

环氧树脂增韧改性的研究进展

王旭升, 劳志超, 彭强, 高挺, 马秀清*
(北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

摘要: 环氧树脂 (EP) 因具有优异的黏接性能和机械硬度常被作为胶黏剂使用, 但是 EP 存在的韧性不足, 限制了 EP 更广泛的应用, 所以对 EP 进行增韧改性十分重要。本文从橡胶增韧 EP、热塑性树脂增韧 EP、热致液晶聚合物增韧 EP、超支化聚合物增韧 EP 和柔性链固化剂增韧 EP 五个方面综述了 EP 增韧改性的最新研究进展。

关键词: 环氧树脂; 增韧; 改性

中图分类号: TQ323.5

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)07-0017-03

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.07.004

0 前言

环氧树脂 (Epoxy Resin, EP) 是一种高分子聚合物, 是分子中含有两个以上环氧基团聚合物的总称。EP 因具有优异的黏接性能和机械硬度, 常作为胶黏剂被广泛地应用在土木建筑和电子电器等领域。但是, EP 的分子结构高度交联、脆性大, 限制了其在体育用品、航空和航天等较高耐冲击性能要求领域的应用。基于此, 国内外学者在 20 世纪 60 年代就已开始进行 EP 增韧改性的研究^[1-4], 本文从橡胶增韧 EP、热塑性树脂增韧 EP、热致液晶聚合物增韧 EP、超支化聚合物增韧 EP 和柔性链固化剂增韧 EP 五个方面, 综述了 EP 增韧改性的最新研究进展, 为 EP 的研究提供参考。

1 橡胶增韧 EP

橡胶因具有良好的相容性和低温韧性, 是最早用来增韧 EP 的材料之一, 以银纹-剪切带理论和空穴理论^[3]作为理论依据, 目前已发展得较为成熟。常用的橡胶增韧剂有端氨基液体丁腈橡胶 (ATBN)、端羧基丁腈橡胶 (CTBN) 和端羟基聚丁二烯 (HTPB) 等^[5-6]。

胡光凯等^[7]研究了 ATBN 对 EP 绝缘胶黏剂性能的影响, 结果表明, 当 ATBN 的质量分数为 20% 时, 增韧效果最好, 相比于未改性时, 绝缘胶黏剂的拉伸强度提升了 77%, 剪切剥离强度提升了 98%。卢亚汝等^[8]研究了 ATBN 不同质量份数对 EP/聚醚胺 (D230) 复合材料增韧效果的影响, 结果表明, 当 ATBN 的质

量份数为 15 份时增韧效果最佳, 相比于未加入 ATBN 时, 复合材料的冲击强度、弯曲强度和拉伸剪切强度分别提高了 65%、14% 和 73%。张常虎等^[9]研究了不同配比的 CTBN 和聚醚胺 (D400) 对 EP 胶黏剂黏接性能和韧性的影响, 结果表明, 当 CTBN、D400 和 EP 的质量比为 1:2:5 时, 复合材料的黏性最强、韧性最高。臧家庆等^[10]在制备 EP/CTBN 复合材料的过程中, 利用 651 聚酰胺树脂及一定量的聚醚胺作为内增韧型固化剂对复合材料预聚物固化成型, 结果表明, 当 CTBN 质量分数为 15% 时, 复合材料的韧性明显提升, 相比于未改性时, 拉伸剪切强度提高了 34.6%。何勇等^[11]研究了 HTPB 与纳米二氧化硅 (nano-SiO₂) 对 EP 增韧改性的协同作用, 结果表明, 单一添加 HTPB 或 nano-SiO₂ 时改性效果均不明显, 而当 HTPB 与 nano-SiO₂ 的质量份比为 3:1 时, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别能提升 52.3%、54.0% 和 106.5%。

2 热塑性树脂增韧 EP

热塑性树脂具有良好的韧性、刚性和耐热性。热塑性树脂增韧 EP 的机理一般可以定性解释为热塑性粒子裂纹桥、热塑性粒子引起的裂纹阻塞和基体的微裂纹及剪切带等。常用于 EP 增韧改性的热塑性树脂有聚醚酮 (PEK) 和聚醚砜 (PES) 等^[12]。

作者简介: 王旭升 (2001-), 男, 本科在读, 主要从事机械制造及其自动化方面学习研究

收稿日期: 2023-05-22

陈子豪等^[13]研究了酚酞基聚芳醚酮(PEK-C)对EP韧性的影响,结果表明,PEK-C的加入能显著提升EP的韧性,相比于未改性时,复合材料的冲击韧性不仅提升了99%,拉伸强度和断裂伸长率也分别提升了68%和121%。Yao等^[14]研究了PEK-C与nano-SiO₂对EP的协同改性作用,结果表明,相比于PEK-C/EP复合薄膜,引入nano-SiO₂后能进一步提高薄膜的抗裂纹扩展能力,而且能够有效降低PEK-C对EP弯曲强度和弯曲模量的影响。王帅等^[15]研制了一种双重改性的氮化硼纳米片(KDBNNS),在此基础上制备了KDBNNS/PES/EP复合材料,结果表明,当添加质量分数为3%的KDBNNS时,复合材料的热导率提高了103%。

3 热致液晶聚合物增韧 EP

热致液晶聚合物是一种具有刚性全芳族链结构和特殊凝聚态结构的高性能材料,其增韧EP常用的方法为熔融共混法和液晶环氧树脂合成法。熔融共混法是利用合成的热致性液晶改性剂与EP混合,通过形成有序的交联网络达到增韧目的;液晶环氧树脂合成法则是将含有液晶基元的化合物与EP反应,合成含有热致性液晶的EP以达到增韧目的^[16]。

李文凯^[17]通过熔融共混的方法,利用联苯结构的聚氨酯液晶(BLCPU)和聚酰亚胺液晶(PILCP),分别制备了BLCPU/EP和PILCP/EP复合材料,结果表明,相比于未改性前,复合材料的冲击韧性和热稳定性明显提升。张新超^[18]通过液晶环氧树脂合成法合成了一种生物基联苯液晶环氧树脂(BPEU-EP),结果表明,BPEU-EP具有良好的韧性,其改性复合材料的冲击强度与拉伸断裂能分别提升了19%和48%。

4 超支化聚合物增韧 EP

超支化聚合物(HBP)是一类高度支化的三维大分子,具有丰富的末端官能团。同时,HBP因具有良好的溶解性、反应活性和固化过程,其增韧机理普遍认为化学诱导相分离和粒子空穴化^[19],在增韧改性EP的研究中受到了越来越多的关注。超支化聚酯由于具有合成工艺简单、性能优异等优点,常用于EP的增韧改性。

胡贤飞等^[20]合成了一种超支化聚硅氧烷(HBPS),并研究了HBPS对环氧固化物改性效果,

结果表明,HBPS能够大幅提升环氧固化物的韧性,当HBPS的质量分数为16%时,复合材料的冲击强度提升了90%、断裂韧性提升了66%。张博等^[21]制备了一种端环氧基超支化聚酯(EHP)/EP复合材料,结果表明,当EHP的质量分数为15%时,复合材料的性能最佳,弯曲强度和冲击强度分别提升了37%和213%。Liang等^[22]通过将氧化石墨烯(GO)与超支化环氧树脂(HBPEE-epoxy)共价连接,制备了一种功能化的氧化石墨烯(HPE-GO),并研究了其对EP韧性的影响,结果表明,HPE-GO/EP复合材料的力学性能和热性能显著提高,冲击强度和断裂韧性分别提高了259.1%和178.9%。

5 柔性链固化剂增韧 EP

柔性链固化剂是一种基于物理或化学原理增韧EP的方法,其中,脂肪族胺类、聚氨酯类和含硅氧基团类等柔性链段固化剂具有良好的稳定性和耐久性,能够与EP形成三维交联网络或紧密、疏松相间的两相网络结构,能够分散复合材料中的应力提高复合材料的稳定性和耐久性^[23]。

Wen等^[24]利用聚氨酯单体(PPG)和二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)制备了一种复合材料(P-M),并用于EP的增韧改性,结果表明,P-M能有效降低EP的黏度,提高其韧性。当P-M的质量分数为25%时,P-M/EP复合材料的断裂伸长率达到了196.56%。郭宇婷等^[25]合成了一种端羧基聚氨酯低聚物(PUIC),并研究了PUIC与EP不同对比对EP增韧改性的影响,结果表明,相比于纯EP,当PUIC质量分数为40%时,PUIC/EP复合材料的剪切强度提升了163%、剥离强度提升了378%。杨子驰等^[26]以油酸甲酯、乙二醇为原料制备了一种长碳链脂肪族二胺类固化剂,并研究了其对EP的增韧改性效果,结果表明,该固化剂能极大提升EP的韧性,所制备复合材料的断裂伸长率提高了220%、冲击韧性提高190%,但是弯曲强度和弯曲模量略有降低。

6 结语

EP具有良好的物理机械性能和耐腐蚀性能,可以与各种材料紧密黏合,是一种应用广泛的热固性树脂,普遍应用于电子电器、防腐涂漆和材料补强中。但是因EP高度交联所导致的韧性不足限制了其在某些技

术领域的应用。通过增韧改性, EP 的韧性有显著的提升, 但是随着工业化水平的不断提高, 对 EP 的各项指标也有了更严苛的要求。因此, 为了拓宽 EP 的应用领域, 还需做更深入的研究, 以不断适应当今迅速发展的工业需求。

参考文献:

- [1] 俞孝伟, 孙祥, 苏红丹, 等. 环氧树脂增韧改性技术分析[J]. 石化技术, 2023, 30(03):45-47.
- [2] 宋盛菊, 杨法杰, 褚庭亮, 等. 环氧树脂增韧方法及增韧剂的研究进展[J]. 中国印刷与包装研究, 2013, 5(05):9-24.
- [3] 曹军生, 伍思豫, 向豪, 等. 橡胶增韧环氧树脂的研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2023, 44(01):58-62.
- [4] 陈子豪, 阮英波, 杨杰. 环氧树脂增韧方法及机理研究进展[J]. 热固性树脂, 2022, 37(01):64-69.
- [5] 姚兴芳, 范时军, 张世锋. 丁腈橡胶增韧环氧树脂研究进展[J]. 热固性树脂, 2009, 24(03):52-55.
- [6] NEVES R M, ORNAGHI H L, ZATTERA A J, et al. Toughening epoxy resin with liquid rubber and its hybrid composites: A systematic review[J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29(8):1-15.
- [7] 胡光凯, 张笑瑞, 徐航, 等. 端氨基液体丁腈橡胶/环氧树脂绝缘胶黏剂的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(11):144-150.
- [8] 卢亚汝, 周影影, 杨常清. 端氨基丁腈橡胶增韧环氧树脂性能研究[J]. 中国塑料, 2018, 32(06):79-83.
- [9] 张常虎, 李宏涛, 田旺旺, 等. 丁腈橡胶和聚乙二醇增韧环氧树脂制备胶黏剂及性能研究[J]. 化学研究与应用, 2023, 35(04):955-960.
- [10] 臧家庆, 李海柱, 仪海霞, 等. 羧基丁腈橡胶改性环氧树脂制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(06):153-156+164.
- [11] 何勇, 陈金威, 张卫康, 等. HTPB 液体橡胶/纳米 SiO₂ 协同增韧环氧树脂的研究[J]. 塑料科技, 2023, 51(02):59-63.
- [12] 徐亚娟, 刘少兵. 热塑性树脂增韧环氧树脂研究进展[J]. 热固性树脂, 2010, 25(06):43-47.
- [13] 陈子豪, 阮英波, 杨杰. 酚酞基聚芳醚酮增韧改性环氧树脂的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(07):69-76+83.
- [14] YAO J, CHANG H, ZHANG T, et al. Synergistic toughening in the interleaved carbon fibre reinforced epoxy composites by thermoplastic resin and nanomaterials[J]. Polymer Testing, 2022, 115:107769.
- [15] 王帅, 李祥, 杨薛明, 等. 诱导相分离 BNNS/PES/EP 复合材料制备及其热物性研究[J]. 功能材料, 2023, 54(04):4 115-4 119.
- [16] 赵莉. 热致液晶聚合物增韧环氧树脂的途径和机理[J]. 绝缘材料, 2004(03):62-64.
- [17] 李文凯. 热致液晶聚合物增韧改性环氧树脂的研究[D]. 大连理工大学, 2016.
- [18] 张新超. 联苯基液晶环氧树脂的制备及其性能研究[D]. 北京化工大学, 2022.
- [19] 许培俊, 井新利. 超支化聚合物增韧环氧树脂[C]//中国环氧树脂应用技术学会. 第十三次全国环氧树脂应用技术学术交流会议论文集, 2009:6.
- [20] 胡贤飞, 魏玮, 刘晓亚, 等. 超支化聚硅氧烷改性环氧树脂研究[J]. 热固性树脂, 2022, 37(04):19-25+30.
- [21] 张博, 王汝敏, 江浩, 等. 超支化聚合物增韧改性环氧树脂的研究[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(11):6-10.
- [22] LIANG X, LI X, TANG Y, et al. Hyperbranched epoxy resin-grafted graphene oxide for efficient and all-purpose epoxy resin modification[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 611:105-117.
- [23] 杨玉伟, 余红伟, 王轩, 等. 环氧树脂增韧方法的研究进展[J]. 弹性体, 2021, 31(01):71-76.
- [24] WEN Y, LIU X, LIU L. Improving Epoxy Resin Performance Using PPG and MDI by One-Step Modification[J]. Processes, 2022, 10(5):929.
- [25] 郭宇婷, 宋彩雨, 孙明明, 等. 端羧基聚氨酯增韧改性多官能环氧树脂的研究[J]. 中国胶黏剂, 2023, 32(03):16-22.
- [26] 杨子驰, 朱书琴, 王琳, 等. 长碳链脂肪族二胺类环氧固化剂的合成及应用[J]. 热固性树脂, 2023, 38(01):17-20+27.

Research progress in toughening modification of epoxy resin

Wang Xusheng, Lao Zhichao, Peng Qiang, Gao Ting, Ma Xiuqing*

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Epoxy resin (EP) is often used as an adhesive due to its excellent adhesive properties and mechanical hardness. However, the insufficient toughness of EP limits its wider application, so toughening and modifying EP is crucial. This article reviews the latest research progress in EP toughening modification from five aspects: rubber toughening EP, thermoplastic resin toughening EP, thermotropic liquid crystal polymer toughening EP, hyperbranched polymer toughening EP, and flexible chain curing agent toughening EP.

Key words: epoxy resin; toughening; modification

(R-03)