

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.02.026

超支化聚酯对热固性树脂及纳米粒子的改性研究进展^{*}

何小芳¹,孙得翔¹,王优¹,王运霞¹,曹新鑫^{1,2},黄丽娜¹

[1. 河南理工大学材料科学与工程学院,河南焦作 454000; 2. 环境友好型无机材料河南省高校(河南省)重点实验室培育基地,河南焦作 454000]

摘要:综述了近年来超支化聚酯(HBPE)改性热固性树脂及纳米粒子的研究现状。其中,在改性热固性树脂方面,主要集中论述 HBPE 在改善环氧树脂、酚醛树脂和水性丙烯酸树脂耐热性和力学性能等方面的研究;在改性纳米粒子方面,主要集中论述 HBPE 在改善碳纳米管、纳米 SiO₂ 和纳米 Al₂O₃ 分散性等方面的研究,最后对 HBPE 改性热固性树脂和纳米粒子的发展方向作出了展望。

关键词: HBPE; 改性; 热固性树脂; 纳米粒子; 研究进展

中图分类号: TQ316.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)02-0111-04

Research Progress on Hyperbranched Polyester Modifying Thermosetting Resin and Nano Particles

He Xiaofang¹, Sun Dexiang¹, Wang You¹, Wang Yunxia¹, Cao Xinxin^{1,2}, Huang Lina¹

(1. School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. Cultivating Base for Key Laboratory of Environment-friendly Inorganic Materials in University of Henan Province, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Research status of hyperbranched polyester modifying thermosetting resins and nano particles were reviewed. Among them, in terms of thermosetting resin, the modification of hyperbranched polyester in the improvement of the heat resistance and mechanical properties of epoxy resin, phenolic resin and waterborne acrylic resin were mainly discussed. In the nano particles respect, the expounding was mainly focused on the modification of hyperbranched polyester in improving the dispersion of carbon nanotubes, nano silica and aluminum oxide. At the last, the development direction of hyperbranched polyester modifying thermosetting resins and nano particles were also prospected.

Keywords: hyperbranched polyester; modification; thermosetting resin; nano particle; research progress

超支化聚合物从 1988 年诞生至今在材料科学领域中获得快速发展^[1]。与线性聚合物相比,超支化聚合物含有高度支化结构和大量的官能团,具有优良的溶解性及化学反应活性^[2];与树枝形聚合物相比,具有合成方法简单、成本低廉等特点^[3],并且制备方法具有多样化,为改性聚合物提供了新的方法。

超支化聚酯(HBPE)是目前超支化聚合物研究中的热点,其高度支化的结构和大量的端基官能团使它容易被接枝改性,提高与其它聚合物的相容性,并且原材料来源广泛,合成工艺简单,成本低廉,容易实现工业化生产^[4]。热固性树脂和纳米粒子是 HBPE 改性的新兴应用领域,HBPE 可有效地解决热固性树脂因其高度交联结构带来的韧性差的问题,并能改善纳米粒子的团聚现象,改善纳米粒子在树脂中的分散。其中,芳香族和脂肪族 HBPE、端基改性的 HBPE 以及超支化聚酰胺-酯使用较多^[5-8]。笔者主要综述了 HBPE 对热固性树脂及纳米粒子的改性研究。

1 改性热固性树脂研究进展

HBPE 多见于对热塑性树脂的改性^[9],而对热固性树

脂的改性研究则较少。HBPE 含有的双键基团能够提高热固性树脂的固化速率,对热固性树脂起到增韧作用,并且端基改性过的 HBPE 可以提高热固性树脂的玻璃化转变温度(T_g),改善热固性树脂的热稳定性。HBPE 改善了以往用传统改性剂改性热固性树脂时增强了其韧性却降低了其耐热性的缺点,从而更好地对热固性树脂进行了改性^[10-13]。

1.1 HBPE 改性环氧树脂(EP)研究

EP 的收缩率低(小于 2%)、绝缘效果好、化学稳定性高,在电子电器、建筑、机械、涂料和粘合剂等领域应用广泛^[14-15]。但 EP 具有耐热性低(低于 170℃)、耐冲击性差的缺点,限制了它的应用^[16]。HBPE 能有效改性 EP 的韧性和耐热性,拓展 EP 的应用范围^[17-18]。

^{*} 河南省安全生产科技发展计划项目(H12-089),河南理工大学博士基金项目(B2013-010),国家级大学生创新创业训练计划项目(201210460019)

联系人:何小芳,副教授,主要从事无机粉体在聚合物改性中应用研究

收稿日期:2013-12-16

M. Flores 等^[19]发现, HBPE Boltorn™ H30 和由脂肪族乙烯基链的末端羟基反应制备的新型 HBPE 能显著提高酸酐固化 EP 的冲击强度和弯曲强度, HBPE 质量分数为 15% 时, 两者较未改性的 EP 分别提高了 153% 和 19.3%, 而 EP 的 T_g 几乎不变。

D. Foix 等^[20]发现, HBPE 在碱性条件下能降低 EP 的收缩率, 提高其 T_g 。加入质量分数为 10% 的 HBPE, EP 的收缩率由纯 EP 的 3.2% 降低至 2.2%, 降低了 31.25%; T_g 由纯 EP 的 118℃ 提高到 138℃, 提高了 17%。傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 及动力学研究结果表明, HBPE 可以提高 EP 固化度和耐热性, 克服了传统改性剂改性 EP 时韧性和热稳定性不能同时改善的缺点。

R. Mezzenga 等^[21]发现, HBPE 能通过相态分离提高 EP 的韧性, 当 HBPE 质量分数为 20% 时, 由其改性的 EP 断裂韧性较未改性的 EP 提高 1 倍, T_g 基本不变, 拉伸弹性模量仅降低了 15%, 并且减少了 EP 80% 的内部应力而不影响其黏度。说明 HBPE 在改善 EP 韧性的同时不影响其热性能。

夏敏等^[22]发现, 加入第 3 代脂肪族 HBPE (EHBP) 的双酚 A EP/酸酐固化体系的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度显著提高, EHBP 质量分数为 5% 时, 三者较未改性的固化体系分别提高了 20.47%, 37.43% 和 93%; 添加质量分数为 5% 的第 4 代 EHBP 较纯 EP E-51 体系的 T_g 提高了 3.89℃。说明 HBPE 能很好地提高 EP 的力学性能, 同时还使 T_g 有所提高。

1.2 HBPE 改性酚醛树脂 (PF) 研究

PF 的耐酸耐热性强, 电绝缘性能好, 阻燃性优异, 并且尺寸稳定, 在运输业、建筑业、采矿业和防腐蚀材料方面具有广阔的应用前景^[23-24]。但交联固化后的 PF 交联密度高, 韧性差, 在实际应用中容易开裂, 限制了其应用^[25]。目前利用 HBPE 改善 PF 韧性和热稳定性方面的研究较多。

王松松等^[26]制备了 PF/HBPE 共混体系, 发现 HBPE 的端羟基能与 PF 的酚羟基形成氢键, 并且共混体系具有单一的 T_g , 说明体系的相容性良好。HBPE 质量分数为 15% 的 PF/HBPE 共混体系的韧性提高较明显, 冲击强度较未处理时提高了 145%, 弯曲强度提高至 77.84 MPa。

Liu Yuhong 等^[27]发现, 在 600℃ 的氮气气氛下, HBPE 改性 PF 的残炭率为 64.2%, 800℃ 时的残炭率达到 75.4%, 明显高于 PF, 说明 HBPE 可以提高 PF 的热稳定性, 特别是在 458℃ 时, 热稳定性明显增强。扫描电子显微镜 (SEM) 观察结果表明, HBPE 由最初的均相分离成两相结构, 提高了 PF 的韧性。

刘育红等^[28]发现, 在 PF 中加入超支化硼酸酯 (HB) 能提高其质量损失 5% 时的温度 ($T_{5\%}$) 和质量保持率, 向 PF 中

添加质量分数均为 10% 的酚羟基端基的 HB 和硼酸羟基端基的 HB, 可使 $T_{5\%}$ 分别提高了 38℃ 和 59℃, 800℃ 时改性 PF 的质量保持率分别提高 9.4% 和 11.1%。FTIR 和差示扫描量热 (DSC) 分析结果表明, HB 与 PF 具有良好的相容性, 经 HB 改性过的 PF 的耐热性得到明显提高。

1.3 HBPE 改性水性丙烯酸树脂 (WA) 研究

WA 能和氨基、羧基等官能团反应形成网状结构^[29], 其耐热性、耐磨性和耐溶剂性较一般丙烯酸树脂更加优良。HBPE 可显著提高 WA 的交联反应程度、力学性能和热稳定性。

宋蓓蓓等^[30]用树枝状 HBPE Boltorn™ H20(B-OH) 与乙酰乙酸叔丁酯 (t-BAA) 进行酯交换反应制备了乙酰乙酸封端 B-OH(BBA), 发现 BBA 能提高 WA 的交联度和热稳定性。FTIR 结果表明, 随着 BBA 用量的增加, BBA 改性的 WA 在 3515 cm^{-1} 处的羟基峰变窄变弱甚至消失, 而 WA 在 3515 cm^{-1} 处存在宽而强的羟基吸收带, 说明 BBA 使 WA 所含的羟基与固化剂的交联反应更完全; TG 结果表明, BBA 质量分数为 15% 时的 BBA-WA 树脂 T_g 提高了 44.5℃, 说明 BBA 改善了 WA 的热稳定性。

张育波等^[31]发现星形 HBPE B-PE10P 可以明显改善 WA 的耐水性、耐碱性和耐盐水性, 较未改性的分别提高了 285%, 160% 和 180%。FTIR 和 DSC 分析结果表明, 加入 B-PE10P 使 WA 的 T_g 提高 56℃, 并且 WA 的交联反应程度也得到提高。B-PE10P 明显改善了 WA 的力学性能、热稳定性和耐久性能。

2 改性纳米粒子研究进展

纳米粒子具有特殊的尺寸、高表面活性以及催化效应, 在声、光、热、电和磁等方面表现出新的特性, 是目前研究的热点^[32-34]。但是纳米粒子颗粒小, 表面原子数多, 吸附性太强, 极易引起团聚现象。HBPE 具有较低的熔融黏度和分子间交联程度, 能够提高纳米粒子的分散性和力学性能, 从而为改善纳米粒子与树脂的界面相容性及纳米粒子在树脂中的分散性打下基础。

2.1 HBPE 改性碳纳米管 (CNTs) 研究

CNTs 具有优异的导电性、传热性和良好的力学性能, 在功能材料和结构材料方面被广泛应用^[35]。HBPE 黏度低, 溶解性好, 可以提高 CNTs 的韧性、拉伸强度等力学性能, 改善 CNTs 的分散性^[36], 减少 CNTs 团聚现象的发生, 为 CNTs 与其它树脂的界面相容提供新的途径^[37]。

Zhou Wei 等^[38]发现, 紫外固化的 HBPE 能显著提高多壁 CNTs(MWCNTs) 的拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度, 当 HBPE 质量分数为 0.1% 时, 较未改性的分别提高 41%, 55% 和 105%。

K. Petrie 等^[39]研究了 HBPE 对 MWCNTs 分散性的改善情况。通过吸附等温线,发现 MWCNTs 在溶剂中的局部覆盖范围高达 25%, MWCNTs 与 HBPE 以质量比 1:1 混合时,每增加 1 g 的 HBPE,吸附量则增加 0.2~0.23 g。MWCNTs 与 HBPE 以质量比 1:2 混合时,其在甲苯中达到分散的时间为 5 min,而 MWCNTs 单独在甲苯中达到分散的时间超过了 20 min,说明与未改性的 MWCNTs 相比,经 HBPE 改性的 MWCNTs 具有更好的分散性。

赵辉等^[40]用 HBPE 接枝改性 CNTs,以透光度法测试 CNTs 在溶液中的分散性能, FTIR、透射电子显微镜(TEM)和 X 射线光电子能谱分析结果发现,接枝改性 CNTs-丙酮分散体系的透光率较未接枝改性 CNTs-丙酮分散体系的透光率降低 30%;未接枝改性 CNTs-乙醇分散体系和未接枝改性 CNTs-水分散体系透光率趋近于 100%,而接枝改性 CNTs-乙醇分散体系和接枝改性 CNTs-水分散体系透光率几乎为零,说明 HBPE 大大提高了 CNTs 在溶剂中的分散性,并且其分散性随 CNTs 在溶剂中的静置时间的延长没有明显变化。

2.2 HBPE 改性纳米 SiO₂ 研究

纳米 SiO₂ 具有光学性能好和高强、高韧、稳定性好等特点,被广泛应用于涂料、纺织、催化等领域^[41]。但纳米 SiO₂ 粒径微小,颗粒表面原子数多,并且含有大量的悬空键,因此颗粒间易发生团聚现象,影响了纳米 SiO₂ 的分散性能^[42]。HBPE 接枝到纳米 SiO₂ 表面可以极大地减弱纳米 SiO₂ 粒子间的团聚,增加纳米 SiO₂ 粒子的溶解性和表面亲和力。

向晶晶等^[43]将二羟甲基丙酸(DMPA)与氨基缩聚反应制得 HBPE,然后接枝到纳米 SiO₂ 粒子表面。TEM 观察结果表明,HBPE 改性的 SiO₂ 在水中分散均匀。未改性的 SiO₂ 静置 17 h 后已经全部沉降,分散性为 0;与之相比,HBPE 改性的 SiO₂ 沉降时间延后 14 h,分散性提高到 30%。说明接枝改性后的纳米 SiO₂ 的分散稳定性明显优于未改性的纳米 SiO₂。

赵辉等^[44]发现,将 HBPE 接枝到纳米 SiO₂ 上对其改性,能较大程度提高 PVC/SiO₂ 复合材料的冲击强度、拉伸强度、弯曲强度和断裂伸长率,当超支化聚(胺-酯)质量分数为 1% 时,较未改性的复合材料分别提高了 184.84%, 24.68%, 4.07% 和 15.73%。TEM 观察结果表明,超支化聚(胺-酯)能改善纳米 SiO₂ 和 PVC 的相容性,接枝改性的纳米 SiO₂ 在 PVC 基体中的分散均匀性明显提高。

Li Xin 等^[45]将超支化聚(丙烯酸-2-溴代丁酰氧基乙酯)(HPBBEA)接枝到介孔 SiO₂ 纳米粒子(MSNs)的表面,得到了 MSN-g-HPBBEA。HPBBEA 上的高密度溴代酯基使二甲氨基甲基丙烯酸乙酯(DMAEMA)发生聚合反应,形

成具有核-壳纳米结构的 MSN-g-HPBBEA-g-PDMAEMA。FTIR 和核磁共振分析结果表明,MSN-g-HPBBEA 和 MSN-g-HPBBEA-g-PDMAEMA 混合粒子在有机溶剂中表现出较好的分散性,MSN-g-HPBBEA-g-PDMAEMA 的特性在于不同 pH 环境下其流体动力学半径不同,这种特性及其核-壳纳米结构使该材料在生物医学和生物技术上有潜在的应用。

2.3 HBPE 改性纳米 Al₂O₃ 研究

纳米 Al₂O₃ 具有良好的分散性,且力学性能、耐热性、电阻率、尺寸稳定性、抗腐蚀性优异,在化学化工、医药、催化剂及其载体、陶瓷等领域具有广泛的应用^[46-48]。HBPE 可明显提高 Al₂O₃ 的导热性和力学性能,扩大纳米 Al₂O₃ 的应用领域。

付继芳等^[49]发现,当纳米 Al₂O₃ 粉体的质量分数为 20% 时,超支化聚二羟甲基丙酸酯(HMPA)接枝改性的纳米 Al₂O₃ 粉体能均匀地分散在乙烯基浸渍漆中,没有经过改性的粉体团聚现象严重。并且 HMPA 改性的纳米 Al₂O₃ 粉体能提高绝缘浸渍漆的冲击强度和导热系数,粉体质量分数为 20% 的浸渍漆的冲击强度是未填充粉体浸渍漆的 4.96 倍;粉体质量分数为 25% 的浸渍漆的导热系数是未填充粉体浸渍漆的 1.82 倍。

H. Magnusson 等^[50]以 HBPE 作为致孔剂来合成一系列的介孔 Al₂O₃ 纳米粒子,实验发现 HBPE 的浓度能明显影响 Al₂O₃ 纳米粒子孔径大小和孔径大小的分布,但不会在很大程度上改变介孔 Al₂O₃ 纳米粒子的空隙率。可以通过调节 HBPE 的聚合度,使改性过的介孔 Al₂O₃ 纳米粒子表面积增大。随着 HBPE 的增加,介孔 Al₂O₃ 纳米粒子的孔径有增大的趋势,与常规合成介孔 Al₂O₃ 纳米粒子的方法相比,HBPE 能明显提高介孔 Al₂O₃ 纳米粒子的孔径。

3 结语

目前,利用 HBPE 改善热固性树脂的热学性能、固化度和韧性以及纳米粒子的分散性和力学性能等方面的研究逐渐增多,而且效果明显。但是 HBPE 改性热固性树脂耐久性研究不够完善,只对改性丙烯酸树脂的耐久性进行了研究。另外,HBPE 改性热固性树脂多见于对 EP 的改性,对其它热固性树脂的研究相对较少。HBPE 对纳米粒子的改性也只处于研究阶段,尚不成熟。

未来 HBPE 改性热固性树脂和纳米粒子的研究主要集中在以下方面:(1)对 HBPE 改性热固性树脂的耐久性进行研究,探究不同的改性方式对耐久性的影响;(2)不断拓展热固性树脂的应用范围并对 HBPE 改性热固性树脂的改性机理进行更深入的研究;(3)仍要把 HBPE 改性纳米粒子作为重要的研究方向,可以向改性纳米金属粒子方向进行渗透;(4)运用新工艺、新方法合成新型的 HBPE 来对热固性树脂

和纳米粒子进行改性,从而得到性能更加优异的热固性树脂或纳米粒子。

参考文献

- [1] Tabuani D, et al. *Macromolecules*, 2003, 36(12):4 294–4 301.
- [2] Langenbach K, et al. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2013, 59:107–113.
- [3] 蔡黎明,等. 北京化工大学学报:自然科学版, 2011, 38(6):39–43.
Cai Liming, et al. *Journal of Beijing University of Chemical Technology:Natural Science*, 2011, 38(6):39–43.
- [4] Cheng K C, et al. *European Polymer Journal*, 2009, 45(10): 2 942–2 950.
- [5] Zhang Xinli. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 69(4):295–309.
- [6] Zagar E, et al. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(1):53–88.
- [7] Scholl M, et al. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(1):24–61.
- [8] Gregorowicz J, et al. *Journal of Supercritical Fluids*, 2010, 55(2): 786–796.
- [9] 徐德增,等. 合成纤维工业, 2011(3):20–23.
Xu Dezeng, et al. *China Synthetic Fiber Industry*, 2011(3):20–23.
- [10] Li Tian, et al. *Polymer*, 2012, 53(25):5 864–5 872.
- [11] Corcione C E, et al. *Polymer Testing*, 2009, 28(8):830–835.
- [12] Flores M, et al. *Polymer*, 2012, 53(23):5 232–5 241.
- [13] Tomuta A, et al. *Reactive & Functional Polymers*, 2012, 72(9): 556–563.
- [14] Toldy A, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(3): 371–376.
- [15] Sun Dechao, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(10):1 720–1 724.
- [16] 胡慧慧,等. 中国胶粘剂. 2009, 18(3):5–8.
Hu Huihui, et al. *China Adhesives*, 2009, 18(3):5–8.
- [17] Lu Shaorong, et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(S2):S665–S670.
- [18] Corcione C E, et al. *Polymer Testing*, 2009, 28(2):157–164.
- [19] Flores M, et al. *Thermochimica Acta*, 2012, 544:17–26.
- [20] Foix D, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(4):445–452.
- [21] Mezzenga R, et al. *Composites Science and Technology*, 2001, 61(5):787–795.
- [22] 夏敏,等. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(4):58–61.
Xia Min, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2009, 25(4):58–61.
- [23] Wang Jigang, et al. *Thermochimica Acta*, 2009, 496(1–2):136–142.
- [24] Hirano K, et al. *Reactive & Functional Polymers*, 2013, 73(2):256–269.
- [25] Wei Dong, et al. *Procedia Engineering*, 2012, 27:374–383.
- [26] 王松松,等. 中国塑料. 2011, 25(6):34–37.
Wang Songsong, et al. *China Plastics*, 2011, 25(6):34–37.
- [27] Liu Yuhong, et al. *Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics*, 2008, 46(19):2 012–2 021.
- [28] 刘育红. 超支化硼酸酯改性酚醛树脂的高性能化研究[D]. 西安:西安交通大学, 2010:109.
Liu Yuhong. High performance studies on hyperbranched polyester modified phenolic resins[D]. Xi'an:Journal of Xi'an Jiaotong University, 2010:109.
- [29] Zhou Zhengfa, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 62(2): 179–182.
- [30] 宋蓓蓓,等. 涂料工业. 2011, 41(10):15–20.
Song Beibei, et al. *Paint & Coatings Industry*, 2011, 41(10):15–20.
- [31] 张育波,等. 电镀与涂饰, 2012, 31(9):55–58.
Zhang Yubo, et al. *Electroplating & Finishing*, 2012, 31(9):55–58.
- [32] Lines M G. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 449(1–2): 242–245.
- [33] Stone V, et al. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(7): 1 745–1 754.
- [34] Zhang Lijie, et al. *Nano Today*, 2009, 4(1):66–80.
- [35] Ritter U, et al. *Carbon*, 2011, 49(13):4 443–4 448.
- [36] Zhou Wei, et al. *European Polymer Journal*, 2008, 44(3):587–601.
- [37] Deka H, et al. *Carbon*, 2010, 48(7):2 013–2 022.
- [38] Zhou Wei, et al. *Thin Solid Films*, 2008, 516(12):4 076–4 082.
- [39] Petrie K, et al. *Carbon*, 2011, 49(10):3 378–3 382.
- [40] 赵辉,等. 应用化学. 2008, 25(11):1361–1365.
Zhao Hui, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2008, 25(11):1 361–1 365.
- [41] Knopp D, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 647(1):14–30.
- [42] 刘吉延,等. 硅酸盐通报, 2010, 29(6):1447–1450.
Liu Jiyan, et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 29(6):1 447–1 450.
- [43] 向晶晶,等. 有机硅材料, 2008(6):360–364.
Xiang Jingjing, et al. *Silicone Material*, 2008(6):360–364.
- [44] 赵辉,等. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(05):258–261.
Zhao Hui, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2005, 21(5):258–261.
- [45] Li Xin, et al. *Polymer*, 2010, 51(1):92–99.
- [46] Yin Zengbin, et al. *Ceramics International*, 2013, 39(4):4 253–4 262.
- [47] Hassan S F, et al. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2012, 558:278–284.
- [48] Chang Qibing, et al. *Desalination*, 2010, 262(1–3):110–114.
- [49] 付继芳,等. 绝缘材料, 2011(2):4–8.
Fu Jifang, et al. *Insulating Material*, 2011(2):4–8.
- [50] Magnusson H, et al. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2006, 27(4):547–554.