

环氧树脂的改性研究发展

1、前言

近年来, 科研工作者对环氧树脂进行了大量的改性研究, 以克服其性脆, 冲击性、耐热性差等缺点并取得了丰硕的成果。过去, 人们对环氧树脂的改性一直局限于橡胶方面, 如端羧基丁脂橡胶、端羟基丁脂橡胶、聚硫橡胶等[1—4]。近年来, 对环氧树脂的改性不断深入, 改性方法日新月异, 如互穿网络法、化学共聚法等, 尤其是液晶增韧法和纳米粒子增韧法更是近年来研究的热点。综述了近年来国内外对环氧树脂的改性研究进展。

2、丙烯酸增韧改性环氧树脂

利用丙烯酸类物质增韧环氧树脂可以在丙烯酸酯共聚物上引入活性基团, 利用活性基团与环氧树脂的环氧基团或经基反应, 形成接枝共聚物, 增加两相间的相容性。另一种方法是利用丙烯酸酯弹性粒子作增韧剂来降低环氧树脂的内应力。还可以将丙烯酸酯交联成网络结构后与环氧树脂组成互穿网络(IPN)结构来达到增韧的目的。张海燕[5]等人利用环氧树脂与甲基丙烯酸加成聚合得到环氧-甲基丙烯酸树脂(EAM), 其工艺性与不饱和聚酯相似, 化学结构又与环氧树脂相似, 得到的改性树脂体系经固化后不仅具有优异的粘合性和化学稳定性, 而且具有耐热性好、较高的延伸率, 固化工艺简单等优点。同时由于共聚链段甲基丙烯酸酯的引入, 体系固化时的交联密度降低, 侧基的引入又为主链分子的运动提供更多的自由体积, 因此改性体系的冲击性能得以提高。

韦亚兵[6]利用 IPN 法研究了聚丙烯酸酯对环氧树脂的增韧改性。他将线性聚丙烯丁酯交联成网状结构后与环氧树脂及固化剂固化, 形成互穿网络结构。该方法增加了丙烯酸丁酯与环氧树脂的相容性。该互穿网络体系具有较高的粘接强度和优异的抗湿热老化能力。

李己明[7]通过乳液聚合法首先制备出丙烯酸丁酯(PBA)种子乳液, 在引发剂作用下合成出核乳液, 然后在该种子上引入聚甲基丙烯酸甲酯壳层得到核壳粒子。利用该粒子来增韧环氧树脂时, 由于聚甲基丙烯酸甲酯的溶解度参数与环氧树脂的溶解度参数相近, 因此两者的界面相容性非常好。用 SEM 对其进行观察时可发现核壳粒子的壳层与环氧树脂溶为一体, 而核芯 PBA 则在环氧基体中呈颗粒状的分散相。M.Okut[8]对 PBA/PMMA 核壳粒子增韧环氧基体体系进行了动力学分析, 在动力学图谱上高温区可以发现没有与 PMMA 对应的玻璃化转变峰, 只有与环氧树脂对应的玻璃化转变峰, 这同时也证明了环氧树脂与 PMMA 的相容性。改性体系的缺口冲击强度显著提高, 断口特征形貌由环氧树脂的脆性断裂转化为韧性断裂。

3、聚氨酯增韧环氧树脂

利用聚氨酯改性环氧树脂主要是为了改善其脆性, 提高其柔韧性, 增加剥离强度。聚氨酯粘接性能好, 分子链柔顺, 在常温下表现出高弹性。施利毅等[9]利用高分子合金的思想, 采用熔体共混法制备出了 PU / EP 共混体系。他以异氰酸根封端的聚氨酯预聚体与环氧树脂在熔融条件下加入固化剂固化后得到共混改性体系: 由于异氰酸根本身能与环氧基团反应, 因此得到的改性体系两相间有良好的相容性, 利用 DMA 分析, 可发现其谱图上在 $m(\text{PU}): m(\text{EP})=20: 80$ 时只有单一的宽的玻璃化转变峰, 这进一步证明了两相间的相容性。改性体系比环氧树脂的冲击强度有了大幅度提高。

目前研究最多的聚氨酯增韧环氧树脂体系是以聚氨酯与环氧树脂形成 SIPN 和 IPN 结构, 这两种结构可起“强迫互容”和“协同效应”作用, 使聚氨酯的高弹性与环氧树脂的良好的耐热性、粘接性有机地结合在一起, 取得满意的增韧效果。

Y. Li[10]等利用双酚 A 环氧树脂与末端为异氰酸酯的聚醚聚氨酯低聚物进行改性接枝, 二者在四氢呋喃溶液中形成均相溶液, 然后在 DDM 固化剂作用下形成线性聚氨酯贯穿于环氧网络的半互穿网络结构。两者在用量比为 70 / 30 时有很好的协同性能。体系的剪切、剥离强度与冲击强度均有较大程度的提高, 体系的断裂延伸率由环氧基体的 2.09% 提升至 211.9%, 断裂强度提高了 18.56MPa, 同时该体系还具有良好的阻尼特性。管云林等[11]

探讨了 PU / EP 的相行为与粘接剪切性能的关系, 通过红外光谱分析发现, 该体系中不仅存在着 EP 与 PU 的各自的交联反应, 还存在二者的共聚反应。用 DSC 对其进行分析发现该体系在高温下有单一宽的玻璃化温度, 同时还发现体系的玻璃化温度随环氧树脂用量增加而提高, 甚至高于 EP 基体 T_g, 其原因是 EP 用量增大后, PU 与 EP 的接枝反应增多, 分子间作用力增大, 从动态力学谱图上也可看出, 损耗峰向高温方向移动。通过 TEM 观察发现, 体系两相间界面模糊, 这进一步证明了两相间的相容性。体系中存在的聚氨酯与环氧树脂的接枝共聚物大大增加了二者的互穿效应, 从而体系的综合性能得以提高。

4、双马来酰亚胺 (PI) 改性环氧树脂

双马来酰亚胺耐热性能好, 利用其改性环氧树脂可以大大提高环氧树脂高温下的粘合强度。关长参等[12]以双马来酰亚胺、环氧树脂、芳香二胺为原料制备出了新型的环氧树脂增韧体系。该体系耐热性好、粘合性能优异, 室温下及 200℃测其剪切强度(45#钢 / 45#钢)几乎没有变化。徐子仁[13]用加入烯丙基双酚 A 的方法来增加环氧树脂与 BMI 相容性。通过红外光谱分析发现烯丙基双酚 A 可与双马来酰亚胺发生接枝共聚反应, 形成带有环氧基团的双马来酰亚胺树脂, 在加入固化剂时可与环氧树脂发生固化交联, 使体系中的两相具有良好相容性。得到一种耐高温的韧性环氧改性树脂。

梁国正[14]以环氧树脂为基础合成了环氧双马来酰亚胺(EB)。该体系由功能性双马来酰亚胺与环氧树脂反应而成, 固化则利用双马来酰亚胺的固化机理。该体系不仅具有环氧树脂的粘接性好、固化收缩率低的特点, 而且还具有类似双马来酰亚胺树脂的高耐热性。同时, 该体系的冲击性能也比双马来酰亚胺有了较大的提高。

5、聚酰胺酸(PAA)改性环氧树脂

聚酰胺酸(PAA)是聚酰亚胺(PI)的反应中间体。与 PI 相比, PAA 在低沸点溶剂中即可制得。PAA 改性环氧树脂体系与 PI 改性体系相比较具有更加优异的剥离性能。利用 PAA 改性环氧树脂时, 其自身相当于环氧树脂的固化剂, 可以与环氧基团形成类酯结构, 同时, PAA 本身又具有一定的活性, 可以酰胺化形成 PI 长链, 使固化体系表现出高的粘结剪切强度和耐热性能。赵石林[15]等在 THF / CH₃OH 混合溶剂中利用 PMDA 与 ODA 合成出 PAA 并成功地用作环氧树脂的固化剂和改性剂。改性体系由于 PAA 与 EP 之间的协同作用而具有良好的综合性能。同时该体系固化时低沸点溶剂易于挥发, 不会造成大的内应力。Kevin 等[16]探讨了固化温度对 PAA 改性 EP 体系性能的影响。由于材料中的内应力通常是造成材料综合性能下降的原因。他们采用两阶段固化工艺来充分排除固化体系中残存的溶剂和气泡以进一步提高体系的综合性能。

6、纳米粒子增韧环氧树脂

纳米粒子尺寸界定在 1—100nm 之间, 它具有极高的比表面积, 表面原子具有极高的不饱和性, 因此纳米粒子的表面活性非常大。在利用纳米粒子增韧环氧树脂时, 环氧基团在界面上与纳米粒子形成远大于范德华力的作用力, 形成非常理想的界面, 能起到很好的引发微裂纹、吸收能量的作用。郑亚萍[17]利用 SiO₂ 纳米粒子对环氧树脂体系进行了大量的改性研究。通过利用分散剂实现了纳米粒子与环氧树脂的均匀混合。解决了纳米粒子由于粒径过小易团聚的问题。研究表明, SiO₂ / EP 复合体系中由于 SiO₂ 粒子表面存在着羟基, 两者在界面处存在着较强的分子间力, 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, 环氧树脂为连续相。纳米粒子以第二聚集体的形式较均匀地分散在树脂基体中。由于二者粘接性能好, 因而在受冲击时能起到吸收冲击能量的作用, 从而达到增韧的目的。付万里[18]利用 SEM 观察纯 EP 冲击断口与 EP / 粘土纳米复材冲击断口时发现, 前者断口为光滑脆性断裂形貌特征, 而后者断口则凹凸不平, 表现出韧性断裂形貌特征。其因为纳米刚性粒子在复材体系中作为应力集中物在受力时既能引发银纹, 又能终止银纹。同时由于纳米粒子具有强的刚性, 裂纹在扩展遇到纳米粒子时发生转向或偏转吸收能量达到增韧之目的。纳米 SiO₂ 粒子可使环氧树脂的冲击性能和拉伸性能大幅度提高。

7、热致液晶聚合物(TCLP)增韧环氧树脂的研究

液晶高分子聚合物是一类分子中含有液晶单元的高分子化合物。通常按其形成液晶态的物理条件可分为溶致型

液晶和热致型液晶。利用热致型液晶 TCIP 增韧环氧树脂既能提高其韧性，又能确保不降低环氧树脂的其它力学性能和耐热性。TCLP 增韧机理主要是裂纹钉锚作用机制。(TCLP)作为第二相(刚性与基体相近)，本身有一定的韧性和较高的断裂延伸率。因此只需少量就增韧环氧树脂，同时提高其模量和耐热性。

Baolong Zhang 等[19]合成出一种侧链高分子液晶 LCGMB 来增韧环氧基体，该化合物在增韧环氧树脂时，柔性的液晶分子主链能弥补环氧基体的脆性，侧链的刚性单元又保证了改性体系的模量不会下降，从而提高体系的综合力学性能。在研究时还发现体系的冲击性能随 LCGMB 的用量增大而增大，当用量为 20%~30%摩尔分数时有最大冲击性能。经 SEM 观察分析，其冲击断口环氧树脂呈连续相，液晶则以微粒形式分散在树脂基体中。当受到冲击时液晶微粒是应力集中源并诱发周围环氧基体产生塑性形变吸收能量。

常鹏善[20]用含有芳酯的液晶环氧 4, 4'-二缩水甘油醚基二苯基酰氧(PHBHQ)增韧 E-51 环氧树脂，选择熔点与液晶相玻璃化温度相一致，反应活性较低的混合芳香胺为固化剂，当 PHBHQ 的质量分数达 50%时固化树脂冲击强度为 40.2J / m²，与不加 PHBHQ 的冲击性能相比较，提高 31.72J / m²，此外玻璃化温度也有一定的提高。

8、结语

今后环氧树脂将朝着“规模化、高纯化、精细化、专用化、系列化、功能化”的方向发展。随着科研工作者的不断努力，对环氧树脂的改性研究也将日新月异。环氧树脂在人们生活中的应用也将越来越广泛。