

超支化聚合物增韧环氧树脂的研究进展

朱 超 林丽娟

(徐州建筑职业技术学院土木工程系, 徐州 221008)

摘要 介绍超支化聚合物的结构及特点, 着重综述了超支化聚合物增韧改性环氧树脂的研究进展, 指出了超支化聚合物在环氧树脂改性方面的发展方向。

关键词 环氧树脂 超支化聚合物 增韧 改性

环氧树脂(EP)作为一种热固性树脂因具有良好的电性能、化学稳定性、粘接性、加工性等特点而被广泛应用于机械、电气电子、航天航空等领域。但纯环氧树脂的最大弱点是固化后质脆、耐冲击性较差和容易开裂, 因而难以满足工程技术的要求, 使其应用受到一定的限制。为了解决这些问题, 需要对环氧树脂进行增韧改性, 其方法包括增塑剂增韧、低分子量增韧剂增韧、热塑性树脂增韧、互穿网络聚合物(IPN)增韧、热致性液晶聚合物(TLCP)增韧、橡胶类弹性体增韧及纳米粒子增韧等^[1,2]。这些增韧手段都能使环氧树脂的韧性得到较大的提高, 但同时却降低了材料的耐热性、硬度、模量和电性能。而近几年出现了一种新的共混改性环氧树脂的方法, 即采用超支化聚合物(HBPs)改性环氧树脂。由于超支化聚合物具有独特的性能, 可以在保证提高环氧树脂韧性的同时不降低固化物的模量、耐热性等性能, 故引起了人们广泛的关注。

1 超支化聚合物

超支化聚合物是近 10 多年才出现的一种新型高分子材料, 它是一种以低分子为生长点, 通过逐步控制重复反应而得到的一系列分子质量不断增长的结构类似的化合物。常见的 3 种聚合物的结构如图 1 所示。

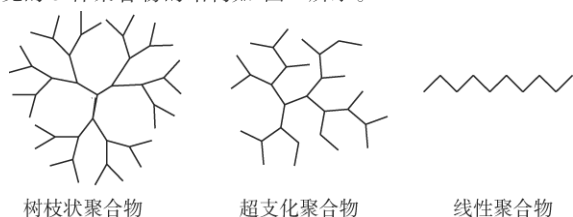


图 1 三种聚合物的结构

用超支化聚合物改性环氧树脂, 初始时由超支化聚合物与环氧树脂共混形成均相体系, 固化时发生相分离, 由于超支化聚合物分子外层可以按要求组装官能团, 这样可有效地调控环氧树脂固化物的结构和相态, 为实现其改性提供了很大的空间。

2 超支化聚合物改性环氧树脂的研究进展

对于热固性的环氧树脂, 其加工性能对应用有着非常重要的影响。加工时通常希望体系具有较低的粘度, 使得其在固化后期能发生相分离以达到增韧的目的。但是传统增韧改性剂的分子量较高, 这种高分子量往往意味着高粘度, 这对加工来说是不利的。超支化聚合物具有独特的结构和良

好的相容性、低粘度等特性, 所以可用作环氧树脂的改性剂。

超支化聚合物应用于增韧改性环氧树脂还具有下列优点^[3]: (1) 超支化聚合物的球状三维结构能降低环氧固化物的收缩率; (2) 超支化聚合物的活性端基能直接参与固化反应形成立体网状结构, 众多的末端官能团能加快固化速度; (3) 超支化聚合物的尺寸和球状结构杜绝了在其它传统的增韧体系中所观察到的有害的粒子过滤效应, 起到内增韧的作用。

2.1 超支化聚合物改性环氧树脂的固化行为

由于环氧树脂的固化行为直接影响到环氧树脂材料的制备和最终性能, 所以针对超支化聚合物改性环氧树脂固化行为, 人们做了大量的研究工作。

2000 年韩国的 Joon Hak Oh 等^[4]研究了超支化聚合物与环氧树脂的固化行为。他们采用差示扫描量热(DSC)仪和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪等分析手段发现环氧树脂/超支化聚合物体系的固化温度比环氧树脂/线性聚合物体系的固化温度高, 但环氧树脂/超支化聚合物体系的固化反应活化能较低。当超支化聚合物末端的羟基转变为苯甲酸基团时, 固化反应的诱导期变得较长, 并且反应热降低, 整个反应级数为 1.5。随着固化反应的进行, 环氧基团的峰特性呈下降趋势, 同时 H 连接到 C=O 键上的峰值增加, 并随着超支化聚合物含量的增加, H 与 C=O 连接的峰值不断增强。

日本的 M. Okazaki 等^[5]用超支化聚酰胺多胺与有机硅接枝制得超支化聚合物。结果表明, 超支化聚酰胺多胺的端胺基促进了凝胶化反应。采用接枝有机硅为固化剂, 在 170℃、48 h 条件下超支化聚酰胺多胺固化环氧树脂的凝胶级数达到 77%, 凝胶程度随其端胺基含量的增加而增加。

2003 年 D. Ratna 等^[6]选用二乙基甲苯-2, 6-二胺(DETDA)为固化剂, 使用环氧超支化聚合物增韧双酚 A 型环氧树脂。结果表明, 环氧超支化聚合物的加入对体系的固化速率没有影响。100℃时超支化聚合物与双酚 A 型环氧树脂很容易混溶, 固化时则发生相分离。随着固化温度的升高, 分散相的超支化聚合物的含量也增加。超支化聚合物的加入使得固化物的韧性得到显著提高。

G. Cicala 等^[7]研究了端羟基超支化聚合物改性两种不同环氧树脂的流变性、热力学性能及共混物的形貌。结果表明,随超支化聚合物的分子代数增加,共混物的粘度下降。不同分子代数的超支化聚合物对共混物最终性能的影响不一样。加入高分子代数的超支化聚合物后,共混物的相分离更加复杂。

Xu Gang 等^[8]研究了端羟基的超支化聚酯改性双酚 A 型环氧树脂的固化行为。实验表明,随着此种超支化聚酯的加入,开环反应和固化速率变快。这主要是由于固化时较低的体系粘度和大量的端羟基促进了分子运动和增强了分子间的极性作用。他们^[9]还研究了超支化聚酯对双酚 A 型环氧树脂和间苯二胺的固化动力学的影响。结果表明,超支化聚酯的低粘度和大量的端羟基增强了分子的运动和环氧基团的相互作用,致使反应活化能和固化曲线的峰顶温度(T_p)比环氧树脂/胺体系低。线性多元醇在降低反应活化能上没有超支化聚酯效果好,同时还导致 T_p 上升。其原因可能是线性多元醇的分子链较长,羟基的密度较低,限制了环氧基与胺基之间的作用。实验证明双参数自催化模型可以很好地描述固化体系。

赵凌等^[10]用多元酸酐与环氧氯丙烷开环聚合制备端羟基超支化聚酯,在碱作用下对羟基封端的超支化聚酯进行闭环反应,合成了超支化聚酯型环氧树脂,研究了碱及碱的用量对闭环反应的影响,并通过 DSC 考察了超支化聚酯型环氧树脂/邻苯二甲酸酐固化体系的固化行为,计算出固化过程的 2 个固化反应活化能分别为 64.35 kJ/mol 和 91.12 kJ/mol,频率因子分别为 21.8 和 26.8。

王焱等^[11]发现超支化聚合物聚酰胺-胺与环氧树脂的固化反应符合自催化反应历程,可以用 Kamal 方程来表示,总反应级数为 2.07~2.29,反应的活化能 E_1 和 E_2 分别为 59.79 kJ/mol 和 56.51 kJ/mol。反应在转化率约为 50% 时开始达到扩散控制阶段,此时实验数据与理论曲线开始出现较大偏离。而且固化反应的温度越低,开始出现偏离时的反应转化率越低,50℃ 下在转化率约为 0.50 时出现偏离,60℃ 下在转化率为 0.56 时出现偏离,70℃ 下则在转化率为 0.62 时出现偏离。这说明反应温度越低,扩散控制阶段出现得越早。

2.2 超支化聚合物增韧环氧树脂

瑞典、澳大利亚、美国等国家在超支化聚合物增韧改性环氧树脂方面的研究起步较早,并取得了较为满意的结果。

L. Boogh 等^[12]用超支化聚合物增韧环氧树脂,当加入质量分数 5% 的超支化聚合物时,改性环氧树脂的临界能量释放率 G_{IC} 为 720 J/m²,比未改性树脂增加了 6 倍,改性环氧树脂的断裂韧性 K_{IC} 从 0.63 MPa·m^{1/2} 增加到 1.54 MPa·m^{1/2},而且其硬度和玻璃化转变温度(T_g)没有下降。在不使用溶剂的情况下,环氧树脂仍能充分保持优异的加工性能。他们^[13]还发现用环氧树脂改性的超支化聚酯为增韧剂时,碳纤维增强环氧树脂的临界能量释放率 G_{IC} 从 1400 J/m² 增

加到 2500 J/m²,且在纤维浸渍过程中没有增韧剂的滤出。他们认为这一结果是反应驱动相分离所致。与大多数传统的体系相比,该体系的优点是在纤维注入过程中不需要对增韧剂进行过滤。认真设计不同组分的反应活性及超支化树脂的表面极性就可完成相分离。

1998 年 Wu H 等^[14]研究了超支化聚合物的摩尔质量、封端官能团的性质和含量对环氧树脂预聚物粘度、材料断裂韧性、 T_g 和高温动态储能模量的影响。他们发现随着超支化聚合物摩尔质量的增加,材料的断裂韧性提高有限;当超支化聚合物的质量分数为 7% 时,材料的断裂韧性提高 60% 以上。当超支化聚合物的质量分数达到 19% 时,材料的断裂韧性提高 82% 以上,但是当超支化聚合物的质量分数达到 28% 时,材料的断裂韧性只提高 68%;体系的 T_g 和模量也受到超支化聚合物的影响,但是这种影响无规律,这可能与摩尔质量和官能团的共同作用有关。

2001 年瑞典的 R. Mezzenga 等^[15]在研究环氧基为端基的超支化聚合物改性纤维增强环氧树脂时,发现超支化聚合物与环氧树脂产生一定程度的微观相分离。他们认为由于超支化聚合物含有环氧基,因而在环氧树脂与超支化聚合物之间产生了较强的作用力,可以使材料所承受的负荷由环氧树脂基体有效转移到超支化聚合物上,从而提高了纤维增强环氧树脂的韧性,而超支化聚合物与树脂基体的微观相分离可使超支化聚合物有效地吸收能量,产生应力集中,其韧性可使应力松弛,从而显著降低材料固化所产生的内应力。结果表明,加入质量分数 10% 的环氧基为端基的超支化聚合物时,可使材料固化所产生的内应力减小 80% 以上。此外由于超支化聚合物具有较低的粘度,加入后可改善材料的成型加工性。

R. Mezzenga 等^[16]还通过研究超支化聚合物与环氧树脂共混体系的热力学性能和超支化聚合物壳体化学性能之间的关系,解释了可以通过改变壳体的化学性能来设计产物的最终性能,得出中等官能度的超支化聚合物以其良好的分散性、合适的尺寸可以使材料得到较好的力学性能。超支化聚合物壳体的化学性能还可决定体系中的主要颗粒是玻璃态还是橡胶态。这些颗粒的高活性、颗粒彼此间及颗粒与基体间较强的作用力使得颗粒可以发生空穴化作用,而不会导致键的破坏。当超支化聚合物的质量分数为 20% 时,材料的断裂韧性增加 100%,拉伸弹性模量下降 10%, T_g 降低 15℃。

澳大利亚的 D. Ratna 等^[17]研究了超支化多元醇与环氧树脂共混物的力学性能和相态结构。当共混物中含有质量分数为 5%、10%、15%、20% 的超支化多元醇时,共混物的冲击强度依次为 0.8、1.1、1.3 kJ/m 和 1.5 kJ/m,而纯环氧树脂的冲击强度仅为 0.7 kJ/m。通过扫描电子显微镜(SEM)可观察到纯环氧树脂基体的断面呈现光滑的层状断裂,这表明环氧树脂为脆性断裂,冲击强度较低;当共混物中超支化多元醇球状粒子的质量分数为 10% 时,可观察到超支化多元醇粒子间呈现不连续性,粒子间距明显变小;当超

支化多元醇粒子增加到 20% 时, 超支化多元醇的粒子相互连接, 且分布均匀。

R. J. Varley 等^[18]认为端基为环氧基的超支化聚合物可以增韧环氧树脂/酸酐体系。他们选择分子量约为 10500 的脂肪族超支化聚酯作为改性剂, 分别与双酚 A 型环氧树脂和酚醛型环氧树脂组成混合树脂体系, 含促进剂的酸酐作为固化剂。研究表明, 当超支化聚酯的质量分数从 0 变化到 20% 时, 环氧树脂的断裂韧性得到了成倍提高, 弯曲弹性模量和应力均降低了 30%, T_g 降低了 10%, 体系的加工性和耐久性几乎不受影响。为了比较超支化聚合物与传统改性剂改性环氧树脂的不同, 2004 年他们^[19]选择 3 种低粘度的增韧剂(分别为环氧端基的脂肪族超支化聚酯、羧端基丁腈橡胶和氨基硅氧烷)改性两种环氧树脂体系: 一种树脂体系使用低活性的双酚 A 型环氧树脂(DGEBA)和二乙基甲苯二胺固化剂; 另一种树脂体系使用 4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油(TGDDM)型环氧树脂和脂环族二胺固化剂。结果表明, 环氧端基的超支化聚酯可以有效地增韧低交联度的环氧树脂如 DGEBA 体系, 这种增韧剂对加工性能(粘度、凝胶时间)影响很小, 同时断裂韧性得到提高, 当加入质量分数为 15% 的超支化聚酯时, 材料的断裂韧性提高了 54%, T_g 几乎不变。其机理是相分离过程中出现了多相结构, 分散相以粒子的形式存在, 引发了空穴化作用。而羧端基丁腈橡胶可以达到同样的增韧效果, 但是在增韧的同时 T_g 下降了 10~20℃, 粘度增加了 30%。氨基硅氧烷由于其分散效果和混溶性不好而不能增韧 DGEBA。由于 TGDDM 型环氧树脂的交联程度高, 不能发生塑性变形, 所以 3 种增韧剂都起不到增韧作用。

我国在超支化聚合物增韧改性环氧树脂方面的研究开始较晚, 但是发展速度较快。目前已有中国科技大学、四川大学等多家单位在从事相关工作并取得了一定的进展。Xu Gang 等^[8]发现端羟基的超支化聚酯增韧双酚 A 型环氧树脂体系的冲击强度和断裂韧性提高, 当端羟基的超支化聚酯的质量分数为 15% 时, 冲击强度为 8.04 kJ/m², 当此种超支化聚酯的质量分数为 20% 时, 断裂韧性约为纯环氧树脂的 2 倍。共混物的 SEM 照片显示, 超支化聚酯以粒子形式分散在连续相中, 随着其含量的增加, 这种超支化聚酯粒子相互结合而不能发生塑性变形, 使得体系的冲击强度下降。

张华林等^[20]通过超支化聚酯分子与尼龙 6 进行熔融反应, 制备接枝超支化聚合物作为环氧树脂的改性剂, 当其质量分数为 7% 时材料的冲击强度从 8.4 kJ/m² 提高到 20.4 kJ/m², 弯曲弹性模量没有下降, 综合性能较好。此种接枝超支化聚合物经丙烯酸改性后, 加入到环氧树脂/丙烯酸丁酯体系中, 当丙烯酸丁酯的质量分数为 10%、丙烯酸化接枝物的质量分数为 5% 时, 材料的冲击性能达到 28.6 kJ/m²。超支化聚酯与尼龙 6 的接枝改变了尼龙 6 的结晶行为, 提高了尼龙 6 在纯环氧树脂中的溶解性, 显著地改善了环氧树脂的冲击性能。聚丙烯酸丁酯在环氧树脂中能很好地发生相分

离, 但不能提高环氧树脂的冲击强度, 超支化聚酯-尼龙 6 接枝物的加入, 两者产生协同作用才使环氧树脂的冲击性能显著提高。

罗凯等^[21]考察了端羟基的超支化聚酯用量对环氧树脂固化物性能的影响。他们采用此种超支化聚酯和甲基四氢苯酐为混合固化剂来固化普通环氧树脂, 发现该超支化聚酯的加入降低了固化物的体积收缩率, 提高了环氧树脂材料的拉伸强度和冲击强度, 加入 10% 的超支化聚酯可使材料的拉伸强度从 22.5 MPa 提高到 64.66 MPa, 冲击强度由 4.99 kJ/m² 提高到 30.63 kJ/m², 分别提高 150% 和 500%, 增韧增强效果非常明显, 但固化物的弯曲强度和耐热性有所下降。

张道洪^[22]利用一步法合成了低粘度超支化聚合物, 并利用该种超支化聚合物与双酚 A 型环氧树脂杂化复合, 研究了该固化物的力学性能。结果表明, 杂化体系的性能随该超支化聚合物含量的增加而先升后降, 当超支化聚合物的质量分数为 12% 时, 杂化体系的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度和断裂韧性分别提高 20.0%、15.6%、205.7% 和 70.5%, 断裂韧性达到 3.12 kPa·m^{1/2}。并对增韧增强机理进行了探讨。

邓亚萍等^[23]采用一步法合成超支化聚(胺-酯)作为环氧树脂的增韧剂, 发现超支化聚(胺-酯)与环氧树脂的相容性很好, 改性环氧树脂的冲击强度由 9.8 kJ/m² 提高到 22.4 kJ/m², 弯曲强度和弯曲弹性模量也有一定程度的提高, 冲击断面表现出明显的韧性断裂特征。他们认为其增韧机理是超支化聚合物最初以微粒分散在连续的环氧树脂网络结构中, 随着其含量的增加, 微粒间的连接越来越多, 最后几乎变成连续的。当材料在断裂时产生的裂纹较少, 且必须经过一个较长的裂纹生长过程才能断裂, 而在裂纹扩张过程中材料要吸收相应的能量, 从而导致整体吸收能量增多, 韧性也随之提高。

3 结语

综上所述, 笔者认为: (1) 超支化聚合物增强了分子的运动和环氧基团的相互作用, 致使反应活化能降低; (2) 超支化聚合物可以有效地改善环氧树脂固化物的韧性, 大多数的研究表明, 当加入质量分数 5%~15% 的超支化聚合物时, 固化物的断裂韧性增加 100%, T_g 和应力变化很小, 加工性几乎不受影响; (3) 超支化聚合物的端基结构、密度和种类对反应影响很大, 羟基和环氧基可以加速反应, 提高断裂韧性和冲击强度; (4) 超支化聚合物增韧环氧树脂的机理可能是固化时超支化聚合物和环氧树脂产生一定程度的微观相分离所致。

目前, 超支化聚合物改性环氧树脂的研究已有不少报道。但是超支化聚合物的工业化推广应用还存在诸多问题尚未解释清楚, 主要是: (1) 超支化聚合物的结构、端基性质与改性树脂相态结构的关系; (2) 超支化聚合物增韧环氧树脂的机理; (3) 功能化超支化聚合物的结构设计、制备及工业化生产。因此可以说还有大量的课题有待研究。

参考文献

[1] Xu Gang, et al. Polym Adv Techn, 2005, 16(6): 473 - 479.

[2] Ozturk A, et al. European Polymer Joumal, 2001, 37(12): 2 353 - 2 359.

[3] 罗凯. 超支化聚醋的合成及固化环氧树脂的研究[M]. 成都: 四川大学出版社, 2004: 16.

[4] Joon Hak Oh, et al. Polymer, 2001, 42: 8 339 - 8 347.

[5] Okazak M, et al. J Applied Polymer Science, 2001, 80: 573 - 579.

[6] Ratna D, et al. Materials Science, 2003, 38: 147 - 154.

[7] Cicala G, et al. Polym Eng Sci, 2005, 45(2): 225 - 237.

[8] Xu Gang, et al. Polym Adv Techn, 2004, 15: 639 - 644.

[9] Xu Gang, et al. Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2004, 42: 2 649 - 2 656.

[10] 赵凌, 等. 热固性树脂, 2003, 18(2): 12 - 14.

[11] 王焱, 等. 高分子学报, 2006(5): 727 - 731.

[12] Boogh L, et al. Polymer, 1999, 40: 2 249 - 2 261.

[13] Boogh L, et al. Proceeding of 28th International SAMPE Techni- cal Conference[C]. Seattle: 1996: 236 - 238.

[14] Wu H, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 72: 151 - 163.

[15] Mezzenga R, et al. Composites Science and Technology, 2001, 61: 787 - 795.

[16] Mezzenga R, et al. Materials Science, 2001, 36: 4 883 - 4 981.

[17] Ranta D, et al. Polymer, 2001, 42: 8 833 - 8 839.

[18] Varley R J, et al. Polymer International, 2004, 53: 69 - 77.

[19] Varley R J. Polymer International, 2004, 53: 78 - 84.

[20] 张华林, 等. 绝缘材料, 2004(6): 27 - 29.

[21] 罗凯, 等. 热固性树脂, 2005, 20(1): 5 - 8.

[22] 张道洪, 等. 武汉理工大学学报, 2006, 28(6): 24 - 27.

[23] 郑亚萍, 等. 华东理工大学学报, 2006, 32(2): 205 - 208.

DEVELOPMENT OF RESEARCH ON EPOXY RESIN MODIFIED BY
HYPERBRANCHED POLYMERS

Zhu Chao, Lin Lijuan

(Department of Civil Engineering, Xuzhou Institute of Architectural Technology, Xuzhou 221008, China)

ABSTRACT The molecular structure and characteristics of hyperbranched polymers were introduced. Furthermore, the recent development in the field of hyperbranched polymers as modifiers for epoxy resin was reviewed. Some future directions in the research of hyperbranched polymers as modifiers for epoxy resin were anticipated.

KEYWORDS epoxy resin, hyperbranched polymer, toughening, modifying

欢迎订阅 2006 年《工程塑料应用》增刊

由中国机械工程学会、中国机械工程学会特种加工分会、全国快速成形技术学术委员会等单位主办, 华南理工大学等单位承办的“第四届全国快速成形与快速制造学术会议”于 2006 年 11 月在华南理工大学召开。应华南理工大学等承办单位的委托,《工程塑料应用》杂志社以 2006 年增刊形式编辑、出版了本次会议的论文专辑。该期刊物编入连续刊号(总第 205 期), 已于 11 月 20 日出版。该增刊共收录 39 篇优选会议论文, 内容涉及快速成形新工艺、新设备, 快

速成形软件与数据处理技术等, 定价为 20 元/册。欢迎读者通过邮局或银行汇款订阅。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 中国工商银行济南八一分理处

帐 号: 1602001229014425546

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名 _____ 单位 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ 邮政编码 _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031