性能的影响。结果表明,LCPU 对 EP 有良好的增韧作用,同时热学性能也有所提高。与 EP 基体相比,5%LCPU 改性的 EP 冲击韧性提高了 100%~200%,弯曲强度提高了 40%~60%, T_g 提高了 25.4℃,玻璃态时的储能模量和橡胶态时的储能模量分别由 1.78 GPa 和 88 MPa 提高至 2.15 GPa 和 814 MPa。

黄志义等^[14]以对苯二酚二对苯甲酸酯 (HQB)、N,N-二(ω-羟乙基)苯均四甲酰二亚胺 (BHDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI) 为单体,利用溶液缩聚法合成了新型液晶聚氨酯 (HBLCP),并将该液晶聚氨酯与 EP 共混。结果表明,随着 HBLCP 的加入 EP 体系的冲击韧性呈现出先增大后下降的趋势,当 HBLCP 加入 3% 时可使 EP 体系的冲击强度提高 2.3 倍,SEM 观察发现断裂面呈现出典型的韧性断裂特征;与此同时拉伸强度和弯曲强度也有不同程度提高,其热分解温度也提高了 12~20℃。

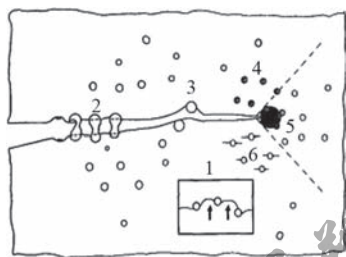
周桦林等^[15]采用自制液晶聚合物 (LCP) 来增韧 EP。研究表明,当 LCP 的添加量为 5% 时,冲击强度提高了 88.3%,其 T_g 和热失重温度分别提高 11℃ 和 3℃,断裂面呈现明显的韧性断裂特征。

从国内外学者对 TLCP 的研究可以看出,TLCP 对 EP 有良好的增韧效果,而且在增韧的同时不牺牲甚至可以提高 EP 的其他力学性能和热性能。近两年对 TLCP 的研究越来越多,尤其是液晶聚氨酯更加炙手可热,其特殊的“刚柔并济”结构为 EP 基体提供了优异的性能。该方法的缺点是合成 TLCP 的原材料昂贵,合成步骤繁琐、难度大,难以量产,仍然停留在实验室研究阶段,有待于研究者进一步开发出价廉性优的液晶高分子。

3 热塑性塑料增韧

热塑性塑料包括聚砜(PSF)、聚醚砜(PESU)、聚碳酸酯(PC)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚芳醚酮(PEAK)、聚苯醚(PPO)等,这些物质具有耐热性好、力学性能优异、耐腐蚀、耐酸碱等特点,可以用来增韧 EP。

热塑性塑料增韧 EP 的机理^[16]可以用图 2 所示的桥联-裂纹钉锚模型来解释。分散于 EP 中的热塑性塑料一般都拥有和 EP 基体相似的弹性模量以及远大于基体的断裂伸长率,当外力作用于基体而发生脆性开裂时,热塑性塑料颗粒能够起到桥联作用,从而阻止裂纹的扩展和延伸。此外,桥联力还会对桥联点处的裂纹起钉锚作用,裂纹尖端发生弯曲,热塑性粒子处产生二级裂纹,二级裂纹的形成会产生新的面,需要吸收更多的能量以形成新的非线性裂纹前沿,该前沿能够吸收能量,从而达到提高基体韧性的目的。



1—裂纹钉锚; 2—粒子架桥; 3—裂纹路径偏转; 4—粒子屈服;
5—粒子屈服诱发剪切带; 6—微裂纹

图2 桥联-裂纹钉锚模型

K. Mimura 等^[17]为了提高 EP 固化物的耐热性和韧性,将 PESU 加入到联苯型 EP 中,通过改变成型温度来控制 PESU 在 EP 中的分散状态,并研究了其对固化树脂的耐热性和韧性的影响。结果表明,在具有均相形态的树脂中,含有 10% PES 的树脂 T_g 增加约 20℃,并且断裂韧性值也比未改性树脂增加约 60%。在具有相分离结构的树脂上,仅当 PESU 形成连续相形态时才获得显著的韧性增加。

税荣森等^[18]研究了不同含量 PESU 对 EP 在常温和液氮温度(LNT)下的断裂韧性(K_{IC})、冲击韧性等力学性能的影响。结果表明,当 PES 含量达到 23% 时能够在 EP 中形成连续或半连续相结构,该结构能够有效提高基体韧性,阻止裂纹扩展,EP 的冲击韧性在 LNT 下增加了 59%, K_{IC} 室温和 LNT 下分别提高了 247% 和 77%,拉伸、压缩、弯曲性能都略有下降,拉伸性能受影响最大。

胡兵等^[19]研究了 PEEK 对 EP 的增韧改性。结果表明,PEEK 加入量为 6% 时冲击韧性达到 19.1 kJ/m²,相对于纯 EP 增加了 107.6%,韧性增加的同时基体的马丁耐热温度、压缩强度都没有降低。

郭宝春等^[20]研究了 PEI 对双酚 A 二异氰酸酯/酚醛

环氧树脂共混物的增韧行为。结果表明,15% 的 PEI 能够与共混物形成双连续结构,同时 K_{IC} 值提高至 1.45 MPa·m^{1/2},弯曲强度也有一定提高。

热塑性塑料在增韧 EP 时不仅能大幅度提高其韧性,而且不损耗基体的耐高温性能,能满足更多高端领域对 EP 韧性的需求。这类聚合物在加工过程中受到剪切力作用可以形成纤维状结构,因此能产生高度自增强作用。缺点是这类热塑性增韧剂添加时,一般需要先将其制成微细的粉状颗粒,才容易实现均匀分散,与树脂混合均匀形成连续相的难度较大。热塑性基体本身成本很高,改性后的环氧树脂体系成本更高,因此其产品主要应用于航空航天领域。

4 核壳聚合物增韧

核壳聚合物是指两种或者两种以上单体通过乳液聚合获得的一类聚合物复合粒子,粒子内外部分别富集不同成分,显示出特殊的双层或多层结构,可以通过控制粒子尺寸来改变聚合物组分从而达到减小基体内应力、提高强度、增加韧性的目的^[21]。机理可从图 3 直观看出。

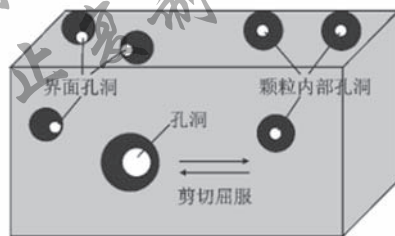


图3 核壳聚合物增韧机理^[21]

Wang J 等^[22]通过两步处理法成功制备了由嵌段共聚物颗粒(BCP)和核-壳颗粒(CSP)组成的混合物,并用其改性 EP。结果表明,与 EP, BCP/EP 和 CSP/EP 相比,BCP/CSP/EP 保持了 EP 的黏度和热稳定性,其弯曲强度和 K_{IC} 较纯 EP 分别增加了 28.9% 和 74.7%,而弯曲弹性模量降低了 9%。基于形态分析,提出了一个“空穴”机制来解释这样的协同增强作用如图 4 所示。

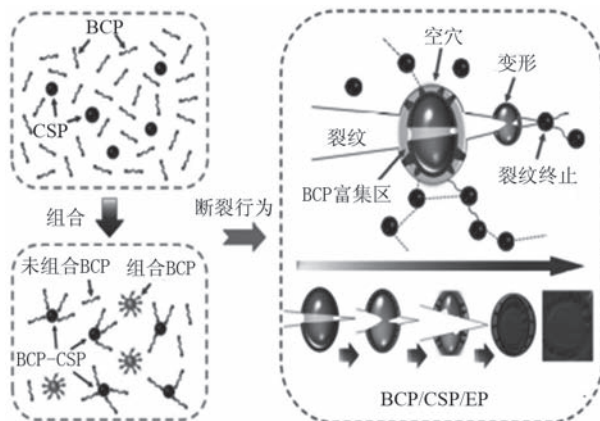


图4 BCP 和 CSP 在 EP 中的协同增韧机理

马宁波等^[23]用交联有机硅(PDMS)为核、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为壳的有机硅核-壳聚合物(CSP)来增韧EP。结果表明,10%的CSP对EP有良好的增韧效果,冲击强度较纯EP增加了95.3%,拉伸和剪切强度在CSP添加量为30%时达到最大,分别较纯EP增加了275%和120%。

用核壳聚合物改性EP其优势在于核壳成分不同,使得聚合物拥有特殊的多层结构体系,通过对不同成分和结构的核壳进行排列组合从而得到不同性能的核壳聚合物。由于核壳聚合物表面官能团能够与EP进行交联反应,所以其能够很好地溶于EP中,达到减少内应力,提高粘结强度和冲击韧性的目的。使用该方式增韧的缺点是降低了EP的弯曲性能。

5 超支化聚合物增韧

超支化聚合物是以低分子为生长点,通过逐步控制重复反应而得到一系列分子质量不断增长且结构相似的化合物,其理想分子结构如图5所示^[25]。

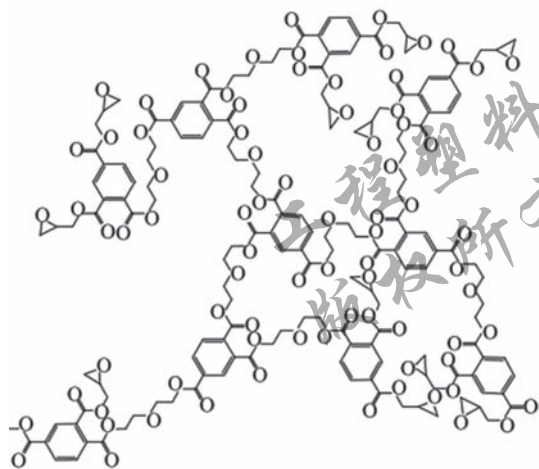


图5 超支化聚合物理想分子结构

罗凯等^[24]采用端羟基超支化聚酯(HBP-SA)和甲基四氢苯酐(MeTHPA)协同固化EP,结果表明,当加入HBP-SA时EP的固化收缩率降低,但是拉伸和冲击强度有所提高;当加入量为10%时拉伸强度和冲击强度分别提高150%和500%,增韧效果显著,但是与此同时固化物的弯曲强度和耐热性有所下降。

张博等^[25]通过一步法合成了端羧基超支化聚酯(CHP),然后与环氧氯丙烷经环氧化反应制备了端环氧基超支化聚酯(EHP),并用此改性EP体系,利用各种表征手段对该体系进行了表征。结果表明,合成了预期结构的EHP,数均分子量为1908,黏度为1522.5 mPa·s;当EHP含量15%时,改性EP体系的性能最佳,其冲击强度和弯曲强度分别为50.4 kJ/m²,201.0 MPa,较改性前分别提高了213%,37%;热变形温度为147.5℃,较改性前降了9%;热失重10%时

的温度为360℃,较改性前降了7.7%。

超支化聚合物增韧EP有如下优点:(1)其特殊的类球状结构能够在树脂固化时伸展从而降低固化物的固化收缩率;(2)其大量的端官能团能够与环氧基发生交联反应,从而大大提高其与EP的相容性,起到很好的内增韧作用,同时可以加快固化速度。缺点如下:(1)会一定程度地降低EP固化物的耐热性和力学性能;(2)合成的高聚物稳定性不好,分子结构无法有效控制,副产物的回收处理相对困难。

6 对比与展望

表1为不同增韧剂及增韧效果对比。

表1 不同增韧剂及增韧效果对比

增韧剂种类	对冲击韧性的影响	对其它力学性能的影响	对热性能的影响	成本
橡胶弹性体	提高40%左右	大幅度降低	大幅度降低	较低
TLCP	提高100%~700%	不降低甚至提高	提高	较高
热塑性塑料	提高60%~100%	小幅度降低	提高	高
核壳聚合物	提高70%~100%	有一定提高	保持不变	中等
超支化聚合物	提高200%~500%	有一定提高	小幅度降低	较高

目前国内外对EP增韧改性的研究已经取得了较大进展,但是大多数增韧剂在增韧的同时会在一定程度上牺牲EP的耐热性和力学性能。应用热致性液晶聚合物和热塑性塑料能够相对降低这些负面影响,但是这两种物质成本相对较高,因此如何降低这两种物质的成本将成为研究重点,研究这两种物质协同增韧EP也可能成为新的研究方向。

参考文献

- [1] 孙安. 塑料助剂, 2017(4):5-8.
Sun An. Plastics Additives, 2017(4):5-8.
- [2] 李永杰,等. 信息记录材料, 2016, 17(5):36-40.
Li Yongjie, et al. Information Recording Materials, 2016, 17(5):36-40.
- [3] 陈兵,等. 中国胶粘剂, 2017, 26(2):55-58.
Chen Bing, et al. China Adhesives, 2017, 26(2):55-58.
- [4] 胡传群,等. 化工新型材料, 2017, 45(1):4-6.
Hu Chuanqun, et al. New Chemical Materials, 2017, 45(1):4-6.
- [5] 陈西宏,等. 中国胶粘剂, 2015, 24(9):45-48.
Chen Xihong, et al. China Adhesives, 2015, 24(9):45-48.
- [6] 尹术帮,等. 热固性树脂, 2013, 28(4):46-50.
Yin Shubang, et al. Thermosetting Resin, 2013, 28(4):46-50.
- [7] Xi J J, et al. Toughening mechanism of rubber reinforced epoxy composites by thermal and microwave curing[J]. Journal of Applied Polymer Science. 2018, 135(5):457-467.

- [8] Ozturk A, et al. European Polymer Journal, 2001, 37:53–63.
- [9] 赵江涛,等. 合成橡胶工业, 2015, 38(6):447–451.
Zhao Jangtao, et al. China Synthetic Rubber Industry, 2015, 38(6):447–451.
- [10] 常鹏善,等. 高分子学报, 2002(5):682–684.
Chang Pengshan, et al. Acta Polymerica Sinica, 2002(5):682–684.
- [11] 赵莉. 绝缘材料, 2004(3):62–64.
Zhao Li. Insulating Materials, 2004(3):62–64.
- [12] Zhang B L, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 71:177–184.
- [13] 蒋玉梅,等. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(9):150–153.
Jang Yumei, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(9):150–153.
- [14] 黄志义,等. 复合材料学报, 2011, 28(5):64–68.
Huang Zhiyi, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5):64–68.
- [15] 周桦林,等. 重庆理工大学学报(自然科学), 2017, 31(11):74–77.
Zhou Hualin, et al. Journal of Chongqing University of Technology (Natural Science), 2017, 31(11):74–77.
- [16] 徐亚娟,等. 热固性树脂, 2010, 25(6):43–47.
Xu Yajuan, et al. Thermosetting Resin, 2010, 25(6):43–47.
- [17] Mimura K, et al. Polymer, 2000(41):4451–4459.
- [18] 税荣森,等. 宇航材料工艺, 2006(3):33–35.
Shui Rongsen, et al. Aerospace Materials & Technology, 2006(3):33–35.
- [19] 胡兵,等. 化工新型材料, 2007, 35(3):60–62.
Hu Bing, et al. New Chemical Materials, 2007, 35(3):60–62.
- [20] 郭宝春,等. 材料研究学报, 2002, 16(1):99–104.
Guo Baochun, et al. Chinese Journal of Materials Research, 2002, 16(1):99–104.
- [21] 李艳东,等. 化工时刊, 2012, 26(2):31–34.
Li Yandong, et al. Chemical Industry Times, 2012, 26(2):31–34.
- [22] Wang J, et al. Polymer, 2018, 140:39–46.
- [23] 马宁波,等. 应用化工, 2016, 45(2):249–252.
Ma Ningbo, et al. Applied Chemical Industry, 2016, 45(2):249–252.
- [24] 罗凯,等. 热固性树脂, 2006, 20(1):5–8.
Luo Kai, et al. Thermosetting Resin, 2006, 20(1):5–8.
- [25] 张博,等. 工程塑料应用, 2014, 42(11):6–10.
Zhang Bo, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):6–10.

山东新材料产业5年规划发布

《山东省新材料产业发展专项规划(2018~2022年)》在近期省政府新闻办举行的新闻发布会上正式发布,《规划》对山东省新材料产业做优做强做大、充当化工产业高质量发展新龙头将发挥重要战略引领作用。

《规划》确定了发展目标:到2022年,全省新材料产业主营业务收入达到1.5万亿元,打造10个左右具有全国影响力的百亿级特色产业集群,产业规模保持全国前三,力争位次前移;重点新材料细分行业达到国内先进水平的占60%以上,达到或接近国际先进水平的占20%以上。到2025年,全省新材料产业主营业务收入超过2万亿元,创新力、竞争力和带动力显著增强,成为山东重要的支柱产业和新的经济增长点。

山东省工信厅一级巡视员王超英介绍,经多方论证,山东将有基础、有潜力的15类新材料作为发展重点。在前沿新材料上,超前布局,力求实现新的突破。比如石墨烯,山东省在这个领域有处于国际水平的“千人计划”专家,在石墨烯粉体、石墨烯薄膜等规模化制备技术上处于先进水平,下一步要拉长产业链条,壮大集群规模。关键战略材料方面,要巩固提升市场份额,进一步拓宽应用领域,打造一批全国

知名的山东新材料品牌。先进基础材料方面,要进一步提升技术档次和市场拓展能力,保持行业领先水平,提高国际竞争力。

《规划》还提出,要以山东省高端化工产业发展规划为引领,发挥该省聚氨酯、聚碳酸酯、高性能树脂等化工新材料现有优势,支持烟台建设世界级化工新材料一体化产业区,鲁西化工新材料产业园等国家级高端石化产业园区,推进鲁南高科技化工园区、中科院化工新材料技术创新与产业化基地建设,形成全国领先的高端化工新材料特色产业集聚区。同时要大力实施人才智力培育、项目创新示范、领军企业培育、特色集群壮大、质量标准提升等五大专项工程,全面提升山东省新材料产业竞争力。

王超英说,为实现新材料产业做大做强,山东省从加大政策创新支持力度、加快重点领域新材料推广应用、推进新材料军民融合发展、深化新材料对外交流合作、加强新材料服务能力建设、强化新材料发展统筹协调等六方面提出了具体措施。比如,将通过搭建新材料产业供需对接平台,支持产业链上下游优势互补与协同合作,推动重点项目落地;将推进新材料装备生产企业与材料生产企业联合攻关,突破一批关键工艺与专用装备的制约瓶颈等。(PUWORLD)