

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.05.028

环氧树脂增韧改性研究进展

陈健, 杨云峰

(中北大学理学院, 太原 030051)

摘要: 综述了环氧树脂 (EP) 增韧改性的主要方法, 分别阐述了通过热致性液晶聚合物、纳米粒子聚合物、超支化聚合物、核壳结构聚合物、互穿网络聚合物、柔性链聚合物等方式增韧 EP 的原理, 并分析现阶段这些技术所面临的问题, 最后对其将来的发展趋势进行了展望。

关键词: 环氧树脂; 增韧改性; 研究进展

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)05-0130-04

Research Progress in Toughening and Modifying of Epoxy Resin

Chen Jian, Yang Yunfeng

(School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Some recent research progresses in the field of toughening epoxy resins were presented. The mechanisms of toughening epoxy resin by thermotropic liquid crystalline polymer, hyperbranched polymer, core-shell structure polymer, interpenetrating polymer networks and flexible chain polymer were introduced. The problems in these researches were analyzed, and the development trend was prospected.

Keywords: epoxy resin; modify of toughening; research progress

环氧树脂 (EP) 增韧研究是一个有着实际应用价值的研究领域, 传统方法是将橡胶弹性体加入到 EP 中, 橡胶弹性体分散相能够起到裂纹、分支裂纹、诱导剪切变形作用, 从而提高 EP 的韧性^[1]。不过, 加入橡胶弹性体会使整个体系的弹性模量以及玻璃化转变温度损失较大, 这种改变使得到的增韧材料难以适应对变形和耐热性要求严格的领域。另外由于所需要的液体橡胶产品价格昂贵, 大量使用则提高了产品生产成本, 同时复合材料的黏度有所提高, 不利于成型加工。因此, 综合这几个方面来看, 其应用受到一定的限制。此后, 学者又进行了广泛的实验, 找到能够提高韧性且可以保留体系原有弹性模量和耐热性的改性方法。

笔者将介绍几种目前常用的以及比较有发展前途的增韧方法。

1 增韧方法

现阶段, 比较成熟且有一定发展前景的增韧方法包括加入热致性液晶聚合物 (TLCP)、纳米粒子聚合物、超支化聚合物、核壳结构聚合物 (CSLP)、互穿网络聚合物 (IPNs)、柔性链聚合物等。

1.1 TLCP 增韧 EP

TLCP 中含有大量的刚性介晶单元和一定量的柔性间隔段, 其结构特点决定了它具有高强度、高模量和自增强等优异性能^[2]。采用 TLCP 改性 EP, 不仅可以大大提升其韧性,

而且很好地保留其原有的耐热性和力学性能^[3], 达到相同增韧效果时所需 TLCP 的用量相当于热塑性橡胶弹性体的 20%~30%。Liu Yinling 等^[4]通过分子设计合成了二[4-(2,3-环氧丙氧基)苯甲酸]-3,3',5,5'-四甲基联苯-4,4'-二酯 (DGE-TMBPBHB), 并用 DGE-TMBPBHB 改性 EP E-51。改性体系韧性提高明显, 并且表现出优异的耐热性能。蒋玉梅等^[5]合成了联苯型液晶聚氨酯 (LCPU), 并用其改性 EP E-51 (CYD-128)。发现将 LCPU 的含量控制在 2.5% 的条件下, 复合材料的多项性能得到提升, 其玻璃化转变温度 (T_g) 提高了 25℃, 冲击强度提高了 2.3 倍。此后, 吕程等^[6]用自制的含环氧键的液晶高分子改性 EP/芳香胺固化体系, 发现含有环氧键的液晶高分子能显著提高 EP 的韧性, 并且使 EP 的耐热性也有较大程度的改善。孙攀等^[7]合成了一种新的聚氨酯液晶聚合物 (LCPB), 并用来增韧 EP。结果表明, 添加 5% 的 PDBH, 改性 EP 的冲击强度和 T_g 分别增加了 128% 和 28%。

TLCP 结构独特, 能够改善 EP 连续相的性质, 并结合材料应力, 可以形成微裂纹和剪切滑移带。加入 TLCP 之后, 松弛裂纹端表现出应力集中的趋势, 限制裂纹进一步变

联系人: 杨云峰, 博士, 副教授, 主要从事高分子材料、树脂基复合材料研究

收稿日期: 2014-02-18

化,因此体系的韧性必然增加。而 TLCP 结构所具备有的自增强和易取向的特性,可以借助外场,在其所处位置形成颗粒或微纤,这些微粒则通过分散相的形式存在于体系中,能够很大程度地吸收体系中的断裂能,因此体系的强度和韧性再次得到改善。Gao Zongyong 等^[8]合成了一种席夫碱型液晶环氧树脂(BMPE),并将 BMPE 加入到双酚 A 型 EP(DER331)/DDS 体系中,以研究其增韧能力。结果表明,在体系中加入 BMPE 后体系的韧性和 T_g 得到提升。杨小王等^[9]合成了一种液晶环氧预聚物(PHQEP),并用于 EP E-51 的增韧改性。测试结果表明,PHQEP 改性使得 EP 固化结构除化学交联外还有物理交联,不仅提高了材料的韧性,其耐热性也有一定程度的提高。

1.2 纳米粒子增韧 EP

纳米粒子具有比表面积大、平均粒径小、极高的不饱和性等特点,经常被应用于聚合物的增韧研究方面,但在使用过程中要解决纳米粒子团聚的问题。其增韧原理可以概括为^[10]:

(1) 当加入聚合物后,一旦产生变形,这些粒子能够促使应力集中,而应力集中能够使粒子附近的 EP 基体屈服,最终吸收了基体中大量结构能;

(2) 这些纳米粒子在受到很大拉应力时,仅仅产生微小的伸长变形,而纳米粒子和基体接触的部分会相互分开而出现空穴,能够阻止裂纹进一步恶化,出现影响较大的破坏性裂缝;

(3) 由于其比表面积较大的优势,基体和粒子的接触面很大且容易发生物理及化学结合,这种方式下,当复合材料受到冲击时,纳米粒子吸收了大量的冲击能,且仅产生微裂纹而不再恶化。

曹诺等^[11]采用丁苯吡弹性纳米粒子改性 EP,通过多次试验发现:改性 EP 的力学性能和起始分解温度都有很大的提高,丁苯吡弹性体可在 EP 中达到纳米级分散,能明显增韧。Deng Shiqiang 等^[12]采用高岭土纳米管改性双酚 A 型 EP,发现所形成的复合材料在耐热性和力学性能方面均有改善,能有效增韧。

J. D. Liu 等^[13]研究了粒子粒径大小对 EP 韧性的影响,其使用的纳米粒子是两性乙烯-丙烯-环氧乙烷共聚物(PEP-PEO),将其加到双酚 A 型 EP 中以观察复合体系的韧性改变情况。其研究发现,粒子平均粒径不同,对材料韧性的提升程度也有差别,且当平均粒径为 15 nm 时,复合体系的韧性达到最佳,而且改性体系的断裂强度比改性前提高了 180%。

采用纳米粒子提升 EP 的韧性有两点不足,第一,加入纳米粒子的体系往往出现流变特性不稳的问题,这一问题不

利于成型加工;第二,纳米粒子所表现的特性也恰恰说明了其很容易发生团聚现象,这就降低了改善的效果。如何从这两个方向进行突破性研究,是未来的一个发展方向。

1.3 超支化聚合物增韧 EP

超支化聚合物能够改善 EP 的韧性,这是由于其分子外层能够根据需要组装官能团,致使体系中缺少链缠绕,很难结晶,通过这种方式即可很好地调控 EP 的结构和相态,使其溶解性和相容性大大提高,其增韧空间也随之提升。采用加入超支化聚合物的方式改善 EP 的韧性,有以下优势^[14]:

(1) 超支化聚合物的球状三维结构与基体有良好的相容性,进而降低了 EP 的收缩率;

(2) 超支化聚合物的粒子大小和其球状结构不仅避免了传统增韧方法出现的过滤效应,而且有很好的内增韧能力;

(3) 超支化聚合物的活性端基能在固化过程中和基体形成立体网状结构,而这些活性官能团可以大大提升固化的速率。

Lu Shaorong 等^[15]合成了一种新型的氨基封端的超支化聚合物(H_2O-NMe_2),并以 H_2O-NMe_2 作为增韧剂,对 EP E-51/DDS 体系进行增韧研究。结果表明,当 H_2O-NMe_2 用量为 18% 时, H_2O-NMe_2 既可以有效改善 EP E-51/DDS 体系的韧性,同时也使其弹性模量大幅提升,该超支化聚合物是很好的 EP 增韧改性剂。其原因可能是氨基封端直接参与了固化反应使体系形成了网状结构起到了增韧的作用。

陈玉坤等^[16]制备了超支化芳香族聚合物增韧双酚 A 型 EP,结果表明其冲击强度是纯的双酚 A 体系的 2.7 倍,并且弯曲强度和断裂伸长率分别提高 26.1% 和 53.2%。P. G. Parzuchowski 等^[17]合成了新型的碳酸酯五元环封端的超支化聚合物(HBPG3),并将其将超支化聚合物加入到 EP TETA 中,合成了 HBPG3/TETA/双酚 A 型二环氧甘油醚(DGEBA)固化体系。发现当 HBPG3 用量为 10% 时,固化体系的各项性能最优;而当 HBPG3 用量大于 10% 并逐步增加时,体系的性能出现双向变化,即体系的断裂伸长率继续提升,而拉伸强度回落。较低含量超支化聚合物的引入可较好地改善其力学性能,并且对固化反应起到促进作用。

1.4 CSLP 增韧 EP

CSLP 是将两类或两类以上的单体通过乳液聚合而生成的一种复合粒子。CSLP 结构多样,其内核与外壳功能各异。将 CSLP 加入到 EP 中,不仅能诱发体系产生银纹和剪切带以吸收能量,而且还能在需要之时终止银纹。其结构能够和 EP 界面间脱粘,体系的弹性应变能得以释放,进而改善体系的韧性^[18]。

不溶性的 CSLP 与 EP 共混,在取得的较好耐热性的同

时,还保持了优良的力学性能^[19]。申景强等^[20]采用丙烯酸酯化聚氨酯(APU)和粒子乳液聚合,制备了一种P(APU-BA)/PMMA型的核壳粒子,用于增韧改性EP 828。研究表明,当核壳粒子加入量达到8份时,体系的剪切强度和冲击强度达到最大。究其原因,在体系固化后核部分的丙烯酸橡胶粒子呈现微分散形态,最终致使其抗冲击性和剥离强度均有所提升。

虽然不同文献的报道值略有差异,但比较认同的观点为,通过CSLP对EP进行改性,在体系内应力降低、粘接强度改善和抵抗冲击能力提升方面均得到很大的改观,而体系的其它性能没有发生明显的变化。王雅珍等^[21]使用丙烯酸丁酯(BA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)作为“核”与“壳”两层独立的单体,合成之后加入到EP AG-80中,观察其增韧性的提升情况。通过拉伸、剪切、冲击、弯曲等性能测试发现,体系的力学性能均有所提高,其它性能无明显降低。

Wang Jianli等^[22]则另辟蹊径,采用乳液逐步聚合的方法制备了聚丙烯酸丁酯/聚甲基丙烯酸乙酯核壳粒子,并将其加入到EP E-51/DDS固化体系,发现固化物的冲击性能有明显提高,其原因可能是通过溶液共混使得粒子很好地分散到EP基体中,使EP体系韧性的可控性增强。

1.5 IPNs增韧EP

IPNs改性EP不仅使冲击强度提高,而且使拉伸强度提高。IPNs与EP有着完全相容的性能,其动态力学性能出色,有均聚物的性质^[23]。在EP固化过程中,IPNs会逐步分离出来。如果体系被破坏,出现裂纹后,一旦遇到IPNs分散相颗粒,IPNs能够吸收外部的能量,即能阻止裂纹继续恶化。同时,IPNs分散相在体系中还能促使很多消耗过程发生,包括网络分子的取向、拉伸、空洞化等过程,以及致使材料产生银纹等,这些变化都能改善体系的性能,无论是扩展力还是韧性,均有很程度的提升。

F. J. Hua等^[24]通过实验制备了聚胺丙烯酸酯树脂(UAR),而后将UAR加入到DGEBA中,混溶后形成IPNs,并研究体系的韧性变化情况。研究表明,随着UAR用量的增加,DGEBA/UAR体系的冲击强度、弹性模量、拉伸强度都有很大的提高,既可以起到有效的增韧效果,又可以较好的保留体系的力学强度。其效果应归结于UAR无规则地贯穿到DGEBA中,而整个体系的两个组成部分能够很好地协同作用,达到“强迫包容”的作用,因而共混物表现出优良的性能,与文献[25]报道的一致。

决定IPNs性能的因素很多,其中最关键的几个是网络的互穿顺序、互穿程度、组分比及交联程度。而不同的操作也影响其性能的发挥,比如同步互穿比分步互穿性能出色,因为同步互穿可以出色地抑制相分离,而全互穿IPNs的性

能又比半互穿IPNs的性能出色。采用IPNs技术不仅能够提高EP的韧性,而且其它性能也得以保留或略有提升。很多学者进行了实验研究,其中谭怀山^[26]、徐伟箭等^[27]制备了新型共聚物(CPMI-Co-EMDCPE),并进行EP的增韧性研究。在制备共聚物时,其采用N-对羧基苯基马来酰亚胺(CPMI)和乙二醇单双环戊二烯基醚(EMDCPE)作为核与壳的单体,而后将新型共聚物作为二氧化双环戊二烯EP(DCPDE)/聚氨酯(PUR)IPNs体系的固化剂。经多次试验验证,DCPDE/PUR IPNs在使用制备的新型聚合物后,新体系的耐热性得到了较大提高,并且体系的力学性能得到很好的保持。

1.6 柔性链聚合物增韧EP

柔性链聚合物在改善EP韧性方面表现出色,将其和EP混溶之后,其柔性链段能键合到体系的交联网络中,而经过固化后,使新的体系产生微观的相分离,并使其内部结构形成两相网络结构,一为紧致性的网络,一为疏松性的网络,这促使新体系不再是均匀性网络,能够很好地分散应力,并促使新体系内部产生塑性变性,通过以上过程来提高EP的韧性,同时又能简化其成型工艺。其增韧机理是通过在固化剂结构中引入含硅氧基团的聚合物来提高材料的柔顺性而达到提高材料的韧性。

Sun Tao等^[28]合成了一种端氨基的PUR,其分子结构中包含两个重要的成分,分别是氨基的柔性固化剂和能够与EP固化的氨基酯基,基于以上成分,其可降低EP固化物内部的应力,还能提高其 T_g 和冲击强度。

F. L. Barcia等^[29]制备了环氧封端聚丁二烯(CPBER),将不同量的CPBER加入到DGEPB中,观察其韧性的改善情况。对比发现,当CPBER的用量为10份时,DGEPB/CPBER体系的冲击强度、弯曲强度均比纯DGEPB固化物提高78.3%,弯曲弹性模量几乎不变,因此CPBER增韧DGEPB,不仅可以有效提高其韧性,又可以较好地保留其刚性,使其综合性能有了很大的提高。

Zhang Baolong等^[30]合成了一系列同时含有柔性和刚性链段的EP增韧剂(LCEU),并制备EP E-51/二异氰酸酯/LCEU体系。研究表明,LCEU含量10%时不仅使体系的活化能提高21.3%,这对体系的固化反应有明显的促进作用,并且 T_g 无明显降低。

2 结语

现阶段,对复合材料的需求不断提升,且材料工业对EP的力学性能和阻燃性的要求亦更加严格。这就促使国内外学者加快对其增韧性的研究步伐。而通过弹性体提升EP韧性的传统方法已显疲惫,难以适应当今的需求。在比较有前景的几种新型增韧方法中,纳米粒子增韧EP具有很大潜能,

但是其分散过程中容易发生团聚,限制了其应用。此外,可以采用 TLCP 提高 EP 体系的韧性, TLCP 还可以提高体系的耐热性,但是通常 TLCP 的热变形温度较高,给成型加工带来一定难度,并且 TLCP 的合成困难、使用成本较高,从产品生产应用层面上限制了其应用范围。

今后 EP 的增韧改性研究可以从以下几点着手:①采用扩链技术,降低 EP 的交联密度,从而提高 EP 体系的韧性;②研制低成本、低热变形温度的 TLCP;③研究新的成型工艺及设备,使新的 EP 增韧技术能够实现产业化。

参考文献

- [1] Ozturk.A, et al. European Polymer Journal, 2001, 37:2 353-2 363.
- [2] 杨永锋,等.材料导报,2010,4(15):85-88.
Yang Yongfeng, et al. Materials Review, 2010, 4(15):85-88.
- [3] Punctaipetch P, et al. Polymer, 2002, 43(3):839-848.
- [4] Liu Yinling, et al. Materials and Engineering, 2011(1):83-92.
- [5] 蒋玉梅,等.高分子材料科学,2009,25(9):150-153.
Jiang Yumei, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(9):150-153.
- [6] 吕程,等.塑料工业,2008,36(6):12-18.
Lv Cheng, et al. China Plastics Industry, 2008, 36(6):12-18.
- [7] 孙攀,等.北京化工大学学报,2011,38(2):36-41.
Sun Pan, et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2011, 38(2):36-41.
- [8] Gao Zongyong, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(4):1 861-1 868.
- [9] 杨小王,等.高分子材料科学与工程,2008,24(2):39-42.
Yang Xiaowang, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(2):39-42.
- [10] Liang Y L, et al. Polymer, 2009, 50(20):4 895-4 905.
- [11] 曹诺,等.塑料工业,2006,34(5):9-12.
Cao Nuo, et al. China Plastics Industry, 2006, 34(5):9-12.
- [12] Deng Shiqiang, et al. Polymer, 2008, 49(23):5 119-5 127.
- [13] Liu J D, et al. Acta Materialia, 2009, 57(9):2 691-2 701.
- [14] 罗凯,等.热固性树脂,2005,20(1):5-10.
Luo Kai, et al. Thermosetting Resin, 2005, 20(1):5-10.
- [15] Lu Shaorong, et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16:665-670.
- [16] 陈玉坤,等.湖南大学学报,2008,35(11):57-60.
Chen Yukun, et al. Journal of Hunan University, 2008, 35(11):57-60.
- [17] Parzuchowski P G, et al. Polymer, 2007, 48(7):1 857-1 865.
- [18] 钱军民,等.中国塑料,2001,15(5):12-18.
Qian Junmin, et al. China Plastics, 2001, 15(5):12-18.
- [19] Giannakopoulos G, et al. J Mater Sci, 2011, 46(2):327-333.
- [20] 申景强,等.化学建材,2004(4):44-47.
Shen Jingqiang, et al. Chemical Materials for Construction, 2004(4):44-47.
- [21] 王雅珍,等.化工时刊,2010,24(3):12-16.
Wang Yazhen, et al. Chemical Industry Times, 2010, 24(3):12-16.
- [22] Wang Jianli, et al. Mater Sci Technol, 2004, 20(5):522-525.
- [23] Hou Guixiang, et al. Polymer-Plastics Technol & Engineering, 2011, 50(12):1 208-1 213.
- [24] Hua F J, et al. European Polymer Journal, 2010, 46(1):27-33.
- [25] 马海波,等.皮革化工,2004,21(3):4-9.
Ma Haibo, et al. Leather Chemicals, 2004, 21(3):4-9.
- [26] 谭怀山,等.化工进展,2008,27(2):245-250.
Tan Huaishan, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27(2):245-250.
- [27] 徐伟箭,等.涂料工业,2008,38(1):8-11.
Xu Weijian, et al. Paint & Coatings Industry, 2008, 38(1):8-11.
- [28] Sun Tao. Polymeric Materials Science and Engineering, 2005, 21(1):117-120.
- [29] Barcia F L, et al. Polymer, 2003, 44(19):5 811-5 819.
- [30] Zhang Baolong, et al. European Polymer Journal, 2010, 46(2): 205-213.

优惠销售 2000 ~ 2013 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000 ~ 2013 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 14 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2000 ~ 2013 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 380 元/套。

2. 2000 ~ 2013 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 260 元/盘。本光盘除收录上述 14 本《论文集》的全部内容外,还包括约 2 700 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款单位:山东济南市田庄东路 3 号杂志社

邮 编:250031

电 话:(0531)85878223 85878057 85878278

传 真:(0531)85947355

银行汇款

户 名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>