

综述专论

环氧树脂的耐热性研究进展

曾莉 杨云峰

(中北大学理学院化学系 山西 太原 030051)

摘要：主要介绍了我国关于环氧树脂(EP)耐热改性方面的研究进展。讨论了影响环氧树脂耐高温的影响因素，通过不同的物质改性引入耐高温基团，使环氧树脂分子链结构发生改变，从而提高环氧树脂的耐热性能并对近年来的研究成果进行了总结展望。

关键字：环氧树脂 耐热性 改性

中图分类号：TQ323.5

文献标识码：A

文章编号：T1672-8114(2012)08-011-03

环氧树脂是最常用的热固性树脂之一，广泛应用于先进复合材料树脂基体、耐高温胶黏剂、电子封装材料、耐高温隔热涂料等高新技术领域中，由于环氧树脂加入固化剂固化后交联密度高，存在内应力大、质脆，耐冲击性和耐湿热性较差等缺点，很大程度上限制了它在某些高端技术领域的发展和应^[1]。伴随着各种功能材料使用条件的苛刻，对材料的性能提出了更高的要求，所以开发耐高温环氧树脂成为科研工作者的一项重要课题。

1. 影响环氧树脂耐温性的主要因素

环氧树脂的分子结构是以分子链中含有活泼的环氧基团为主要特征，环氧基团可以位于分子链的末端、中间或成环状结构，由于分子结构中含有活泼的环氧基团，使它们可与多种类型的固化剂发生交联反应而形成不溶不熔的具有三向网状结构的高聚物。高聚物的耐高温性能主要由分子链中的刚性基团来决定，因此提高环氧树脂的耐热性能一般可以通过共聚-共混法改性环氧树脂本身或固化剂引入新结构来开发新型环氧树脂。

环氧树脂本身并不具备良好的物理、化学性能，直接应用的价值并不高，只有在加入固化剂的情况下，组成适当的树脂配方，并且在一定的条件下进行固化反应，生成立体网状结构的产物，才能显示出各种优良的性能，成为真正具有使用价值的环氧材料，

因此所加的固化剂的性质对固化后的环氧树脂有很大影响。环氧树脂的固化反应主要发生在环氧基上。一般来说，固化物中交联点间的距离越短，交联密度越大，分子链上的芳环、脂环、杂环等耐热刚性基团越多则热变形温度越高，高温力学性能越大，耐热性越好^[2]。

2. 耐高温树脂组分的选择

环氧树脂固化物耐热性主要取决于环氧树脂本身的分子骨架结构，同时与固化剂、固化工艺、交联情况以及使用的改性填料有关。EP的结构决定了它的使用性能，因而大多数研究主要是将耐热性、耐湿性的基团引入EP中，以提高其综合性能，通常采用提高交联度的方法来提高材料的耐热性^[3]。具有耐热性骨架新型结构的EP，包括主链上或侧链上含有耐热基团或刚性基团、多官能度结构或液晶结构等均可以提高其耐高温性^[4]。一般可以通过改变合成环氧树脂的原材料，合成出具有耐热结构或耐热骨架的新型环氧树脂，如脂环族、多官能团的环氧树脂。

固化温度要求高的体系其耐温性也高，这是由于本身耐温性高的环氧树脂和固化剂往往活性较低，在高温下才能固化完全，所以耐温性高。选择耐高温固化剂或者合成新型结构的耐高温固化剂往往也能在很大程度上提高环氧树脂的耐高温性。

3. 耐高温环氧树脂的研究成果

国内有关环氧树脂耐热改性方面的研究成果，一方面通过与含刚性骨架的聚合物共混、共聚，添加纳米粒子等可以提高环氧树脂的耐热性能；另一方面通

作者简介：曾莉(1985-)女，中北大学在读硕士研究生，主要从事环氧树脂的改性研究。杨云峰 副教授，山西太原市中北大学理学院

通过对耐热固化剂的选择,引入有机硅等改变环氧树脂分子链结构等也可以实现环氧树脂耐热性能的改善。

国内外对环氧改性有机硅树脂进行了大量研究^[5]。美国国际公司研制的一种高性能环氧-有机硅涂料将非芳香环氧树脂、聚硅氧烷和有机含氧硅烷作基料,以氨基硅烷部分或全部取代的胺作固化剂,有机锡作催化剂,使聚硅氧烷和有机硅氧烷进行水解形成硅烷醇,再进行缩聚形成直链环氧改性有机硅树脂。

化学反应将有机硅引入EP中主要是利用有机硅端基官能团(如烷氧基、氨基和羟基等)与EP中的环氧基进行反应,生成接枝或嵌段共聚物^[6],这样既可以提高耐热性,又可以增强韧性。硅氧烷耦联剂是环氧改性有机硅树脂耐高温隔热防腐涂料不可缺少的重要助剂之一。它在改性树脂中具有增容作用,在涂料中起到有机-无机材料之间的桥接作用,因此很多有机硅改性环氧树脂的研究中,硅烷耦联剂的选择也尤为重要。

研究发现多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)分子内核的键能高,在受热分解后能够形成Si-O骨架进一步提高环氧树脂复合材料的耐热性^[7]。孙旭龙^[8]等为了改善环氧树脂的热性能和力学性能,合成并表征了异氰酸根封端的聚氨酯酰亚胺并将PUI和POSS一同引入到EP树脂基体中来制备EP/PUI/POSS复合材料。动态力学分析结果表明,由于分子间的协同作用,与纯环氧树脂相比,EP/PUI/POSS复合材料表现出更低的玻璃化温度和更高的模量。

环氧树脂体系中引入萘环,蒽环等多芳环体系,有助于降低树脂的热膨胀系数、吸水率并提高树脂的耐热性^[9]。这主要是因为萘环、蒽环等多芳环的平面结构为网目链排列,使自由体积减小,从而降低了吸水性和线膨胀系数,提高弹性率。另外,萘环、蒽环等多芳环具有刚性,增大高分子链段的刚性,从而得到玻璃化转变温度较高的固化产物。因此,在环氧树脂体系中引入萘环、蒽环等多芳环体系,能够得到耐热性、耐湿性、力学性能比较兼顾的环氧树脂。萘系、蒽环等多芳环体系的环氧树脂的开发也具有广阔的开发和应用前景。

杨秋转^[10]通过苯甲酸改性酚醛环氧树脂得到了含羟基的酚醛环氧树脂,再经固化剂甲苯二异氰酸酯三聚体和邻苯二甲酸酐固化后,得到了耐热的环氧聚氨酯复合涂层。通过改变苯甲酸改性酚醛环氧树脂的开环率,研究了在聚氨酯体系中引入酚醛环氧树脂的量

对其耐热性能的影响。结果表明,酚醛环氧的引入显著提高了聚氨酯的耐热性。

黄琪^[11]等采用脂环族三官能度环氧树脂TDE-85改性双酚A型环氧树脂。TDE-85环氧树脂分子中既含有反应活性高的缩水甘油酯基,又含有与其反应活性相差较大的脂环环氧基。它具有黏度低、工艺性好等特点,而且几乎和所有的环氧固化剂都有较高的反应活性,耐热性和力学性能都有较大的提高,韧性也得到一定程度的改善。

余英丰^[12]通过使用聚合诱导相分离技术研制成功以少量的热塑性塑料为连续相的耐高温高强度环氧树脂复合胶黏剂,分别在聚醚酰亚胺改性环氧树脂的体系中得到了分散相、双连续相以及反转相结构,使得环氧树脂胶黏剂的耐热性能得到大幅度的提高,该胶黏剂有望应用于航天航空及微电子等高科技领域。

毛建等^[13]通过动态机械分析仪测试其不同加入量的共混树脂固化物的玻璃化转变温度来研究多官能度环氧树脂(AFG-90)对环氧树脂共混体系耐热性能的影响。结果表明AFG-90和普通环氧树脂有很好的相容性,其固化物的玻璃化转变温度随AFG-90加入量的增加而增加。

陈玉等^[14]用扩链后的BMI单体改性环氧树脂/芳香胺固化体系可以显著提高环氧树脂的韧性,这是因为BMI经扩链以后,两酰亚胺环的距离增加,降低了树脂的交联密度,从而提高环氧树脂的韧性。以4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(DHPZ)为单体制得含二氮杂萘联苯结构的双马来酰亚胺(PPES-BMI),即具有耐高温易溶解特点的双马来酰亚胺树脂。考察其分子链的结构后,与4,4'-二氨基二苯砜(DDS)形成复合固化剂对环氧树脂(DGEBA)进行增韧改性,PPES-BMI含量越高,其改性体系的耐热性越好。

徐冬梅^[15]等合成了外围为氨基的一代多(胺-酰胺)PAMAM1.0树枝状大分子,并将其用作环氧树脂固化剂。其相容性好体系适用期和凝胶时间长,加热时固化速度快,产物的热稳定性好。

张多太^[16]研究报道的F系列固化剂可以把环氧树脂尤其是通用型环氧树脂的耐热性提高到300~500℃,同时生成的固化物具有洁净安全的阻燃性能,并把环氧树脂的耐蚀性能提高了一个数量级。

结束语

随着环氧树脂在工业和生活各个领域的广泛应用,耐高温性的研究应该着力于开发新型结构的环氧

树脂及探索其破坏机理,对现有的树脂进行进一步的研究,改性将使其性能得到最大的提高。

参考文献:

- [1] 钱军民,李旭祥.环氧树脂改性研究进展[J].绝缘材料,2001(05):27~31.
- [2] 孙曼灵.环氧树脂应用原理与技术[M].北京:机械工业出版社,2002:9.
- [3] 赵伟超,宁荣昌.耐湿热高性能环氧树脂的研究进展[J].中国胶粘剂.2009,18(8):55-57.
- [4] 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(13):117~120.
- [5] 冯海猛,王力.有机硅耐高温涂料的研究进展[J].化工文摘.2008(06):29~31.
- [6] 赵伟超,宁荣昌.耐湿热高性能环氧树脂的研究进展[J].中国胶粘剂.2009,18(08):55-57.
- [7] 刘成楼.耐高温隔热防腐涂料的研制[J].上海涂料.2009,47(9):11~14.
- [8] 孙旭龙,宋江选,李齐方.高耐热环氧树脂杂化体系研究[J].大连理工大学学报,2011,51(4):31~33.
- [9] 苏倩倩,刘伟区,王文荣.具高耐热性多芳烃结构环氧树脂的研究[J].高分子通报.2008,2(2):36~44.
- [10] 杨秋转,文秀芳,蔡智奇.耐热环氧聚氨酯复合涂层的制备与表征[J].电镀与涂饰.2011,30(9):52~56.
- [11] 黄琪,张佐光,王善琦.耐热强韧性环氧树脂基体的性能[J].高分子材料科学与工程.2008,24(4):78~81.
- [12] 余英丰,刘小云,李善君.航空航天用环氧耐高温胶粘剂研究[J].黏接.2005,26(5):4~7.
- [13] 毛建,王钧,段华军.多官能度环氧树脂对共混体系耐热性能的影响[J].热固性树脂.2006,21(1):16~20.
- [14] 陈玉,廖功雄,王锦艳.新型耐热双马来酰亚胺改性环氧树脂性能研究[J].热固性树脂.2011,26(2):1~5.
- [15] 徐冬梅,张可达.用树枝状多(胺-酰胺)做环氧固化剂的研究[J].精细石油化工.2004,9(5):21~24.
- [16] 张多大.耐高温阻燃新型F系列环氧树脂固化剂在胶黏剂中的应用研究[J].热固性树脂.1997(4):52~55.

Study on heat research progress of epoxy resin

Zeng Li Yang Yun-feng

(Department of Science, North University of China ,Shan Xi Taiyuan 030051)

Abstract: In this paper, heat resistant modification of epoxy resin(EP) in CHINA are mainly reviewed. Discuss the factors on high temperature resistant epoxy resin. Epoxy molecular chain structure will change by addiciting different materials into high temperature resistant groups. So it improved the heat resistant epoxy resin performance and summarized the recent research achievements.

Key words: Epoxy resin; heat resistance; modification

介电可调相变晶体材料研发成功

近日,中科院福建物质结构研究所罗军华研究小组合成了一种分子基介电可调相变晶体材料,通过变温单晶衍射、差热/热重分析、变温介电和变温粉末衍射等研究方法,揭示了该相变晶体材料中的一种阴离子类似于地球自转的分子运动和一种特殊的阴离子围绕共轭阳离子类似于地球公转的分子运动,相关研究

成果发表在《先进功能材料》上。该发现将为新型分子基介电可调相变晶体材料的合成和设计提供新的思路,促进相关晶体材料的研究和发展。

分子运动引起的相变晶体材料具有广泛的应用,尤其是介电可调的相变化合物可用于数据通信、信号处理和传感、可擦写的光学数据储存等。