

一、环氧树脂进行增韧的必要性

1、对环氧树脂抗开裂性能的关注有待提高；

断裂是材料失效最主要的形式，任何制品的断裂都是通过裂纹扩展，直至贯穿整体而实现。材料承受应力是不可避免的事情，尤其是由于温度变化产生的内应力将贯穿于环氧树脂制品的制造及使用过程的始终。

2、提高环氧树脂固化物的抗开裂性能是制造高性能制品的急需。

二、环氧树脂的增韧手段

弹性体橡胶增韧（CTBN 应用历史最长）；

热塑性工程塑料增韧；

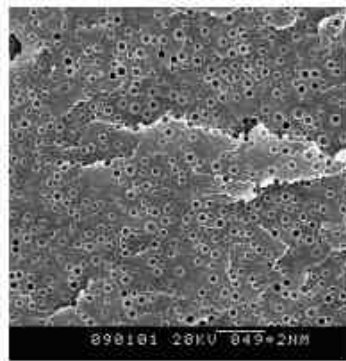
液晶高分子增韧；

刚性粒子与纳米粒子增韧。

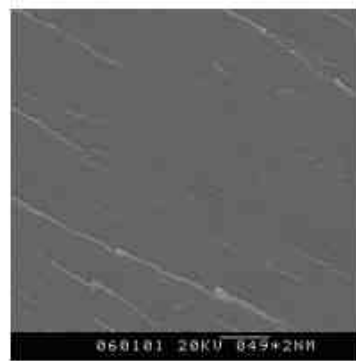
三、弹性体橡胶增韧

1、增韧与增柔

环氧树脂增韧技术不同于增塑和增柔；不是将材料整体柔性化，而是将环氧树脂固化物从均相材料变成非均相的多相多组分体系即环氧树脂合金。典型的环氧树脂合金结构是“海岛结构”，见下图：



“海岛结构”的微观形态



一般固化物的微观形态

2、“海岛结构”是增韧环氧树脂固化物的结构基础

“海岛结构”形成有添加法和原位分相法两种。

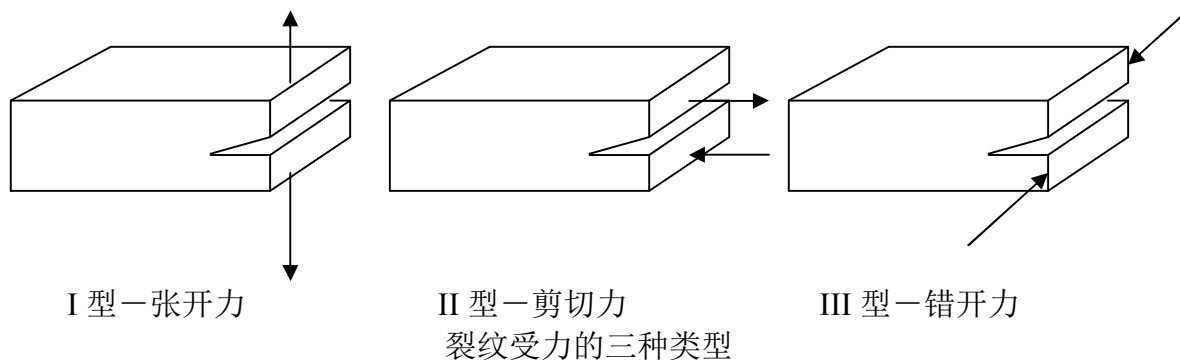
添加法适应性好，但存在分散难，流动性差，影响填料加入量及价格等问题。

原位分相增韧技术要求增韧材料在固化之前与树脂体系完全互溶，在固化反应进行到一定程度时能自动地生长出微米尺寸的弹性橡胶球，均匀分布在固化物中，形成具有“海岛结构”的环氧树脂合金，此法的优缺点与添加法正好相反。

3、衡量环氧树脂固化物抗开裂性能的标准——断裂韧性(G_{IC})

环氧树脂固化物内部不可避免地存在缺陷和微裂纹，应力则在裂纹尖端集中。材料的开裂总是通过微裂纹的产生，进而扩展实现的。描绘材料抗开裂能力的大小，就是要测量裂纹尖端所承受的最大外力。

材料的裂纹尖端受力分三种类型：



断裂韧性(G_{Ic})—表示材料裂纹在 I 型受力情况下抵抗裂纹扩展的能力。断裂韧性和拉伸强度、弯曲强度一样都是材料的本性。采用 I 型受力的原因是裂纹受张开力时最容易扩展。断裂韧性(G_{Ic})的单位是焦尔/米²(J/m²)或牛顿/米(N/m)。

四、低成本化的原位分相技术实际应用

原位分相增韧技术需要特别注意增韧材料的选择，不存在普遍适用的增韧剂。

清华大学高分子研究所研制的低价位奇士增韧剂系列，在很多领域得到使用。

1、在双酚 A 环氧树脂 / 酸酐体系中的应用

这一体系在电工绝缘领域，纤维增强复合材料有广泛使用，尤其是电工绝缘领域，对克服环氧树脂的脆性有很强的呼声。通过原位分相增韧技术，可使材料的断裂韧性几倍十几倍地增加，而原有的机械性能、耐热性能和电气性能不受损失或损失较小，这样的优异性能，正是人们所期望的。实例见下表：

表 4-1-1 双酚 A 环氧树脂 E-39-D/甲基四氢苯酐体系增韧、增柔前后性能

	E-39-D/MeTHPA 固化物	加入增柔剂的 固化物	奇士合金化的 固化物
模量 10 ³ (Mpa)	4.56	4.66	3.56
冲击强度(KJ/m ²)	1.21	1.35 (+11.6%)	1.64 (+35.5%)
断裂韧性 (J/m ²)	118.4	184.8 (+56.1%)	1352 (+1042%)
热变形温度 (°C)	100	71 (-29°C)	90 (-10°C)
微观形态	不分相	不分相	海岛结构

*固化条件：80°C/2h+ 130°C/4h

表 4-1-2 进口环氧树脂浇注料合金化前后的性能

	进口 APG 专用料 固化物	奇士合金化的 固化物
杨氏模量 (Mpa)	4.46×10 ³	4.02×10 ³
缺口冲击强度(KJ/m ²)	1.32	1.87
断裂韧性 G_{Ic} (J/m ²)	106	1250
热变形温度(°C)	110	102

*固化条件：170℃/0.5hr+140℃/10hr

表 4-1-3 三种环氧树脂绝缘浇注料电气性能

		国外产品 A	国外产品 B	金岛奇士 产品
击穿强度(kV/mm)		20.8	21.2	20.4
GB1048-7(2mm 板)				
介电损耗(%)	20℃	0.45	0.54	3.8
	80℃	0.70	0.85	3.57
	120℃	9.72	7.50	4.06
介电常数	20℃	3.36	3.44	3.47
	80℃	3.46	33.61	4.15
	120℃	5.30	5.89	4.64
体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)	20℃	1.53×10^{16}	4.8×10^{16}	5.6×10^{16}
	80℃	4.03×10^{15}	3.1×10^{15}	1.1×10^{16}
	120℃	3.63×10^{12}	1.4×10^{12}	2.57×10^{13}

*固化条件：80℃/6hr+130℃/10h

*西安交大电力设备电气绝缘国家重点实验室测

2、增韧对环氧树脂疲劳裂纹扩展性能的影响

清华大学力学系孙振华、罗辉阳等人（参见清华大学学报 1999 年 39 卷，第 4 期，P17~20），对应用奇士增韧剂改性的环氧树脂/酸酐固化物的低周疲劳行为进行研究，结果表明：

在相同的应力幅度下，奇士增韧环氧树脂的疲劳寿命是纯环氧树脂固化物的 3.2~7.7 倍；而在相同的疲劳寿命下，奇士增韧环氧树脂的应力幅值是纯环氧树脂的 1.27~1.37 倍。

3、具有海岛结构的增韧环氧树脂在胶粘剂中的应用实例见下表

表 4-3-1 增韧对环氧树脂 E-51/双氰双胺体系粘接性能的改进

	未增韧改性的 E-51/双酚双胺 粘接性能	奇士 QS-210 型增韧 改性后的 粘接性能
室温剪切强度 MPa	21	28 (↑ 33%)
室温 T 型剥离强度 N/cm	2.0	6.8 (↑ 240%)

*被粘材料为合金铝试片

**固化条件为 160℃/3h

表 4-3-2 增韧对环氧树脂 E-51/T-31 固化剂体系粘接性能的改进

	未增韧改性的 E-51/T-31 体系 粘接性能	奇士 QS-BC 型增韧 改性后的 粘接性能
室温剪切强度 MPa	9.9	16 (↑ 61%)
室温 T 型剥离强度 N/cm	11.9	28.4 (↑ 138%)

*被粘材料为合金铝试片

**固化条件为 45℃/3 天

表 4-3-3 增韧对环氧树脂 E-51/聚酰胺 300#体系粘接性能的改进

	未增韧改性的 E-51/聚酰胺 300#体系 粘接性能	奇士 QS-BE 型增韧 改性后的 粘接性能
室温剪切强度 MPa	11.3	21.2 (↑ 88%)
室温 T 型剥离强度 N/cm	25.0	36.1 (↑ 44%)

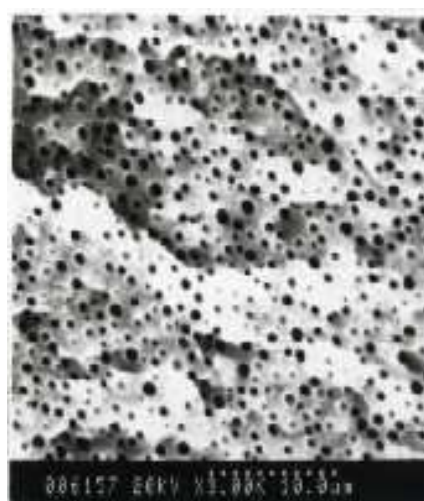
*被粘材料为合金铝试片

**固化条件为 45℃/2 天

增韧改性后的环氧树脂固化物成为具有“海岛结构”的环氧树脂合金，可用扫描电镜对断口进行观察；见下图：



图一：增韧的 E-51/T-31 体系固化物断口形貌



图二：增韧的 E-51/聚酰胺体系固化物断口形貌

五、小结

环氧树脂增韧技术与以往的增塑、增柔不同，它是通过形成具有“海岛结构”的环氧树脂合金，提高环氧树脂固化物的断裂韧性 G_{IC} （抵抗裂纹扩展力）和耐疲劳性能，达到提高各类环氧树脂制品质量的目标。

低成本的系列增韧剂的研制成功，为制备高性能的绝缘浇注料、结构粘合剂、复合材料基质、粉末涂料等制品提供了物质基础。