

国内提高环氧树脂耐热性的研究进展

赵景丽 李河清

(西北工业大学第 365 研究所, 西安 710072)

摘要 论述了近年来国内在提高环氧树脂 (EP) 耐热性方面采取的方法, 包括合成高官能度 EP、热致性液晶聚合物改性 EP、双马来酰亚胺改性 EP、纳米材料改性 EP 及固化体系的优化等。同时指出了今后提高 EP 耐热性的发展方向。

关键词 环氧树脂 耐热性 官能度 热致性液晶聚合物 双马来酰亚胺 纳米材料 固化体系

环氧树脂 (EP) 具有较高的强度和优良的粘接性能, 它以复合材料用树脂、胶粘剂、灌封材料等形式用于许多工业领域。但因其固化物质脆、耐热性较差等缺点, 使其在用作玻璃纤维、碳纤维及芳纶纤维增强复合材料的基体时, 材料的耐热性和冲击性能显得明显不足, 从而限制了其在承力结构件中的应用。通用 EP 的使用温度为 $-60 \sim 150^{\circ}\text{C}$, 用于湿法成型的 EP 使用温度低于 70°C 。许多研究表明, EP 体系在 100°C 的空气中会发生明显的热氧化降解作用, 其表面热氧化层在应力作用下成为开裂引发点。影响 EP 耐热性的因素有高聚物的化学结构及其固化物的交联密度, 提高交联密度和高分子链的刚性都能提高耐热性。材料的耐热性主要由玻璃化转变温度 (T_g)、热分解温度和热老化性能来表征。笔者在参考众多文献的基础上, 对近几年来国内提高 EP 耐热性并兼顾其它性能的研究进展作一综述。

1 改性 EP

1.1 合成高官能度 EP

合成高官能度 EP 是在提高 EP 耐热性方面开发较早且最为成熟的方法之一。高官能度 EP 含有较多的环氧基团, 固化物交联密度高, 具有较好的耐热性。高官能度 EP 主要有酚醛型、二甲苯酮型、萘型、苯三酚型、间苯二酚型、二苯胺型等几类^[1]。

酚醛型 EP 由于酚醛骨架中有大量的苯环存在, 使其具有较高的热变形温度和优良的热稳定性, 被推荐为耐热胶粘剂的主体树脂。黑龙江省石油化学研究所^[2]推出的 J-91 航空胶粘剂, 是以酚醛型 EP 为基体树脂、混合芳胺为固化剂并加入自制的高活性多元酚 EP 制成的, 成功地解决了 EP 胶粘剂室温固化而在中温条件下使用的问题, 耐热温度达到了 130°C 。

陈慧宗等^[3]用含乙氧基、羟基的聚硅醚改性自制的 (双烯-苯酚-环氧氯丙烷) 缩聚物 (DPP), 制得一种新型有机硅聚醚改性 EP, 其平均分子量为 7 813, T_g 、马丁耐热温度 (T_d)、热氧化分解温度分别提高了 62.1%、73.5%、58.8%。

陈麒等^[4]用双官能团 EP 和双酚 A 制得高分子量苯氧树脂, 再将 10% 的这种苯氧树脂加入到 E-44 EP 中, 固化后试样的冲击强度提高了 63.2%, T_g 提高了 32%。

另外, 还可以由三酚甲烷 (或丁烷)、四酚基乙烷等与环

氧氯丙烷合成具有较好耐热性的高官能度 EP。

1.2 热致性液晶聚合物 (TLCP) 改性 EP

TLCP 是 20 世纪 90 年代初期出现的新型高分子材料, 它的出现以其特有的性能为塑料改性理论和实践增添了新的内容。在 TLCP 改性 EP 中, TLCP 以原纤形式分散, 在提高 EP 韧性的同时, T_g 还略有升高。

梁伟荣等^[5]采用 TLCP 改性 EP, 当加入质量分数 2% 的 TLCP 时, EP 的冲击强度提高了近 2 倍, 弯曲弹性模量和 T_g 略有升高; 当加入质量分数 4% 的 TLCP 时, EP 的冲击强度提高了 2.34 倍, T_g 提高了 32.3°C 。

卫春等^[6]合成了一种端基含有活性基团的 TLCP, 用以改性 CYD-128 EP/4, 4'-二氨基二苯砜 (DDS) 固化体系。结果表明, 这种 TLCP 可使固化体系的冲击强度提高 2.0 ~ 3.5 倍, 拉伸强度提高 1.6 ~ 1.8 倍, T_g 提高 $36 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。

黄增芳等^[7]通过溶液浓缩法合成了热致性液晶聚酯 (PHDT), 并将 PHDT 与 EP 共混制得 EP/PHDT 共混物。PHDT 质量分数为 5% 时, 共混物的 T_g 、冲击强度及弯曲强度分别比 EP 增加了 15°C 、80.1% 和 20.5%。

1.3 双马来酰亚胺 (BMI) 改性 EP

BMI 耐热性好, 利用其改性 EP 可以大幅度提高 EP 高温下的粘附强度。尤其使用芳香二胺作固化剂时, 由于芳香二胺可与 BMI 的双键进行加成扩链反应, 破坏 BMI 的结晶性、提高其在 EP 中的溶解性, 因而可明显改善 EP 的耐热性和韧性。

关长参等^[8]以 BMI、EP、芳香二胺为原料制备了新型的改性 EP。该体系耐热性好、粘附性能优异。

刘润山^[9]研制了 BMI 改性 EP 胶粘剂 ER-30。当 EP 质量分数为 30% 时, 其剪切强度为 21 MPa, 热氧化分解温度为 189°C , 这种胶粘剂具有相对高的综合性能, 稳定性好, 适用期在半年以上。

赵石林等^[10]研究了 BMI/4, 4'-二氨基二苯甲烷 (DDM) 预聚体与 E-51 EP 的共混体系及 E-51 EP/BMI/DDM 共熔体系, 比较了这两种不同工艺对体系性能的影响。在 180°C 固化 2 h 后, 两种改性 EP 体系的剪切强度基本保持在

30 MPa 左右,后者的耐高温性能尤佳。

周健等^[11]合成了一种新型耐热 BMI 树脂(M 型树脂),将其用作 EP/桐油酸酐体系的催化型固化剂,可在 180℃ 下 6 h 固化,固化体系具有良好的耐热性和韧性。

1.4 纳米材料改性 EP

研究显示,在 EP 中引入纳米材料有望能克服橡胶增韧时的强度不足及使用填料增强时的韧性不足缺陷,同时达到增韧增强的效果。通常纳米材料在加入前须经过表面处理,这些经处理的纳米材料在基体中起到交联点的作用,使体系的交联密度增大、 T_g 升高,从而提高耐热性。

刘祥萱等^[12]研究了纳米 TiO_2 对 EP/BMI 体系固化反应和耐热性的影响。结果表明,纳米 TiO_2 可降低体系固化反应温度、缩短凝胶化时间,提高耐热性。

惠雪梅等^[13]研究了纳米 SiO_2 的用量对 EP 耐热性和力学性能的影响。结果发现,随着纳米 SiO_2 用量的增加,复合材料的马丁耐热温度呈现先升后降的趋势。当纳米 SiO_2 质量分数为 3% 时,复合材料的综合性能最佳,马丁耐热温度达到最高值(118℃),冲击强度为 37.9 kJ/m²,弯曲强度为 192.8 MPa,弯曲弹性模量为 4.5 GPa。

李小兵等^[14]采用溶液共混法将超声波处理过的纳米 SiO_2 添加到 EP 中,制备出 EP/纳米 SiO_2 复合材料。复合材料的耐热性和力学性能均得到很大改善,当纳米 SiO_2 质量分数为 3% 时,其热分解温度提高了 5.3℃。

陈名华等^[15]研究了 EP/纳米 SiO_2 体系,发现纳米 SiO_2 的加入使 EP 的 T_g 提高了 22~30℃;在纳米 SiO_2 质量分数为 4% 时, T_g 为 125.3℃。

张楷亮等^[16]采用纳米蒙脱土(MMT)改性 EP,利用插层技术制备出 EP/纳米 MMT 复合材料。复合材料的热变形温度提高了 8.7℃,拉伸强度提高了 11.78%。

2 固化体系的优化

EP 的耐热性问题不仅与 EP 的种类、配合量有关,而且还与固化剂的种类有关。在各类固化体系中,芳香胺固化的 EP 因结构中有较多的羟基,在较低的温度下就容易发生脱水反应,故热稳定性较差。而酸酐固化的 EP 则很少生成羟基,避免了这个缺陷。尤其是芳香族多元酸酐(如二苯酮四酸二酐、均苯四酸二酐和二苯醚四酸二酐等)因含有两个以上官能团,固化物具有结构紧密、热稳定性好的特点。

在众多的酸酐固化剂中,综合性能较好的首推桐油酸酐(TTOA)。但这一固化剂体系的耐热性不高,难以达到 F 级的要求。为此,王洛礼等^[17]制备了 EP/部分酰亚胺化的 TTOA 共混体系,其目的是引进热稳定性较高的酰亚胺环结构,以期提高耐热性。该共混体系虽有较高的耐热性,但由于马来酰亚胺的价格较为昂贵,致使成本较高。

郑成赋等^[18]用三(2-羟乙基)异氰尿酸酯(THPIC)改性 TTOA,二者的物质的量之比为 1:4。利用该固化剂可以提高 EP 的耐热性。

段华军等^[19]研究了 E-44 EP、改性酸酐固化剂与自制

的低粘度交联单体交联剂的共混体系,通过正交设计试验优化得出 EP、固化剂、交联剂的质量比为 100:75:30 时共混体系耐热性最佳,热变形温度高达 265℃。

陈晓欢等^[20]分别使用芳香胺固化剂(DDS)、4,4'-二氨基二苯醚(DDE)固化 EP。固化物的 T_g 比用不含芳香基的乙二胺固化体系高出几十度以上,其中 EP/DDS 的 T_g 较 EP/DDE 更高。

夏建陵^[21]等制备了一种新型低粘度、低分子量聚酰胺固化剂,研究了其与 E-51 EP 固化体系的性能。结果表明,该类聚酰胺固化剂比普通聚酰胺固化剂粘度低、粘接强度高,使 EP 的热变形温度提高更多。

屈泽华等^[22]合成了聚二甲基硅氧烷与 EP 的增容剂,并以甲基四氢苯酐为固化剂固化聚二甲基硅氧烷改性的 EP 体系。在 450℃ 时改性 EP 的失重率从原来的 81.66% 降至 66.77%,热分解温度从 528.4℃ 提高到 631.5℃。

王志高^[23]以均苯四甲酸酐作固化剂制得耐高温 EP 胶粘剂。固化产物生成了网状结构,交联密度增大,具有耐高温性能。这种胶粘剂可在 -60~270℃ 下长期使用。

张多太^[24]等研制的 F 系列 EP 固化剂,可使通用 EP 耐 300~500℃ 的高温,瞬时可达 1000℃ 以上。同时几乎无烟、无气味,且耐蚀性能提高一个数量级。

3 结语

随着高新技术的发展,耐高温 EP 越来越受到人们的重视,用特种酚醛树脂、有机硅树脂及 BMI 改性 EP,使其长期使用温度提高至 250℃ 以上的研究已取得成效,而且纳米材料的出现为 EP 的高性能化改性提供了一种新的可行方法。在有关科技人员的努力下,开发出更多品种、更高性能的耐高温 EP 是有可能的。

参考文献

- 1 杨玉昆,等.合成胶粘剂.北京:科学出版社,1980.363
- 2 黄郁琴,等.热固性树脂,1997(1):46
- 3 陈惠宗,等.化学世界,1993(11):545
- 4 陈麒,等.功能高分子学报,1998(2):188
- 5 梁伟荣,等.玻璃钢/复合材料,1997(4):3
- 6 卫春,等.高分子材料科学与工程,2003,19(1):168
- 7 黄增芳,等.中国塑料,2003,17(12):32
- 8 关长参,等.中国胶粘剂,1993,2(4):5
- 9 刘润山.粘接,1998,19(5):1
- 10 赵石林,等.江苏化工,1999,27(3):18
- 11 周健,等.绝缘材料,2002(3):10
- 12 刘祥萱,等.绝缘材料通讯,1999(5):19
- 13 惠雪梅,等.工程塑料应用,2004,32(4):18
- 14 李小兵,等.热固性树脂,1999(2):1
- 15 陈名华,等.粘接,2004,25(6):12
- 16 张楷亮,等.中国塑料,2001,15(3):27
- 17 王洛礼,等.绝缘材料通讯,1980(5-6):32
- 18 郑成赋,等.石化技术与应用,2001(1):21
- 19 段华军,等.热固性树脂,2005(1):31
- 20 陈晓欢,等.中国胶粘剂,2005(3):14

- 21 夏建陵, 等. 热固性树脂, 2004(5): 27
22 屈泽华, 等. 工程塑料应用, 2003, 31(12): 9

- 23 王志高. 粘接, 1991, 12(3): 20
24 张多太, 等. 宇航材料工艺, 1998(5): 29

ADVANCE IN THE RESEARCH OF IMPROVING HEAT RESISTANCE OF EPOXY RESIN IN CHINA

Zhao Jingli, Li Heqing

(Institute of 365, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT A review is given on the approaches to the improvement of heat resistance of epoxy resin(EP), such as synthesizing EP of high functionality, modifying EP with thermotropic liquid crystal polymer, modifying EP with bismaleimide, modifying EP with nanometer material and optimizing curing system in recent years in china. At the same time, the main direction for improving heat resistance of EP in the future is pointed out.

KEYWORDS epoxy resin, heat resistance, functionality, thermotropic liquid crystal polymer, bismaleimide, nanometer material, curing system

欧盟禁限儿童塑料玩具使用 6 种增塑剂

欧洲议会近日投票禁止在儿童塑料玩具中使用邻苯二甲酸二乙基己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸丁二酯(BBP) 3 种增塑剂, 并限制邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)和邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP) 3 种增塑剂用于可放入口腔的儿童塑料玩具和用品中。1999 年起, 欧盟就曾临时禁止 DEHP、DBP、BBP, 限制 DINP、DIDP 和 DNOP 在玩具中的应用。欧洲委员会和绿色和平组织欢迎这项禁令, 但欧盟产业界对此进行了强烈抨击, 称它是预防措施的滥用。(童全生)

台湾国乔石化拟扩大 ABS 产能

近日消息, 台湾国乔石化公司正将其在浙江省的 ABS 装置产能扩大 10 万 t/a, 达到 25 万 t/a。整个项目计划于 2006 年晚期完工, 将在现有的 ABS 装置中新添一台反应器和一条 10 万 t/a ABS 生产线。国乔石化公司还计划将其在台湾大社的苯乙烯原料生产装置用船运到浙江。(童全生)

英国制成屏障功能塑料包装

一种同时具有被动和主动屏障功能的新型塑料包装, 日前在英国 Hubta-Maki 公司研制成功。该包装可有效抑制氧的渗入。这种屏障功能塑料包装不仅可延长产品的储存期, 而且可以直接用于微波炉加热, 特别适合用于方便食品的包装。新包装由 6 层不同材料复合而成。(华文)

GE 推出新型聚碳酸酯隔热透光板材

在 2005 中国国际塑料橡胶工业展上, GE 高新材料集团展示了其最新的聚碳酸酯隔热板——Lexan 隔热透光板材。

这种板材是一种特种透光板材, 解决了以往隔热板透明性和隔热性不可兼得的难题。它可选择性地阻挡太阳光中的近红外光, 但能让可视光透过。据 GE 提供的实验数据显示, 这种板材可大幅减少进入室内的太阳热能, 在使室内保持同样温度情况下, 采用 Lexan 隔热透光板材要比普通透光板材节省 25% ~ 40% 的电能。因此, 这种板材十分适用于天窗、透光屋顶、温室及公共走道。(孙瑞华)

杜邦开发无铅焊接耐高温尼龙

美国杜邦工程聚合物公司新近开发出新的耐高温尼龙

系列树脂 Zytel HTN LX, 能耐 250 ~ 260℃ 高温, 适用于无铅焊接集成电路板组装。

据报道, Zytel HTN LX 系列树脂能耐的最高温度高于尼龙 6T 和尼龙 46。实际接插件试验表明, 这种新系列树脂的韧性优于日本某公司的尼龙 9T 树脂和聚苯硫醚(PPS), 而且其焊接强度高于尼龙 9T、PPS 和尼龙 6T。新树脂还有比竞争材料更好的熔体流动性, 在热水保温模具中能成型为完全结晶的部件。Zytel HTN LX 系列树脂玻纤含量为 20% ~ 45%, 阻燃性达 UL 94 V-0 级。(李伟)

拜耳公司将加快 PC 扩能

拜耳材料科学公司将加快聚碳酸酯(PC)扩能, 至 2005 年底该公司全球 PC 扩能将达 6 万 t/a。该公司于 2004 年已使 PC 能力扩增了 6 万 t/a。近期建设中的项目在美国得州、比利时、德国和泰国, 这些项目将使拜耳 PC 总能力提高到 105 万 t/a。

拜耳在上海漕泾投资 4.5 亿美元的 20 万 t/a PC 项目, 已由原计划 2009 年完成提前到 2007 年投产。

据拜耳公司预计, 近期全球 PC 年增长率将达 8% ~ 10%, 该公司将视需求情况继续扩能。(钱伯章)

亚洲聚碳酸酯厂商获利丰厚

尽管目前原料价格开始回落, 但由于需求强劲增长及供应紧张, 亚洲聚碳酸酯(PC)生产商 5 年来一直在享受高价格带来的好时光。

据 PC 生产商分析, 过去几个月中, 由于电子、汽车及机械配件需求强势增长, 东北亚 PC 生产商获得丰厚回报, 最高时 PC 毛利甚至高达 1500 ~ 1600 美元/t, 最低也在 900 美元/t 左右。从 2005 年 5 月初开始, 双酚 A 成本急剧下跌, 但由于来源受限, 光学级 PC 价格仍然维持在 3500 美元/t。与此同时, 买方向生产商施加压力, 要求 PC 价格与双酚 A 和苯酚同步降低。亚太地区的双酚 A 价格目前已跌至 1700 ~ 1780 美元/t, 中国苯酚价格已跌至 875 美元/t。市场分析人士指出, 双酚 A 价格还将维持向下趋势, 因为新装置投产已造成供需不平衡。但大多数 PC 生产商仍然坚信光学级 PC 仍会维持在较高价位。(邢和)