

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.06.025

功能化环氧树脂研究概况^{*}

刘仲良¹,李洪峰^{1,2},顾继友¹,王德志²,曲春艳²,杨海冬²

(1. 东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040; 2. 黑龙江省科学院石油化学研究院, 哈尔滨 150040)

摘要: 综述了环氧树脂功能化研究的主要途径,介绍了环氧树脂在粘结、防腐蚀、防辐射、阻燃、绝缘、导电、耐磨等方面功能化发展现状,总结了目前环氧树脂功能化发展存在的问题,展望了环氧树脂在功能化方向发展的趋势。

关键词: 环氧树脂; 功能化; 研究进展

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)06-0126-06

Research Progress of Functional Epoxy Resin

Liu Zhongliang¹, Li Hongfeng^{1,2}, Gu Jiyu¹, Wang Dezhi², Qu Chunyan², Yang Haidong²

(1. College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China;

2. Institute of Petrochemistry, Heilongjiang academy of sciences, Harbin 150040, China)

Abstract: The main modified approaches of functional epoxy resin were reviewed. The development status of epoxy resin in the aspects of adhesion, corrosion resistance, radiation protection, flame retardant, insulation, electrical conductivity, wear resistance and so on were introduced. Then, the existing problems in the functional development of epoxy resin were summarized and the development trend of epoxy resin in the direction of functionalization was prospected.

Keywords: epoxy resin; functional; research progress

环氧树脂是应用最广泛的热固性树脂之一,具有粘接力大、收缩率小、耐腐蚀性能好、电性能优良、耐久性好、易于改性和原料易得等特点^[1]。随着国家建设的快速发展,新型领域的不断诞生,对环氧树脂功能化发展提出更高的要求。在众多环氧树脂改性研究中可以发现,环氧树脂功能化主要围绕耐高温、防金属腐蚀、阻燃防火、耐磨、绝缘等方向进行,其终极目的是为了满足不同航空、航天、汽车、机械、建筑、电子、电器、交通等领域对环氧树脂特殊性能的需求^[2-4],因此,环氧树脂朝着粘结、防腐蚀、防辐射、阻燃、绝缘、高导电等多功能化发展是大势所趋^[5-7]。

笔者介绍了具有不同功能的环氧复合材料,简述了环氧树脂功能化研究存在的问题和未来发展形势,以期对环氧树脂功能化研究提供参考。

1 功能化环氧树脂

1.1 粘结型环氧树脂

环氧树脂具有高耐热性和粘结性能,能有效粘结金属、塑料、木材、陶瓷、玻璃、复合材料、混凝土、橡胶、织物等多种材料,特殊环境需要其在高(低)温下具有较长时间的使用寿命及良好的力学性能^[8-9]。程卫平等^[10]以有机硅改性环氧树脂制备了一种耐瞬时高温柔性环氧粘结材料,并对其高温粘接性能进行测试,结果表明该种粘结材料具有良好的韧性和粘接性能。未经改性的环氧粘结材料的剥离强度为10.9 kN/m,但在350℃+5 min测试条件下,其剪切强度基本为零,而在相同测试条件下改性环氧粘结材料的剪切强度

可达1.9 MPa,其剥离强度基本不受影响。

郑典模等^[11]合成一种粘结金属与陶瓷的耐高温环氧树脂结构粘结材料,克服了传统粘结材料力学性能差、脆性大的缺点。该类材料粘结的钢/陶瓷试件剪切强度可达12.95 MPa,剪切弹性模量可达27.4 GPa,耐热性能显著提高,热分解温度可达417℃。

虞鑫海等^[12]利用多官能环氧树脂、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷为原料制备一种无溶剂型耐高温环氧结构粘结材料并对其粘接性能、流变性能进行研究,结果表明,该种材料在50℃黏度变化不大,拥有至少96 h的工艺窗口;在240℃的拉伸剪切强度可达25.6 MPa。

张大斌等^[13]验证了环氧粘结材料在彩色路面中的粘结性能,结果表明,环氧粘结材料比其它传统材料具有更高的粘附强度、更长的使用寿命、更优的防滑性能、更佳的路表强度及更易加工等特点,是彩色路面粘结材料的极佳选择。

吴冯等^[14]以双马来酰亚胺改性环氧树脂为基体制备一种耐高温粘接材料,该种粘接材料具有优异的耐高温性能及粘接性能,在220℃时拉伸剪切强度可达22.33 MPa。

L. H. Tam等^[15]采用分子动力学模型,探索环氧粘合材

^{*} 国家林业公益性行业科研专项项目(201504502),哈尔滨市杰出青年人才项目(2016RAYYJ009)

联系人: 顾继友,教授,博士生导师,主要从事木材胶黏剂的研究

收稿日期: 2017-04-03

料体系力学性能、界面性能与水分含量的关系。结果表明,环氧粘接材料的交联密度随水分增加而增加,拉伸弹性模量则先增加后降低,水分对环氧树脂的力学性能影响不大,但界面附着力变差。

G. G. Eagle 等^[16]将橡胶及增韧剂改性环氧树脂共混制得一种热固化的环氧结构粘合材料,可用于金属与金属,金属与非金属的界面粘结。该粘合材料具有较高的粘结性能,高燃点,且不会阻碍界面焊接性能。

从目前的环氧粘结材料研究来看,其改性研究大方向为采用新型功能化填料及相应的新技术。国外对环氧粘结材料的界面粘结性能和使用寿命要求更高且产品种类多,国内环氧粘结材料则主要集中在环氧胶粘剂方向,产品种类单一,主要集中在航天、航空等精尖行业,在其它领域的应用(建筑、装饰、管道交通等)基本停留在研究阶段,距离实用化还有很长一段距离。

1.2 防辐射型环氧树脂

随着科学技术发展和国家建设的需求,在国防工业中,面对电子干扰和电磁污染的问题,武器及飞行器对屏蔽防辐射性能要求越来越高;在日常生活中,各类电子设备,仪器设施等使人们受到辐射的几率大大增加,而环氧树脂具有较高的耐辐射性能,可作为防辐射材料的基体树脂,对其进行防辐射功能化具有重要的意义^[17-20]。

姜懿峰等^[21]针对核电站内部放射性、高湿热、强腐蚀的环境,利用 B_4C 颗粒优良的中子屏蔽性能,研发了一种环氧基中子屏蔽材料。并对其中子屏蔽性能、高湿热性能和耐辐照性能进行考察,结果表明,引入 B_4C 颗粒,在不影响复合材料耐酸碱腐蚀性的同时,中子屏蔽性能和力学性能明显提高,其中子透射率下降了43%,弯曲强度提高了58%,是核反应设施场所防护材料的极佳选择。

王财勇^[22]针对人体安全检测仪在安检过程会破坏人体生物电场,损害被检测人员和安检人员的身体健康的问题,发明了一种用在安检仪外壳的环氧基防辐射材料,该发明能够吸收大量辐射粒子,降低辐射含量,其防辐射效果远大于金属屏蔽网。

李梦等^[23]制备了环氧树脂/纳米钛基底漆并运用于飞机机身,解决了地面电磁源干扰飞机运行的安全问题,大大提高了飞机的隐蔽性,环氧树脂/纳米钛底漆防辐射性能优良,在300 kHz~1.5 GHz测试范围内的电磁屏蔽效果可达9.5~29.7 dB,环氧树脂/纳米钛底漆的研制是一个良好的工程应用方案。

代旭之等^[24]以环氧树脂为基体, Y_2O_3 、 GeO_2 为填料制得一种可以替代铅作为防护涂层的防辐射材料。通过屏蔽性能分析,环氧树脂/ Y_2O_3 / GeO_2 复合材料辐射防护材料屏蔽性与铈、钇的质量分数密切相关,在79.9 keV附近C的质量衰减系数与铅相当。

李慧剑等^[25]用环氧树脂填充泡沫铝,制备兼具结构性能及电磁防辐射性能的功能化环氧复合材料。在泡沫铝厚度、频率一定的情况下,大孔径环氧复合材料屏蔽效果更好;

在孔径、频率一定的情况下,屏蔽效果随泡沫铝厚度增加而增加。

L. Chang 等^[26]通过混合不同比例的钨粉与环氧树脂制备环氧树脂/钨复合材料,研究了填料对其防辐射性能的影响。实验发现环氧树脂/钨复合材料屏蔽性能随着钨粉的增加有所提高,热稳定性和力学性能先减小后增加。

从目前环氧防辐射材料研究来看,通过加入不同功能的填料制备环氧防辐射复合材料,其防辐射性能基本能满足行业要求,工业应用主要集中在航空、核电等行业。随着科技发展和生活水平提高,各类电子设备,仪器设施等使人们受到辐射的几率大大增加,人们对自身身体健康也日益重视,因此,环氧防辐射材料在民用领域存在巨大的商业价值和开发潜力。

1.3 耐腐蚀型环氧树脂

腐蚀是材料失效的重要方式,极大危害了国民经济,受到国内外越来越多研究者的关注。环氧树脂具有较强的耐酸碱腐蚀性能,可作为船舶、建筑、管道等领域的防腐蚀材料^[27]。但随着环氧树脂应用领域的扩大,其越来越苛刻的工作使用环境对环氧树脂防腐性能提出新要求,因此,环氧树脂材料高防腐化是未来环氧树脂改性重要的研究方向^[28]。

陈佳等^[29]选用填充剂 CeO_2 、偶联剂KH560制备环氧树脂/ CeO_2 涂层材料。引入 CeO_2 可增强环氧树脂的致密性,在电化学防腐性能测试中,复合材料浸泡30 min后阻抗值可达 $1 \times 10^9 \Omega \cdot cm^2$ 以上,浸泡7 d后阻抗值可达 $1 \times 10^7 \Omega \cdot cm^2$;引入偶联剂可增强环氧树脂疏水性,与材料接触角可达82.5°。该涂层是一个屏蔽层,可使腐蚀介质不与基体树脂直接发生腐蚀作用。

顾艳等^[30]将环氧管道涂层使用温度提高到110℃,并应用于深水高温管道项目。宋莉芳^[31]等利用甲氧基硅烷、乙氧基硅烷、纳米 SiO_2 溶胶掺杂改性环氧树脂,制备了一种环氧有机硅涂层材料并将其应用于钢桥结构的复合防腐体系。发现涂层材料表面的粗糙程度随着纳米粒子的引入而增加,使得其表面疏水性、附着力增加,接触角达到最大值118°,将腐蚀介质向金属表面的扩散作用降至最低。

张磊等^[32]首先采用化学氧化法制备聚苯胺/蒙脱土复合物,再用复合物改性环氧树脂涂层材料。适量添加蒙脱土可使涂层材料内部连通孔径缩小、极化电阻增大,使金属表面腐蚀速度降低,所得涂层材料的耐腐蚀性能良好。

吴珍珍等^[33]针对酸性物质严重损害水泥路面的问题,制得一种普通水泥砂浆修补材料。在集料复合效应作用下,环氧树脂小分子颗粒进入水泥砂浆内部结构,固化形成包裹水泥的高分子膜,使得水泥砂浆的空隙减小,阻碍酸性物质对基体的腐蚀作用。

李思仪等^[34]用气相沉积法在铜具表面沉积环氧树脂/石墨烯涂层并研究其防腐性能。结果表明,石墨烯涂层保护铜具时间较短,长时间浸泡在水里涂层容易脱落。而环氧树脂/石墨烯复合涂层可较长时间附着在铜具表面,使防腐效果延长。

M. G. Sari 等^[35]利用聚酯-酰胺聚合物改性环氧树脂,制备环氧树脂/纳米粘土复合材料。参考电化学阻抗谱来研究其防腐性能,在聚酯-酰胺聚合物添加量为10~20份时,其对粘土颗粒的表面改性使环氧树脂耐腐蚀性显著提高。D. Zhang^[36]等制备了一种具有莲叶表面结构的环氧涂层材料,对其进行盐雾试验、耐酸碱试验。结果表明,超疏水涂层表面的微结构能够形成空气薄膜,有效阻挡盐雾粒子进入微结构劣化涂层的防腐性能。

从目前环氧防腐材料研究来看,尽管通过对环氧树脂改性赋予其更好的防腐性能,但仍存在许多问题亟待解决,如毒性大、使用寿命短、防腐性能不足、成本高等问题。因此,开发环保型、水性化、高固体含量、纳米复合、超疏水(油)等环氧防腐材料是未来的发展趋势。

1.4 高阻燃型环氧树脂

随着环氧树脂应用领域的扩大,电子、电器、涂料等行业对其阻燃性要求越来越高。但环氧树脂是一种易燃材料,其极限氧指数(LOI)为19.8%,因此需要提高环氧树脂的阻燃性,实现环氧树脂阻燃化应用^[37]。王刚等^[38]合成一种聚乙二醇季戊四醇磷酸酯(PES)阻燃固化剂,制备出含磷量不同的防火环氧复合材料并对其阻燃性进行考察。复合材料受热降解时,能形成致密的炭层使材料导热系数降低;释放出含氮惰性气体,进一步增大材料的阻燃性。随着含磷量从0%增至3.48%,LOI从20.3%增至30.5%;垂直燃烧试验结果进一步证明复合材料阻燃性能良好。

王成忠等^[39]制备出一种环氧树脂/玻璃纤维复合材料,该材料可在1000℃火焰中短暂燃烧15 min后,形成致密的炭层并附着在玻璃纤维表面,阻碍玻璃纤维继续燃烧,从而使复合材料能够在短时间内起到阻燃防火的作用。

王芳芳等^[40]采用乳液聚合制得有机/无机复合型防火材料,其具有防火性能好、环保、隔热保温等特点。通过正交试验优选出聚磷酸胺/季戊四醇/三聚氰胺/(环氧/水性丙烯酸酯)复合树脂质量比为20/13/10/30,所得防火材料耐火时间可达51 min,达到饰面防火材料标准要求。

郑寅等^[41]采用对羟基苯甲酸和1,5-萘二胺合成了一种含萘环结构的环氧树脂用阻燃性固化剂,其分子结构中不含卤素及磷元素,是一种环保的阻燃剂。将其与环氧树脂混合,制备浇注试样并对其阻燃性能进行测试。结果表明,固化物燃烧时间、浓烟级别、燃烧级别均随着阻燃剂添加量增加而提升。阻燃剂添加量为15份时固化物防火性能最佳,燃烧级别提升至V-0级。其阻燃机理为:固化物受热会降解形成大量隔热、隔氧的炭层,阻碍燃烧的继续进行。

王芳等^[42]利用植物基环氧微孔多孔材料协同聚磷酸铵提高环氧树脂的阻燃性能。通过锥形量热仪等测试结果表明,植物基多孔复合材料具有良好的防火性能,其LOI提高了2.7%,总热释放量降低27.9%,浓烟释放速率降低18.5%,热释放速率峰值降低45.4%,而点燃时间延长了10%。所得植物基环氧多孔复合材料具有良好的协同阻燃作用。

张水洞等^[43]用H₂O₂催化氧化法制得羧基含量高达

50%的淀粉基环氧阻燃剂,该阻燃剂在燃烧时能较早形成炭层,炭层厚度随着羟基含量增加而增加,使可燃性挥发物不能挥发至燃烧区,从而降低材料的可燃性。

N. R. Paluvai 等^[44]采用剑麻、蒙脱土、不饱和聚氨酯制备纳米环氧防火材料。利用锥形量热仪、LOI等测试手段表征复合材料的阻燃性能,结果表明,纤维和蒙脱土的引入使基体树脂的燃烧速率降低,与未经改性处理的环氧树脂相比,纳米环氧防火材料具有更好的阻燃性能。

从目前环氧防火材料研究来看,环氧树脂防火材料大致可分为复合型与结构型两类。复合型环氧防火材料的优势在于原料易得、操作简单,在环氧防火材料中占有更大比重,但其阻燃性能远不如结构型环氧防火材料。结构型环氧防火材料具有更优的防火阻燃性能,但操作复杂、成本较高,阻碍了其实用化进程。因此,未来复合型环氧防火材料应朝着高阻燃率、低成本的方向发展;结构型环氧防火材料应朝着操作简单、成本低廉的方向发展。

1.5 灌浆型环氧树脂

环氧树脂是常用的化学灌浆材料,具有力学性能高、固化收缩率小、粘结性能优异、配方灵活多样等特点,广泛应用于建筑、水利工程的裂缝修补^[45]。王冬等^[46]采用环氧基/酚基树脂(HY)环氧树脂、固化剂聚醚胺、稀释剂丁基缩水甘油醚为原料,制得可用于修补混凝土裂缝的环氧灌浆材料。该种环氧灌浆材料具有黏度小、韧性好、无毒、无挥发等特点,可应用于潮湿环境或水下工程。实验表明,当HY树脂质量分数为30%,稀释剂质量分数为15%,固化剂质量分数为20%时,灌浆材料的抗压能力、抗剪切性能、抗拉及抗干(湿)性能均达到标准。

艾文才^[47]针对城市轨道交通系统渗漏水的问题,开发了一种以含有大量环氧基的多官能团环氧树脂及不饱和聚氨酯改性剂为原料的灌浆材料。实验表明,灌浆材料遇水后会迅速发生反应,能形成快速粘结、镶嵌、堵塞渗水处的固结体,从而达到堵漏的作用。

李军等^[48]采用新型沥青、丙酮改性环氧灌浆材料并应用于高速公路深水层的修补工作。对其进行力学性能、工作性能、修补性能、耐久性能测试。结果表明,固化剂的加入会使得灌浆材料固化时间延长、膨胀系数增大;随着固化剂用量的增大,环氧灌浆材料的拉伸强度、抗压强度均有所下降,因此试验中确定固化剂质量分数为8%;环氧灌浆材料凝结时间为40 min并在1 h后可硬化达到强度标准,渗水压可达1.4 MPa,在6个月的跟踪实验中,没有再次出现裂纹、破坏等现象,是一种密实性好、抗渗能力强的修补材料。

宣文等^[49]针对钢筋混凝土电杆在安装使用过程中容易产生微裂纹的现象,开发出适用于电杆裂纹修复的环氧树脂,确定掺杂比例为环氧树脂/固化剂/增韧剂/水泥/砂子/炭黑质量比=100/65/10/160/480/0.3。实验结果表明,环氧修复材料可渗透到电杆裂纹基体,形成固化环氧网络,通过固化剂、填料形成牢固的机械连接,有效修复电杆裂纹与缺陷。

从目前环氧灌浆材料研究来看,利用环氧树脂灌浆材料修补桥梁、隧道、公路、建筑等结构的裂纹效果比较明显,满足了人们对建筑外观、耐久性的要求。但是目前国内使用环氧灌浆材料存在毒性大、黏度大、收缩率大的问题,因此,在未来环氧灌浆材料的研究中,低毒化、低黏度、耐高低温化是一个大趋势,且在灌浆凝结和固化时间上可以进一步优化。

1.6 电气绝缘型环氧树脂

双酚 A 环氧树脂具有良好的电气绝缘性能,是制造绝缘材料的主要基体树脂。其具有绝缘性、防潮性、防霉性等多种特点,广泛应用于发电机、变压器、绝缘子、绝缘套等领域^[50]。刘彦坤等^[51]采用无挥发型稀释剂,聚酯等原料制备单组分环氧高压绝缘漆。测得绝缘漆体积电阻率可达 $1.05 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m}$; 电气强度可达 29.5 MV/m ; 介电损耗因数达 0.39×10^{-2} , 可耐电压 70 kV 。

尚蓓蓉等^[52]采用化学包覆法将聚多巴胺包覆在铝粉上并作为填料改性环氧树脂基体,对其绝缘性能进行研究。结果表明,改性铝粉添加量为 20 份时,复合材料体积电阻率为 $8.91 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, 满足绝缘性能要求。

吕程等^[53]制备了一种环氧树脂/纳米 SiO_2 泡沫绝缘材料,其相对介电常数、介电损耗在直流击穿场强测试中均有所提高,环氧树脂介电常数为 3.5, 空心玻璃微珠介电常数为 1。

周竹君等^[54]利用植物纤维素、环氧树脂制备了一种适用于变压器的高绝缘性能绝缘纸。该发明操作步骤简单,采用 SiO_2 空心玻璃微珠可有效降低成本且能降低介电常数,提高变压器绝缘性能和使用寿命。

周长汶等^[55]利用正交试验设计出外观良好且适用于小批量、多指标生产和研发的透明环氧绝缘胶棒,并将其应用在高压输变电上。生产工艺为:模具一区、二区、三区温度分别为 $65, 120, 175^\circ\text{C}$; 在上述生产工艺的前提下,以 45 mm/min 的速度拉挤,该环氧基绝缘胶棒的绝缘性能可达到国内领先水平。

从目前环氧绝缘材料研究来看,电子、电机、电器的不断发展要求环氧绝缘材料具有更高的绝缘性能和质量,因此,未来环氧绝缘材料的研究需要不断探索新材料、新方法和新技术,制造出成本低、绝缘性优良、配方更合理的环境绝缘材料。

1.7 高耐磨型环氧树脂

随着科技的发展,工程机械、设备及构件在外界的工作环境越来越复杂,容易受到外部磨损和冲击,且这些部件往往不易修复和拆卸,因此,表面耐磨材料应运而生。环氧树脂固化物交联密度大呈现较大的脆性,不能满足耐磨材料的要求,所以大量研究人员做了许多关于提高环氧树脂耐磨性的研究工作^[56]。

刘栓等^[57]在双组分环氧树脂中引入分散的石墨烯溶液制得环氧树脂/石墨烯耐磨材料,在干摩擦和海水环境中对其磨损行为进行研究。结果表明,石墨烯层间的剪切力和摩擦系数较低,在环氧树脂对偶表面容易形成薄薄的石墨烯膜,随着石墨烯含量增加磨损率明显降低。

张振忠等^[58]针对西部高寒地区复杂的地理环境及气候,研究了环氧树脂耐磨材料的性能。分析发现,环氧砂浆在首个试验周期有较大的质量损失,随着试验周期的推移,环氧砂浆质量损失逐渐减少,3 个周期后,环氧砂浆损失总量只有 14 g , 耐磨强度可达 $1089 \text{ h}/(\text{kg}/\text{m}^2)$ 。由冲磨破坏形态可以看出,改性环氧砂浆冲磨破坏是典型的推移质造成的冲击和切削破坏。

周紫晨等^[59]以环氧树脂,耐磨防滑骨料及固化剂为原料制备了一种耐磨防滑多层环氧铺装材料。参考美国 ACI 标准进行测试,结果表明,在 20 次冻融后,试样表面没有裂纹出现,具有良好的耐磨抗冻性能,可适用于桥梁、升降台等方面。

任鹏飞等^[60]采用丙烯酸改性环氧树脂制备有机硅环氧耐磨材料。通过硬度测试表明,与未改性材料相比,由于烷氧基硅烷基团的水解和固化,使得改性材料的硬度迅速上升至 6H,具有很好的耐磨性能。

董梦瑶等^[61]采用真空辅助喷涂法制备了不同碳纤维含量的环氧树脂/碳纤维/玻璃纤维复合材料。在冲磨试验中,以冲磨角 90° 进行 30 s 冲磨,发现碳纤维质量分数为 3% 的耐磨复合材料的质量磨损最小仅为 0.08 g , 较未改性树脂下降了 86%, 耐磨性能达到最佳。

姚恩香^[62]以环氧树脂、聚醚-多异氰酸酯、丙烯酸树脂、静电粉、颜料、二甲苯、醋酸酯等原料发明了一种耐磨地坪涂料,与同类产品相比,该种涂料具有更好的耐磨、耐水、抗静电的功能;具有原料易得、施工方便等优点可适用于电子、石化、军工地坪。

从目前环氧耐磨材料研究来看,环氧耐磨材料主要应用于电子、机械、建筑、公路等多个领域,能适当解决各工程机械、设备及部件的耐磨性差的问题,但整体的使用寿命较差,造成维护费用贵和维护周期长的问题。因此,未来环氧树脂耐磨材料的发展应致力于提高耐磨性的同时延长材料的耐久性。

1.8 导电型环氧树脂

环氧树脂改性材料作为导电材料具有成本低、实用性强、导电性能好的优点,通常采用环氧树脂基体、稀释剂、固化剂、导电填料、其它添加剂制备环氧导电复合材料^[63]。梁小燕等^[64]制备了一种以导电炭黑改性环氧树脂/二胺基二苯基甲烷体系的导电形状记忆材料。通过导电性能测试,在导电炭黑质量分数低于 20% 时,复合材料仍然呈现出绝缘性,其电阻阻值为 $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$; 当导电炭黑质量分数提升至 25% 时,复合材料的导电性能急剧上升,电阻阻值降低两个数量级为 $8 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

陈婷等^[65]采用溶液混合及超声分散法以石墨烯导电材料填充环氧树脂制备了环氧树脂导电材料,探索引入无机粒子对其导电性能的影响。结果表明,适量添加无机粒子可减少石墨烯添加比例且有效防止石墨烯微片发生团聚,使得石墨烯微片分散及保持完整的导电通路。在 $\text{NaCl}/\text{TiO}_2/\text{石墨烯}$ 质量比为 2/3/25 时,复合导电材料的导电性能最佳,

其体积电阻率可达最小值 $200\sim 500\ \Omega\cdot\text{m}$ 。

郑涛^[66]等利用银粉的导电性及化学稳定性优良的特点,将其填充改性环氧树脂制备了一种加工简单的导电银胶。银粉填入环氧树脂基体后,在未固化前体系呈现出绝缘态;而固化后由于银粉间能形成链锁结构使得体系形成导电通路表现出导电性。当银粉质量分数为 80% 时,固化物体积电阻率可达 $0.9\times 10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$,其导电性能良好。

R. B. Ladani^[67]等采用碳纳米纤维改性环氧树脂,并对其断裂能及电导率进行测试。发现在外加交流电场下,碳纳米纤维在环氧树脂固化过程中能形成链状结构和导电层,当碳纳米纤维质量分数为 1.6% 时,环氧树脂/碳纳米纤维复合材料的电导率提升了 7 个数量级。

从目前环氧树脂导电材料研究来看,国外对环氧基导电材料的开发与应用十分重视,美国、日本、德国等已研发出相应的商用产品,而国内仍然停留在大专院校、研究所的实验探索阶段。随着国家发展的要求及环氧树脂材料在军工、航空航天等领域的广泛应用,研制出实用性强、导电性能优良的导电环氧树脂材料是相关研究人员共同努力的方向。

2 功能化环氧树脂发展存在的问题

环氧树脂自 20 世纪 50 年代开始应用以来,发展迅猛,广泛应用在航空航天、军工、电子、建筑等领域,众多科研工作者对其进行多功能化研究改性并取得了一定的效果,但环氧树脂在功能化的研究中仍存在许多难点和问题。①实用化进程较慢。与国外相比,国内研发的环氧多功能材料大多停留在实验室制备阶段离工业化生产还有很长的一段时间。②工艺操作复杂。在研发功能化环氧树脂时,往往需要大量的正交试验优选配方以及添加大量填料和固化剂,按照不同的实验方法确定复杂的工艺步骤,严重阻碍了功能化环氧树脂的推广和应用和生产。③环保性偏差。环氧树脂功能化过程需要不同的填料和固化剂来提升其特殊性能,但随着添加剂种类的增多,使得多功能环氧树脂在制备和使用过程中有很大的毒性,对生产者和使用者有较大危害。④功能化改性不足。功能化环氧树脂在改性后呈现出不同的功能性,但其功能化程度不够,不能达到不同行业对其功能化的需求,需要研发改性出性能更加多元化和高性能的环氧树脂。⑤成本较高。功能化环氧树脂在使用过程中需要固化,而环氧树脂固化剂种类繁多,在选用固化剂过程中试验成本较高,因此需要开发出不同性能的固化剂,提高实验效率,降低实验成本。

3 功能化环氧树脂发展方向

在众多环氧树脂改性研究中不难发现,环氧树脂功能化主要围绕耐热、防金属腐蚀、阻燃防火、耐磨、绝缘等方向进行,其终极目的是为了满足不同航空、航天、汽车、机械、建筑、电子、电器、交通等领域对环氧树脂特殊性能的需求。环氧树脂功能化研究应围绕各个行业领域的实用需要,模拟其真实使用环境开发出高性能的环氧复合材料,增强其实用性达到环氧树脂功能化的真正目的;降低功能化环氧树脂在制备和使用过程的毒性,减少对工作人员和环境的危害;开发

出兼具多种优良性能的环氧树脂,进一步增加其实用性。引用新材料、新方法和新技术,制造出低成本环氧树脂材料。随着环氧树脂的发展,功能化环氧树脂的应用将越来越广,具有巨大的潜在价值,因此,环氧树脂功能化将朝着实用化、绿色化、低成本、高性能、易操作等多元化方向发展。

参考文献

- [1] 李娟,等. 热固性树脂,2017(1):59-65.
Li Juan, et al. Thermosetting Resins, 2017(1):59-65.
- [2] Kocaman S, et al. Progress in Organic Coatings, 2016, 97:53-64.
- [3] Darroman E, et al. Progress in Organic Coatings, 2016, 91:9-16.
- [4] 毛伟,等. 工程塑料应用,2016,44(1):104-109.
Mao Wei, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(1):104-109.
- [5] 王毅,等. 工程塑料应用,2016,44(10):17-21.
Wang Yi, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(10):17-21.
- [6] Sharifi M, et al. Progress in Organic Coatings, 2017, 106:69-76.
- [7] 李启东,等. 工程塑料应用,2016,44(1):92-95.
Li Qidong, et al. Engineering Plastics Applications, 2016, 44(1):92-95.
- [8] Barr S A, et al. Journal of Chemical Physics, 2016, 144(24):244904.
- [9] Sababi M, et al. Progress in Organic Coatings, 2017, 105:29-36.
- [10] 程卫平,等. 化学与粘合,2015,37(6):412-414.
Cheng Weiping, et al. Chemistry and Adhesion, 2015, 37(6):412-414.
- [11] 郑典模,等. 现代化工,2016(1):136-139.
Zheng Dianmo, et al. Modern Chemical Industry, 2016(1):136-139.
- [12] 虞鑫海,等. 粘接,2017(1):42-46.
Yu Xinhai, et al. Adhesion, 2017(1):42-46.
- [13] 张大斌,等. 公路与汽运,2016(1):85-87.
Zhang Dabin, et al. Highways & Automotive Applications, 2016(1):85-87.
- [14] 吴冯,等. 粘接,2016(5):53-56.
Wu Feng, et al. Adhesion, 2016(5):53-56.
- [15] Tam L H, et al. Polymer, 2015, 57:132-142.
- [16] Eagle G G, et al. US9346983[P]. 2016-05-24.
- [17] Kramer R B, et al. US9404214[P]. 2016-03-15.
- [18] Peng D, et al. Acta Astronautica, 2015, 111:84-88.
- [19] 邓崇浩,等. CN104817924A[P]. 2015-08-05.
Deng Chonghao, et al. CN104817924A[P]. 2015-08-05.
- [20] 刘志雷,等. CN105085907A[P]. 2015-11-25.
Liu Zhilei, et al. CN105085907A[P]. 2015-11-25.
- [21] 姜懿峰,等. 核技术,2015,38(12):8-13.
Jiang Yifeng, et al. Nuclear Techniques, 2015, 38(12):8-13.
- [22] 王财勇. CN105719715A[P]. 2016-06-29.
Wang Caiyong. CN105719715A[P]. 2016-06-29.
- [23] 李梦,等. 电子元件与材料,2015(2):23-26.
Li Meng, et al. Electronic Components and Materials, 2015(2):23-26.

- [24] 代旭之,等. 南华大学学报:自然科学版,2016,30(3):40-43.
Dai Xuzhi, et al. Journal of University of South China:Natural Science Edition,2016,30(3):40-43.
- [25] 李慧剑,等. 材料导报,2015,29(7):150-154.
Li Huijian, et al. Materials Review,2015,29(7):150-154.
- [26] Chang L, et al. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research,2015, s356-357:88-93.
- [27] 李莎莎,等. 涂料工业,2017,47(2):13-17.
Li Shasha, et al. Paint & Coatings Industry,2017,47(2):13-17.
- [28] 姚煌,等. 涂料工业,2017,47(1):41-48.
Yao Huang, et al. Paint & Coatings Industry,2017,47(1):41-48.
- [29] 陈佳,等. 功能材料,2015,46(4):4 037-4 041.
Chen Jia, et al. Journal of Functional Materials,2015,46(04): 4 037-4 041.
- [30] 顾艳,等. 内蒙古石油化工,2015(19):30-31.
Gu Yan, et al. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2015(19):30-31.
- [31] 宋莉芳,等. 材料保护,2016,49(7):23-26.
Song Lifang, et al. Material Protection,2016,49(7):23-26.
- [32] 张磊,等. 腐蚀与防护,2016,37(3):215-219.
Zhang Lei, et al. Corrosion and Protection,2016,37(3):215-219.
- [33] 吴珍珍,等. 西部交通科技,2015(11):24-26.
Wu Zhenzhen, et al. Western China Communications Science & Technology,2015(11):24-26.
- [34] 李思仪,等. 腐蚀与防护,2015,36(8):748-753.
Li Siyi, et al. Corrosion and Protection,2015,36(8):748-753.
- [35] Sari M G, et al. Corrosion Science,2015,92:162-172.
- [36] Zhang D, et al. Corrosion Science,2015,103:230-241.
- [37] 杜吉玉,等. 高分子材料科学与工程,2017(1):173-178.
Du Jiyu, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2017(1):173-178.
- [38] 王刚,等. 功能材料,2016,47(7):7 135-7 139.
Wang Gang, et al. Journal of Functional Materials,2016,47(7): 7 135-7 139.
- [39] 王成忠,等. 北京化工大学学报:自然科学版,2015,42(3):57-61.
Wang Chengzhong, et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology:Natural Science Edition,2015,42(3):57-61.
- [40] 王芳芳,等. 建筑科学,2015,31(5):24-28.
Wang Fangfang, et al. Building Science,2015,31(5):24-28.
- [41] 郑寅,等. 材料导报,2015,29(16):32-35.
Zheng Yin, et al. Materials Review,2015,29(16):32-35.
- [42] 王芳,等. 高分子学报,2016(7):860-870.
Wang Fang, et al. Acta Polymerica Sinica,2016(7):860-870.
- [43] 张水洞,等. 高分子材料科学与工程,2016(2):78-82.
Zhang Shuidong, et al. Polymer Materials Science and Engineering,2016(2):78-82.
- [44] Paluvai N R, et al. Journal of Applied Polymer Science,2015, 132(24):42068.
- [45] 刘桂宾,等. 重庆建筑,2017(1):54-57.
Liu Guibin, et al. Chongqing Architecture,2017(1):54-57.
- [46] 王冬,等. 新型建筑材料,2015,42(7):69-72.
Wang Dong, et al. New Building Materials,2015,42(7):69-72.
- [47] 艾文才. 天津科技,2016,43(6):38-39.
Ai Wencai. Tianjin Science & Technology,2016,43(6):38-39.
- [48] 李军,等. 内蒙古农业大学学报:自然科学版,2016(1):82-86.
Li Jun, et al. Journal of Inner Mongolia Agricultural University: Natural Science Edition,2016(1):82-86.
- [49] 宣文,等. 江苏建材,2015(3):22-25.
Xuan Wen, et al. Jiangsu Building Materials,2015(3):22-25.
- [50] 阮峥,等. 装备环境工程,2015,12(1):51-58.
Ruan Zheng, et al. Equipment Environmental Engineering,2015, 12(1):51-58.
- [51] 刘彦坤,等. 绝缘材料,2015(1):34-36.
Liu Yankun, et al. Insulating Materials,2015(1):34-36.
- [52] 尚蓓蓉,等. 中国塑料,2016,30(4):30-34.
Shang Beirong, et al. China Plastics,2016,30(4):30-34.
- [53] 吕程. 塑料,2015,44(4):46-49.
Lyu Cheng. Plastics,2015,44(4):46-49.
- [54] 周竹君,等. CN105484103A[P]. 2016-04-13.
Zhou Zhujun, et al. CN105484103A[P]. 2016-04-13.
- [55] 周长汶,等. 玻璃纤维,2014(2):28-31.
Zhou Changwen, et al. Glass Fiber,2014(2):28-31.
- [56] 肖九梅. 化学工业,2016,34(1):22-25.
Xiao Jiumei. Chemical industry,2016,34(1):22-25.
- [57] 刘栓,等. 摩擦学学报,2015,35(5):598-605.
Liu Shuan, et al. Tribology,2015,35(5):598-605.
- [58] 张振忠,等. 水力发电,2016,42(6):95-98.
Zhang Zhenzhong, et al. Water Power,2016,42(6):95-98.
- [59] 周紫晨,等. 建材世界,2016(1):14-18.
Zhou Zichen, et al. Building Materials World,2016(1):14-18.
- [60] 任鹏飞,等. 材料科学与工程学报,2016,34(2):181-187.
Ren Pengfei, et al. Journal of Materials Science and Engineering, 2016,34(2):181-187.
- [61] 董梦瑶,等. 玻璃钢/复合材料,2016(6):16-20.
Dong Mengyao, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2016(6):16-20.
- [62] 姚恩香. CN105060822A[P]. 2015-11-18.
Yao Enxiang. CN105060822A[P]. 2015-11-18.
- [63] 唐婷,等. 炭素技术,2016,35(1):7-10.
Tang Ting, et al. Carbon Techniques,2016,35(1):7-10.
- [64] 梁小燕,等. 北京交通大学学报,2015,39(3):90-94.
Liang Xiaoyan, et al. Journal of Beijing Jiaotong University, 2015,39(3):90-94.
- [65] 陈婷,等. 航空材料学报,2016,36(1):53-56.
Chen Ting, et al. Journal of Aeronautical Materials,2016, 36(1):53-56.
- [66] 郑涛,等. 塑料工业,2016,44(1):133-136.
Zheng Tao, et al. China Plastics Industry,2016,36(1):133-136.
- [67] Ladani R B, et al. Materials & Design,2016,94:554-564.