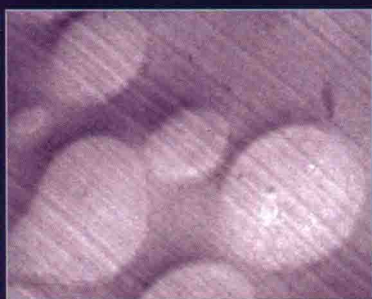
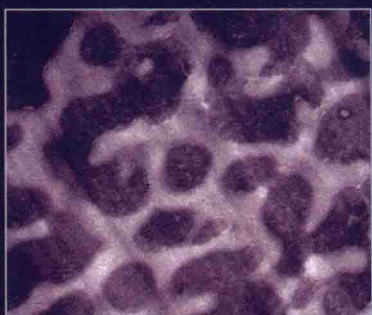
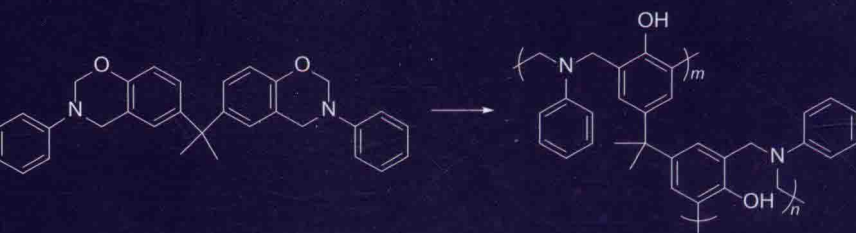


热固性树脂增韧方法及应用

王智 著



Thermosets:
Toughening Methods and Applications



化学工业出版社

**Thermosets:
Toughening Methods and Applications**

热固性树脂增韧方法 及应用

王智 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统总结了热固性树脂增韧的研究现状及应用。主要包括增韧的基础理论与表征方法、传统增韧方法、热固性树脂增韧新方法、苯并噁嗪与双马来酰亚胺固化物的相结构及其形成机理、热固性树脂增韧在复合材料应用中存在的问题及解决方法。

本书可供从事热固性树脂行业的工作人员、科研人员及教学人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

热固性树脂增韧方法及应用 / 王智著. —北京: 化学工业出版社, 2018.4

ISBN 978-7-122-31695-0

I. ①热… II. ①王… III. ①热固性树脂-改性-研究 IV. ①TQ323

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 045328 号

责任编辑: 李晓红
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 李 玥
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 三河市航远印刷有限公司

装 订: 三河市市新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 13¼ 字数 230 千字 2018 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

热固性树脂的增韧一直是其应用过程中的关键问题。近年来,随着纤维增强树脂基复合材料的不断兴起,热固性树脂作为高性能基体树脂体系在军用和民用领域得到广泛的应用,其增韧的问题愈发显得重要与迫切。针对热固性树脂的增韧,经历了由经验到理论,再由理论指导实践,然后实践又发展理论的循环过程。其中,涉及的理论知识繁杂、实践经验丰富。目前,罕有系统总结热固性树脂增韧方面的书籍。

作者从事热固性树脂的增韧改性工作 10 余年,对热固性树脂的增韧改性有一定的认识。在收集和参阅近年来国内外热固性树脂增韧方面文献资料的基础上,结合自身 10 年来在这方面的工作,系统地总结了热固性树脂增韧的研究现状及应用。本书在介绍了常见的热固性树脂的种类之后,适当地介绍了热固性树脂的基础理论、基本概念,系统总结了目前主流的增韧机理,重点介绍了作者本人在热固性树脂增韧方面所做的工作,最后对增韧热固性树脂的应用及可能的问题进行了讨论。本书内容全面,并尽量采用实验数据。书中涉及大量文献、实例及产品,以供从事热固性树脂行业的工作人员、科研人员及教学人员参考。

本书在撰写的过程中,得到了中北大学、四川大学、中北大学材料科学与工程学院、四川大学高分子学院、纳米功能复合材料山西省重点实验室、山西省高分子复合材料工程技术中心的大力支持。书中研究内容受到了国家自然科学基金面上项目、青年项目(项目编号:50873062,51503187 和 51773185)和山西省青年基金项目(项目编号:201601D021058)的支持。在此一并致以谢意。

要特别感谢四川大学顾宜教授对我的指导与帮助,我的家人对我无私的奉献和支持。特别要感谢我的一对儿女,他们的到来让我们的生活变得充满乐趣与希望。

由于笔者水平所限,书中疏漏和不妥在所难免,欢迎读者批评指正。

王 智

2018 年 1 月于美国西北大学

第 1 章 绪论	1
1.1 热固性树脂的定义及种类	1
1.1.1 酚醛树脂	2
1.1.2 环氧树脂	6
1.1.3 不饱和聚酯树脂	10
1.1.4 聚氨酯树脂	12
1.1.5 聚酰亚胺树脂	14
1.1.6 双马来酰亚胺树脂	15
1.1.7 氰酸酯树脂	18
1.1.8 有机硅树脂	20
1.1.9 呋喃树脂	22
1.2 热固性树脂基本术语	35
1.2.1 固化	35
1.2.2 凝胶	36
1.2.3 交联密度	36
1.2.4 玻璃化转变温度 (T_g)	38
1.3 热固性树脂的成型方法	40
1.3.1 浇铸成型	40
1.3.2 模压成型	41
1.3.3 反应注射成型	41
参考文献	42
第 2 章 增韧的基础理论与表征方法	47
2.1 橡胶弹性体增韧基础理论	47
2.1.1 微裂纹理论	47
2.1.2 多重银纹理论	48
2.1.3 剪切屈服理论	48

2.1.4	空穴理论	49
2.1.5	逾渗理论	49
2.2	橡胶弹性体增韧影响因素	51
2.2.1	基体本身特性	51
2.2.2	分散相自身特性	51
2.2.3	界面相互作用及相容性	52
2.3	粒子增韧基础理论	52
2.3.1	核壳粒子增韧理论	52
2.3.2	刚性粒子增韧理论	53
2.3.3	沙袋理论	54
2.4	热塑性树脂增韧基础理论	55
2.4.1	反应诱导相分离基本概念及理论	55
2.4.2	适用反应诱导相分离的体系	59
2.4.3	互穿聚合物网络基本概念及理论	59
2.4.4	增韧基础理论小结	62
2.5	表征方法	62
2.5.1	韧性的表征方法	62
2.5.2	与韧性有关的其他方面的表征	67
	参考文献	68

第3章	传统增韧方法	72
3.1	化学改性	72
3.1.1	环氧树脂的化学改性增韧	72
3.1.2	双马来酰亚胺化学改性增韧	74
3.1.3	酚醛树脂化学改性增韧	76
3.2	橡胶增韧	78
3.2.1	橡胶增韧环氧树脂	78
3.2.2	橡胶增韧双马来酰亚胺树脂	79
3.2.3	橡胶增韧酚醛树脂	79
3.3	热塑性树脂增韧	82
3.3.1	热塑性树脂增韧改性环氧树脂	83
3.3.2	热塑性树脂增韧改性双马来酰亚胺树脂	83

3.3.3	热塑性树脂增韧改性酚醛树脂	84
3.4	热致液晶聚合物增韧	89
3.4.1	热致液晶聚合物增韧环氧	89
3.4.2	热致液晶聚合物增韧双马来酰亚胺	90
3.5	刚性粒子增韧	91
3.5.1	刚性粒子增韧环氧树脂	91
3.5.2	刚性粒子增韧双马来酰亚胺树脂	92
3.5.3	刚性粒子增韧酚醛树脂	93
3.6	小结	93
	参考文献	94

第4章	热固性树脂增韧新方法	99
4.1	热固性树脂增韧热固性树脂	99
4.1.1	苯并噁嗪与双马来酰亚胺之间的固化反应	99
4.1.2	烯丙基苯并噁嗪与双马来酰亚胺之间的固化反应	110
4.2	利用介孔材料增韧热固性树脂	118
4.2.1	苯并噁嗪/介孔 SiO_2 构筑超疏水表面	119
4.2.2	苯并噁嗪/介孔 SiO_2 /咪唑构筑超疏水表面	122
4.3	利用动态可逆化学键增韧热固性树脂	124
	参考文献	127

第5章	苯并噁嗪与双马来酰亚胺固化物的相结构及其形成机理	130
5.1	组成比例对相结构的影响	130
5.1.1	不同组成比例共混体系固化物的相结构	130
5.1.2	不同组成比例共混体系固化物的相分离过程	132
5.1.3	不同组成比例共混体系的固化反应历程、反应动力学 及与相分离的关系	138
5.1.4	相分离结构与性能之间的关系	150
5.2	固化反应顺序对相结构的影响	155
5.2.1	不同催化剂作用下共混体系的固化反应机理	157
5.2.2	不同催化剂作用下共混体系固化物的相结构及性能	162
5.3	咪唑含量对共混体系相结构的影响	165

5.4	固化工艺对共混体系固化物相结构的影响	166
5.4.1	不同初始固化温度下的相结构	167
5.4.2	不同固化工艺下共混体系的固化反应特点及黏度变化	170
5.5	单体化学结构对相结构的影响	176
5.5.1	不同化学结构单体对固化物相结构的影响	176
5.5.2	不同化学结构单体共混体系固化反应差异	178
5.5.3	不同化学结构单体对热力学参数的影响	181
5.5.4	不同化学结构单体共混体系的流动能力	183
5.6	小结	186
	参考文献	186

第 6 章	热固性树脂增韧在复合材料应用中存在的问题及解决方法	188
6.1	复合材料的 I 型和 II 型层间断裂韧性	188
6.2	“离位”增韧	190
6.3	复合材料层间增韧	191
6.4	夹芯结构复合材料层间增韧	197
	参考文献	210

第1章

绪 论

高分子材料凭借其轻质高强、性价比高、易于成型等优点，在日常生活、交通运输和国防军工等领域发挥着越来越重要的作用。其中，以高分子为基体、纤维为增强体的复合材料因为迎合了航空航天等尖端技术领域的需求而得到迅猛的发展。用高分子基复合材料制造的飞机部件比传统航空结构材料通常减重 20%~30%。目前，先进战斗机复合材料用量达到其结构质量的 25%以上，大型客机 A380、B787、A350 复合材料的用量分别达到 25%、50%和 53%，新型直升机 V-22、RAH-66、NH-90 复合材料的用量分别达到 78%、90%和 95%^[1]。而在我国已正式下线首飞的大飞机 C919 中，复合材料的用量达到了 12%^[2]，仅约为波音空客的四分之一。今天，高分子基复合材料的发展带动了工业，特别是航空航天工业的进步，而这些方面的进步又深化了高分子这门学科逐渐成为这些战略领域最富研究和发展潜力材料的地位。

高分子材料可分为天然高分子材料和合成高分子材料两大类。其中，典型的天然高分子材料包括天然橡胶、纤维素、甲壳素等，而合成高分子材料则始于 1905~1907 年 Baekeland 合成的第一个高分子——酚醛树脂^[3]，包括热塑性树脂和热固性树脂两大类。

1.1 热固性树脂的定义及种类

热塑性树脂，具有受热软化、冷却硬化的性能，而且不发生化学反应，无论加热和冷却重复进行多少次，均能保持这种性能。热塑性树脂其分子结构都属线型，它包括全部聚合树脂和部分缩合树脂。热塑性树脂有：PE（聚乙烯）、PVC

(聚氯乙烯)、PS (聚苯乙烯)、PA (聚酰胺)、POM (聚甲醛)、PC (聚碳酸酯)、PPO (聚苯醚)、PSF (聚砒) 等。热塑性树脂的优点是加工成型简便，具有较高的力学性能；缺点是耐热性和刚性较差。热固性树脂加热后产生化学变化，逐渐硬化成型，再受热后既不能软化也不能溶解。热固性树脂固化后分子结构为体型，它包括大部分的缩合树脂。热固性树脂的优点是耐热性高，受压不易变形。热固性树脂种类繁多，包括酚醛树脂、环氧树脂、呋喃树脂等，下面就各种热固性树脂作一简单介绍。

1.1.1 酚醛树脂

酚醛树脂是由酚类化合物和醛类化合物缩聚而成的一类树脂。作为三大热固性树脂之一，其应用面广、产量大，发展历史悠久。在 1905~1907 年，美国科学家 Baekeland (酚醛树脂创始人) 对酚醛树脂进行了系统研究之后，发现其生产周期较长，固化树脂质脆。1911 年 Aylesworth 发现乌洛托品 (六亚甲基四胺) 可以有效地固化酚醛树脂，形成不溶不熔产物，且产品具有优异的电绝缘性能，赋予了酚醛树脂作为绝缘材料使用的可能性。随后，Martin、Megson 等都对酚醛树脂的合成、改性、加工及应用进行了研究^[3]。酚醛树脂的合成路线及结构示意图如图 1.1 所示。其中，所用酚类化合物可以为苯酚、壬基酚、腰果酚、双酚 A 或几种酚的混合物；所用醛类化合物可以为多聚甲醛、乙醛、糠醛或几种醛的混合物。当两种组分按照

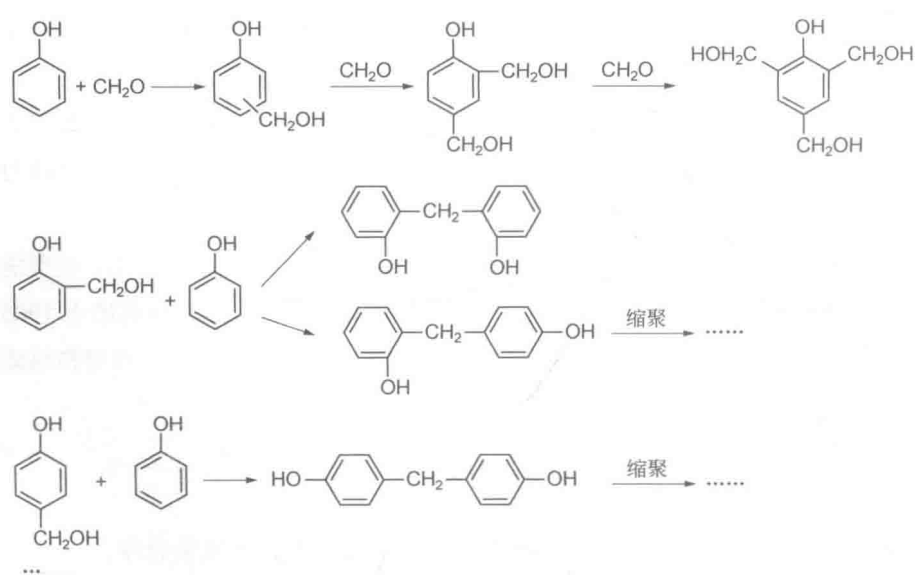


图 1.1 酚醛树脂的合成路线示意

官能团摩尔比小于 1:1 时,合成的树脂为线型酚醛树脂,当两组分官能团摩尔比控制在 1:1.5 或者更高时,合成的树脂为高支化或者交联型树脂。

酚醛树脂是由加成和缩聚反应制得的产物,固化的总速度由两个阶段反应速度决定:①由 A 阶树脂(单体)变为 B 阶树脂(线型分子,初步凝胶);②由 B 阶树脂进一步固化转变成不溶不熔的三维交联网络结构,即 C 阶树脂。其中,将 A 阶状态向 B 阶状态的转变过程称为凝胶过程,对应的时间称为凝胶化时间(可用平板小刀法测得),从 B 阶状态向 C 阶状态的转变是形成三维交联网络的过程。从树脂的 A 阶状态到 C 阶状态统称为固化过程。热固性酚醛树脂可以在加热或酸性条件下完成固化,当酚和醛的官能团摩尔比为 1:1.5 时,固化物具有最优的物理性能。酚醛树脂虽然原料简单,但是固化反应复杂,影响因素众多,主要包括树脂合成过程中酚和醛的投料比、酸碱性、温度、压力等。

酚醛树脂具有耐高温、耐烧蚀、低发烟及耐化学品等优良特性,可以广泛应用于运输、建筑、军事等领域。然而其在使用过程中也存在着固化时有副产物、固化物质脆、固化物耐候性差、固化收缩等问题。为了克服传统酚醛树脂的诸多问题,近年来一种新型的低固化收缩的高性能树脂——苯并噁嗪树脂受到国内外高度重视^[3~5]。

1.1.1.1 苯并噁嗪的合成

苯并噁嗪单体是由 Holly 和 Copy^[6]最先使用酚类化合物、伯胺类化合物和甲醛经 Mannich 缩合反应制得的六元杂环化合物,其反应路线如图 1.2 所示。Burke 等^[7,8]进一步完善和发展了苯并噁嗪的合成。随后 Schreiber^[9,10]展示了可能的噁嗪环开环机理,并提出了其取代酚醛方面的应用。Reiss 等^[11]首次研究了苯并噁嗪作为热固性树脂的应用领域,说明了其热引发和酚催化单环苯并噁嗪可能形成的二聚体结构。到了近代,在 Ishida^[12~14]和顾宜^[15]的推动下,苯并噁嗪的合成不断完善,依据苯并噁嗪单体制备过程中噁嗪环的制备方式,可将苯并噁嗪单体的制备方法归结为三种,其制备方法如图 1.3 所示。

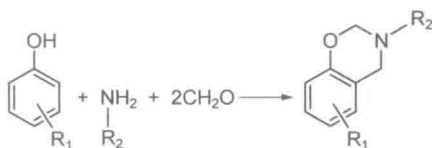
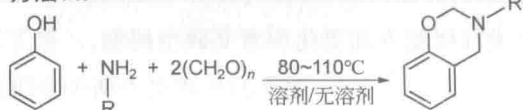
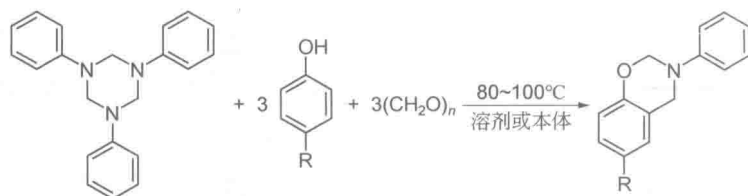
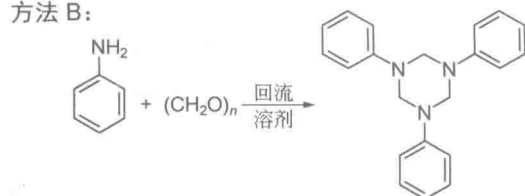


图 1.2 苯并噁嗪的合成路线

方法 A:



方法 B:



方法 C:

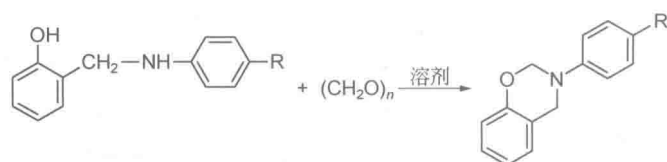
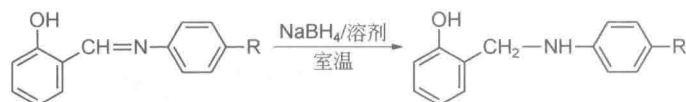
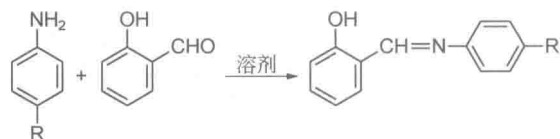


图 1.3 苯并咪唑单体的不同制备方法

方法 A: 在溶剂或无溶剂的环境下, 称取一定计量比的酚、胺和甲醛 (水溶液或多聚甲醛), 按一定的加料顺序混合后, 在 $80\sim 110^\circ\text{C}$ 下反应一定时间后制得苯并咪唑单体。

方法 B: 苯胺与多聚甲醛先反应生成三嗪, 再将三嗪与一定计量比的酚混合, 在溶剂或无溶剂的环境下, 在一定温度下反应一定时间后制得苯并咪唑单体。

方法 C: 也称为“三步法”。第一步, 在溶剂环境下, 将胺与 2-羟基苯甲醛反应生成含“希夫碱”结构的中间体; 第二步, 用 NaBH_4 还原第一步的产物; 第三步, 将第二步得到的产物与多聚甲醛以一定的计量比在一定温度下反应一定时间后

制得苯并噁嗪单体。

1.1.1.2 苯并噁嗪的固化

苯并噁嗪中噁嗪环呈现畸形的椅式构象, 存在较大的环张力。正是由于这种环张力的存在, 使得苯并噁嗪能够在特定的条件下发生开环聚合反应。N、O 元素是路易斯碱, 是潜在的阳离子开环聚合的反应位点^[16]。Burke 等^[17]首次报道了苯并噁嗪与酚类化合物进行活泼氢开环的反应。研究表明, 在酚羟基的邻、对位有两个反应活性点, 其生成的结构如图 1.4 所示。

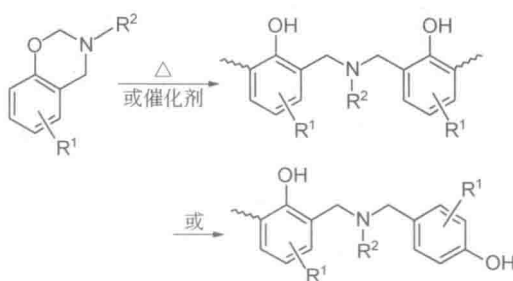


图 1.4 苯并噁嗪的固化过程

此外, 苯并噁嗪可以在 200℃ 以上的高温下进行热开环聚合。在开环过程中产生的酚羟基可以催化苯并噁嗪的热固化过程, 使得苯并噁嗪具有自催化的特点^[18]。催化剂的引入可以降低苯并噁嗪的固化反应温度, 缩短固化反应时间。目前主要的催化剂有路易斯酸、有机酸、叔胺类化合物等。对路易斯酸的研究表明, 路易斯酸可以使苯并噁嗪的聚合反应在较温和的反应温度下进行^[19]。对有机酸的研究显示^[18,20], 强酸和弱酸对苯并噁嗪都有催化作用, 而弱酸催化固化的苯并噁嗪树脂性能要更加优越。此外, 顾宜、Ishida 等的研究表明叔胺类催化剂^[21~25]对苯并噁嗪也有较好的催化作用。

1.1.1.3 苯并噁嗪的性能特点

苯并噁嗪树脂具有下列特点^[12,26~30]: ①灵活的分子设计性; ②相对低的熔融黏度, 便于成型加工; ③固化过程中无小分子放出, 制品孔隙率低; ④固化物体积零收缩甚至微膨胀, 保证了制品的精度; ⑤高的 T_g 和模量; ⑥低的吸水率; ⑦优良的阻燃性 and 高的残炭; ⑧良好的力学性能和电气性能等。然而其缺点也十分明显, 如固化温度高、交联密度低、质脆等, 是限制其发展应用的重要方面。

1.1.1.4 酚醛树脂的主要应用

酚醛树脂中热塑性酚醛树脂主要用于制造模塑粉, 也用于制造层压塑料、铸造

造型材料、清漆和胶黏剂等。通用热固性酚醛树脂主要用于制造层压塑料、浸渍成型材料、涂料等。高性能酚醛树脂除去用于上述用途外，还可作为耐烧蚀材料用于航空航天、作为耐磨材料用于高速交通工具的制动、作为封装材料用于电子工业的封装、作为保温材料用于建筑等领域。

如四川大学顾宜课题组已经将苯并噁嗪树脂基 155 级和 180 级两种耐高温玻璃布层压板投入工业化生产与应用，其性能指标见表 1.1 和表 1.2。可以看到，相比同类的其他产品，该产品性价比高，已经作为耐高温绝缘材料和结构材料用作电机和变压器电绝缘材料、真空泵旋片材料获得批量应用。此外，顾宜教授还将粒状苯并噁嗪与橡胶、摩擦性能调节剂和各种填料混合制备了性能优良的汽车刹车片和火车闸瓦，且已在成都批量生产，取得了显著的经济效益。相比传统酚醛体系，该体系缩短了生产周期，改善了劳动生产环境，产品气泡明显减少、合格率大幅度提高，制品的压缩强度和摩擦性能明显改善或提高^[3]。

表 1.1 国内 H 级层压板性能比较

材料	密度 (g/cm ³)	马丁温度/℃	弯曲强度/MPa		冲击强度 (kJ/m ²)	体积电阻率/(Ω·m)		介电强度 (2mm 板) (kV/mm)	介电损耗因子	氧指数/%	可燃性/级	耐温等级/级
			室温	(180±2)℃		室温	(180±2)℃					
聚酰亚胺	1.7~1.9	≥280	≥350	≥180	≥150	≥1.0×10 ¹¹	≥1.0×10 ⁸	≥18	≤0.05			H
改性二苯醚	1.7~1.9	≥250	≥300	≥150	≥150	≥1.0×10 ¹¹	≥1.0×10 ⁸	≥18	≤0.05			H
苯并噁嗪	1.7~1.9	≥250	≥400	≥250	≥150	≥1.0×10 ¹¹	≥1.0×10 ⁹	≥18	≤0.05	≥40	FV-0	H

表 1.2 国内 F 级层压板性能比较

材料	密度 (g/cm ³)	马丁温度/℃	弯曲强度/MPa		冲击强度 (kJ/m ²)	体积电阻率/(Ω·m)		介电强度 (2mm 板) (kV/mm)	介电损耗因子	氧指数/%	可燃性/级	耐温等级/级
			室温	(155±2)℃		室温	浸水 24h					
3240	1.7~1.9	≥200	≥350	≥180		≥222	≥1.0×10 ⁹	≥20	≤0.03			B-F
高强度环氧	1.7~1.9	≥250	≥340	≥150	≥170	≥196	≥1.0×10 ⁸	≥18	≤0.05			F
苯并噁嗪	1.7~1.9	≥240	≥240	≥250	≥250	≥200	≥1.0×10 ⁹	≥18	≤0.05	≥40	FV-0	F

1.1.2 环氧树脂

环氧树脂是一个分子中含有两个或两个以上环氧基，可以在加热或催化

剂存在条件下形成三维交联网络结构的化合物的总称^[31~33]。1934 年, Schlack 用胺类化合物使环氧树脂聚合, 得到了相应的固化物, 并申请了德国专利。1938 年, Pierre Castan 和 Greenlee 发表了很多关于环氧树脂合成和固化的相关专利。1947 年美国的 Ddve-Raynolds 公司进行了第一次环氧树脂的工业化生产^[31]。环氧树脂种类多、应用广、应用量大^[34], 按照化学结构分类, 可以分为缩水甘油醚类、缩水甘油酯类、缩水甘油胺类、脂环族环氧树脂等, 其典型的结构如图 1.5 和图 1.6 所示。

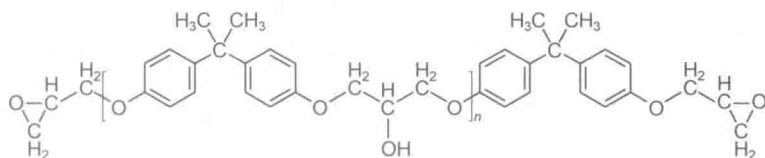


图 1.5 缩水甘油醚类环氧树脂 (双酚 A 型环氧树脂) 的结构

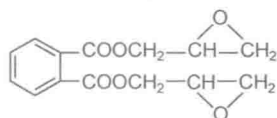


图 1.6 缩水甘油酯类环氧树脂 (邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂) 的结构

1.1.2.1 环氧树脂的合成

双酚 A 型环氧树脂是由双酚 A 与环氧氯丙烷在氢氧化钠催化下制得的。基本方法是: 在 NaOH 溶液存在条件下 1mol 双酚 A 和 2mol 环氧氯丙烷于 65℃ 进行反应。这样的反应得到的不是简单的双酚 A 的二环氧丙基醚, 而是一种约在 75℃ 软化的固体树脂, 可能是环氧丙基聚醚的复杂混合物。而脂环族环氧树脂的合成分为两个阶段: 首先合成脂环族烯烃, 然后再进行脂环族烯烃的环氧化。近年来, 随着环氧树脂用量的增大, 微电子行业的迅猛发展, 合成新型的特殊类型的功能性环氧成为一种趋势^[35]。如新型耐湿热环氧树脂 (稠环结构环氧树脂、联苯型环氧树脂、含酰亚胺结构环氧树脂)、新型阻燃型环氧树脂 (含磷型环氧树脂、含氮型环氧树脂、有机硅类环氧树脂)、液晶环氧树脂等。

1.1.2.2 环氧树脂的固化

未发生固化反应的环氧树脂呈现黏性液体或脆性固体状态, 只有通过与固化剂进行固化交联形成三维交联网络结构才能实现其用途。环氧树脂的交联主要是通过环氧基的开环反应完成的, 一般情况下, 环氧树脂可以在酸或碱等固化剂作用下发生开环固化。其中, 脂肪胺和部分脂环胺类固化剂可以使环氧树脂在室温

下固化，而大部分脂环族胺和芳香胺类以及全部的酸酐类固化剂都需要在较高的温度下长时间才能发生固化交联反应。因此，选择必要的促进剂是环氧树脂使用过程中的必备步骤。促进剂主要分为亲核型促进剂、亲电型促进剂和金属羧酸盐类促进剂。

固化剂可以分为一般固化剂和潜伏型固化剂。潜伏型固化剂与环氧树脂配合在一定温度下可以长期稳定储存，一旦暴露于热、光、湿气中则容易发生固化反应。这类固化剂基本上是使用物理和化学方法封闭其固化剂活性的。潜伏型固化剂简化了环氧树脂的使用方法，是研究与开发的重点。而一般固化剂固化环氧树脂时又分为加成聚合型和催化型。加成聚合型就是使环氧环打开进行加成聚合。这种加成聚合反应，固化剂本身要参与到固化反应当中，其自身就可以形成三维交联网络结构，因此与环氧复配使用时存在最佳添加量的问题，如果含量不足，会使体系的最终固化物中含有部分未反应的环氧官能团。催化型固化剂则是以阳离子方式或阴离子方式使环氧环开环进行加成聚合，其本身不参加到三维交联网络结构中，因此不存在最佳用量问题。增大其用量会使固化反应加速，放热效应明显，从成型加工的角度来说是不利的。

不同的固化剂，其固化机理不同，总的来说主要有以下几种：环氧基与带有活性氢官能团的分子反应；环氧基之间开环；环氧基与分子中芳香结构或脂肪链上的羟基反应；环氧基或羟基与其他活性基团反应。其中伯胺固化体系^[36,37]和酸酐固化体系^[38]的反应机理如下。

(1) 伯胺固化体系 伯胺固化环氧树脂是亲核加成机理。环氧基与伯胺存在三种反应：伯胺与一个环氧基反应生成仲胺；仲胺继续与环氧基反应生成叔胺；环氧基与反应过程中生成的羟基发生反应。如图 1.7 所示。

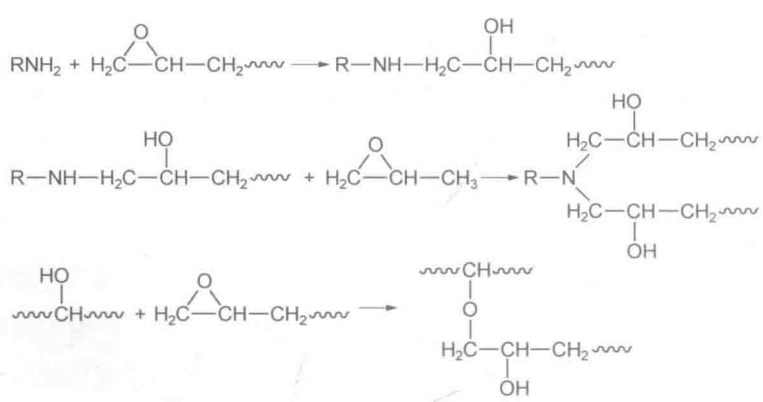


图 1.7 伯胺与环氧树脂的反应

(2) 酸酐固化体系 酸酐固化环氧树脂的化学反应较复杂, 无促进剂和促进剂时的反应机理不同。在叔胺促进下的酸酐固化环氧的反应包括氧阴离子的生成、羧酸盐阴离子的生成、氧阴离子与酸酐反应生成酯化结构, 如图 1.8 所示。

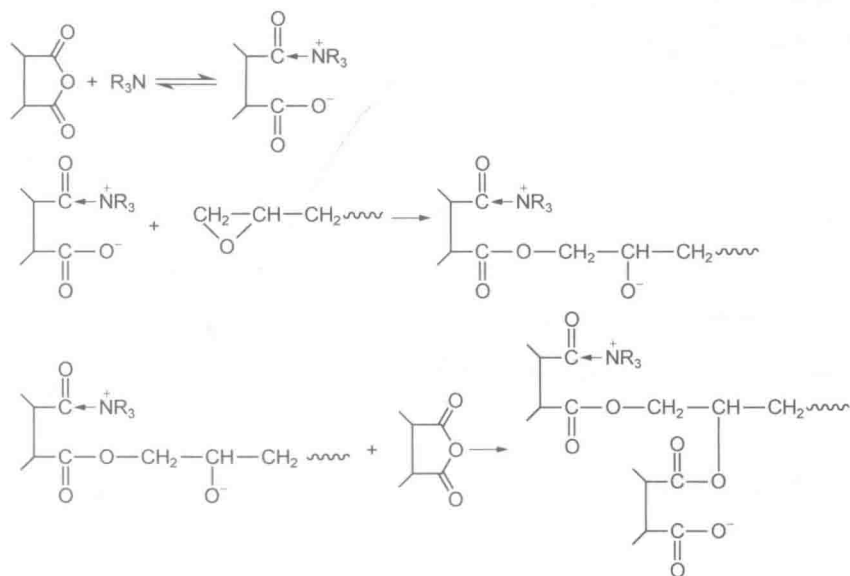


图 1.8 叔胺促进酸酐固化环氧树脂

1.1.2.3 环氧树脂的性能特点

环氧树脂的种类众多, 性能也各有差异, 按照其结构特点, 其具有以下基本性能^[31,33]:

(1) 粘接强度高 环氧树脂固化物中含有大量的羟基和醚键结构, 易与玻璃、金属等表面形成分子间相互作用, 实现高粘接强度。

(2) 力学性能优异 环氧树脂固化物交联密度高, 且存在氢键相互作用, 内聚能较高, 结构紧密。

(3) 耐腐蚀性好 环氧固化物结构稳定, 其交联网络对酸碱都具有很好的抵抗性能。

(4) 加工工艺简便 环氧树脂预聚物一般为液体或低熔点固体, 黏度较低, 可以适用于多种加工方法。

然而, 作为一种重要的热固性树脂, 其高的交联密度及其特有的分子结构也使得固化材料脆性大, 受冲击时容易产生微裂纹甚至直接破坏, 很大程度上限制了环氧树脂的应用。