

# 环氧树脂材料的老化及防老化研究进展

刘世乡<sup>1ab</sup>, 胥泽奇<sup>1ab</sup>, 赵方超<sup>1ab</sup>, 姜艾锋<sup>1ab</sup>, 李晗<sup>1ab</sup>, 杨华明<sup>1a</sup>, 陈佳宏<sup>2</sup>

(1.西南技术工程研究所 a. 装备环境工程研究中心, b. 中国兵器装备集团弹药贮存环境效应重点实验室, 重庆 400039; 2.中国人民解放军 94968 部队, 南京 210094)

**摘要:** 重点阐述了关于环氧树脂的物理老化、热氧老化、湿热老化、光氧老化等老化行为及老化机理的国内外研究进展。结合环氧树脂老化的内外因及其老化作用机理, 总结了添加有机小分子稳定剂或无机纳米粒子以及与聚合物共聚共混改性等老化防护方法的研究现状。指出了目前微观原位检测技术在环氧树脂老化机理研究上应用不足的问题, 并对环氧树脂的老化防护方法进行了展望。

**关键词:** 环氧树脂; 老化形式; 机理; 防护方法; 纳米填料; 改性

中图分类号: TQ317.6

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2023)01-0127-08

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2023.01.018

## Research Progress on Aging and Anti-aging of Epoxy Resin Materials

LIU Shi-xiang<sup>1ab</sup>, XU Ze-qi<sup>1ab</sup>, ZHAO Fang-chao<sup>1ab</sup>, JIANG Ai-feng<sup>1ab</sup>, LI Han<sup>1ab</sup>,  
YANG Hua-ming<sup>1a</sup>, CHEN Jia-hong<sup>2</sup>

(1. a. Equipment Environmental Engineering Research Center; b. CSGC Key Laboratory of Ammunition Storage Environmental Effects, Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China;  
2. Unit 94968, People's Liberation Army, Nanjing 210094, China)

**ABSTRACT:** The research progress of physical aging, thermo-oxidative aging, wet thermal aging, photo oxidative aging and aging mechanism of epoxy resin at home and abroad was reviewed. Combined with the internal and external causes and aging mechanism of epoxy resin, the research status of aging protection methods, such as adding organic small molecule stabilizer or inorganic nano particle and copolymerizing with polymer, were summarized. The deficiency of micro in-situ detection technology in the study of epoxy resin aging mechanism was pointed out, and the aging protection methods of epoxy resin were prospected.

**KEY WORDS:** epoxy resin; aging form; mechanism; protection methods; nano filler; modification

环氧树脂是一种含有 2 个或 2 个以上环氧基团的高分子化合物, 其与固化剂反应可生成具有热固性的三维网状结构<sup>[1]</sup>。固化环氧树脂具有优异的力学、耐化学、耐腐蚀性能, 良好的热学性能、粘接性能和电气性能, 且固化后收缩率低, 尺寸稳定。

得益于其优异的综合性能, 环氧树脂广泛应用于涂料、粘接剂、电子产品封装、印刷电路板、航空、航天、军工等领域。

然而, 环氧树脂在使用过程中容易出现老化的现象, 具体表现在表面黄化, 失去光泽, 出现裂纹, 整

收稿日期: 2021-08-08; 修订日期: 2021-11-17

Received: 2021-08-08; Revised: 2021-11-17

作者简介: 刘世乡 (1992—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为材料环境试验与环境适应性评价。

**Biography:** LIU Shi-xiang (1992-), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: material environment adaptation test and evaluation.

引文格式: 刘世乡, 胥泽奇, 赵方超, 等. 环氧树脂材料的老化及防老化研究进展[J]. 装备环境工程, 2023, 20(1): 127-134.

LIU Shi-xiang, XU Ze-qi, ZHAO Fang-chao, et al. Research Progress on Aging and Anti-aging of Epoxy Resin Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(1): 127-134.

体力学性能下降等<sup>[2-3]</sup>，从而影响其使用寿命。总的来说，引起环氧树脂老化的因素分为内因和外因2方面。内因是老化的本质原因，主要包括材料的组成及其链结构、聚集态结构以及材料所含的杂质。外因是材料所处的环境条件，比如光、热、氧、水分、高能辐射、化学介质、电场等因素，它通过内因使材料发生老化降解。环氧树脂的老化是一个较复杂的过程，在这些内外因的相互作用下，环氧树脂分子链发生交联支化或者断链，导致环氧树脂性能劣化，失去使用价值。对于环氧树脂材料易老化的缺点，可根据其老化的内外因采取针对性的防护措施。目前的防老化措施主要有2类，一类是对环氧本体结构进行改性，减少容易引起老化的薄弱点；另一类是加入高效的防老剂，减缓光、热、氧、水分等环境因素对环氧树脂的降解作用。

本文总结了环氧树脂目前常见的老化形式、老化机理以及老化防护方法的研究进展，并结合老化机理分析防老化作用机理，归纳了环氧树脂老化基本原理转化为防老化措施的应用体系，同时还分析了其中存在的一些问题，展望了该领域的发展趋势。本文将有助于从事相关研究的科研人员对环氧树脂老化与防护体系有一个更加细致的把控，未来能够更有针对性地开展研究工作，切实解决环氧树脂易老化的问题。

## 1 环氧树脂材料的老化研究

目前环氧树脂常见的老化形式主要有物理老化、热氧老化、湿热老化、光氧老化等，同时还有一些其他的老化形式，比如化学介质老化、电热老化、高能辐射老化。为了对环氧树脂材料的老化现象进行高效防治，需要深入探究环氧树脂各种老化形式下的老化特性和老化分子机理，为后续材料针对性改性和防老剂的合理添加等提供重要的理论基础。

### 1.1 物理老化

物理老化是玻璃态高聚物通过链段的微布朗运动，使其凝聚态结构从非平衡态向平衡态过渡的松弛过程，其化学结构不发生变化，但其宏观性能随时间逐渐变化<sup>[4]</sup>。环氧树脂的玻璃化转变温度高，且为交联网状结构，链段的运动比较困难，容易冻结，导致其在成形过程中形成不平衡构象。因此，环氧树脂材料在环境条件下随着放置时间的增加容易发生物理老化，其结构向平衡态缓慢转变，变为更低的能量状态。

Kong等<sup>[5]</sup>以双酚A的缩水甘油醚和它的齐聚物为主要原料，制备了线性和网络型环氧树脂，当这些材料在低于其玻璃化转变温度的条件下贮存时，可以观察到材料的应力松弛程度随时间的对数呈线性递减，杨氏模量和屈服应力也随着物理老化时间的增加

而增加。Judith等<sup>[6]</sup>研究了部分固化和完全固化的RTM6环氧树脂的固化度、玻璃化转变温度、密度和微机械模量等随老化时间的变化规律。研究发现，密度和模量随老化时间的增加而增加，达到稳态模量所需的老化时间与固化程度无关，所有环氧树脂达到稳定状态至少需要150 d。相比之下，物理老化诱导模量的变化程度与初始固化度有显著的相关性。在初始固化度为76%±2.5%时，存在一个过渡区域，在过渡区中出现了密度和模量变化不连续现象，这与交联过程中橡胶态向玻璃态的过渡有关。对于初始固化度低于过渡区和完全固化的树脂样品，可以观察到高的物理老化效应，影响整个样品，并可产生高达16%的性能变化。这表明固化历史对于物理老化过程的重要性以及部分固化对于开发新工艺路线的高潜力，特别是对于生产对物理老化不敏感的样品。Wang等<sup>[7]</sup>通过正电子湮没寿命谱(PALS)和差示扫描量热仪(DSC)研究了物理老化过程中酚醛树脂和一系列酯化酚醛树脂固化剂对环氧树脂EP、EPA、EPB和EPP(固化剂侧基分别为—OH、CH<sub>3</sub>COO—、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO—、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>COO—)微观结构的影响。实验结果表明，侧基的弹性对固化环氧树脂的自由体积有很大的影响。侧基弹性越高，弛豫时间常数越低，弛豫速率越快。PALS测定的自由体积弛豫速率顺序为：EPP>EPB>EPA>EP，这与DSC测定的熔弛豫速率一致。4种环氧树脂中，EP的自由体积最小，这说明羟基在提高交联密度方面起着重要作用。另一方面，环氧树脂的自由体积随物理老化时间的增加而减小，这是由于结构弛豫和构象重排，生成了局部有序结构。

物理老化会促使环氧树脂材料的自由体积减小，使其模量、密度以及拉伸强度增大，冲击强度和断裂伸长率降低，整个材料的韧性下降，使用性能变差。为抑制环氧树脂的物理老化，可以从固化剂种类和固化工艺等角度入手，制备物理老化敏感性低的环氧树脂材料。

### 1.2 热氧老化

聚合物在含氧环境中受到热激发，分子链会不断吸收环境中的氧，生成氢过氧化物<sup>[8]</sup>。氢过氧化物不稳定，会导致聚合物主链发生重排反应，出现断链或交联，使得聚合物材料的性能劣化，出现热氧老化现象。环氧树脂在加工、贮存和使用过程中，基本都会接触到空气，在一定的温度作用下，环氧树脂很容易发生热氧老化<sup>[9]</sup>。

林晓波等<sup>[10]</sup>研究了不同老化温度下环氧树脂粘合剂的热氧老化行为。在老化初期，因环氧树脂粘合剂发生后固化，其抗剪切强度随固化程度的增加而不断增大。当固化完全后，随着老化时间的增加，环氧树脂粘合剂氧化降解变得明显，强度不断下降。陈昊

等<sup>[11]</sup>研究了热氧老化对环氧树脂电击穿性能的影响。研究发现,在155℃老化120h时后,环氧树脂的击穿场强出现小幅上升,这可能是因为老化前期环氧树脂发生后固化,结构变得更加紧密。随着老化的继续发展,环氧树脂主链的弱键随机断裂,苯环旁的 $\alpha$ 碳上的碳氢键发生断裂,产生了更多的自由基,环氧树脂的内部结构遭到破坏,击穿场强又出现下降。Yang等<sup>[12]</sup>研究了以酸酐固化的双酚A型环氧树脂纤维增强复合材料的高温热氧老化行为,红外结果表明,在热氧老化过程中,环氧树脂表面发生了氧化和分子重排,酯结构的 $\alpha$ 位叔碳原子上的羟基和氢被氧化成羰基官能团。动态机械热分析的结果进一步说明氧化重排主要发生在厚度小于100 $\mu\text{m}$ 的样品皮层。通过正电子湮没寿命谱对环氧树脂试样的表面和整体的自由体积进行表征,结果表明,样品皮层的表观自由体积分数明显降低,而整个样品的自由体积分数变化却很轻微。热氧老化效应会使断裂应变明显下降,但对弯曲强度的影响不大。

环氧树脂在热氧老化的初期普遍存在后固化现象。当后固化完全后,在热与氧的作用下,环氧树脂主要发生 $\alpha$ 碳上的弱键断裂,生成大量自由基,发生自由基链式反应,分子链结构遭到破坏,生成羰基产物。环氧树脂的热氧老化行为主要发生在样品的表面,这很可能与氧的扩散深度有关。

### 1.3 湿热老化

聚合物材料的湿热老化是指在温度的作用下,水分对材料溶胀、水解以及填料界面破坏等一系列作用。由于固化环氧树脂材料具有三维网状结构,同时还含有较多的极性亲水基团(如羟基、胺基等)以及一些吸水性强的填料(如玻纤等),导致其表现出吸水率高,吸湿性强等方面的缺点。当环氧树脂材料在服役过程中经历高湿或者雨水环境时,会出现明显的湿热老化现象<sup>[13]</sup>,致使其性能劣化,无法满足使用要求。为了有效应对环氧树脂的湿热老化行为,扩展其应用领域,研究环氧树脂的湿热老化特性以及机理具有重要意义。

郑亚萍等<sup>[14]</sup>研究了环氧树脂618/DDS的湿热老化行为,结果表明,湿热老化对环氧树脂618/DDS体系的热质量损失温度没有明显的影响,但湿热老化后树脂体系的损耗模量下降了250MPa,玻璃化转变温度下降了近50℃,介电损耗值和介电常数也同时增大。湿热老化会使树脂体系的自由体积浓度升高,自由体积尺寸减小,水分在树脂体系中发挥增塑剂的作用,使得基体中产生了更多的微裂纹。Wang等<sup>[15]</sup>研究了酚醛环氧树脂的湿热老化过程和机理,深入研究了湿热老化过程中湿度和时间对酚醛树脂结构和力学性能的影响。吸湿量随老化时间的平方根呈线性

增加,且符合Fick第二扩散定律。湿热老化主要有两大类反应:一种是固化反应,使得树脂基体交联密度增大,内应力降低;另一种是环氧树脂的性能劣化和塑性增加,这主要是因为水分进入到树脂基体内部,起到增塑剂的作用。上述因素的综合作用导致了力学性能呈现减小-增大-减小的变化趋势。Niu等<sup>[16]</sup>采用了峰值力纳米力学模量成像技术研究了碳纤维增强环氧树脂复合材料的湿热损伤机理,研究发现,环氧树脂的湿热老化随时间历程存在3个阶段。在第1个阶段,树脂基体和界面同时吸收水分,界面厚度线性地从(45.2 $\pm$ 4.1)nm增加到(76.2 $\pm$ 10.3)nm。含水的“软界面”面积增加,使得复合材料的弯曲强度和层间剪切强度分别下降了17.3%和15.5%。在第2个阶段,树脂基体发生了二次固化,界面尺寸增加到了(110.8 $\pm$ 13.8)nm,使得复合材料的弯曲强度、层间剪切强度和抗冲击能力得到了提升,冲击峰值载荷和应变能分别增加了56.1%和1286.3%。在第3阶段,界面区域已经达到吸水饱和,尺寸变化不大,而树脂基体继续吸水,发生溶胀和塑化,复合材料的弯曲强度和层间剪切强度分别下降了27.6%和28%。湿热老化会导致碳纤维与树脂基体界面脱粘,纤维结构被破坏,从而使材料的力学性能降低。Montemartini等<sup>[17]</sup>研究了用于输送石油的玻纤增强环氧树脂复合管材的湿热老化行为,结果表明,当温度或水分单独作用时,复合材料的力学性能下降比较平缓;当两者共同作用时,性能的退化变得明显。这很可能是因为高温水老化会破坏玻纤与基体之间的界面相容性,从而影响复合材料的弯曲和冲击性能。SEM结果证实了水热老化对复合材料造成了不可逆的损伤。在未老化的试样中,环氧树脂与玻纤间的界面粘结良好。然而在经历了80℃水老化的试样中,可以明显观察到玻纤从树脂基体中剥离。

在环氧树脂体系的湿热老化过程中,主要发生可逆和不可逆2类变化。可逆变化是指塑化和溶胀导致树脂基体力学性能下降后,再将树脂基体干燥除水后又能够恢复到原来的状态。在这种变化下,水分子进入环氧树脂基体内部,使其溶胀,增大了基体分子结构的间距和自由体积,只是起到了增塑和软化的作用,并未使树脂基体发生化学变化。不可逆变化主要是环氧树脂受热后固化,环氧树脂基体微裂纹的产生以及环氧树脂复合材料的界面破坏。水分子在树脂基体内部扩散过程中会产生渗透压,使得基体内部产生微裂纹、微孔等永久性破坏。环氧树脂复合材料在湿热老化过程中存在明显的界面破坏现象,一方面是因为树脂基体的溶胀,对填料产生了剪切作用,当这种作用大于界面粘结力时,填料与基体会发生脱粘现象;另一方面,水分子在界面处的渗透作用也会破坏

填料与基体间的结合作用。

## 1.4 光氧老化

聚合物的光氧老化机理与热氧老化机理相似,也是分为自由基的引发、增长和终止3个反应阶段。两者的主要区别是光氧老化的引发源较热氧老化多<sup>[18]</sup>,比如催化剂残留、添加剂、金属离子、双键和含羰基化合物等。聚合物在光辐照作用下变为激发态,再分解成自由基与氧反应,生成氢过氧化物,最后引发一系列分子链断裂或交联。环氧树脂含有的苯环和醚键等不饱和键或极性基团,以及聚合阶段和加工过程中带入的杂质容易吸收紫外线产生引发作用,导致环氧树脂发生光氧化反应<sup>[19]</sup>。

Zhang等<sup>[20]</sup>研究了2410/2184环氧体系在紫外光源下的氧化降解过程。通过红外光谱分析发现,紫外光老化导致了羰基的生成,且随着老化时间的增加,羰基官能团的数量呈先增加后下降的趋势。SEM结果表明,在加速降解的2周内,环氧树脂的表面物理形态发生了变化,特别是在高功率的紫外光源下,表面出现了一系列的开裂、平滑和剥蚀现象。这些形貌变化与红外光谱变化在时间上不一定一致,表明在最初的化学变化发生后,可观测到的物理变化可能需要几天才能出现。Ragosta等<sup>[21]</sup>研究了四缩水甘油基-4,4-二氨基二苯甲烷(TGDDM)和4,4-二氨基二苯砜(DDS)的环氧固化体系的光氧降解行为。研究发现,随着紫外光辐照时间的增加,甲基、亚甲基和苯环基团的浓度逐步下降,羰基浓度不断增加。动态力学分析结果表明,经过光氧老化,环氧树脂的弹性模量、弛豫温度以及交联密度均显著下降。潘玉胜等<sup>[22]</sup>研究了E51环氧树脂胶粘剂的紫外老化机理,研究发现,随着老化时间的增加,胶粘剂表面不断变得粗糙,并且还伴随着出现褶皱、表层脱落、孔洞生成等现象。同时,样品的色差与黄色指数不断增大,C—O、甲基和亚甲基等官能团的数量持续减少,羰基数量不断增加。臭氧浓度增加和辐照强度增大均会促进环氧树脂胶粘剂的老化。付晨阳等<sup>[23]</sup>研究了玻璃纤维/环氧树脂复合材料的紫外老化,研究表明,紫外光照射导致了环氧树脂链段化学键破坏,酯羰基结构消失,羟基、芳香族醚和脂肪族醚也出现明显的下降。因树脂基体的老化脱落,树脂与纤维的界面区域发生了部分脱粘。当老化28 d后,环氧树脂复合材料的拉伸强度下降18%。

在环氧树脂的光氧老化过程中,醚类、芳香环、甲基和亚甲基等基团不断减少,羰基发色团的数量不断增加,树脂表面出现黄化。随着老化程度的加深,树脂的表面出现各种缺陷,导致力学性能出现明显下降。

## 1.5 其他老化形式

除了常见的物理老化、热氧老化、湿热老化、光

氧老化外,环氧树脂还存在其他形式的老化,比如电热老化、高能辐射老化、化学介质老化等。

Mi等<sup>[24]</sup>对高温双指数衰减脉冲电压下的环氧树脂进行了电热老化实验,用频域光谱法测定了环氧树脂老化前后的介电性能。为了定量研究老化特性,采用双松弛柯尔-柯尔模型拟合介电谱。结果表明,环氧树脂的弛豫时间常数与老化时间呈指数函数关系,这一关系可以作为评价老化程度的经验公式。他们还比较了相同峰值电压下脉冲和正弦电压下环氧树脂的老化寿命特性,结果表明,脉冲电压下环氧树脂的电热老化速率低于正弦电压下的老化速率,并得到了测试温度和弛豫时间常数 $\tau_a$ 的经验公式,从而避免了由于测试温度变化而导致的介电参数测量误差。陈哲<sup>[25]</sup>研究了环氧树脂涂层在核电站受到的辐射老化,研究发现,在辐照初期,涂层中的羧酸浓度很小,而且变化不明显,当辐照量积累到40 kGy(800 h)时,羧酸浓度开始出现显著的增长。辐射老化的主要产物是醛、酸和酰亚胺等,其中在酸的产生过程中,伴随着链的降解。唐莎<sup>[26]</sup>研究了E51环氧树脂在蒸馏水和pH=13的碱溶液中浸泡的耐老化性能,结果表明,在碱溶液中浸泡的环氧树脂的拉伸强度和弯曲强度均低于在蒸馏水环境中的。这是因为碱性离子会促进环氧树脂基体的降解,导致基体内部的孔隙和裂纹增多,强度进一步下降。

环氧树脂材料的服役环境复杂多变,所经历的老化过程不只局限于1种或2种环境因素,而是多种因素的集合。因此,在研究分析环氧树脂的老化过程时,要充分考虑各因素的耦合作用。

## 2 环氧树脂材料的老化防护方法研究

为了延缓环氧树脂材料的老化过程,需结合环氧树脂老化的内外因及其老化作用机理,采取针对性的措施。目前常用的方法是添加有机小分子稳定剂或无机纳米粒子,以及与聚合物共聚共混改性等。

### 2.1 有机小分子防护研究

有机小分子稳定剂按其作用机理主要可分为热稳定剂、光稳定剂和抗氧剂3类。其中,热稳定剂主要包括亚磷酸酯、多元醇等;光稳定剂主要包括水杨酸苯酯类、邻羟基二苯甲酮类、邻羟基苯并三唑类、羟基苯三嗪类和受阻胺类;抗氧剂主要包括酚类抗氧剂、胺类抗氧剂和硫代二丙酸酯类等。有机小分子稳定剂主要通过分解老化自动氧化过程中产生的氢过氧化物,清除自动氧化过程中的自由基,屏蔽或吸收紫外光来发挥作用<sup>[27]</sup>。有机小分子稳定剂在改善环氧树脂材料的抗老化性能方面应用广泛。

曹诺等<sup>[28]</sup>通过在废PCB粉料/环氧树脂再生复合材料中添加复配抗氧剂V76-P、V85-P来改善其热氧

稳定性, 得益于 V85-P 受阻酚类抗氧化剂对大分子链自由基的稳定作用和 V76-P 亚磷酸酯类抗氧化剂对氢过氧化物的分解作用, 再生复合材料在 100 °C 热氧老化 100 d 后, 其各项力学性能保持率在 80% 以上。赵立杰等<sup>[29]</sup>将光稳定剂 GW-682、紫外线吸收剂 UV-531 和抗氧化剂 KY-1010 复配, 研究了复配防老剂对环氧树脂浇注体抗老化性能的影响。研究发现, 复配防老剂的最佳配比为 GW-628 0.5 份、UV-531 0.5 份、KY-1010 1.0 份。当环氧样品经过紫外辐照 8 h 后, 添加复配防老剂的试样的断裂伸长率是纯样的 3.1 倍。陈宇豪等<sup>[30]</sup>研究了不同紫外线吸收剂 UV-531 含量对酚醛环氧/环氧树脂复合涂层的抗老化性能的影响, 研究发现, 在紫外光老化过程中, UV-531 将紫外线光能转化为热能, 热能又能促进复合涂层发生后固化, 不断完善网络结构。复合涂层老化后的阻水性随着 UV-531 含量的增加得到明显提高, UV-531 质量分数为 1.5% 时, 复合涂层具有最佳的防护性能。过量的 UV-531 会破坏复合涂层的均一性, 反而降低其防护性能。George 等<sup>[31]</sup>研究了 Irganox 1010、Irganox 1076 等抗氧化剂对环氧树脂 DEN438 的光稳定作用, 研究发现, 2 种抗氧化剂中只有 Irganox 1010 的抗老化效果较为明显, 且其质量分数必须达到 0.5%~1.0% 才能有效抑制碳基的生成。当光辐照的剂量大于 200 Wh/m<sup>2</sup> 时, Irganox 1010 的光稳定作用大大减弱。这是因为抗氧化剂在高辐照条件下自身发生了光分解, 其防护效果减弱。

有机小分子稳定剂能够显著提升环氧树脂的抗老化性能, 但其也存在易迁移的缺点。在环氧树脂制品服役过程中, 有机小分子稳定剂容易从聚合物基体内部迁移到表面, 特别是在易接触到水或油等介质的环境中, 从而使得环氧树脂制品在使用一定时间后抗老化性能大幅下降。另一方面, 针对较强的光辐照, 小分子抗氧化剂也易发生光解现象。

## 2.2 无机纳米填料防护研究

近年来, 无机纳米填料因其良好的抗热氧、湿热、光氧老化性能以及结构稳定性, 在环氧树脂防老化领域受到了极大的关注。无机纳米填料除了具有有机小分子稳定剂类似的功效外, 一些二维层状的无机纳米填料在聚合物基体中还具有良好的物理阻隔作用, 能够增加水分子和氧的扩散曲折性<sup>[32]</sup>, 改善环氧树脂的抗老化性能。

Park 等<sup>[33]</sup>以双酚 A 二缩水甘油醚 (DGEBA) 为环氧树脂基体, 以纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或纳米 SiC 为纳米填料, 通过熔融共混分别制备了环氧树脂/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、环氧树脂/SiC 纳米复合材料。纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和纳米 SiC 的加入, 能够大幅提升环氧树脂的热稳定性。当填料的质量分数为 15% 时, 环氧树脂的程序积分分解温度由 630 °C 分别提升到环氧树脂/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 853 °C 和环氧树脂/SiC

的 858 °C。邱军等<sup>[34]</sup>制备了碳纤维/氨基化碳纳米管-环氧树脂三相复合材料, 并研究了其耐老化性能, 研究发现, 三相复合材料的耐湿热性能、耐热氧老化性能和耐盐雾性能明显高于碳纤维/环氧树脂复合材料。这得益于氨基化的碳纳米管增强了基体树脂与碳纤维之间的界面性能。与此同时, 还进一步促进了环氧树脂的固化过程, 使得基体中的孔隙率下降。Zhai 等<sup>[35]</sup>通过加入铝粒子来提高 E-44 环氧树脂体系的抗紫外老化性能, 当紫外光老化 100 d 后, 添加 6% 铝粒子的环氧树脂复合材料的拉伸强度和弯曲强度比未添加铝粒子的环氧树脂分别高 71% 和 91%。这是因为铝粒子减缓了环氧树脂老化过程中 RCONH—基团的断裂, 从而降低了环氧树脂的强度损失率。王栋等<sup>[36]</sup>利用纳米 CeO<sub>2</sub> 对环氧树脂进行了改性, 研究表明, 纳米 CeO<sub>2</sub> 有较强的紫外屏蔽作用。纳米 CeO<sub>2</sub> 的最佳添加量为 0.8%, 此时改性环氧树脂薄膜对 254 nm 的紫外吸光度最大, 薄膜的力学性能得到提高, 紫外使用寿命增加了 62%, 抗拉强度保持率提升了 35%。Starkova 等<sup>[37]</sup>研究了纳米石墨烯对环氧树脂水热老化的稳定作用, 结果表明, 经过 80 °C 的水热老化后, 纯环氧树脂的  $t_g$  降低了近 90 °C, 添加了 0.3% 纳米石墨烯的环氧树脂复合材料的  $t_g$  下降幅度仅为 8 °C。这得益于石墨烯二维层状结构发挥的阻隔作用抑制了水分子在基体内部扩散, 减弱了水分子的塑化作用, 因而  $t_g$  的变化不明显。

无机纳米填料在聚合物基体中不易迁移, 能够稳定地发挥抗老化作用。不过, 相比于有机小分子防老剂, 大部分无机纳米填料类防老剂在聚合物基体中的分散性较差, 在实际应用过程中还需要解决好其在聚合物基体中分散性的问题。

## 2.3 共聚或共混改性研究

采用共聚或共混的方法来提高环氧树脂的抗老化性能是环氧树脂老化防护的另一重要措施。共聚改性是指将其他单体与环氧树脂单体进行聚合反应, 得到一定结构和性能的共聚物; 共混改性是指用其他聚合物与环氧树脂进行物理共混, 制备出综合性能良好的聚合物合金。共聚或共混改性是利用其他单体或聚合物的优点, 减少环氧树脂的老化薄弱点, 从而增强环氧树脂的抗老化性能。

Yang 等<sup>[38]</sup>通过 2-(3,4-环氧己基)甲基二乙氧基硅烷 (EMDS) 与二甲基二乙氧基硅烷共水解缩合制备了硅环氧树脂。一方面, 它可以克服硅树脂的附着力差和力学性能差的缺点; 另一方面, 它对热和紫外光的敏感性比商用脂环族环氧树脂 CEL-2021P 要低, 具有较好的热稳定性和抗紫外光性能。相比于商用脂环族环氧树脂 CEL-2021P, 其起始热分解温度  $t_{5\%}$  提高了近 29 °C。Kim 等<sup>[39]</sup>研究了氰酸酯树脂对双酚 A 型环氧树脂的热稳定性的影响, 研究发现, 随着氧

酸酯的组分不断增加,环氧树脂合金的玻璃化转变温度和热稳定性不断提高。当氰酸酯的添加量为40份时,热分解温度提高了80℃。这可能是因为氰酸酯单体的多环三聚反应生成了三嗪环,以及氰酸酯树脂和环氧树脂网络结构反应导致交联度增加所引起的。邱琪浩<sup>[40]</sup>将环氧树脂TDE-85、环氧树脂E-44、苄基环氧树脂共混改性,采用芳香胺类固化剂进行固化,制备出了吸水率极低的共混树脂体系。

共聚或共混的方法能够很大程度上改善环氧树脂的耐候性,但是在实际应用中也需要注意一些问题。在一些共聚改性过程中,环氧树脂单体上的极性官能团会作为反应位点参与反应,得到的共聚物所含的极性官能团数量较少。然而,环氧树脂优异的粘接性就是来源于极性官能团,共聚改性的方法会在一定程度上影响其粘接性。针对于共混改性来说,聚合物之间大多都是不混溶的,而且常常存在相界面张力过大和两相间的粘合力较低的情况,导致难以实现良好的分散,这些是值得考虑的问题。

### 3 结语

环氧树脂材料因含有交联结构以及苯环、羟基、胺基和醚键等不饱和键或极性基团,在贮存、服役过程中,易出现各种老化失效现象。目前,国内外学者对环氧树脂材料的物理老化、热氧化、湿热老化、光氧化等失效形式开展了较多的研究,对老化失效机理也有了一定的认识。但现有老化研究都是在环氧树脂老化一定时间后再对样品进行测试表征,对于环氧树脂老化全过程的机理剖析不够全面。因此,未来可将微观原位检测技术应用在环氧树脂老化机理的研究上来,比如升温红外技术、升温/紫外电磁顺磁共振波谱技术等,对老化过程中的微观分子、自由基反应历程实时、直观、连续地呈现出来。许多研究者也结合环氧树脂的老化机理,在其老化防护领域开展了许多有意义的工作,尤其是在有机小分子、无机纳米填料防护和聚合物共聚或共混改性等方面。不过,在这方面还有许多工作值得开展。例如,针对现有稳定助剂效率低、易迁移、功能单一等缺陷,发展一系列高效、非迁移、多功能的新型稳定助剂,比如石墨烯、碳纳米管、聚多巴胺<sup>[41]</sup>等纳米粒子及其衍生物;开发抗老化性能优异的新型环氧树脂单体和固化剂,比如氢化环氧树脂<sup>[42]</sup>、脂环胺类固化剂;对现有成熟应用的单体进行改性,接枝抗老化性能优异的其他分子,比如接枝硅氧烷、胺类小分子抗氧剂等。

#### 参考文献:

[1] 辛东嵘. 湿热环境中环氧树脂力学性能和界面破坏机理的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.  
XIN Dong-rong. Mechanical Properties and the Interface

Failure Mechanism of Epoxy Resin under Hygrothermal Condition[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.

- [2] YU Bin, JIANG Zhen-yu, YANG Jing-lei. Long-Term Moisture Effects on the Interfacial Shear Strength between Surface Treated Carbon Fiber and Epoxy Matrix[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 78: 311-317.
- [3] MCGRATH L M, PARNAS R S, KING S H, et al. Investigation of the Thermal, Mechanical, and Fracture Properties of Alumina-Epoxy Composites[J]. Polymer, 2008, 49(4): 999-1014.
- [4] ODEGARD G M, BANDYOPADHYAY A. Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011, 49(24): 1695-1716.
- [5] KONG E S W, WILKES G L, MCGRATH J E, et al. Physical Aging of Linear and Network Epoxy Resins[J]. Polymer Engineering and Science, 1981, 21(14): 943-950.
- [6] MOOSBURGER-WILL J, GREISEL M, HORN S. Physical Aging of Partially Crosslinked RTM6 Epoxy Resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(23): 205-212.
- [7] WANG B, GONG W, LIU W H, et al. Influence of Physical Aging and Side Group on the Free Volume of Epoxy Resins Probed by Positron[J]. Polymer, 2003, 44(14): 4047-4052.
- [8] RIVATON A. Photochemical and Thermal Oxidation of Poly(2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide)[J]. Polymer Degradation and Stability, 1995, 49(1): 11-20.
- [9] 高岩磊, 崔文广, 牟微, 等. 环氧树脂粘合剂热氧化行为研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(2): 72-74.  
GAO Yan-lei, CUI Wen-guang, MU Wei, et al. Study on Thermo-Oxidation Aging Performance of Epoxy Adhesive[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(2): 72-74.
- [10] 林晓波. 环氧树脂粘合剂热氧化机理分析[J]. 化工管理, 2017(8): 106.  
LIN Xiao-bo. Analysis of Thermal Oxidation Aging Mechanism of Epoxy Resin Adhesive[J]. Chemical Enterprise Management, 2017(8): 106.
- [11] 陈昊. 热氧化对环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料击穿性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2013.  
CHEN Hao. Effect of Thermo-Oxidative Aging on Breakdown Properties of Epoxy/Montmorillonite Nanocomposites[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2013.
- [12] YANG Yong-ming, XIAN Gui-jun, LI Hui, et al. Thermal Aging of an Anhydride-Cured Epoxy Resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 118: 111-119.
- [13] YU Bin, JIANG Zhen-yu, YANG Jing-lei. Long-Term Moisture Effects on the Interfacial Shear Strength between Surface Treated Carbon Fiber and Epoxy Matrix[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 78: 311-317.

- [14] 郑亚萍, 张娇霞, 许亚洪, 等. 环氧树脂湿热老化机理的正电子湮没实验[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(8): 110-113.  
ZHENG Ya-ping, ZHANG Jiao-xia, XU Ya-hong, et al. Moisture Absorption Mechanism of Epoxy Resin Matrices through Positron Annihilation Technique[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(8): 110-113.
- [15] WANG Man, XU Xiao-wei, JI Jin, et al. The Hygrothermal Aging Process and Mechanism of the Novolac Epoxy Resin[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 107: 1-8.
- [16] NIU Yi-fan, YAN Yan, YAO Jia-wei. Hygrothermal Aging Mechanism of Carbon Fiber/Epoxy Resin Composites Based on Quantitative Characterization of Interface Structure[J]. Polymer Testing, 2021, 94: 107019.
- [17] STOCCHI A, PELLICANO A, ROSSI J P, et al. Physical and Water Aging of Glass Fiber-Reinforced Plastic Pipes[J]. Composite Interfaces, 2006, 13(8/9): 685-697.
- [18] MORLAT S, MAILHOT B, GONZALEZ D, et al. Photo-Oxidation of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. 1. Influence of Nanoclay and Compatibilizing Agent[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(3): 377-383.
- [19] LUO Hong, KIM J K, SCHUBERT E F, et al. Analysis of High-Power Packages for Phosphor-Based White-Light-Emitting Diodes[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(24): 243505.
- [20] ZHANG G, PITT W G, GOATES S R, et al. Studies on Oxidative Photodegradation of Epoxy Resins by IR-ATR Spectroscopy[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 54(4): 419-427.
- [21] RAGOSTA G, ABBATE M, MUSTO P, et al. Spectroscopic, Mechanical and Dynamic-Mechanical Studies on the Photo-Aging of a Tetrafunctional Epoxy Resin[J]. Macromolecular Symposia, 2009, 286(1): 34-41.
- [22] 潘玉胜. 环氧树脂胶粘剂在 UV/O<sub>3</sub> 环境中的降解规律研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2016.  
PAN Yu-sheng. Degradation of Epoxy Adhesive in UV/O<sub>3</sub> Environment[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2016.
- [23] 付晨阳, 倪爱清, 王继辉, 等. 紫外老化对玻璃纤维增强环氧树脂基复合材料疲劳性能的影响[J]. 复合材料科学与工程, 2020(7): 74-80.  
FU Chen-yang, NI Ai-qing, WANG Ji-hui, et al. Effects of UV Aging on Fatigue Properties of Glass Fiber Reinforced Epoxy Resin Composites[J]. Composites Science and Engineering, 2020(7): 74-80.
- [24] MI Yan, LIU Lu-lu, DENG Sheng-chu, et al. Electrothermal Aging Characteristics of Epoxy Resin under Bipolar Exponential Decay Pulse Voltage and Its Insulation Life Evaluation Based on Cole-Cole Model[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26(3): 784-791.
- [25] 陈哲. 核电站环氧树脂涂层老化机理及寿命分析[D]. 上海: 上海交通大学, 2013.  
CHEN Zhe. Study of Aging and Lifetime for the Epoxy Coatings in Nuclear Power Plant[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2013.
- [26] 唐莎. 试样尺寸对水及碱环境下环氧树脂的长期性能影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.  
TANG Sha. Effect of Sample Size on the Long-Term Properties of Epoxy Resins Immersed Water and Alkaline Solution[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [27] ABDELWAHAB N A, EL-NASHAR D E, EL-GHAFFAR M A A. Polyfuran, Polythiophene and Their Blend as Novel Antioxidants for Styrene- Butadiene Rubber Vulcanizates[J]. Materials & Design, 2011, 32(1): 238-245.
- [28] 曹诺, 符永高, 王玲, 等. 废 PCB 粉料/环氧树脂再生复合材料的抗热氧化改性研究[J]. 塑料科技, 2016, 44(12): 43-46.  
CAO Nuo, FU Yong-gao, WANG Ling, et al. Study on Thermo-Oxidation Aging Resistance of Waste PCB Non-Metallic Powder/Epoxy Resin Recycled Composites[J]. Plastics Science and Technology, 2016, 44(12): 43-46.
- [29] 赵立杰, 刘军, 汪建新. 环氧树脂耐候性能的研究[J]. 齐齐哈尔大学学报(自然科学版), 2010, 26(3): 54-56.  
ZHAO Li-jie, LIU Jun, WANG Jian-xin. The Study of Epoxy Resin Weathering Resistance to Weather[J]. Journal of Qiqihar University (Natural Science Edition), 2010, 26(3): 54-56.
- [30] 陈宇豪, 刘福伟, 陈吉, 等. 酚醛环氧/环氧树脂复合涂层不同紫外线吸收剂含量时的抗老化性能[J]. 材料保护, 2015, 48(9): 41-44.  
CHEN Yu-hao, LIU Fu-wei, CHEN Ji, et al. Ageing Resistance of Phenol Aldehyde Epoxy / Epoxy Resin Composite Coatings with Various Contents of UV Absorber[J]. Materials Protection, 2015, 48(9): 41-44.
- [31] GEORGE G A, SACHER R E, SPROUSE J F. Photo-Oxidation and Photoprotection of the Surface Resin of a Glass Fiber-Epoxy Composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1977, 21(8): 2241-2251.
- [32] 刘世乡, 杨俊龙, 黄亚江, 等. 石墨烯在聚合物阻燃与防老化应用中的研究进展[J]. 中国材料进展, 2016, 35(11): 843-848.  
LIU Shi-xiang, YANG Jun-long, HUANG Ya-jiang, et al. Review on the Effect of Graphene on the Flame Retardancy and Aging Properties of Polymeric Materials[J]. Materials China, 2016, 35(11): 843-848.
- [33] JIN Fan-long, PARK S J. Thermal Properties of Epoxy Resin/Filler Hybrid Composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(11): 2148-2153.
- [34] 邱军, 陈典兵, 邱挺挺, 等. 碳纤维/碳纳米管-环氧树脂复合材料的耐老化性能[J]. 材料研究学报, 2013, 27(2): 131-138.  
QIU Jun, CHEN Dian-bing, QIU Ting-ting, et al. Aging Properties of Carbon Nanotubes/Carbon Fiber/Epoxy Resin Composites[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2013, 27(2): 131-138.

- [35] ZHAI Zhe, FENG La-jun, LI Guang-zhao, et al. The Anti-Ultraviolet Light (UV) Aging Property of Aluminium Particles/Epoxy Composite[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 305-308.
- [36] 王栋, 解立峰, 王翠华, 等. 纳米 CeO<sub>2</sub> 改性环氧树脂抗紫外老化[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(12): 3530-3534.
- WANG Dong, XIE Li-feng, WANG Cui-hua, et al. Anti Ultraviolet Aging of Epoxy Resin Modified by Nano CeO<sub>2</sub>[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(12): 3530-3534.
- [37] STARKOVA O, CHANDRASEKARAN S, PRADO L A S A, et al. Hydrothermally Resistant Thermally Reduced Graphene Oxide and Multi-Wall Carbon Nanotube Based Epoxy Nanocomposites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(2): 519-526.
- [38] YANG Xin, HUANG Wei, YU Yun-zhao. Synthesis, Characterization, and Properties of Silicone-Epoxy Resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120(2): 1216-1224.
- [39] KIM B S. Effect of Cyanate Ester on the Cure Behavior and Thermal Stability of Epoxy Resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 65(1): 85-90.
- [40] 邱琪浩. 耐湿热环氧树脂基体的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2008.
- QIU Qi-hao. Study on Preparation and Properties of Hot-Wet Resistant Epoxy Resins[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2008.
- [41] LIU Shi-xiang, YANG Jun-long, LIU Qiang, et al. Polydopamine Particles as a B-Nucleating Agent and Antioxidant for Isotactic Polypropylene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 363: 1-12.
- [42] WEI Jing-jing, MA Song-qi, YUE Hong, et al. Comparison of Hydrogenated Bisphenol a and Bisphenol a Epoxies: Curing Behavior, Thermal and Mechanical Properties, Shape Memory Properties[J]. *Macromolecular Research*, 2018, 26(6): 529-538.

责任编辑: 刘世忠