

环氧树脂增韧改性新技术

梁 威 杨青芳 马爱洁

(西北工业大学化工系,西安 710072)

摘要 概述近年来国内外对环氧树脂增韧改性的研究情况,着重介绍了利用互穿网络聚合物(IPN)、热致液晶聚合物(TLCP)及纳米粒子等增韧改性环氧树脂的最新方法和研究进展,并对 IPN、TLCP 及纳米粒子的增韧方法、增韧机理作了介绍和讨论。

关键词 环氧树脂 增韧 改性 互穿网络聚合物 热致液晶聚合物 纳米粒子

环氧树脂(EP)具有良好的介电性能、化学稳定性、粘接性和加工性等特性,使其在胶粘剂、复合材料、灌封材料、涂料、电子电气器件和航空航天材料等领域发挥重要的作用。EP 作为交联度很高的热固性材料其裂纹扩展属于典型的脆性扩展,固化后存在韧性不足、耐冲击性较差和容易开裂等缺点,难以满足工程技术的要求,使其应用受到一定限制,因此对 EP 的增韧改性一直是中外研究人员的“热门”课题^[1~4]。

最初主要用橡胶弹性体如端羧基丁腈橡胶和端羧基丁腈橡胶增韧 EP,但由于橡胶含有不饱和键,在高温和有氧的条件下容易发生降解老化,随之会降低 EP 的耐热性和耐介质的性能。近年来用高性能热塑性塑料增韧 EP 的研究较多,但由于固化后的 EP 体系两相相容性欠佳,界面作用力较弱,致使改性效果不佳^[5~7]。笔者现主要综述近年来国内外采用互穿网络聚合物(IPN)、热致液晶聚合物(TLCP)和纳米粒子等三种增韧改性 EP 的新技术。

1 IPN 增韧 EP

1.1 增韧方法及机理

EP 互穿网络体系的研究始于 20 世纪 80 年代末,IPN 通常以溶胀法把一种组分的单体引入另一种组分的交联聚合物中,然后进行交联,这样制得的 IPN 中各组分可以达到分子水平的混合,并且两相均为连续相,是一种互相贯穿的网络结构,这种结构可以大大提高材料性能的协同效应,起到“强迫包容”作用,对 EP 起到明显的增韧效果,从而呈现出比一般共混物更加优异的性能。IPN 的性能主要取决于互穿顺序及其形成网络的结构,同步互穿能最大限度地抑制相分离,因而其增韧效果最好。

1.2 发展现状

蓖麻油是一种分子链含有羟基的植物油,来源广泛,价格低廉,用蓖麻油聚氨酯(PUR)型 EP 制备 IPN 可以提高 EP 的韧性。经试验证实,当 EP 和 PUR 的配比为 95:5 时,IPN 体系呈现出良好的力学性能,其拉伸强度、剪切强度协同增加;当 EP 和 PUR 的配比为 25:75 时,IPN 体系的拉伸强度和断裂伸长率也大幅度协同增加,断裂伸长达到最大值;当 EP 和 PUR 的配比为 90:10、氰基比(—NCO/—OH)为 1.1:1 时,IPN 体系的力学性能最好,因为过量的氰基可与 EP 反

应,产生一定程度的网络间交联,这种交联可以提高两组分间的互溶性,有利于网络间互穿和缠结的产生,所以 IPN 轻微的网络间交联有利于性能的提高。采用同步法合成的 EP/聚丙烯酸丁酯 IPN 也能极大地提高 EP 的冲击性能(由未改性时的 5.41 kJ/m^2 增加到 13.52 kJ/m^2)^[8,9]。

K. Mimura^[10]把聚醚醚(PESU)加入到双酚 A 型 EP 中,形成一种半互穿网络(S-IPN)结构,使得改性 EP 的韧性显著提高,玻璃化转变温度(T_g)也有所升高。

Ying Li^[11]采用动态力学分析(DMA)法研究了 EP/PUR S-IPN 的性能。结果表明,双酚 A 型 EP 主链上的羟基通过末端为异氰酸酯的聚醚 PUR 低聚物接枝改性,并用双氰胺固化,可保持高的剪切强度;在 E-20 EP/双氰胺/脲衍生物体系中,加入聚醚 PUR 低聚物后,体系的剪切强度由 22 MPa 增至 27 MPa,剥离强度由 36 N/25 mm 提高到 175 N/25 mm,冲击强度高达 140 kJ/m^2 。

韦亚兵等^[12]采用 IPN 法研究了高性能 EP 胶粘剂的合成过程,在 IPN 中加入了丙烯酸丁酯作为增韧改性剂的第二组分。结果表明,改性 EP 胶粘剂的剪切强度可达 43.5 MPa,增幅为 22.7%,且 IPN 体系的抗湿热老化性能较好。究其原因,可能是线性聚丙烯酸丁酯交联成网络结构,并与 EP 形成 IPN,提高了丙烯酸丁酯与 EP 的相容性,从而达到增韧增强的效果。

陈麒等^[13]用双官能团 EP 和双酚 A 制备高分子量苯氧树脂,他们把 10% 的苯氧树脂加入到 E-44 EP 中,固化后试样的冲击强度提高了 63.2%, T_g 提高 32%。经扫描电子显微镜(SEM)分析发现,增韧的苯氧树脂连续贯穿于 EP 的交联网络中,其结果使体系受冲击时的断裂形变增大,因而其韧性提高。

2 TLCP 增韧 EP

2.1 增韧方法和机理

利用 TLCP 增韧 EP 始于 20 世纪 90 年代,并已引起人们的关注。利用 TLCP 增韧 EP 既能显著提高 EP 的韧性又能改善 EP 的强度和耐热性,是近年来人们研究 EP 增韧的“热点”之一^[14]。

利用 TLCP 增韧 EP 的主要途径可以归纳为两类。一类是制成热致性液晶 EP,通过选用适宜的固化剂,使液晶 EP 在液晶温度范围内低温固化,使固化物的韧性提高。目前国内学者对液晶 EP 与各种固化剂的固化反应、固化动力学及固化物形态结构的研究较多,利用液晶 EP 对普通 EP 进行改性是实现 EP 高韧性化的一条可行途径,具有重要的应用价值^[15~17]。另一类是采用共混方式将 TLCP 加入到 EP 中进行增韧改性,所使用的 TLCP 又可分为与 EP 有化学反应的热致性液晶和与 EP 没有反应的热致性液晶两种。TLCP 增韧 EP 的机理主要是裂纹钉锚作用机理,TLCP 本身作为第二相(刚性与基体接近)又有一定的韧性和较高的断裂伸长率,若其体积分数适当,就可以发生裂纹钉锚增韧作用,即 TLCP 对裂纹扩展具有约束闭合作用,它像一座桥横架在断裂面上,将裂纹的两边联接起来形成桥联作用,使两者连接处的裂纹起钉锚作用,从而阻止裂纹进一步扩展。少量 TLCP 原纤的存在可以阻止裂纹,提高脆性基体的韧性而不降低材料的耐热性和刚度^[18,19]。

2.2 发展现状

梁伟荣等^[20]研究了 TLCP 改性 EP 体系,他们发现在 EP 中加入少量的 TLCP 能较大幅度地提高 EP 的韧性,同时还有利于提高 EP 的弹性模量和耐热性。他们认为其增韧机理为:液晶大分子的结构中含有大量的刚性介晶单元和一定量的柔性间隔链段,这样的结构特点决定了材料不仅具有其它高分子材料不可比拟的物理力学性能,而且也具有出色的热学、化学和电学等综合性能,除此之外,它还能产生高度的自增强作用:TLCP 属于特种高性能的热塑性聚合物,它的加入可以改善 EP 基体的延展性,使改性后的 EP 体系出现明显的“海岛”结构,说明 TLCP 改善了决定增韧效果控制因素的 EP 连续相的性质,有利于在应力作用下产生剪切滑移带和微裂纹,使松弛裂端应力集中,阻碍裂纹扩展以改善体系的韧性;TLCP 还有自增强、易取向的重要特征,在外场作用下易于形成颗粒或微纤,以分散相的形式存在于 EP 基体中,在应力作用下,作为分散相的颗粒或微纤可引发微裂纹和剪切带,使体系吸收大量的断裂能,进一步提高 EP 体系的韧性。由于 TLCP 本身含有大量的刚性介晶单元,其弹性模量达 20 GPa 以上,并具有出色的耐高温性,因而用 TLCP 来改善 EP 的韧性不仅不会降低甚至有利于提高 EP 的弹性模量和耐热性。

张宏元等^[21]设计并合成了一种侧链型液晶聚合物(SLCP),并用傅立叶红外(FT-IR)谱图、差示扫描量热(DSC)法和偏光显微镜(POM)等手段对该聚合物的结构和液晶性能进行表征,分析了 EP/SLCP 共混物的微相分离结构,探讨了 SLCP 对 EP/SLCP 共混物力学性能的影响。结果表明,用 T31 作固化剂时 SLCP 对 EP 有较好的增强增韧效果,在强度和 T_g 不降低的情况下其断裂伸长率是未改性固化物断裂伸长率的 3.6 倍;但用三乙醇胺作固化剂时 SLCP 对 EP 增韧效果不明显。通过对共混固化物微相分离结构

的分析得知,韧性提高的原因可能是 SLCP 与 EP 的分子链已经发生了相互扩散和缠结,同时体系中形成了微空穴-微橡胶结构,这种结构紧密、疏松相间的两相网络结构能吸收能量、分散应力所致。

曹有名等^[22]采用熔融共混法用热致液晶 PET-PHB 共聚酯对 EP 进行增韧改性,研究了共混体系的力学性能,并借助 SEM 对改性 EP 断裂面的形态结构进行了分析,探讨了体系的形态结构与冲击性能之间的关系。结果表明,改性 EP 的弹性模量高于纯 EP,其冲击强度及拉伸强度均有大幅度提高。当 PET-PHB 共聚酯的加入量为 10% 时,改性 EP 的拉伸强度及冲击强度均有最大值,此时其断面形态呈微观网络分布,明显不同于未改性 EP 脆性断裂的台阶型结构。

常鹏善等^[23]用环氧液晶 4,4'-缩水甘油醚基二苯基酰氧(PHBHQ)改性双酚 A 型 E-51 EP,使改性 EP 的韧性大为提高,而其弹性模量和热性能并未受到影响。比如,当加入质量分数 50% 的 PHBHQ 时,改性 EP 的冲击强度达到 40.2 kJ/m²,比纯 E-51EP 体系提高 23.4 kJ/m²;通过 DMA 测得,当 PHBHQ 质量分数为 9% 时, T_g 提高 30℃;经探讨其增韧机理发现,体系在固化过程中发生相分离,PHBHQ 的介晶单元聚集到一起,形成各向异性的介晶域,在成型的 EP 中呈一种多域结构,在介晶域内介晶单元取向有序,非晶域内则为普通 EP 的交联,微观介晶域与 E-51 EP 通过化学键连接,界面粘结强度高。由于微纤状的介晶域与 EP 基体的强度、刚度等性能不同,当材料受力时介晶域与基体的界面产生应力集中,使固化网络发生局部屈服形变,从而引发剪切带和银纹,同时,微晶状介晶域又可有效地终止银纹的发展,避免破坏性裂纹的产生。

韦春等^[24]对反应型液晶聚合物(LCP)与 EP 的固化及力学性能进行了研究,并通过 FT-IR 谱图、力学性能测试,研究了固化剂、固化温度、固化程序、液晶聚合物种类及其含量对 EP/固化剂/液晶聚合物体系固化反应程度及固化物力学性能的影响。结果表明,三种液晶聚合物中,末端含有活性反应基团的 TLCP 和热致性液晶化合物对 EP 有明显的增韧增强作用,同时具有促进固化反应、提高反应速率的作用,TLCP 的含量对 EP 固化物的力学性能亦有较大影响。

3 纳米粒子增韧 EP

3.1 纳米粒子的特性及增韧机理

纳米材料是指粒子平均粒径在 100 nm 以下的材料。纳米材料由于平均粒径小(处于宏观与微观的过渡区)、表面原子多、比表面积大、表面能高,因而其性质既不同于单个原子、分子,又不同于普通的颗粒材料,显示出独特的表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应等特性,具有许多常规材料所不具有的性能。用纳米材料改性高分子材料是当今材料学研究的一大“热点”。一般认为纳米粒子增韧 EP 的机理是,纳米粒子在界面上与环氧基团形成远大于范德华力的作用力,形成非常理想的界面,从而起到很好的引发微裂纹、吸收能量的作用,纳米无机刚性粒子吸收 EP 一定的形

变功, 银纹在 EP 中扩展时受到刚性纳米粒子的阻碍和钝化而最终停止, 制止了破坏性开裂, 实现了增韧^[25,26]。

3.2 发展现状

目前研究较多的 EP/粘土纳米复合材料是将 EP 插入到粘土层间制备插层型、剥离型及兼具两种结构的纳米复合材料^[27]。EP 基纳米复合材料与 EP 基复合材料相比, 其强度、韧性、刚性等性能均有大幅度提高^[28]。刘竞超等^[29]通过原位分散聚合法制得 EP/纳米 SiO₂ 复合材料, 并利用拉伸性能、冲击性能测试和 SEM、热重分析等手段研究了该纳米复合材料的结构与性能。结果表明, 纳米 SiO₂ 在一定用量范围内能增强增韧 EP, 同时还可提高其耐热性。E-44 EP/纳米 SiO₂ 复合材料在较均匀分散的前提下, EP 与纳米 SiO₂ 的最佳配比为 100/3, 纳米 SiO₂ 与偶联剂的最佳配比为 100/5。

Y. J. Dou 等^[30]先用溶胶凝胶法制备出纳米粒子, 再用偶联剂处理纳米粒子, 然后与 EP 复合制备纳米复合材料, 用于飞机铝基底材 EP 杂化涂层。应用结果表明, 杂化涂层具有较高的力学强度。

李小兵等^[31]采用溶液共混法将超声波处理过的纳米 SiO₂ 填充到 EP 中, 制备出 EP/改性纳米 SiO₂ 复合材料。由于纳米 SiO₂ 得到均匀分散, 改性 EP 的力学性能和耐热性得到很大改善, 纳米 SiO₂ 质量分数为 3% 时, 纳米复合材料的冲击强度由普通 EP 的 8.52 kJ/m² 提高到 19.04 kJ/m², 拉伸强度从 38.95 MPa 提高到 50.78 MPa, 断裂伸长率从 21.7% 增加到 25.6%, 其起始热分解温度也提高了 5.3℃。

郑亚萍等^[32]采用纳米 SiO₂ 对 EP 体系进行改性。他们通过利用分散剂实现了纳米粒子与 EP 的均匀混合, 解决了纳米粒子因粒径过小而易团聚的问题。结果表明, EP/纳米 SiO₂ 复合体系中由于纳米 SiO₂ 表面存在着羟基, 两者在界面处存在着较强的分子间作用力, 因此有较好的相容性。通过 SEM 观察分析, 在改性体系中纳米粒子呈分散相, EP 为连续相, 纳米粒子以第二聚集体的形式较均匀地分散在 EP 基体中。由于二者粘接性能好, 因而在材料受到冲击时能起到吸收冲击能量的作用, 从而达到增韧的目的。

张楷亮等^[33]采用有机纳米蒙脱土改性 EP, 利用插层复合技术制备出 EP/纳米蒙脱土复合材料, 测试了其力学性能和热性能。并通过 X 射线衍射 (XRD)、DMA 等手段研究了纳米复合材料的微观结构和动态力学行为。结果表明, 该纳米复合材料的力学性能得到了增韧增强, 冲击强度提高了 60.67%, 拉伸强度提高了 11.78%, 热变形温度也提高了 8.7℃。

4 结语

随着科技的发展和社会需求的不断增加, 人们对环氧树脂的增韧改性研究也必将日趋广泛、深入, 特别是利用互穿网络聚合物、热致液晶聚合物和纳米粒子增韧环氧树脂具有广阔的发展前景, 将成为人们研究的焦点。在研究增韧新方法、新工艺的同时应不断地探索其增韧机理, 用以指导我们的实践, 可以相信环氧树脂增韧改性的研究会有更大的进展, 而改性环氧树脂的用途也将会更加广泛。

参考文献

- 1 史孝群, 等. 绝缘材料, 2002(1): 31
- 2 石胜伟, 等. 现代化工, 1999(6): 14
- 3 Bagheri R, et al. Polym Eng Sci, 1997, 37: 245
- 4 Qian Julie, et al. Appl Sci, 1995, 58(2): 439
- 5 宣英男, 等. 高分子材料科学与工程, 2002(3): 134
- 6 Raghava R S. J Appl Sci Part B: Polym Phys Ed, 1987, 25: 1017
- 7 Ratna D. Journal of Materials Science, 2003, 38(1): 147
- 8 常鹏善, 等. 中国胶粘剂, 2002, 11(2): 37
- 9 吴培熙, 等. 聚合物共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.
- 10 Mimura K. Polymer, 2000, 41(12): 4451
- 11 Ying Li. J Appl Polym Sci, 1996, 61(2): 2059
- 12 韦亚兵, 等. 中国胶粘剂, 2002, 11(1): 6
- 13 陈麒, 等. 功能高分子学报, 1998(2): 188
- 14 韦春, 等. 化学与粘合, 2001(5): 193
- 15 Barclay G G, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1992, 30: 1831
- 16 Zhang B L, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 71: 177
- 17 Lee Jun Yeob. Polym Bull, 1997, 38: 439
- 18 韦春, 等. 材料工程, 2002(2): 3
- 19 石胜伟, 等. 现代化工, 1999(6): 14
- 20 梁伟荣, 等. 玻璃钢/复合材料, 1997(4): 3
- 21 张宏元, 等. 粘接, 2002, 23(4): 1
- 22 曹有名, 等. 西安交通大学学报, 2001(2): 187
- 23 常鹏善, 等. 高分子学报, 2002(5): 682
- 24 韦春, 等. 高分子材料科学与工程, 2003(2): 119
- 25 张喜梅, 等. 现代化工, 2000, 20(7): 13
- 26 Shang S W, et al. Maser Sci, 1995, 30: 4323
- 27 Wang Z, et al. Chem Mater, 1996(8): 2200
- 28 王寿泰, 等. 绝缘材料, 2001(3): 13
- 29 刘竞超, 等. 胶体与聚合物, 2000(12): 15
- 30 Don Y J, et al. Pron Org Coat, 2001, 41: 226
- 31 李小兵, 等. 热固性树脂, 1999(2): 19
- 32 郑亚萍, 等. 环玻璃钢/复合材料, 2001(2): 34
- 33 张楷亮, 等. 中国塑料, 2001, 15(3): 37

NEW TECHNOLOGY OF TOUGHENING MODIFICATION ON EPOXY RESIN

Liang Wei, Yang Qingfang, Ma Aijie

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT The development of the latest toughening modification on epoxy resin at home and abroad was generalized. Some effective technologies, such as toughening modification with interpenetrating polymer network (IPN), thermotropic liquid crystal polymer (TLCP) and nano-particles were presented emphatically. The toughening methods of IPN, TLCP and nanoparticles, as well as their

mechanism were also discussed.

KEYWORDS epoxy resin, toughening, modification, interpenetrating polymer network, thremotropic liquid crystal polymer, nano-particle

环氧树脂的耐热性大幅提高

最近,日本荒川化学工业公司成功开发出一种耐热温度高达 380℃ 的新型环氧树脂,其比传统环氧树脂的耐热温度提高了近 200℃。

研究人员对环氧树脂分子结构中因热易断裂的部分引入烷氧基硅烷进行增强,从而达到了耐高温的要求,可部分代替聚酰亚胺在电子行业应用。据国内专家介绍,该树脂的生产成本只有聚酰亚胺生产成本的十分之一,极具经济性。

(雄伟)

大口径塑料管材技术有突破

近日,广东顺德联塑科技集团公司生产出直径 1.8 m 的高密度聚乙烯(HDPE) 管材,这意味着该公司在大口径塑料管材的研发方面又上了一个新的台阶。

业内专家认为,目前该项技术在国内处于领先水平。该公司正在着手继续研究生产直径 3 m 的管材。此外也正在研发将纳米材料用于塑料管材的技术,该项目已经被政府定为重点科技攻关项目,并拨出专项资金予以支持,预计 2005 年将取得实质性成果。

(郑伟)

PET 啤酒瓶生产线降本增效

意大利西帕公司最近开发成功一次性 PET 啤酒瓶生产线,使 PET 从粒料到成瓶实现了流水线生产。

PET 瓶含氧量很低,在刚生产出的瓶子外部立即涂层与着色,在线灌装和压盖,能防止瓶壁附着的氧气释放到啤酒中去,瓶子可达超洁净度,不仅节省了瓶子的存放场地,减少了杀菌等工艺流程,而且瓶子颜色涂层除去后可再利用,干净瓶坯可再涂层使用,用该瓶装的啤酒能确保质量,降低成本。

(李清)

美国膜材料市场年增长率将达 8.4%

由于高附加值、高性能膜的应用越来越多,美国膜材料市场需求年增长率预计将达 8.4%,到 2008 年将达到 27 亿美元。膜材料的主要市场包括化学加工、工业气体分离、水和废水处理、制药和医疗。2003 年美国约 54% 的膜材料用于废水处理。由于比非聚合材料成本低、弹性好,乙酸钠纤维素和聚砜等聚合膜材料将会继续主导市场。

同时非聚合材料(包括陶瓷、金属和复合膜材料)因耐高温、耐腐蚀等优点,其市场需求量也将快步增长。(何)

关于举办“2004 年工程塑料应用技术培训班”的通知

主办: 中国工程塑料工业协会 承办: 中国工程塑料网

我国工程塑料工业正快速发展,为了传授近年来国内外工程塑料应用领域的新材料、新技术、新工艺,推动工程塑料工业的发展,中国工程塑料工业协会、中国工程塑料网将于 2004 年 11 月中旬共同举办“2004 年工程塑料应用技术培训班”。本次培训班教学采用理论授课与实际操作相结合的方式,将聘请业内资深教授、专家为学员作专题理论讲座,同时为学员安排现场观摩考察,提供交流互动的机会。现就培训班的有关事项通知如下:

- 1 培训对象 (1) 塑料制件设计人员; (2) 塑料制件品质管理人员; (3) 工程塑料技术开发和销售人员
- 2 培训时间 2004 年 11 月 16 日 ~19 日(11 月 15 日全天报到)
- 3 报名地点 南京市锁金村 75 号(详细报到地点,请注意第二轮通知)
- 4 课程内容

时 间	课 程	讲 师
11 月 16 日	国内外工程塑料应用进展 汽车零部件塑料化发展趋势 工程塑料材料性能及测试	中国工程塑料工业协会秘书长 郑凯 教授级高级工程师 朱芝培 教授级高级工程师 唐伟家
11 月 17 日	塑料制件设计及常用标准 国外工程塑料材料及新产品介绍	教授级高级工程师 吴正元 日本宝理塑料公司、德国巴斯夫公司、德国摩丹公司代表
11 月 18 日	注塑设计件成型分析(CAE) 国外工程塑料材料及新产品介绍	南京航空航天大学讲师 王红军 法国罗迪亚公司、美国 GE 塑料公司代表
11 月 19 日	参观南京高聚物纳米复合材料工程研究中心、精密注塑生产线	

- 5 费用:1600 元/人(包住宿和午餐)

联系方式

地 址:南京市锁金村 75 号 818 室 邮编:210042

电 话:025-85400014-8007 付剑涛 025-85400822-8000 胡佳丽 传 真:025-85401883

E-mail: info@engplast.cn 在线报名: www. engplast. cn/train/train. html