

研究进展

环氧树脂增韧技术及其研究进展

秦旭锋, 蔡建, 尹亚阁, 卓毅, 邓光明, 邢东桢

(中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039)

摘要: 介绍了近年来国内外几种环氧树脂增韧技术(柔性聚合物增韧、超支化聚合物增韧、核壳结构聚合物增韧、互穿网络聚合物增韧、纳米粒子增韧、热致液晶聚合物增韧)的研究动态。在提高环氧树脂韧性的同时, 又不会降低树脂体系的模量和玻璃化转变温度。

关键词: 环氧树脂; 增韧; 模量; 玻璃化转变温度

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)07-0114-04

Research Progress of Epoxy Resin Toughening Technology

QIN Xu-feng, CAI Jian, YIN Ya-ge, ZHUO Yi, DENG Guang-ming, XING Dong-hui

(No. 59 Research Institute of Ordnance Industry, Chongqing 400039, China)

Abstract: Research progress of epoxy resin toughening technologies domestic and abroad was reviewed. The modification methods were toughened by flexible polymer, hyperbranched polymer, core-shell structure polymer, interpenetrating network polymer, nanoparticles, and thermotropic liquid crystal polymer. The toughness of epoxy resin systems was improved without sacrificing its modulus and glass transition temperature.

Key words: epoxy resin; toughening; modulus; glass transition temperature

环氧树脂(EP)由于具有较好的力学性能、热稳定性、粘结性能、绝缘性和低成本等优势, 近年来在国防包装技术等领域的应用日趋广泛^[1], 但因其有脆性差、耐疲劳性较差等弱点^[2], 使其在许多工程技术领域中的使用受到影响, 因而 EP 的增韧改性显得特别重要。近年来国内外研究人员在 EP 增韧改性方面做了大量的工作^[2-3], 并取得了显著的成效。早期, 主要通过向环氧树脂体系中加入橡胶弹性体^[4], 由此来提高环氧树脂的韧性。橡胶弹性体的加入, 会使环氧树脂体系的弹性模量和玻璃化转变温度损失较为严重, 不适用于对变形和耐热性要求较高的场合, 并且羟基或氨基封端的液态橡胶价格较高, 使用后体系粘度增大, 加大了成形加工的难度, 也在一定程度上限制了其应用。由此, 人们开始探索在提高环氧树脂体系的韧性的同时, 又不会降低其模量和玻璃化转变温度的增韧改性工艺^[5]。

近年来, 环氧树脂增韧新技术主要有柔性链聚合

物增韧、超支化聚合物增韧、核壳结构聚合物增韧、互穿网络聚合物增韧、纳米粒子增韧、热致液晶聚合物增韧等^[6-11]。

1 柔性链聚合物增韧 EP

通过含有柔性链段的大分子固化剂对 EP 进行改性, 其柔性链段能够键合至致密的 EP 交联网络结构中, 体系能在固化过程中发生微观相分离, 形成疏松、紧密相间的网络结构, 破坏了固化网络内部的均一性^[12]。这种两相网络结构对应力分散有利, 使固化物内部能够发生塑性形变, 从而提高环氧树脂的韧性, 同时可使环氧树脂的成形工艺便捷。

Fabio L. Barcia^[13]采用环氧封端聚丁二烯(CPBER)作为增韧剂, 对双酚 A 型环氧树脂(DGEPB)进行增韧研究。研究表明, 当 CPBER 用量为 10 份时, DGEPB/CPBER 体系的冲击强度达到 16.1 kJ/m², 弯

收稿日期: 2013-01-04

作者简介: 秦旭锋(1987-), 男, 山西人, 硕士, 中国兵器工业第五九研究所包装中心助理工程师, 主要从事防护包装技术应用研究。

曲模量为 2350 MPa; 纯 DGEPB 固化物的冲击强度为 9.7 J/m^2 , 弯曲模量为 2350 MPa。结果表明: CPBER 增韧 DGEPB, 既可以有效提高其韧性, 又可以较好地保留其刚性。

2 超支化聚合物增韧 EP

超支化聚合物分子外层可以根据不同要求接枝官能团, 这样可以有效地调控环氧树脂固化物的结构和相态, 为实现其增韧改性提供了很大的空间^[14]。超支化聚合物增韧改性环氧树脂的优点主要包括以下几个方面: ①超支化聚合物的球状三维结构能够降低环氧树脂固化物的收缩率; ②超支化聚合物的活性端基能够直接参与固化反应, 形成立体的交联网状结构, 众多的末端官能团还可以加快固化速度; ③超支化聚合物自身的尺寸和球状结构可以杜绝在传统增韧体系中所观察到的有害粒子的过滤效应, 起到内增韧的作用。

Pawel G. Parzuchowski 等人^[15]合成了一种新型的碳酸酯五元环封端的超支化聚合物(HBPG3), 并以 HBPG3 作为增韧剂, 三乙基四胺(TETA)作为固化剂, 对环氧树脂 DGEBA 进行增韧改性研究。经测试, HBPG3 用量为 10 份时, DGEBA/TETA 体系的拉伸性能最佳, 拉伸强度达到 57.3 MPa, 断裂伸长率为 12%, 比纯 DGEBA/TETA 体系的拉伸强度(46.6 MPa)有了显著提高。当 HBPG3 用量继续增大到 40 份时, 体系的断裂伸长率进一步增大, 但是体系的拉伸强度降低到 30.4 MPa。

3 核壳结构聚合物增韧 EP

将核壳结构聚合物用于对环氧树脂进行增韧, 最早始于 20 世纪 90 年代^[16]。核壳结构聚合物指 2 种或 2 种以上单体由乳液聚合而得的一类聚合物粒子。其粒子内部与外部富集的成分不尽相同, 从而表现出双层乃至多层结构, 性能不同的核与壳功能各异。核壳结构聚合物增韧机理为: ①粒子可分散应力, 诱发银纹和剪切带, 吸收能量, 又可终止银纹; ②通过与 EP 界面间脱粘, 释放其弹性应变能。

王雅珍等^[17]采用丙烯酸丁酯(BA)为“核”层单体, 用甲基丙烯酸甲酯(MMA)为“壳”层单体, 合成了核壳聚合物, 用于环氧树脂 AG-80 的增韧改性。通

过拉伸、剪切、冲击、弯曲等测试方法研究所得体系的力学性能表明: 当核壳结构聚合物加入量为 10% (质量分数) 时, 体系冲击强度比未改性时提高了约 43%, 其他性能无明显降低。

核壳结构聚合物改性环氧树脂胶粘剂能够减少内应力, 提高粘接强度和抗冲击性, 并且体系的玻璃化转变温度基本保持不变。

4 互穿网络聚合物增韧 EP

互穿网络聚合物(IPN)^[18]指 2 种或 2 种以上的交联网状聚合物通过相互穿插、缠结形成的一类混合物, 其特点在于一种聚合物无规则地贯穿到另一种聚合物中, 起到“强迫包容”和“协同效应”的作用。理想的 IPN 是完全相容的, 动态力学性能表现出均聚物的特性。当 EP 发生固化时, 由于原来相混溶的 IPN 不参与反应, 被离析出来成为一个新的分散相, 颗粒直径通常为微米级。材料受到应力作用时, 裂纹的扩展遇到分散相颗粒会产生分支与转向, 从而消耗能量并阻止裂纹进一步变成破坏性裂缝。此外, 分散相在固化体系受到外应力作用时, 还能使 EP 交联网络发生许多能量消耗(如拉伸、取向、变形、空洞化、诱发产生银纹等), 从而显著提高材料韧性。

F. J. Hua 等人^[19]采用聚氧化丙烯二醇(PPO)、3-甲基苯基-2,4-二异氰酸酯(TDI)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)反应制备聚胺丙烯酸酯树脂(UAR)。将 UAR 与 DGEBA 形成互穿网络, 用于 DGEBA 的增韧改性研究。经测试: 纯 DGEBA 的冲击强度为 18.1 kJ/m^2 、弹性模量为 1.83 GPa、拉伸强度为 69 MPa; 当 UAR 用量为 10 份时, DGEBA/UAR10 体系的冲击强度为 22 kJ/m^2 、弹性模量为 1.69 GPa、拉伸强度为 63 MPa; 而当 UAR 用量为 20 份时, DGEBA/UAR20 体系的冲击强度达到 33.2 kJ/m^2 , 但是弹性模量仅为 0.94 GPa、拉伸强度 41.6 MPa。结果表明: 当 UAR 用量为 10 份时, 既可以起到有效的增韧效果, 又可以较好地保留体系的力学性能。

5 纳米粒子增韧 EP

纳米粒子增韧 EP 的机理^[20]可归结为以下几点。

1) 材料受到外应力作用时会因纳米粒子的存在发生应力集中效应, 导致纳米周围的基体树脂屈服,

可大量吸收能量。

2) 刚性的无机纳米粒子受到较大拉应力时不容易发生大的伸长变形,在纳米粒子和树脂基体的界面处会相互脱离,形成空穴,起到钝化裂纹的效果,从而阻止裂纹扩展成破坏性裂缝。

3) 纳米粒子比表面积较大,与 EP 接触面积也较大,因此当体系受冲击时产生的微裂纹和吸收的冲击能也就越多,从而达到环氧树脂的韧性提高。

Jia Liu (Daniel) 等人^[21]采用两性乙烯-丙烯-环氧乙烷共聚物(PEP-PEO)作为环氧树脂增韧剂,增韧改性双酚 A 型环氧树脂,制备了 DGEBA/PEP-PEO 体系。对所用纳米粒子半径大小、固化物体系的断裂强度进行研究,实验表明:当平均粒径为 15 nm 时,改性体系的断裂强度比改性前提高了 180%。

纳米粒子加入环氧树脂体系中,会引起体系流变特性不稳的问题,给成形加工带来一定的困难,并且纳米粒子极易发生团聚,因此,解决上述问题是环氧树脂纳米粒子增韧改性研究的关键。

6 热致液晶聚合物增韧 EP

热致液晶聚合物(TLCP)的分子结构中同时含刚性介晶单元和柔性间隔链,从而具有高强度、高模量与自增强等优良性能^[22]。环氧树脂经 TLCP 改性后,韧性得到显著提高,力学强度和耐热性得到较好保留。增韧原理可归结为 2 个方面。

1) TLCP 在环氧树脂体系中以“海岛”的形式存在,破坏了 EP 连续相的特征。体系受到应力作用时,非连续相的存在便于剪切滑移带和微裂纹的形成,从而改善了材料的韧性。

2) TLCP 受到外力作用时具有自增强和易取向的特性,可在原位就地形成颗粒或微纤。这些颗粒或微纤作为分散相对体系引发微裂纹和剪切带有利,使体系吸收大量的断裂能,从而进一步提高材料的韧性和强度。TLCP 的分子链中含有大量的刚性介晶单元,具有很好的耐热性,因此用 TLCP 提高环氧树脂韧性的同时还可改善其耐热性和模量。

Prakaipetch Punchaipetch 等^[23]采用联苯型液晶环氧树脂联苯二酚二缩水甘油醚(DGE-DHBP)作为增韧剂,甲基六氢苯酐(MTHPA)作为固化剂,对双酚-F 型环氧树脂(DGEBP-F)进行增韧研究改性。当 DGE-DHBP 加入量为 10 份时体系的拉伸强度、拉伸

模量、冲击强度相比纯 DGEBP-F/MTHPA 体系(拉伸强度 59.46 MPa、拉伸模量 2.51 GPa、冲击强度 0.83 kJ/m²)有了较大提高,说明液晶环氧树脂 DGE-DHBP 的加入不仅可以提高体系的韧性,同时也可以提高环氧树脂的模量。

Gao 等人^[24]合成了一种席夫碱型液晶环氧树脂 2,2'-二甲基联苯-二环氧丙氧基苯基二对甲亚胺(BMPE)。并将 BMPE 用于双酚 A 型环氧树脂(DER331)/DDS 体系的增韧改性。研究表明:BMPE 的加入,不仅使体系的韧性得到改善,而且玻璃化转变温度也有了很大提高。当 BMPE 加入量达到 20% 时,DER331/BMPE/DDS 体系的拉伸强度比 DER331/DDS 体系提高了 30%,玻璃化转变温度升高了 28 ℃。

7 发展方向

传统的 EP 改性方法中,橡胶弹性体增韧应用最为常见,但因明显降低 EP 的强度和玻璃钢转变温度,限制了其在很多领域的应用,因此,前文所述几种新型 EP 增韧工艺会得到越来越深入的研究与应用。笔者认为,今后 EP 增韧改性的研究应用应从以下几个方面入手:①更加深入细致地对增韧改性理论进行研究,开发新的工艺路线;②寻找新的力学性能优良,能与环氧树脂有良好相容性且体系加工工艺便捷的增韧增强材料;③进一步增加品种,实现系列化生产。

参考文献:

- [1] 张娜,谭美军,刘雷. 高耐热环氧树脂研究现状[J]. 包装工程,2010,31(7):117-121.
ZHANG Na, TAN Mei-jun, LIU Lei. Present Situation of Research on Highly Heat-resistant Epoxy Resin[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(7): 117-121.
- [2] 吕树斌. 钻杆用环氧树脂内涂层的微观结构及性能评价[J]. 表面技术, 2011, 40(2): 101-103.
LYU Shu-bin. The Microstructure and Performance Evaluation of Anti-corrosive Inner Epoxy Coating for Drill Pipe[J]. Surface Technology, 2011, 40(2): 101-103.
- [3] HSIEH T H, KINLOCH A J, MASANIA K. The Mechanisms and Mechanics of the Toughening of Epoxy Polymers Modified with Silica Nanoparticles[J]. Polymer, 2010, 51: 6284-629.
- [4] 李红, 宁荣昌. 丙烯酸酯液体橡胶的合成及其增韧环氧树脂的研究进展[J]. 热固性树脂, 2007(8): 56-60.
LI Hong, NING Rong-chang. Synthesis of Acrylate Liquid

- Rubber and Research Progress of Its Toughening on Epoxy Resin[J]. *Thermosetting Resin*, 2007(8): 56-60.
- [5] ZHANG Xiao-hua, XU Wei-jian, XIA Xin-nian. Toughening of Cycloaliphatic Epoxy Resin by Nanosize Silicon Dioxide[J]. *Materials Letters*, 2006, 60: 3319-3323.
- [6] 李芝华, 卢健体, 丑纪能, 等. 高性能 TDE-85/E-51 环氧树脂的聚氨酯增韧改性[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2008, 39(6): 1239-1243.
- LI Zhi-hua, LU Jian-ti, CHOU Ji-neng, et al. High Performance TDE-85/E-51 Resin Toughened by Polyurethane[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2008, 39(6): 1239-1243.
- [7] 蒋玉梅, 陆绍荣, 张晨曦, 等. 环氧树脂/超支化聚酯/纳米 SiO₂ 复合材料的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*. 2010. 26(3): 134-137
- JIANG Yu-mei, LU Shao-rong, ZHANG Chen-xi, et al. Preparation of Epoxy Resin/Hyperbranched Polyester/Nano-Silica Composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2010, 26(3): 134-137.
- [8] 邱华, 齐暑华, 王劲. 核壳聚合物增韧环氧树脂的研究及进展[J]. *中国胶黏剂*, 2006, 15(6): 37-43.
- QIU Hua, QI Shu-hua, WANG Jin. Research and Progress of Core-shell Polymer Toughening Epoxy Resin[J]. *China Adhesives*, 2006, 15(6): 37-43.
- [9] 武达机. 互穿聚合物网络的理论与应用[J]. *燃料与染色*, 2008, 45(4): 58-60.
- WU Da-ji. The Theory and Application of Interpenetrating Polymer Networks[J]. *Dyestuffs and Coloration*, 2008, 45(4): 58-60.
- [10] 李朝阳, 邱大健. 纳米 SiO₂ 增韧改性环氧树脂的研究[J]. *材料保护*, 2008, 41(4): 21-24.
- LI Chao-yang, QIU Da-jian. Structure and Properties of Epoxy Resin Modified by Nano-SiO₂. *Materials Protection*. 2008, 41(4): 21-24.
- [11] 常鹏善, 左瑞林, 王汝民, 等. 一种液晶环氧增韧环氧树脂的研究[J]. *高分子学报*, 2002(5): 682-684.
- CHANG Peng-shan, ZUO Rui-lin, WANG Ru-min, et al. Toughening of Epoxy Resins with a Liquid-Crystalline Epoxy Resins[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2002(5): 682-684.
- [12] MIMURA K, ITO H, FUJIOKA H. Toughening of Epoxy Resin Modified with in Situ Polymerized Thermoplastic Polymers[J]. *Polymer*, 2001, 42: 9223-9233.
- [13] BARCIA F L, AMARAL T P, SOARES B G, et al. Synthesis and Properties of Epoxy Resin Modified with Epoxy-terminated Liquid Polybutadiene[J]. *Polymer*, 2003, 44: 5811-5819.
- [14] 朱超, 林丽娟, 戚豹. 超支化聚合物改性环氧树脂的研究[J]. *化学与黏合*, 2007, 29(4): 261-264.
- ZHU Chao, LIN Li-juan, QI Bao. Study on the Hyperbranched Polymer Modified Epoxy Resin. *Chemistry and Adhesion*, 2007, 29(4): 261-264.
- [15] PAWEL G, KIZLINSKA Magdalena, ROKICKIETC Gabriel. New Hyperbranched Polyether Containing Cyclic Carbonate Groups as a Toughening Agent for Epoxy Resin[J]. *Polymer*, 2007, 48: 1857-1865.
- [16] 邱华, 齐暑华, 王劲. 核壳聚合物增韧环氧树脂的研究及进展[J]. *中国胶黏剂*, 2006, 15(6): 37-41.
- QIU Hua, QI Shu-hua, WANG Jin. Research and Progress of Core-shell Polymer Toughening Epoxy Resin[J]. *China Adhesives*, 2006, 15(6): 37-43.
- [17] 王雅珍, 贾宇冲, 马立群, 等. PBA/PMMA 核壳聚合物改性 AG-80 树脂[J]. *化工时刊*, 2010, 24(3): 12-16.
- WANG Ya-zhen, JIA Yu-chong, MA Li-qun, et al. PBA/PMMA Nucleocapsid Polymer Improve AG-80 Epoxide Resin[J]. *Chemical Industry Times*, 2010, 24(3): 12-16.
- [18] CUI Xue-jun, ZHONG Shuang-ling, GUO Yan. Preparation and Characterization of Emulsifier-free Core-shell Interpenetrating Polymer Network-fluorinated Polyacrylate Latex Particles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 324: 14-21.
- [19] HUA F J. Interpenetrating Polymer Networks of Epoxy Resin and Urethane Acrylate Resin 2. Morphology and Mechanical Property[J]. *European Polymer Journal*, 2000, 36: 27-33.
- [20] LIANG Y L, PEARSON R A. Toughening Mechanisms in Epoxy-silica Nanocomposites (ESNs)[J]. *Polymer*, 2009, 50: 4895-4905.
- [21] LIU Jia, SUE Hung-Jue, Zachary J THOMPSON, et al. Strain Rate Effect on Toughening of Nano-sized PEP-PEO Block Copolymer Modified Epoxy[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57: 2691-2701.
- [22] 黄增芳, 谭松庭, 王霞瑜. 热致性液晶聚酯的合成及与环氧树脂共混物的性能研究[J]. *中国塑料*, 2003, 17(12): 32-35.
- HUANG Zeng-fang, TAN Song-ting, WANG Xia-yu. Synthesis of Thermotropic Liquid Crystalline Polyester and Properties of TLCP/EP Blends[J]. *China Plastics*, 2003, 17(12): 32-35.
- [23] 蒋玉梅. 联苯型液晶聚氨酯增韧改性环氧树脂的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(9): 150-153.
- JIANG Yu-mei. Synthesis and Properties of Biphenyl Type Liquid Crystalline Polyurethane Toughening Epoxy Resin[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2009, 25(9): 150-153.
- [24] GAO Zong-yong. Synthesis and Characterization of a Liquid Crystalline Epoxy Containing Azomethine Mesogen for Modification of Epoxy Resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105: 1861-1868.