

热固性树脂韧性的改进途径及其增韧机理

陈 平

张显友

(哈尔滨玻璃钢研究所, 哈尔滨, 150036) (哈尔滨建工学院, 哈尔滨, 150041)

摘要 本文系统地综述了加入无机填料、弹性体及热塑性塑料, 与热塑性塑料形成半 IPN (Semi-Interpenetrating Polymer Network); 改变交联网的化学结构; 控制分子交联状态的不均匀性等增加热固性树脂韧性的途径。并对以上几种增韧途径的机理及其橡胶改性体系相分离的热力学和动力学判据也进行了讨论。

关键词 热固性树脂, 韧性, 增韧机理

热固性树脂是一类具有交联网络状结构的高分子化合物。它们一般都具有良好的机械性能、电学性能及粘接性能。它们以胶粘剂、涂料、亲封剂、灌封材料和复合材料等形式广泛应用于机械、电子电气、航天航空等技术领域中。其中主要有代表性的是环氧树脂、酚醛树脂和不饱和聚酯树脂等。但是热固性树脂交联网络结构的最大弱点是固化后质脆、耐冲击和应力开裂的能力等较差, 从而限制了它们在某些领域中的应用。因此热固性树脂的增韧改性一直是高分子材料专家十分关注的研究课题。本文系统地介绍了目前热固性树脂的增韧改性途径的基本方法及其增韧机理。

1 热固性树脂的增韧途径

目前增韧改性热固性树脂的途径大致有以下几种方法。

(1) 用刚性无机填料、橡胶类弹性体、增韧热塑性塑料和热致性液晶 (TLCP) 聚合物等第二相来增韧改性。

(2) 用热塑性塑料连续地贯穿于热固性树脂网络中形成半互穿网络聚合物 (S-IPN) 来增韧改性 (图1)。其方法有分步法 (SIPN)、同步法 (SIN) 等 (如下所示)。这种方法主要是通过热固性树脂固化时, 形成半互穿聚合物网络的。其性能比单独的热固性树脂要好得多 (当然要控制固化条件、相畴尺寸等因素)。

(3) 通过改变交联网的化学结构组成 (如在交联网络中引入“柔性段”) 以提高交联网链的活动能力来增韧的。

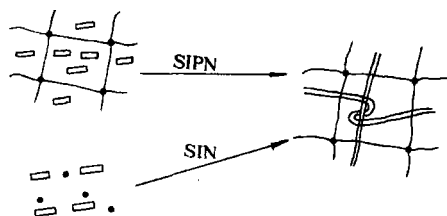


图1 热塑性塑料与热固性树脂形成半互穿网络

聚合物的方法

- 热固性树脂基体;
- 热塑性塑料单体。

(4) 由控制分子交联状态的不均匀性来形成有利于塑性变形的非均匀结构来实现增韧的。

2 热固性树脂的增韧机理

2.1 刚性无机填料(颗粒)的增韧机理



陈 平 男, 工程师。1964年1月出生
于吉林省长春市。1989年3月于哈尔
滨电工学院电工材料系电工材料专
业研究生毕业, 获工学硕士学位。现
主要从事高分子材料的改性、树脂基
复合材料的基础及应用基础研究工作,
已发表论文20余篇。

我们知道任何物质要起到增韧的作用,那么这种物质在基体树脂中一方面要诱发银纹,同时在银纹产生时又要有能力阻止裂纹的扩展。对于未改性的热固性树脂基体,在脆性树脂相进行的尖锐裂纹端应力集中,故破坏进行迅速(图2a)。在刚性粒子与树脂粘接性良好的情况下(如果刚性粒子与基体间粘接不强时,裂纹所穿过的颗粒与裂纹临近的颗粒会发生粒子与基体的界面剥离(图2b)。这一过程能耗较少,一般可忽略不计)。由于刚性粒子的塑性变形时,拉伸应力能有效地抑制裂纹的扩展,与此同时吸收了部分能量(图2c),从而起到增韧作用,这一过程称为裂纹钉锚机制^[1]。

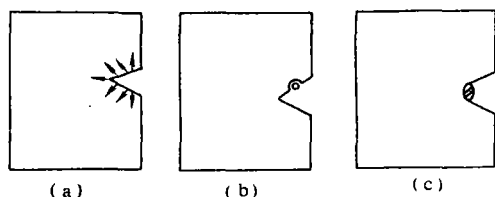


图2 刚性无机填料(颗粒)增韧热固性树脂材料的改性机制

a—未改性;b—粘接性不良的颗粒;
c—粘接性好的颗粒

采用刚性无机填料改性时,获得良好增韧效果的条件可归纳如下。

(1)刚性粒子的尺寸(粒度)要适当。粒子的尺寸太小,相当于一个尖端,易形成应力集中,不利于韧性的提高;反之,粒子的尺寸如果太大,相当于两相结构,也不利于韧性的改进。

(2)刚性粒子应具有适当的弹性模量(使刚性粒子能产生“冷拉”的塑性形变)。

(3)刚性粒子与基体树脂在界面上要有良好的粘接性能。因此对无机填料进行表面处理,使之通过偶联剂使粒子—偶联剂—基体树脂间具有良好的界面粘接性能是至关重要的。并且根据性能要求还可以通过聚合物分子设计合成具有指定界面性质的偶联剂。

2.2 橡胶类改性剂(弹性体)的增韧机理

这一类最常用的是液体橡胶增韧热固性树

脂体系。橡胶改性剂(弹性体)通常带有活性端基(如羧基、羟基、氨基等),与热固性树脂中的活性基团(如环氧基、羟基等)反应形成嵌段^[2~21]。在树脂固化反应过程中,这些橡胶段一般从基体中析出,在物理上形成两相结构。这种橡胶增韧的热固性树脂的断裂韧性 G_{IC} 比起未增韧的树脂有较大幅度的提高。在这种橡胶增韧的热固性树脂体系中,橡胶第二相的主要作用在于诱发基体的耗能过程,而其本身在断裂过程中被拉伸撕裂所耗之能一般占次要地位。材料的断裂过程发生在基体树脂中,因此增韧最根本的潜力在于提高基体的屈服形变能力。所以正确地控制橡胶与热固性体系中的相分离过程是增韧能否成功的关键^[22~24]。因此有必要讨论一下橡胶增韧热固性树脂体系中的相分离过程及其影响因素。

2.2.1 影响相分离的热力学因素及其判据

对于聚合物共混体系(或嵌段共聚物)是形成混溶的均相,还是形成相分离的两相结构,取决于混合自由能 ΔG_m ($\Delta G_m > 0$ 不相溶, $\Delta G_m \leq 0$ 混溶或部分混溶)。如果我们把热固性树脂与橡胶看成是由A与B组成的共混体系,则 ΔG_m 值同样对其共混体系的相态起决定作用。 $\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$,其中 ΔH_m 是混合自由焓, ΔS_m 是混合熵。由于 ΔS_m 是增加的,因此 ΔG_m 的值主要取决于 ΔH_m 。由于 $\Delta H_m = V(\delta_A - \delta_B) \div \varphi_A \cdot \varphi_B$,其中 V 是混合摩尔体积; $\varphi_A \cdot \varphi_B$ 分别是A与B相的体积分数; δ_A 与 δ_B 分别是热固性树脂体系和橡胶相的溶度参数。所以用两相发生相分离时的临界溶度参数之差值与共混体系的混合溶度参数(ΔS_m)来预测共混物的溶解性^[25],其表达式为:

$$\Delta\delta_m = \left(\frac{PRT}{2}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{M_A^{1/2}} + \frac{1}{M_B^{1/2}}\right)^2$$

式中, P 是共混体系的平均密度; R 是气体常数; T 是绝对温度; M_A 和 M_B 分别为A和B的分子量。上式可以比较方便地预测共混体系的混溶性,即当 $|\delta_A - \delta_B| \leq \Delta\delta_m$ 时,共混物是相溶的; $|\delta_A - \delta_B| > \Delta\delta_m$ 时,则是不溶的。由 $\Delta\delta_m$ 表

达式可见, $\Delta\delta_m$ 是随 M_A 和 M_B 分子量的变化而随之变化的。在固化反应过程中, 由于 M_A 逐渐增加, $\Delta\delta_m$ 值逐渐减小, 这样在体系固化到某一时刻时, 使 $|\delta_A - \delta_B|_{t=0} < (\Delta\delta_m)_{t=0}$ 变成 $|\delta_A - \delta_B|_{t=t_1} > (\Delta\delta_m)_{t=t_1}$, 此时发生相分离。值得说明的是 δ_B 不仅与其自身分子量有关, 而且与其化学组成有关。由此可见, 控制橡胶的分子量和选择弹性体组成, 使 $|\delta_A - \delta_B|_{t=0} \leq (\Delta\delta_m)_{t=0}$ 成立, 在固化到某一时刻后, 使 $|\delta_A - \delta_B| > (\Delta\delta_m)$ 发生相分离, 其增韧效果较佳。

2.2.2 影响相分离的动力学因素及其判据

上面讨论了影响体系发生相分离的热力学因素, 它决定着在一定的条件下体系能否发生相分离的可能性(必要条件), 所以是十分重要的。但实际体系的相分离过程能否按上述热力学规律顺利进行, 动力学因素也是至关重要的。特别是本节所讨论的体系相分离过程与固化反应同时进行, 动力学因素就更加重要了, 它是体系发生相分离过程的充分条件。

众所周知, 热固性树脂体系固化反应进行到一定程度就将发生凝胶化, 它是体系由线性分子向交联网状结构(体型)的临界转变点。宏观上伴随着粘度的急剧增大, 体系一旦发生凝胶化, 大尺寸的分子运动将被冻结, 整个体系的结构形态就被固定下来^[26]。所以要求相分离必须在凝胶化以前完成。动力学因素直接影响相分离的现实性及效果, 从而严重影响增韧的成功和效果。

橡胶粒子的形成和长大是分子扩散和聚集的过程, 需要一定的时间才能完成。从开始发生相分离到发生凝胶化这段时间是橡胶相微区形成和长大的最长时间^[23]。定义为 $t_p = t_{gel} - t_s$, 其中 t_{gel} 是胶化时间; t_s 是发生相分离的时间。 t_{gel} 长有利于顺利地发生相分离和橡胶粒子粒径的长大; 反之, t_{gel} 短橡胶的粒子粒径小, 数量也少。甚至还有可能不发生相分离。但并不是 t_{gel} 越长越好, 因为橡胶粒子长的太大, 也不利于树脂的增韧, 所以 t_{gel} 有一个最佳的时间范围, 与之对应就有一个最佳的固化温度区间, $T_{so} < T_{gel} < T_{sg}$, 其

中 T_{so} 是两组分未反应时共混物的临界相溶温度; T_{sg} 是凝胶点的临界相溶温度。由于橡胶相从基体中迁移或扩散需要一定的时间 t_d , 因而可以通过控制固化反应温度合理地控制凝胶化时间, 达到控制相分离的时间和橡胶相的粒径尺寸^[27]、获得良好的增韧效果。

2.3 热塑性塑料和液晶聚合物的增韧机理

橡胶弹性体的加入, 可以使热固性树脂的韧性成倍提高, 但同时会使耐热性和弹性模量降低, 也就是说提高韧性是以牺牲耐热性和刚度为代价。所以80年代出现用耐热性强韧热塑性塑料来增韧热固性树脂^[16, 28], 90年代初期, 又出现了新型高分子材料——热致性液晶聚合物来增韧热固性树脂。它们增韧的主要机理是裂纹钉锚作用。如强韧的热塑性塑料或热致性液晶聚合物等第二相(刚性与基体接近), 本身有一定的韧性和较高的断裂伸长率, 第二相的体积分适当, 就可以发生裂纹钉锚增韧作用。值得指出的是少量的热致性液晶聚合物的存在, 与强韧的热塑性塑料相比, 用量相当于热塑性塑料25%~30%, 就可以得到同样的增韧效果^[29], 并且不降低材料的耐热性和刚度。

2.4 与热塑性树脂形成半互穿网络聚合物的增韧机理

这种系统中一般热塑性树脂使用量比较大, 热塑性树脂连续地贯穿于热固性树脂网络之中。由于这种半-IPN 中既存在热塑性树脂又存在热固性树脂网络, 所以这种交联网络中既保持良好的韧性、低的吸水性, 又保持良好的耐化学性和尺寸稳定性等。比如美国 Petrarch System 公司开发了一种商品名为 Rimplast 的 S-IPN 产品, 它是由热固性的聚硅氧烷与热塑性聚酰胺、聚氨酯树脂组成的, 这类材料既具有有机硅树脂的润滑、绝缘、耐高温等性能, 又具有热塑性树脂的力学性能的特点。美国 Hsiue 等人提出了一种新型的双脒 S-IPN, 它兼备热固性树脂和热塑性树脂的优点, 在较苛刻的条件下仍能保持良好的刚度和耐热性。这种 S-IPN 是以二脒基双酚 A (2-CBA) 为热固性组

分,以聚醚砜和其它酯类为热塑性组份形成的共聚物。用低分子量的双炔端基醚砜(ESF)与热塑性的聚砜(PSF)形成交联聚合物网络,它是通过 ESF 中的乙炔端基发生聚合反应形成热固性树脂交联网络的。此外,用 2,2-双(4-氰氧基-苯基)丙烷作热固性部分与聚碳酸酯 PC、聚醚砜(PES)和聚苯硫醚(PS)等形成 S-IPN,其中是通过 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 在高温下进行交联的。最近国外发展了用热塑性 PI 改性热固性 BMI 所形成的 S-IPN 固化物,就兼备了 BMI 的易加工性和 PI 的韧性^[30~35]。

2.5 改变交联网的化学结构的增韧机理

有些以高交联密度的热固性树脂为基体的材料脆性特别大,如果用含端活性基橡胶类弹性体来改性,由于基体的屈服形变潜力小,因此韧性提高幅度不大,而增韧后的材料的玻璃化转变温度和模量都有明显的下降。如果在上述体系中加入一些活动能力较强、耐热性能好的“柔性段”来增加网链分子的活动能力,可以得到较理想的增韧效果(如用外加双酚 A 改性 CTBN(端羧基丁腈橡胶)/环氧树脂体系^[7])。具体地说,可以通过外加第二组份或改变固化剂两种方法来实现^[36,37]。但是这种方法的缺点是除了可以选择一部分通用的化合物以外,大部分都需要合成新型的第二组份或固化剂。

2.6 控制分子链交联网状态的不均匀性来改进热固性树脂韧性的机理

它是使用一种所谓原位增韧(in Situ toughening)技术合成的韧性热固性树脂。这种方法是通过两阶段反应,使在交联后形成分子量呈双峰分布的热固性树脂交联成网络。这种方法制得的树脂韧性可以是常规树脂韧性的 2~10 倍,其增韧机理可能是由于形成的固化产物交联网的不均一性,从而形成了微现上的非均匀连续结构来实现的。这种结构从力学上讲有利于材料产生塑性变形,所以具有较好的韧性。据报道^[4],Dow 化学公司新近开发的 XU-7178800 热固性树脂就是这种类型的韧性树脂。这种树脂固化产物的破坏方式研究结果表明,

已经从脆性破坏转变成塑性破坏。所以怎样更好地从化学反应历程上控制最终形成的固化产物的结构形态,使之有利于韧性的提高,将是未来热固性树脂增韧的一种新的的重要手段。

3 结语

目前,热固性树脂增韧技术日臻成熟,已进入实用阶段。加入橡胶类弹性体,特别是具有活性端基的橡胶类弹性体仍然是热固性树脂的主要增韧方法。然而在多官能热固性树脂(强度大、模量高、耐热性好)用橡胶改进韧性提高不多,耐热性下降较多,此时热塑性塑料、热致性液晶聚合物将是优良的增韧剂,它们有着广阔的前景和内在的潜力,因此将得到进一步的发展。

4 参考文献

- 1 Evans A G. *Philosophy Mag*, 1972, 26:1327
- 2 Makoto I. J. *Appl. Polym. Sci*, 1984, 24:373
- 3 孙以实,傅增力.热固性树脂.1992,(3):5
- 4 傅增力等.热固性树脂.1988,(4):11
- 5 余云照等.高分子通讯.1984,(3):192
- 6 李永德等.塑料工业.1983,(1):27
- 7 陶德辉等.高分子通讯.1983,(3):196
- 8 王延孝等.塑料工业.1984,(1):43
- 9 王习群.热固性树脂.1988,(3):42
- 10 孙以实等.合成橡胶工业.1982,(4):317
- 11 肖惠宁等.高分子材料科学与工程.1989,(6):24;1990,(1):55
- 12 黄家伟等.高分子材料科学与工程.1985,(1):61
- 13 任重远等.工程塑料应用.1992,(2):9
- 14 夏绪宗等.工程塑料应用.1982,(2):12; (3):39
- 15 孙以实等.*Chinese. J. Polym. Sci*, 1987, 5(3):229
- 16 傅增力等.*Chinese. J. Polym. Sci*, 1989, 7(4):367
- 17 王习群等.环氧树脂.1986,(2):17
- 18 韩孝族等.高分子学报.1989,(2):225
- 19 王正东,周润培.纤维复合材料.1991, 8(3):14; 8(4):20
- 20 Riew C K, et al. *Rubber Toughened Thermosets, the 168th Meeting of ACS*, 1974, 326
- 21 孙以实等.高分子学报.1988,(2):101
- 22 Buchnall C B. *Toughened Plastics*, Appl. Sci, Published Ltd, 1977

(下转第229页)

小装置面积的目的。在这些新兴产业中,我们必须花大力气迎头赶上世界先进水平。

4 参考文献

- 1 Polymer News, 1982, 8(3):89
- 2 王学松. 现代化工. 1984, 5:31
- 3 Matson S L. Chem. Eng. Sci. 1983, 18(4):503
- 4 王学松. 化工进展. 1989, 1:9
- 5 Van Amerongen G J. J. Appl. Polym. Sci, 1950, 11:523
- 6 Meares P. J. Am. Chem. Soc, 1954, 76:1748
- 7 Stern S A, Frisch H L, Ann. Rev. Meter. Sci, 1981, 11:523
- 8 Stannett V, Koros W J, et al. Polym. Eng. Sci, 1980, 20(4):300

- 9 Yasudsa M, et al. 高分子论文集. 1989, 46(6):347
- 10 Zimm B. H, Lundberg J L. J. Phys. Chem, Wash, 1956, 60:425
- 11 Williams J L, Stannett V. J. Macromol. Sci, Phys, 1969, B3:711
- 12 Vieth W R, Douglas A S. ibid, 1969, B3:737
- 13 Memb. & Sept. News, 1987, 5(8):4
- 14 UBE Membrane Dryer, UBE Industries LTD, 1988
- 15 付洪勇. 硕士论文. 中国科学院长春应用化学研究所, 1991
- 16 小野悟, 原田隆. JETI, 1987, 35(10):44
- 17 Schell W J. Chem. Eng. Prog, 1982, 8:33
- 18 金子辉男, 田中猛夫. 化学工场. 1986, 20(11): 92
- 19 中村民日丸, 牧垒弘. 膜. 1987, 12(5):285, 293
- 20 高分子增刊. 1989, 38(6):643

Progress in Polymer - based Dehumidification Membranes

Xu Xiaofeng, Jia Lianda, Xu Jiping

(Changchun Institute of Applied Chemistry, CAS, Changchun 130022)

Summary The polymer-based dehumidification membrane is a kind of novel gas-separation membranes. The characteristics of transport of water vapor in polymer membranes and the material selection of dehumidification membranes have reviewed in brief in this paper. The prospects and applications of some commercial dehumidification modules are also introduced.

Key words Gas drying, Dehumidification membranes, Clustering mobility, Permeability, Selectivity

(上接第225页)

- 23 Manzione L M, Gillham J K. J. Appl. Polym. Sci, 1981, 26:889
- 24 王丽娟. 塑料工业. 1981, (2):39
- 25 江明著. 高分子合金的物理化学. 成都:四川省教育出版社, 1988. 第二章
- 26 Poul D R. Polym. Blended, 1978, chp2
- 27 Manzione L M, et al. J. Appl. Polym. Sci, 1981, 26:906
- 28 Joran D, et al. SAMPE. Quar, 1984, (10):13
- 29 Carfagna C, et al. ANTEC, 1991, 1004

- 30 曾汉民等. 塑料工业. 1984, (5):23
- 31 曾汉民等. 复合材料学报. 1987, 4(1):45
- 32 曾汉民等. Makromol. Chem, 1986, 187:1787
- 33 Hsiue E S, et al. ICCN - V Proceedings, 1985, 1655
- 34 王颖等. 高分子学报. 1991, (4):405
- 35 曾汉民. Die. Angewandte. Makromolekulave. Chemie, 1986, 143:25
- 36 English L K. Mater. Eng, 1986, 103(6):37
- 37 Steiner P A, et al. SAMPE. J, 1987, 23(2):8

The Modification Methods and Mechanism of Toughening Thermosetting Resins

Chen Ping, Zhang Xianyou

(Harbin Fiber Reinforced Plastics Institute, Harbin 150036)

Summary The toughening methods and mechanism of thermosetting resins with inorganic fillers, rubber modifier (or elastomer) and thermoresins etc were reported in this paper. The criterion of thermodynamics and dynamics of the phase-separation theory in rubber modified systems were discussed as well.

Key words Thermosetting resin, Toughness, Toughened mechanism