

环氧树脂的稳定化 I)

环氧树脂的老化研究进展

丁著明 吴良义 范华 田呈祥

(天津市合成材料工业研究所, 天津 300220)

摘要: 综述了环氧树脂的老化过程、老化机理、老化过程研究方法的研究进展, 还论述了促使环氧树脂老化的各种因素, 如环氧树脂分子结构、环境条件、水的浸蚀、环氧树脂固化条件及固化程度等因素, 为环氧树脂防老化研究提供了理论基础。

关键词: 环氧树脂; 光氧化; 热氧化

中图分类号: TQ314.257 文献标识码: A 文章编号: 1002-743X(2001)05-0034-03

1 前言

环氧树脂粘接性、耐热性、耐化学药品以及电气性能优良使该类树脂无论是在一般技术领域还是在尖端高新技术领域都被广泛采用。但是环氧树脂的耐候性和韧性较差, 这就限制了其应用范围, 尤其是在户外用途方面。本文仅就环氧树脂的老化研究进展进行论述。

2 环氧树脂的老化过程与老化机理

2.1 环氧树脂的老化原因和过程

高分子材料在其加工、应用和贮存过程中有可能发生变化即材料的性能劣变, 例如泛黄、龟裂、光泽损失、冲击强度及其他力学性能下降, 从而影响高分子材料的正常使用和使用寿命, 这种现象称为高分子材料的老化。

老化的本质是一种化学反应, 即从弱键开始的化学反应(例如氧化反应)为起点并引起一系列复杂的反应。这种反应可由许多因素引起, 例如: 热、紫外光、机械应力、高能辐射、电场等。老化的结果是高分子材料结构发生变化以及相对分子质量下降或交联, 最终导致材料性能破坏以致无法使用。

最常见的老化因素是热和紫外光, 因为材料从生产、贮存、加工到制品使用接触最多的环境就是热和光(紫外光)。

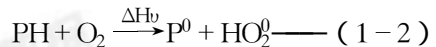
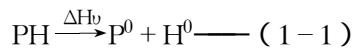
环氧树脂用固化剂在室温或加热条件下固化后, 形成三维交联的固体材料。在它固化的过程中受光和热的作用, 因此光氧化反应和热氧化反应不时地发生, 最终结果导致环氧树脂固化物性能的降

低, 寿命的缩短。最终得到的材料是其各组分的相互作用以及它们的老化反应的结果。

2.2 环氧树脂的老化机理

太阳光中的紫外光部分, 即波长为 300~400 nm 的光可以引起聚合物的降解(称之为光降解)^[1], 当材料在较高温度下加工或使用时可以引起聚合物的热降解^[2-4]。一般来说上述二种降解(即称氧化)是同时进行的, 尽管该反应是十分复杂的, 但是用下式尚可以描述光、热氧化反应一般机理^[5]

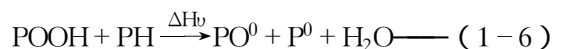
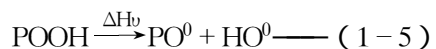
链引发:



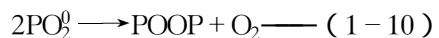
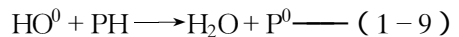
链增长:



链支化:

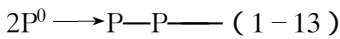
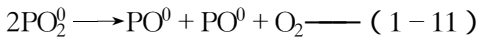


链终止:



① 收稿日期: 2001-04-26

作者简介: 丁著明(1936—), 男, 青岛人, 高级工程师。



环氧树脂的固化过程相当复杂,加之光氧化和热氧化反应的进行,这就使得研究其老化现象更加复杂和困难,因此关于这方面的研究报导较少。

3 环氧树脂老化过程研究方法

环氧树脂老化研究方法与其它塑料老化研究方法相似。一般采用自然老化与人工快速老化相结合,并用表面观察和仪器分析研究化学组成变化。常用的仪器有气相色谱质谱联用仪(GC-MS),电子能谱(ESCA),傅立叶变换红外光谱(FT-IR),扭摆(力)分析仪器(torsional pendulum analysis)以及其它机械性能测试仪等。

4 环氧树脂老化研究进展

4.1 环氧树脂老化后的外观特征

前苏联学者用人工老化箱,在相对湿度100%,温度55℃,光波长380~760 nm的条件下,进行人工老化实验。用150倍的放大镜观察环氧树脂试样的变化,发现试样在老化时表面被破坏,产生裂纹和麻点,麻点开始时直径为 10^{-3} ~ 10^{-4} mm,125 d老化后变为0.02~0.03 mm。另外还发现当老化10 d时,试样的透光率为13.5%,而125 d后降为1.2%。实验表明上述破坏反应是不可逆的,试样吸附水,降低了材料的表面能,加速了龟裂的过程。

澳大利亚的 G. A. George 和美国的 J. F. Sprouse 以及 R. E. Sacher^[2-7]采用了诸如色-质(GC-MS)、电子能谱(ESCA)和傅立叶变换红外光谱等分析方法对玻璃布增强的环氧层压材料光热氧化反应进行了研究。该材料是由七层玻璃布(Owens-Corning E)与预浸料压制而成的,玻璃布的纤维互呈90°排列,所用预浸料的牌号为Scotchply 1009-26,层压材料中预浸料含量为27%,玻璃布含量为73%。该预浸料是由二种环氧树脂和固化剂组成,一种树脂是三官能度的酚醛环氧树脂(商品牌号DEN438, Dow 化学公司)占树脂总量的67%,另一种树脂是双酚A二缩水甘油醚(商品牌号Epon828, Shell 化学公司)占树脂总量的33%。固化剂为三氟化硼-单乙基胺络合物,用量为树脂量的3%。

层压材料的压制条件为:压力3.515 kg/cm²,温度164℃,时间45 min,然后在鼓风烘箱中177℃再固化4 h。树脂膜的制备条件与前同,但不施

压。

研究结果表明该种玻璃布增强的环氧层压材料的表面在户外曝晒时降解速度很快,必须采用表面凝胶涂料、油漆或防紫外吸收薄膜加以防护。这种降解是以表面树脂层脱落和玻璃纤维外露为表征的。环氧树脂的多变性和固化后树脂性质的复杂性使得难于用通常的方法对该过程进行基础性的研究。

试样的固化反应根据需要可在鼓风烘箱,真空箱或在温度和压力均可控制的设备中进行。光氧化反应是在一排275 W灯泡的照射下进行的,试验温度为35℃。

4.2 促使环氧树脂老化的因素

4.2.1 环境条件对环氧树脂老化的影响

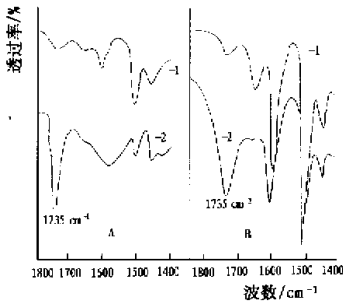
试样曝晒试验结果表明:高温、高湿度以及高剂量的辐射等条件是导致降解的主要因素。George, Sprouse 和 Sacher 提出了关于热解表面形成低分子物,这些低分子物可被水冲掉而加剧了热降解反应的假设。对树脂及其组成的光氧化过程的研究在于测定其引发过程和氧化速度,便于找出抑制该反应的途径。对树脂膜的研究结果可反映出树脂表面的情况。

4.2.2 水对环氧树脂的破坏

将层压材料在户外曝晒12个月或更长一些时间,其表面的树脂被破坏,玻璃布与树脂剥离,用红外光谱和热失重法研究发现,其破坏情况与试样和水接触的情况有关,试样被雨淋或定期向试样喷水均可加剧其老化状态。当试样只是曝晒而不与水接触时老化有所缓和,曝晒后的试样尚可用于分析,而当有水时试样完全报废,甚至不能再用来作分析样品。

4.2.3 环氧树脂的分子结构与耐老化性的关系

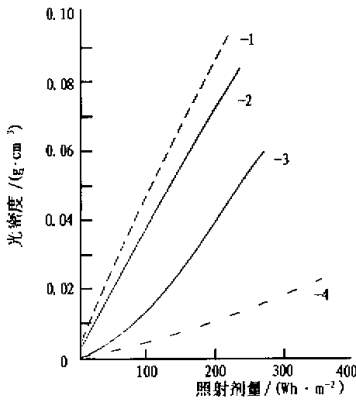
试样用人造光源(强度为41 kWh/m²)照射进行老化试验(4 kh)后的红外光谱如图1所示。图1(A)中上部的曲线是未经照射老化时的情况,下部的曲线是经4 kh老化、并经蒸馏水洗涤后的情况。由图清楚地看出:经过照射老化的样品在1735 cm⁻¹处有明显的吸收峰,而未经照射的试样则没有。图1(B)是1009-26树脂膜厚度5 μm的红外光谱图,图中的1和2曲线分别是未经光照和光照55 h的情况,从图中同样看出在1735 cm⁻¹处也有吸收峰,即羰基的特征峰,产生该峰是由于树脂组分中DEN438分子中苯环之间的次甲基被氧化的结果。



1. 未辐照 2. 辐照 4 kh 后并水洗
A 1009-26 环氧树脂表层组分的红外光谱
1. 未辐照 2. 辐照 55 h
B 固化后的 1009-26 树脂膜的红外光谱
图 1 1009-26 环氧树脂的红外光谱

通过定期测定树脂膜在 1735 cm^{-1} 处谱带的变化情况研究了 1009-26 预浸料及其组分 Epon828 和 DEN438 在紫外灯照射时的老化情况。

其结果显示于图 2。从图中可以看出，酚醛环氧树脂 (DEN438) 的氧化速度是双酚 A 型环氧树脂 (Epon828) 的 8 倍，说明 DEN438 树脂主导 1009-26 树脂的光氧化。



1. DEN-438 2. 1009-26 (固化后)
3. 1009-26 (未固化) 4. Epon-828
图 2 UV 辐照强度对各种树脂在 1735 cm^{-1} 处的光密度的影响

4.2.4 环氧树脂的固化条件、固化程度对耐老化性能的影响

氧化动力学的研究发现：即使很短时间的辐照，DEN438 树脂的氧化速度也很快，这可能是与其自身的固化过程密切相关，尤其在初始阶段，固化作用影响了它的光氧化过程。

1.5 μm 厚 1009-26 预浸料膜的固化条件对太

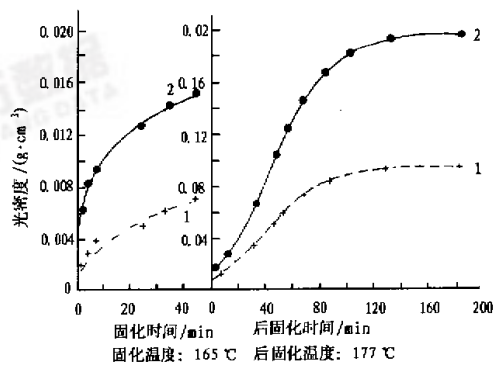
阳辐照情况影响的研究发现，165 $^{\circ}\text{C}$ 固化很短时间即生成一强烈的生色团，其强度取决于温度和固化时间，当在真空条件下固化时这种现象最轻，当对 1009-26 的组分分别研究时，发现只有 DEN-438 有此现象，Epon828 树脂甚至在 177 $^{\circ}\text{C}$ 加热 6 h，其紫外吸收情况也无变化。

在空气中使 1009-26 预浸料固化时，样品的红外光谱有下列变化：

- a. 910 cm^{-1} 处环氧基团的吸收强度降低
- b. 3500 cm^{-1} 处 OH 吸收带的强度开始增加
- c. 1655 cm^{-1} 处的芳香谱带的强度和位置均有变化
- d. 1610 cm^{-1} 处的芳香谱带的强度和位置均有变化

其中 a 和 b 是由于环氧基开环所致，即使在真空条件或者惰性气体中固化也有这种现象，c 和 d 则是由于固化时的氧化作用所致，如果在真空中固化则没有这两种现象。

1009-26 预浸料的初期固化和后固化时间对氧化谱带强度增长的影响示于图 3。从图中可以看出在开始固化的 40 min 内其变化是快速的，其后的变化则较缓慢，在样品后固化时间约为 3 h 时这种变化基本稳定。这种现象是由 1009-26 预浸料中的酚醛环氧树脂 (DEN438) 分子中的次甲基桥被氧化为羰基生成二苯酮的结构所致。这种现象与纯酚醛树脂固化时的情况类似。



1: 芳香羰基 2: 脂肪羰基
注意：第一纵坐标与第二纵坐标的差别
图 3 固化时间和后固化时间对 1009-26 预浸料中的芳香羰基和脂肪羰基生成速度的影响

5 结 语

综上所述，环氧树脂的光氧化反应与光照时的情况有关，当有水存在时会加速该 (下转第 41 页)

- [13] 王庭慰, 陈逸范. 高介电性能的陶瓷-聚合物复合材料初探 [J]. 高分子材料科学与工程, 1995, 12(5): 77-82.
- [14] 章永华. 有机-无机混杂纳米材料 [J]. 高技术通讯, 1995, (7): 56-59.
- [15] 黄金满, 杨颜. 硫化镉纳米微粒在聚合物网络中的组装 [J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(12): 1976-1977.
- [16] Colvin V L, Goldstein A N, Alivisatos A P. Semiconductor Nanocrystals Covalently Bound to Metal surfaces with Self-assembled Monolayers [J]. J Am Chem Soc, 1992, 114: 5221-5230.
- [17] 李小兵, 等. 超声波在制备 nmSO_2 /环氧树脂复合材料中的应用 [J], 热固性树脂, 1999, (2): 19.
- [18] 董元彩, 等. 环氧树脂二氧化钛纳米复合材料的制备及性能 [J], 塑料工业, 1999, (6): 37.
- [19] Zhang L D, Xie C Y, Zhu X F. J Alloys and Compounds, 1994, 211/212: 390.
- [20] 朱曾惠, 纳米技术发展动向 [J]. 化工新型材料, 1999, (2): 40-41; (10): 28-32.

DEVELOPMENT OF NOVEL EPOXY RESIN, CURING AGENT, COMPOSITES AND NANOTECHNOLOGY

SHEN Da-li, WU Liang-yi

(Tianjin Synthetic Material Research Institute, Tianjin 300220, China)

Abstract: In this paper, some new epoxy resins, such as sucrose based epoxy resin, liquid crystalline epoxy resin, high temperature resistant and low hydroscopic epoxy resin, SiO_2 high-filled epoxy resin, modified epoxy and its composite, novel epoxy curing agents, including polyaromatic amine, latent curing accelerator and composite materials. Such as Carbon fiber/epoxy, glass micro-beads/epoxy, graphite/epoxy composite and nanomaterials filled composite were introduced.

Key words: Epoxy resin ;Curing agent ;Composite ;Nanomaterial

(上接第 36 页) 反应, 热氧化反应是伴随着固化反应时进行的, 与双酚 A 型环氧树脂相比, 双酚 F 型环氧树脂的氧化速度快得多, 其主要原因是由于双酚 F 型环氧树脂分子中存在的次甲基桥极易被氧化为羰基, 从而加速了氧化降解的速度。

参考文献:

- [1] 朱福海. 高分子材料光降解和光稳定 [J]. 合成材料老化与应用, 1999, (1): 24-26.
- [2] Adams J H. Analysis of the Nonvolatile oxidation products of polypropylene I Thermal Oxidation [J]. J polym Sci polym chem, 1970, 8(5): 1077-1090.
- [3] Adams J H. Analysis of the Nonvolatile Oxidation products of polypropylene II process Degradation [J]. J polym Sci polym chem, 1970, 8(5): 1269-1277.
- [4] Ariel Hoff. Thermal Oxidation of polypropylene in the Temperature Range 120-280 °C.
- [5] 周大纲, 谢鹤成. 塑料老化与防老化技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998, 11-15; 108-115.
- [6] A. Г. Васчленко, Изменение Поверхности Эпоксидного Полимера при Воздействии уф-излучения [J]. Пластические Массы, 1981, (5): 57.
- [7] George G A, Sacher R E, Sprouse J F. Photo-oxidation and photoprotection of the surface Resin of a Glass Fiber-Epoxy Composite [J]. J of Appl polymer Sci, 1977, 21: 224-2251.

STABILIZATION OF EPOXY RESIN (I) AGEING RESEARCH DEVELOPMENT OF EPOXY RESIN

DING Zhu-ming, WU Liang-yi, Fan Hua, TIAN Cheng-xiang

(Tianjin Synthetic Material Research Institute Tianjin 300220, China)

Abstract: Ageing process and mechanism of epoxy resin, research methods and development were reviewed with 2 refs in this paper. Some factors for epoxy resin ageing such as light, heat, moisture, molecular structure, curing condition and curing degree of epoxy resin were described. A few of theoretical views on resin protection were also related.

Key words: Epoxy resin ;Photooxidation ;Thermal oxidation