

# 聚合物基复合材料基体的类型

★复合材料基体包括**热固性树脂**和**热塑性树脂**两类。

① **热固性树脂**(thermosetting resin) :

- ❖ 受热会软化，发生分子链的交联反应，这种固化反应使其由线型转化为体型高分子结构，成为不熔不溶状态。
- ❖ 上述为不可逆反应，冷却后再受热它不会变软和熔化，强热则会分解破坏。
- ❖ 热固性树脂包括：**环氧树脂、不饱和聚酯树脂、热固性酚醛树脂**等。

## ② 热塑性树脂( thermoplastic resin):

- ❖ 可以反复受热软化（或熔化）和冷却凝固。
- ❖ 热塑性树脂是线型高分子化合物。
- ❖ 以它为基体的复合材料能采用塑料加工的类似工艺（如注射、模塑……）来加工。
- ❖ 热塑性聚合物包括：**聚酰亚胺、双马来酰亚胺、热塑性酚醛树脂、聚醚醚酮、聚醚酮酮等。**

## ★聚合物基体（Polymer Matrix）在复合材料中的作用：

- ❖ 固结分散的增强体以形成复合材料整体和赋予制件形状、
- ❖ 保护增强体不受或少受环境的不利影响、
- ❖ 在复合材料受力时，向增强体传递载荷使它们发挥承力功能、
- ❖ 决定复合材料的加工性能。

# 第4章 不饱和聚酯树脂

---

4.1 概述

4.2 不饱和聚酯树脂的合成

4.3 不饱和聚酯树脂的应用

## 4.1 概述

**不饱和聚酯树脂** (Unsaturated Polyester Resins, 简记为UPR或UP) 是由**不饱和二元羧酸** (或酸酐)、**饱和二元羧酸** (或酸酐) 组成的混合酸与**多元醇**缩聚而成的、具有酯键和不饱和双键的线型高分子化合物。

通常**聚酯化缩聚反应**是在**190~220°C**进行, 直至达到预期的酸值 (或黏度) 。

在聚酯化缩聚反应结束后, 趁热加入一定量的**乙烯基单体**, 配成黏稠的液体, 这样的聚合物溶液称为**不饱和聚酯树脂**。

由于在聚酯链中存在着**不饱和双键**，在适当条件下，这种聚酯可以转变为不熔不溶状态。稍后发现，若再加入**乙烯基单体**，则不饱和聚酯的**固化速率**可以提高**30倍**。这一重要发现导致了1941年不饱和聚酯在工业上获得应用。并诞生了现代复合材料——**玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂**（俗称**玻璃钢**）。



## **中国内地不饱和聚酯树脂产销量前8家公司：**

**浙江天和(集团)(77kt)、**

---

**广东番禺福田公司 (55kt)、**

**江苏常州亚邦化学有限公司(50kt)、**

**福建泉州诺亚化工有限公司(28kt)、**

**温州中侨树脂化工实业公司、**

**江苏富菱化工有限公司、**

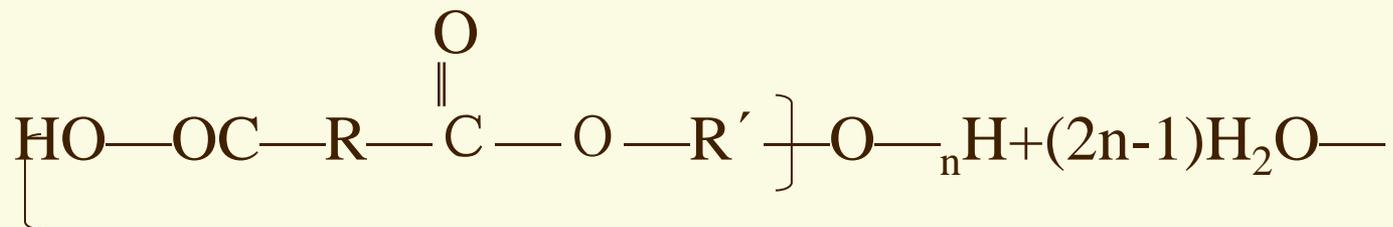
**常州华日新材有限公司、**

**金陵帝斯曼树脂有限公司**

**南京费隆复合材料有限公司。**

## 4.2 不饱和聚酯树脂的合成

★通常不饱和聚酯是由**不饱和二元羧酸或酸酐**及**饱和二元羧酸或酸酐**与**多元醇**经缩聚反应合成。



## 4.2.1 不饱和聚酯树脂的合成原料

① **不饱和二元羧酸或酸酐**(unsaturated diacids or anhydrides)

马来酸或酸酐(Maleic acid or anhydride)

富马酸(Fumamic acid)

② **饱和二元羧酸**(saturated diacid)**或酸酐**

邻苯二甲酸酐(orthophthalic anhydride)

间苯二甲酸(isophthalic acid)

③ **二元醇**(diols)

乙二醇(ethylene glycol)

丙二醇(propylene glycol)

# 反应物选择原则

---

不饱和聚酯链中存在着**不饱和双键**，因此可以在加热、光照、高能辐射以及引发剂的作用下与交联单体进行共聚，交联固化成三维网络的体型结构。

不饱和聚酯在交联后的质性多变，这取决于所用**二元酸**的类型与数量及**二元醇**的类型。

## ① 二元酸：

工业上合成不饱和聚酯树脂时，多采用**不饱和二元酸**（如顺丁烯二酸酐和反丁烯二酸）和**饱和二元酸**（如邻苯二甲酸酐和间苯二甲酸酐等）的**混合组分**，以调节其中的双键含量。

不饱和酸与饱和酸的**投料比**对不饱和聚酯的性能有很大影响。以顺酐、苯酐和丙二醇缩聚为例，不饱和酸 / 饱和酸 = 1/1（摩尔比）是一个极限比值，低于此比值时树脂固化后材料为塑性；高于此比值时则为弹性。通常称1/1（摩尔比）投料的不饱和聚酯树脂为“**低活性**”，高于此值（如2/1或3/1）称为“**中活性**”或“**高活性**”。

## ② 二元醇

最常用的二元醇是**1,2-丙二醇**、**乙二醇**，此外还有**2,2-二甲基-1,3-丙二醇**和**二酚基丙烷二丙二醇醚**等。

合成不饱和聚酯树脂主要用**二元醇**或**一元醇**作为分子链长的控制剂，采用多元醇得到的聚酯有支链结构，且软化点高。

一般用**乙二醇**与**18%的丙二醇**混合成醇组分使用。在二元醇中可以加入**二酚基丙烷二丙二醇醚**，合成后得到**双酚A型聚酯树脂**。该树脂具有优异的耐化学腐蚀（耐碱）性。

# 不饱和聚酯的相对分子质量

---

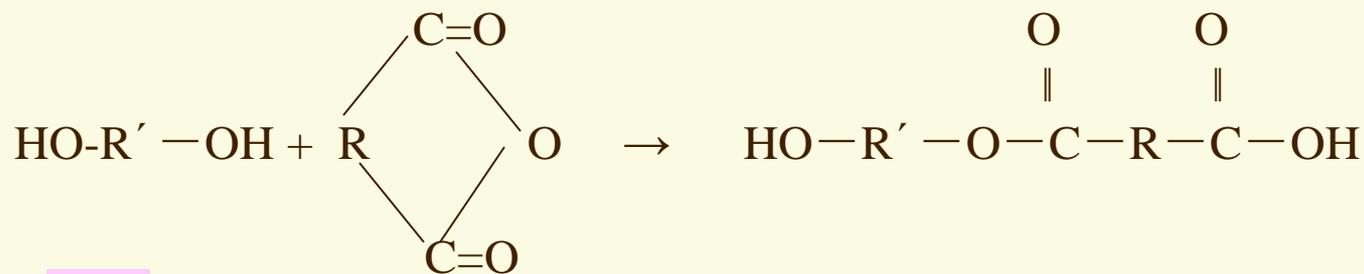
在合成不饱和聚酯时二元醇约过量5% ~ 10%(摩尔分数)，其相对分子质量在1000 ~ 3000左右。

研究表明，不饱和聚酯的相对分子质量为2000 ~ 2500左右时，固化树脂具有较好的物理性能。

## 4.2.2 不饱和聚酯的合成反应

不饱和聚酯树脂的合成完全遵循**线型缩聚反应**历程。  
以酸酐和二元醇进行缩聚反应为例，其特点如下：

① 首先进行**酸酐的开环加成**反应，形成**羧基酸**，即



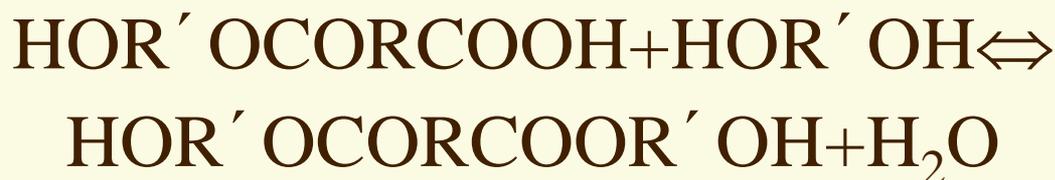
醇

酸酐

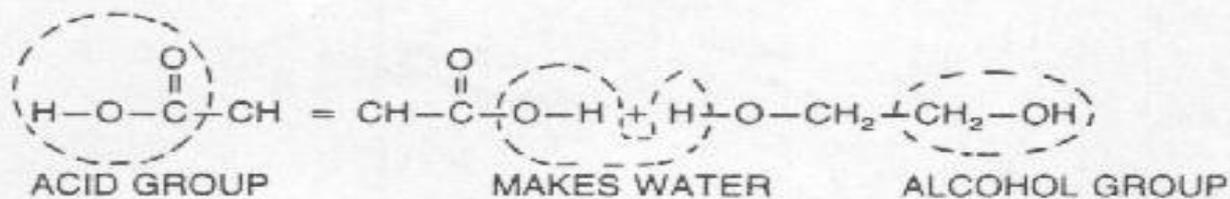
- ② 羧基可进一步进行**缩聚反应**，如羧基**分子间缩聚反应**，链增长。反应式为



- ③ 或者羧基**与二元醇进行缩聚反应**，得到的是**液态产物**：



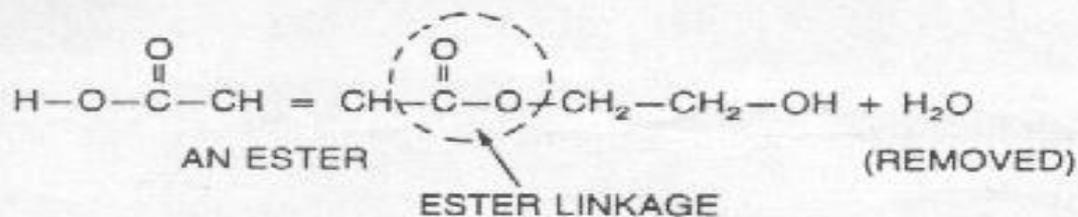
REACTANTS



MALEIC ACID  
(A DIACID)

ETHYLENE GLYCOL  
(A DIALCOHOL)

FIRST CONDENSATION  
REACTION PRODUCTS



POLYMERIZATION

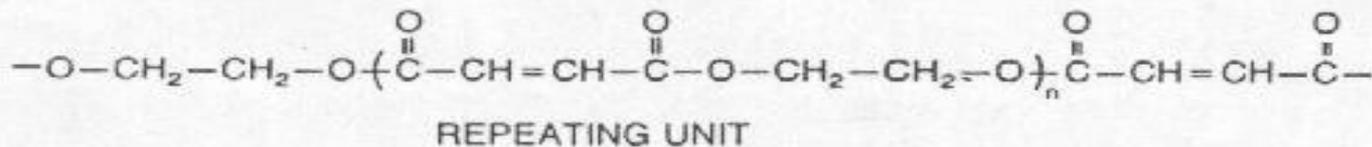


图4.1 不饱和聚酯的合成反应

## 4.2.3 交联单体的选择

- ◇ **交联单体有两个作用**，一是作为**溶剂**，使树脂具有适当的**操作黏度**；二是能**与树脂中的不饱和双键反应**，成为**三维网状结构的组成部分**。
- ◇ **选择交联单体时需考虑的问题是：**
  - 交联单体需与不饱和聚酯有好的共聚倾向；**
  - 需具有低的挥发速率；**
  - 能溶解聚酯；**
  - 沸点要高**

★**不饱和聚酯树脂常用的交联单体有：**

- ① **苯乙烯**：通常能使固化体系具有较好性能；
- ② **乙烯基甲苯（60%间+40%对）**：固化体系收缩率低，用于耐开裂制品；
- ③ **二乙烯基苯**：固化体系耐热性好，交联密度大，但性脆；
- ④ **甲基丙烯酸甲酯**：单独用时，与聚酯共聚倾向小，但可与其它交联单体如苯乙烯混用；
- ⑤ **邻苯二甲酸二烯丙酯**

图4.3 线型不饱和聚酯与苯乙烯交联形成的网络结构示意图



## 苯乙烯的优缺点：

---

- ① **优点**
  - a. 粘度低
  - b. 与树脂有良好的共混性
  - c. 对引发剂、促进剂溶解性好
  - d. 苯乙烯双键活泼，易于进行共聚反应
  - e. 价格便宜，材料来源广
- ② **缺点**
  - a. 沸点较低（ $145^{\circ}\text{C}$ ），易挥发
  - b. 有一定毒性

❖为了获得最佳的物理性能，苯乙烯的用量有最适宜的范围，这一范围与**不饱和聚酯结构类型、不饱和酸的含量以及相对分子质量**有关。

❖柔性不饱和聚酯中**不饱和酸成分较低**，通常需要**较高的苯乙烯含量**，以获得较好的拉伸强度。

❖而有**较高不饱和酸成分**的聚酯，则仅需**较低的苯乙烯含量**来获得适宜的性能，苯乙烯含量超过某一限度后，使固化物的脆性增加并具有较低的热变形温度。

# 苯乙烯用量对性能的影响

---

## ① 用量过多

- a. 胶液稀，操作时易流胶
- b. 制品固化收缩率大。

## ② 用量过小

- a. 树脂胶液粘度大，不易使用
- b. 固化不完全，制品软化温度低。

③ 一般用量在30 ~ 40%。

## 4.2.4 不饱和聚酯树脂的固化

☆ 不饱和聚酯树脂一般可通过**引发剂、光、高能辐射**等引发不饱和聚酯中的双键与可聚合的**乙烯基类单体**（通常为**苯乙烯**）进行**游离基型**共聚反应，使线型的聚酯分子链交联成具有**三维网络结构的体型分子**。

# (1) 不饱和聚酯树脂的固化机制

- ☆ 不饱和聚酯树脂以**游离基加聚反应**来固化
- ☆ 这种反应发生在不饱和聚酯的**不饱和双键**和交联单体的双键之间，而这些双键一定要由**催化剂或引发剂**来引发，且依从一般的**加成聚合反应机制**。



☆ **不饱和聚酯树脂**一般可通过**引发剂**、**光**（紫外光）、**高能辐射**等引发其中的双键与可聚合的**乙烯类单体**（如**苯乙烯**）进行**游离基型共聚反应**，使线型的**聚酯分子链**交联成具有**三维网络结构**的**体型分子**。

☆ **相对分子质量不高的线型聚酯**（室温下为黏性的液体或蜡状固体），通过与**乙烯类单体**共聚而交联成**坚硬的三维网络结构**的**体型分子**，此时，共聚物的**相对分子质量**在理论上趋于无穷大，可作为具有力学性能的**高分子材料**使用。

## (2) 不饱和聚酯树脂的固化过程

### ① 固化步骤

- a. **凝胶(gelation)**: 从起始黏流态树脂到半固态凝胶树脂（即从加热时可流动的树脂到虽加热也不能流动），可看作是从A阶向B阶的过渡阶段。
- b. **定型（或硬化, hardening）**: 从半固态凝胶到具有一定硬度和固定形状，树脂未完全固化，性能未完全稳定，可看作C阶前期。
- c. **熟化（后固化, post-cure or maturing）**: 树脂表观上已变硬，具有一定的力学性能、经过后处理即可具有满足使用要求的化学与物理性能，一般与定型期一道统称C阶。

## ② 引发剂的选择

◇ 有机过氧化物引发剂对不饱和聚酯的固化过程影响很大，采用引发剂的**优点是：**

♂ 可有效地控制树脂的固化**反应速度；**

♂ 使最终固化趋于完全，固化**产物性能稳定；**

♂ 配以适当促进剂后，可以满足**各种固化工艺要求。**

◇ 因此，对引发剂（或引发体系）的合理选择十分重要。

◇常用有机过氧化物引发剂的特性包括：

♂**临界固化温度**（一般为60~120℃，室温固化需加促进剂）

♂**半衰期**（定温下开始分解一半所需的时间，是衡量其活性的指标）

♂**活性氧含量**（一般为3.9%~12.7%）

♂**有效含氧量**（表示纯度的指标）

♂**活化能**（一般为104.5~167.2kJ/mol）

◇引发剂根据有机过氧化物的**活性**和**固化温度**来选择。

### ③ 引发剂的用量

---

- ① 用量增加，反应速度加快；
- ② 用量过少，反应速度慢，甚至固化不完全；
- ③ 用量过大，反应速度过快，放热峰过高，影响产品质量，而且成本高；
- ④ 引发剂用量一般控制在0.5 ~ 2%之间。

## ④ 促进剂

---

能降低引发剂分解活化能，从而降低引发温度的物质称为**促进剂**。

常用引发剂的临界温度均在 $60^{\circ}\text{C}$ 以上，难以满足不饱和聚酯树脂室温固化的要求。促进剂能显著降低有机过氧化物的“分解活化能”，实现引发剂在室温以下分解。

促进剂种类很多，各有其适用性。

对过氧化物有效的促进剂有，二甲基苯胺、二乙基苯胺、二甲基甲苯胺等。

对氢过氧化物有效的促进剂大都是具有变价的金属钴，如环烷酸钴、萘酸钴等。

促进剂与引发剂配套使用，引发剂 - 促进剂体系称为引发系统。

## 常用叔胺促进剂的反应活性:

**N, N二甲基对甲苯胺 > 二甲基苯胺 > 二乙基苯胺**

**表4.1 叔胺促进剂对聚酯固化速度的影响\***

叔胺类	用量	20°C固化时间
0	0	10天
二乙基苯胺	0.2%	30分钟
二甲基苯胺	0.2%	18分钟
N, N二甲基对甲苯胺	0.2%	4分钟

\*: 不饱和聚酯树脂+1%过氧化苯甲酰

**表4.2 环烷酸钴对聚酯固化速度的影响**

<b>引发剂及用量</b>	<b>促进剂及用量</b>	<b>固化时间</b>
2%过氧化甲乙酮	0	48×60min
2%过氧化甲乙酮	0.01%环烷酸钴	84min
2%过氧化环己酮	0	28×60min
2%过氧化环己酮	0.01%环烷酸钴	60min

## a. 室温固化 (20~50°C)

常温固化常用于**接触成型、冷压成型和注射成型**。

需选择在室温时能够引起链引发的氧化-还原引发体系，例如：**过氧化环己酮/环烷酸钴、过氧化二苯甲酰/二甲基苯胺**。

常温固化的特点是：**活性太高，树脂体系适用期太短，不易操作，但固化速度快**。

过氧化环己酮/环烷酸钴固化体系的缺点是：**需经较长的后固化时间（7天）**。为了缩短工艺周期，使制品性能快速稳定，可采用加热来加速后固化反应，**如室温/24h，再80°C/(2-3)h**。或加入少量的酮类（如丙酮）与钴盐形成络合物来提高固化速度。

## b. 中温 (50-100°C) 固化

中温固化用于**连续缠绕工艺**。

必须使用两种或两种以上引发剂组成的**复合引发体系**，在**过氧化酮类/环烷酸钴**体系中加少量**环烷酸锰**，使树脂的固化速度下降，适用期长（**常温下达8h**），以适应缠绕工艺对操作时间的要求。完成缠绕工序后，再升温至**60~90°C**以加速制品的固化。

### c. 高温 (100-160°C) 固化

高温固化用于片状模塑料 (SMC)、块状模塑料

(BMC) 等需高温 (达140°C) 和高压的热压成型工艺中。

需选择在高温下能引发游离基连锁反应的引发剂，如活性不太大的过氧化二异丙苯、过苯甲酸叔丁酯等。

一般，高温固化的引发剂的活化能较高，为充分发挥引发剂的最佳效能，可根据具体情况适当提高热压温度或延长时间。

## 4.2.5 不饱和聚酯树脂的性能

### (1) 物理性质

不饱和聚酯树脂的密度约为 $1.11\sim 1.20\text{g/cm}^3$ 左右，  
固化时体积收缩率较大，固化树脂的物理性质如下：

- ① **耐热性**：绝大多数不饱和聚酯树脂的**热变形温度**都在 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 左右，一些耐热性好的可达 $120^\circ\text{C}$ ；  
**线热膨胀系数** $\alpha_l$ 为  $(130\sim 150) \times 10^{-6}^\circ\text{C}$ 。

② 力学性能：不饱和聚酯树脂具有较高的拉伸强度、弯曲强度和压缩强度。

表4.3 通用刚性不饱和聚酯树脂的力学性能

性能	数值
拉伸强度/MPa	42~71
拉伸弹性模量/GPa	2.1~4.5
伸长率/%	1.3
压缩强度/MPa	92~190
弯曲强度/MPa	60~120

### ③ 介电性能：不饱和聚酯树脂的介电性能良好。

表4.4 通用刚性不饱和聚酯树脂的介电性能

性能	数值
体积电阻/( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$10^{14}$
击穿电压/( $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ )	15~20
介电常数/60Hz	3.0~4.4
功率因数/60Hz	0.003
耐电弧性/s	125

## (2) 化学性质

不饱和聚酯树脂耐水、稀酸、稀碱的性能较好，耐稀碱的性能尚可，但耐碱和耐有机溶剂的性能较差。原因：不饱和聚酯骨架主链上具有聚酯链键和不饱和双键，而在大分子链两端各带有羧基和羟基。主链上的双键可以发生水解反应，酸或碱可以加速该反应。与苯乙烯共聚交联后，可以大大降低水解反应的发生。

## **不饱和聚酯的主要优点：**

---

**在室温条件下快速固化，而且无挥发物；**

**粘度低，浸渍性好；**

**固化方法较多，如引发固化，紫外固化等；**

**力学性能和电性能好；**

**耐化学腐蚀性好；**

**能透光、易着色，外表层能同时实现防护和装饰作用。**

## 不饱和聚酯的主要**缺点**:

---

**固化收缩较大 (7% ~ 8%) ;**

**固化要求严格, 环境温度和湿度对固化影响较大;**

**易燃烧;**

**固化剂易燃烧爆炸;**

**粘接强度比环氧树脂低。**

## 4.3 不饱和聚酯树脂的应用

不饱和聚酯树脂的制品主要分为**增强**和**非增强**两大系列。

**增强制品**主要有冷却塔、船艇、化工防腐设备、车辆部件、门窗、活动房、卫生设备、食品设备、娱乐设备及运动器材等。

**非增强制品**主要有家具涂料、粘接剂、宝丽板、纽扣、仿象牙和仿玉工艺品、人造大理石、人造水晶、人造玛瑙、人造花岗岩等。



图4.3 不饱和聚酯增强制品

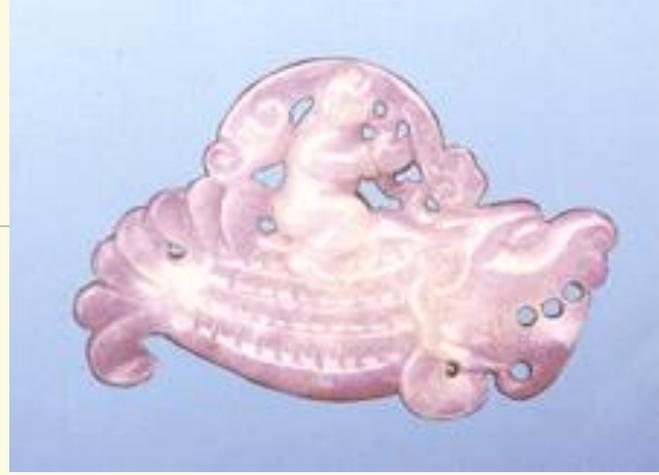


图4.4 不饱和聚酯非增强制品

# 不饱和聚酯树脂的应用实例：新能源汽车电池包壳体

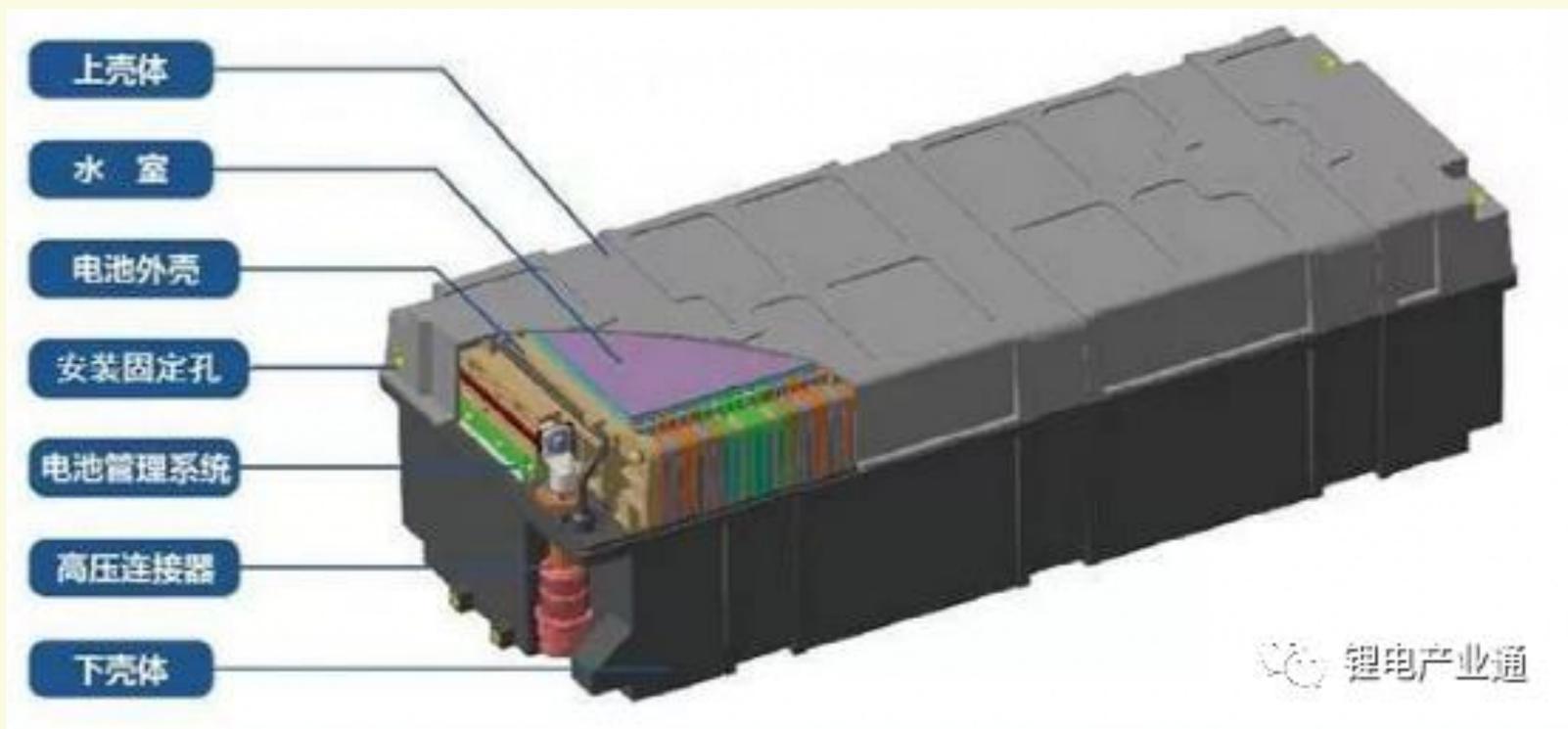


图4.5 新能源汽车电池

轻量化是电动汽车绕不开的课题，除了车身结构的轻量化，电池包本身也需要轻量化，除了电池能量密度提升、电池模块优化设计以外，**电池壳的轻量化也是努力的方向之一。目前越来越多的电池包壳体采用了SMC方案。**

SMC复合材料（Sheet molding compound）即片状模塑料，是一种干法制造不饱和聚酯玻璃钢制品的模塑料。主要原料由GF（专用纱）、UP（不饱和树脂）、低收缩添加剂，填料及各种助剂组成。

**表4.5 不饱和聚酯树脂SMC配方组成及作用**

生产原料	用途
不饱和树脂UP	不饱和聚脂树脂(UP)，固化交联成型作用
低收缩剂PS	改善制品收缩,保证尺寸稳定性
固化剂TBPB	固化剂引发树脂在高温下固化
阻聚剂PBQ	阻聚剂，适当调整模压时的固化时间
硬脂酸锌Zn-st	内脱模剂，起脱模作用，防止制品粘模
苯乙烯SM	稀释剂，起调节树脂糊粘度作用
碳酸钙CaCO <sub>3</sub>	常用填料碳酸钙
氧化镁MgO	通过增调作用使SMC从利于玻纤浸渍的低粘度转化为不粘手的高粘度
色浆TONER	对有颜色要求的制品进行着色
短切玻纤CHOPPED STRANDS	增强材料，起提供SMC制品强度作用

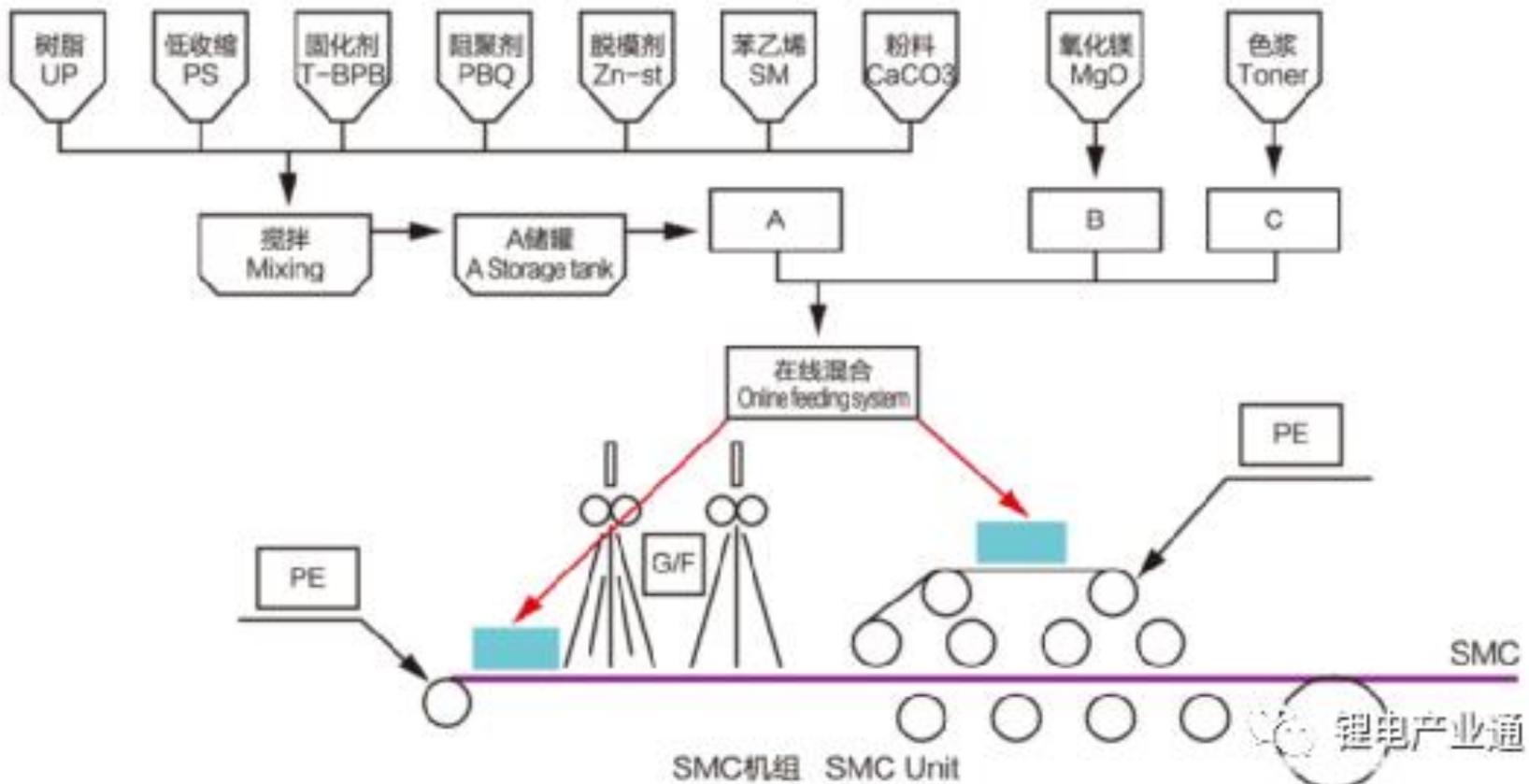


图4.6 SMC工艺流程图

**SMC 生产设备分二部分：一是配制树脂糊设备，一般使用高速分散机；二是SMC复合机。**

## **SMC材料与传统金属材料相比，有以下几个优点：**

- 1、高比强度，高比模量。SMC比重为 $1.7 - 1.9\text{g/cm}^3$ ，代替金属材料有明显的减重效果，SMC产品重量比金属件轻40%；**
- 2、SMC制品的可设计性强，通过优化结构可整体成型，减少二次装配。SMC产品模具价格比金属冲压模具低50-60%，SMC产品价格比金属件低10%-15%；**
- 3、热膨胀系数低，尺寸稳定；**
- 4、耐腐蚀，SMC的耐电解液、耐酸、耐碱性比金属材料如钢、铝要好的多，永不会生锈。**
- 5、减震性好，耐冲击，共振小；**
- 6、绝缘性能优于金属材料。**



北汽



起亚上箱体



国能下箱体



东风商用下箱体



广汽



亿能



沃特玛下箱体

图4.7 电池包上下箱体SMC材料

代表性生产企业：常州同创复合材料有限公司；常州市方达热固塑料有限公司；宁波华缘新材料股份有限公司；艾蒂复合材料（上海）有限公司、河南沁阳市亚鑫复合材料有限公司；振石集团华美新材料有限公司；温州宏晓复合材料有限公司；广东施丹航空科技股份有限公司等。

# 第5章 环氧树脂

---

## 5.1 概述

## 5.2 各类环氧树脂的结构特点及性能

## 5.3 固化剂

## 5.4 环氧树脂的应用

# 5.1 概述

环氧树脂（Epoxy resin）出现于**20世纪30年代**，由瑞士的Pierre Castam和美国的 S.O.Greenlee首先合成，

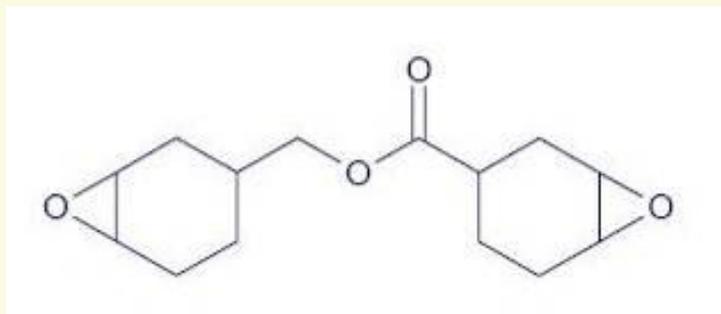
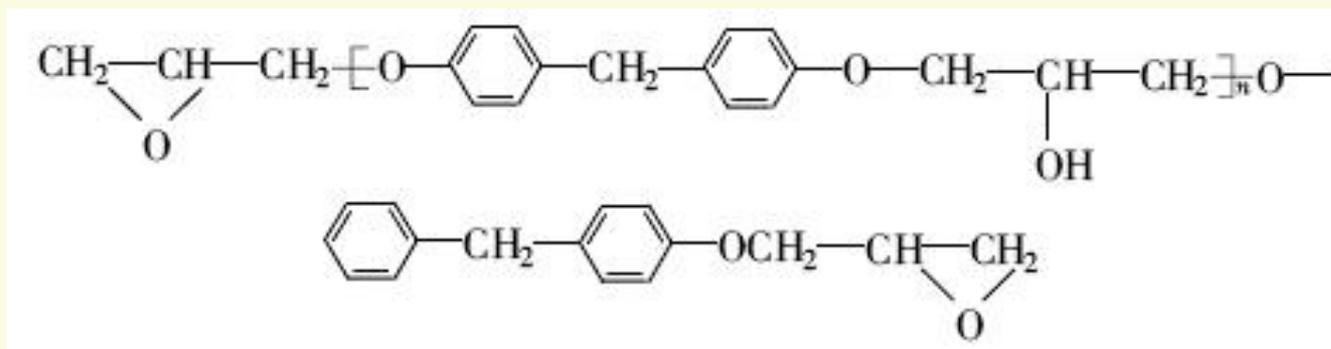
于**40年代**工业化

**60年代**以来，广泛用于碳纤维增强复合材料，是聚合物基复合材料**最重要的**基体。



# (1) 环氧树脂的定义和特性

分子中含有两个或两个以上环氧基团的线型有机高分子化合物。环氧基团可以位于分子链的末端、中间或成环状结构。



# 环氧树脂的特性

- a、**具有多样化的形式**：树脂、固化剂、改性剂体系几乎可以适应各种应用对形式提出的要求，其范围可以从极低的粘度到高熔点固体。
- b、**固化方便**：选用各种不同的固化剂，环氧树脂体系几乎可以在0~180°C温度范围内固化。
- c、**收缩率低**：固化反应是通过直接加成反应或树脂分子中环氧基的开环聚合反应来进行的，没有水或其它挥发性副产物放出。与不饱和聚酯树脂、酚醛树脂相比在固化过程中显示出很低的收缩性（1%-2%）。

d、**粘结强度高，粘结面广**：因为环氧树脂的结构中存在**羟基、醚键和活性极大的环氧基**，使对各种物质具有很高的粘附力。环氧树脂固化时的收缩性低，产生的内应力小，这也有助于提高粘附强度。可做环氧结构胶。

e、**力学性能高**：固化后的环氧树脂体系具有具有有很强的内聚力，分子结构致密，其力学性能高于酚醛树脂和不饱和聚酯等通用型热固性树脂。

f、**电绝缘性**：固化后的环氧树脂体系是一种具有高介电性能、耐表面漏电、耐电弧的优良绝缘材料，是热固性树脂中介电性能最好的品种之一。

i、**耐霉菌**：固化的环氧树脂体系耐大多数霉菌，可以在苛刻的热带条件下使用。

g、**化学稳定性好**: 固化后的环氧树脂体系具有优良的耐碱性、耐酸性和耐溶剂性，其耐腐蚀性优于不饱和聚酯树脂、酚醛树脂等热固性树脂。像固化环氧体系的其它性能一样，化学稳定性也取决于所选用的树脂和固化剂。适当地选用环氧树脂和固化剂，可以使其具有特殊的化学稳定性能。

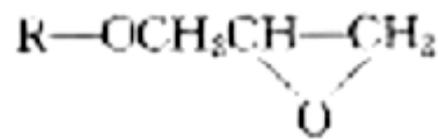
h、**尺寸稳定性**: 上述的许多性能的综合，使环氧树脂体系具有突出的尺寸稳定性和耐久性。

## (2) 环氧树脂的分类、型号及命名方法

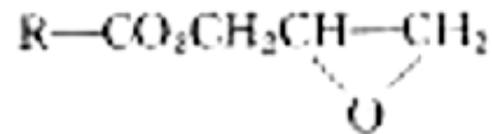
按**分子结构**可将环氧树脂分为五类：

- ★ 缩水甘油醚 (glycidyl ether) 类
- ★ 缩水甘油酯 (glycidyl ester) 类
- ★ 缩水甘油胺 (glycidyl amine) 类
- ★ 线型脂肪族 (linear aliphatic group) 类
- ★ 环型脂肪族 (cycloaliphatic group) 类
- ★ 它们的分子式示于下页
- ★ 还存在其他一些分类方法，如将环氧树脂分为双酚A型、酚醛多环氧、环状脂肪族和其他。

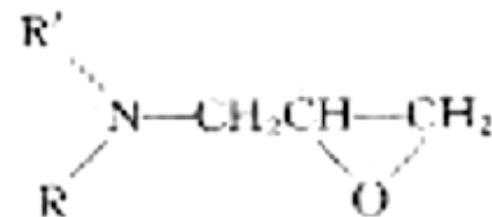
① 缩水甘油醚类



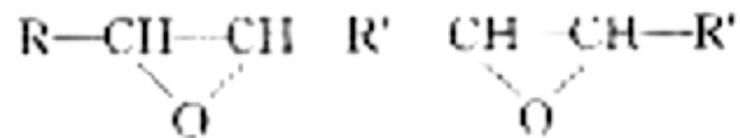
② 缩水甘油酯类



③ 缩水甘油胺类



④ 线型脂肪族类



⑤ 脂环族类

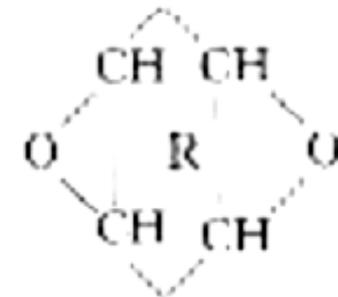


图5.1 环氧树脂的分类

# ★ 环氧树脂的分类、型号及命名方法

- ★ 环氧树脂按其主要组成物质而分类。根据中华人民共和国国家标准GB1630—79（“环氧树脂的分类及其型号”）：
- ★ 其代号的**第一个大写字母**取其主要组成物质汉语拼音的第一个字母，若遇相同则加取第二个小写字母。
- ★ **第二个大写字母**表示有改性物质。
- ★ 环氧树脂的主要类别见下页。

# 环氧树脂的主要类别

- E** 二酚基丙烷型环氧树脂
- EG** 有机硅改性二酚基丙烷型环氧树脂
- ET** 有机钛改性二酚基丙烷型环氧树脂
- EX** 溴改性二酚基丙烷型环氧树脂
- EL** 氯改性二酚基丙烷型环氧树脂
- Ei** 二酚基丙烷侧链型环氧树脂
- F** 酚醛多环氧树脂
- B** 丙三醇环氧树脂
- L** 有机磷环氧树脂
- H** 3, 4-环氧基-6-甲基环己烷甲酸-3', 4'-环氧基-6'-甲基环己烷甲酯型环氧树脂

<b>G</b>	硅环氧树脂
<b>N</b>	酚酞环氧树脂
<b>S</b>	四酚基环氧树脂
<b>J</b>	间苯二酚环氧树脂
<b>A</b>	三聚氰酸环氧树脂
<b>R</b>	二氧化双环戊二烯环氧树脂
<b>Y</b>	二氧化乙烯基环己烯环氧树脂
<b>YJ</b>	二甲基代二氧化乙烯基环己烯环氧树脂
<b>D</b>	环氧化聚丁二烯环氧树脂
<b>W</b>	二氧化双环戊烯基醚树脂
<b>Zg</b>	脂肪酸甘油酯
<b>Lg</b>	脂环族缩水甘油酯

# 环氧树脂的型号

环氧树脂的型号由下列因素构成：

一或两个汉语拼音字母 - 两位阿拉伯数字

如E-51表示二酚基丙烷环氧树脂，未改性，  
环氧值为0.48~0.54(平均环氧值为0.51)。

## (3) 环氧树脂的合成

以**缩水甘油醚类环氧树脂**为例介绍**双酚A型环氧树脂**的合成。

① 原料

**环氧氯丙烷**

**双酚A**，即**二酚基丙烷**，含有**活泼氢**。

在**氢氧化钠**存在的条件下进行合成反应。

## ② 合成反应

- 控制反应条件，如**反应物摩尔比**、**反应温度**等，可获得不同相对分子质量 ( $n=0\sim 19$ ) 的环氧树脂产物。
- **低相对分子质量** ( $n=0\sim 1$ ) 的环氧树脂在常温下是黏性液体，呈琥珀色或淡黄色，是可溶可熔的；
- **中、高相对分子质量**的环氧树脂， $1 < n < 1.8$ 在常温下为半固态， $n > 1.8$ 为固态。
- 实际上合成反应后得到的往往是**混合分子量**的环氧树脂产物。

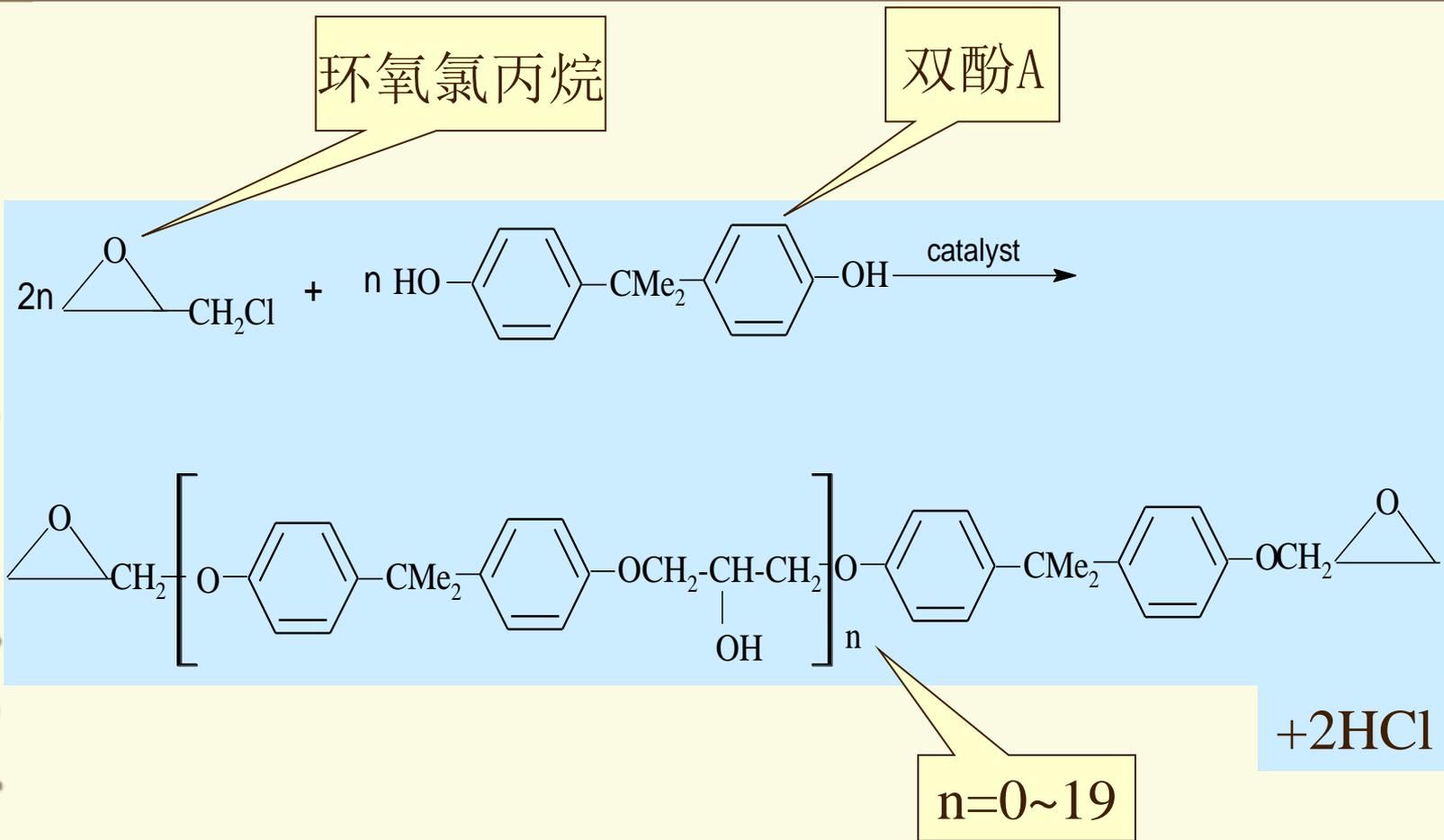


图5.2 双酚A型环氧树脂合成总反应

**环氧树脂合成反应历程比较复杂，具体反应式见课本 P057-P059**

### ③ 环氧树脂合成工艺分类

环氧树脂合成分为一步法、两步法和熔融聚合添加法。

**一步法**：二酚基丙烷和环氧氯丙烷在氢氧化钠作用下缩合，即开环和闭环反应在**同一条件下**进行。主要用于合成**低、中**相对分子质量的环氧树脂；

**二步法**：二酚基丙烷和环氧氯丙烷加**催化剂**（季铵盐），第一步通过加成反应，生成**二酚基丙烷氯醇醚中间体**，第二步在**氢氧化钠**存在下，闭环生成环氧树脂。

**熔融聚合添加** (advancement)**法**：液态E型环氧树脂和二酚基丙烷加**催化剂**进行加成反应。适合合成**高**相对分子质量的环氧树脂。

# 合成工艺影响因素

A) **二酚基丙烷和环氧氯丙烷的摩尔比**：环氧氯丙烷量高于理论值

B) **氢氧化钠的用量、浓度与投料方式**：氢氧化钠既是环氧基与酚羟基加成反应的催化剂，又是氯醇在闭环过程中脱氯化氢的催化剂。一般用量也高于理论值。

**氢氧化钠一般配成10%-30%的水溶液**使用。合成低分子量树脂时用30%的碱液，合成高分子树脂时用10%的碱液。

两步法合成环氧树脂时可采用二次投碱法。

C) **反应温度**：常低于**90℃**。

D) **加料顺序**：一般**低分子量树脂**采用**后加碱法**合成，**高分子量树脂**采用**后加环氧氯丙烷法**合成

E) **体系含水量**：为得到较高的产率（**90%-95%**），体系含水率必须维持在**0.3%-2%**之间，无水条件下反应不发生，水含量大于2%时副反应多。

## (4) 环氧树脂的工业控制指标

环氧树脂的工业产品实际上是**不同聚合度 ( $n$ ) 的环氧分子的混合物**，其中大多数分子是含有两个环氧端基的线型结构，少数分子可能支化，极少数分子终止的基团不是环氧基，而是**氯醇基团**。

环氧树脂的**环氧基含量、氯含量**等对环氧树脂的固化和固化物性能有很大影响。

☆环氧树脂的**主要工业指标**包括：

环氧值

无机氯和有机氯含量

挥发份

液体环氧的室温黏度或软化点

☆环氧树脂的**其他性能指数**包括：

★ 环氧当量

★ 相对分子质量

★ 适用期

★ 贮存期

## 1) 环氧值

环氧值是指每100g树脂中所含环氧基的摩尔数。

环氧值是鉴别环氧树脂性质的最主要指标。

环氧值的计算公式为

**环氧值** = (环氧基团的个数 × 100) ÷ 环氧树脂的相对分子质量。

## 2) 环氧当量

环氧当量是指含有1摩尔环氧基的环氧树脂的重量(g)。

$$\text{环氧当量} = \text{环氧值的倒数} \times 100$$

例：某环氧树脂每个分子含有2个环氧基团，其相对分子质量为340，求它的环氧值和环氧当量。

$$\text{解：环氧值} = (2 \times 100) / 340 = 0.59 \text{ (mol)}$$

$$\text{环氧当量} = 100 / 0.59 = 340 / 2 = 170 \text{ (g)}$$

### 3) 室温黏度或软化点

▼液体环氧树脂的室温黏度愈大，则其固化产物愈容易成为脆性固体。

### 4) 无机氯和有机氯含量

▼树脂中的氯离子可与胺类固化剂发生络合反应，从而影响环氧树脂的固化，并影响其电性能。

▼树脂中的有机氯含量标志着分子中未起闭环反应的那部分氯醇基团的含量。

▼无机氯含量和有机氯含量之和称为总氯量。总氯量越低越好。

## 5) 挥发份

▼ 环氧树脂的挥发越低越好。

## 6) 相对分子质量

▼ 环氧树脂的相对分子质量值太高则脆，且室温不好操作，因此，相对分子质量要适当。

## 7) 适用期

▼ 适用期是指环氧树脂固化体系从混料开始到交联固化反应开始之前的时间。即加入固化剂并搅拌后，可以放置而尚未发生固化的时间。

▼ 适用期过短将不利于工艺操作。环氧树脂的适用期一般为数小时至数天。

## 8) 贮存期

- ▽ 贮存期是指未加入固化剂的环氧树脂稳定存放而不会发生影响其使用质量的变化期限。
- ▽ 环氧树脂的贮存期最好要长达数天至数月。
- ▽ 贮存期随温度升高而缩短。
- ▽ 贮存期随纯度增加而增长，纯的无杂质的环氧树脂，温度达200°C尚稳定。要防止环氧树脂自催化固化。

## 5.2 国产环氧树脂的牌号及性能

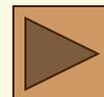
表5.1 环氧树脂的牌号及性能（国产双酚A型）

统一 牌号	原牌号	平均分子量	环氧值 (当量/100g)	环氧当量	粘度(Pa·s) 软化点(°C)
E-51	618	~380	0.48~0.54	190	≤2.5(40°C)
E-44	6101	450	0.41~0.47	250	12~20
E-42	634	~	0.38~0.45	~	21~27
E-20	601	~950	0.18~0.22	500	64~76
E-12	604	1400	0.09~0.14	900	85~95

\*挥发分E-51≤2%，其他≤1%，

\*\*有机氯值≤0.02 mol·(100g)<sup>-1</sup>

\*\*\*无机氯值≤0.01 mol·(100g)<sup>-1</sup>



## 5.3 环氧树脂的固化剂

- △环氧树脂未固化前是**热塑性线型结构**，不能直接应用。
- △必须向树脂中加入第二组分，在一定温度条件下发生交联固化反应，才能生成可供使用的体型网状结构的高聚物。
- △所加入的第二组分称为**固化剂**，转变为固态的工艺过程称之为**固化或硬化**。

# 环氧树脂的固化过程

环氧树脂的固化过程，一般依从下述三个途径：

- a. 加入固化剂交联；
- b. 环氧基团之间直接交联；
- c. 环氧基团与芳香和脂肪羟基交联。

## 5.3.1 固化剂分类

环氧树脂的固化剂分为**反应型**和**催化型**两类：

**反应型固化剂**：可以与环氧树脂分子进行加成，并经**逐步聚合**反应的历程使它交联成体型网状结构。固化剂成为固化后环氧树脂网络结构的组成部分；

**催化型固化剂**：可以引发树脂分子中的环氧基按**阳离子或阴离子聚合**的历程进行固化反应，形成环氧基团之间的直接键合。

两类固化剂都通过树脂分子结构中具有的**环氧基**或**仲羟基**的反应完成固化过程。

加入其他的固化剂也可使环氧固化，它们的反应过程目前尚不完全清楚，属于这类的固化剂有：

**双氰胺、含硼化合物、金属盐类和多异氰酸酯等。**

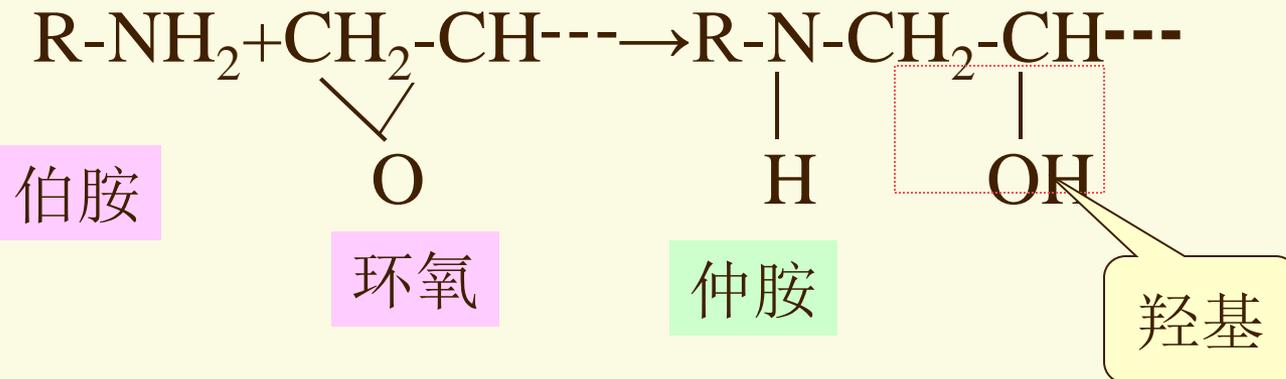
反应固化的固化剂包括：

**多元伯胺类：**如脂肪族多元伯胺、芳香族多元伯胺；

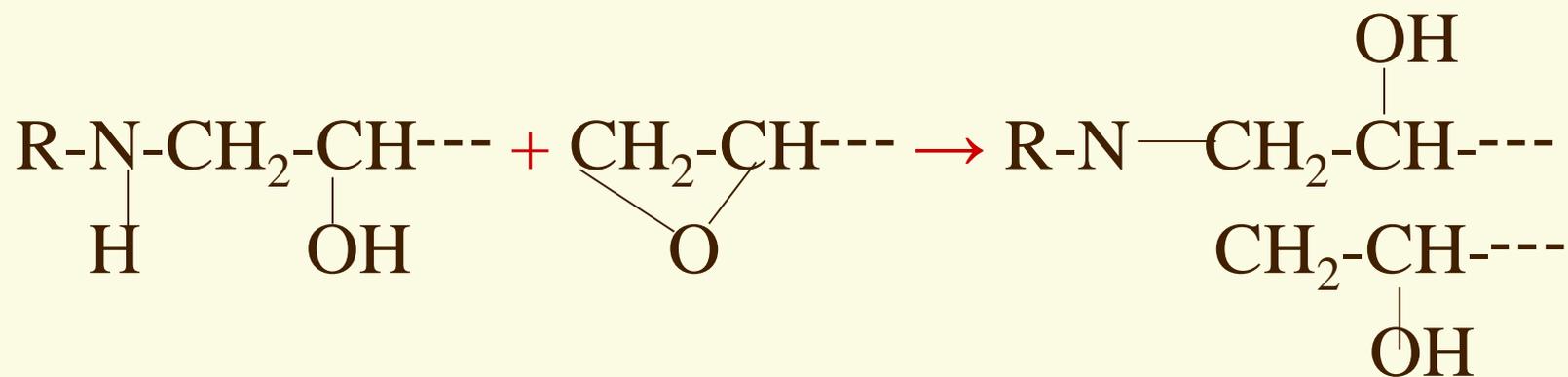
**多元羧酸酐类：**如邻苯二甲酸酐、多羟基酚和聚酰胺。

### 5.3.3.1 环氧树脂加入脂肪族多元伯胺的化机制

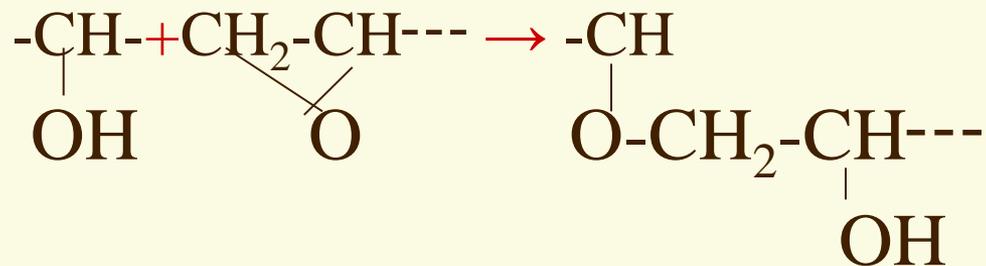
1) 连接在伯胺(R-NH<sub>2</sub>)氮原子上的**活泼氢**与**环氧基团**反应生成**仲胺**。活泼氢使环氧开环，并转移到开环的环氧基上形成**羟基**(-OH)。



2) 仲胺再与另一个环氧基团反应生成叔胺，反应式为

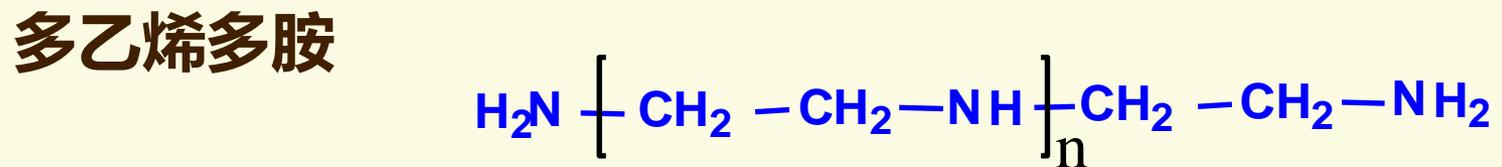
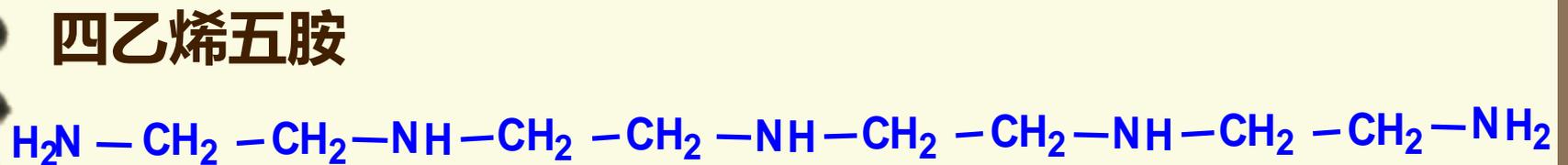
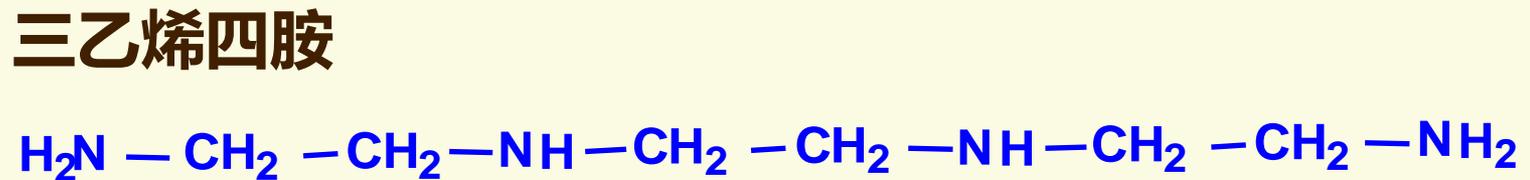
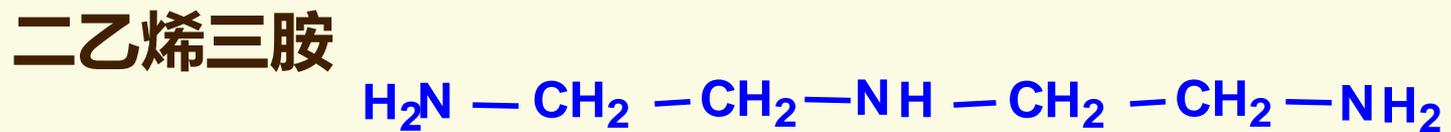
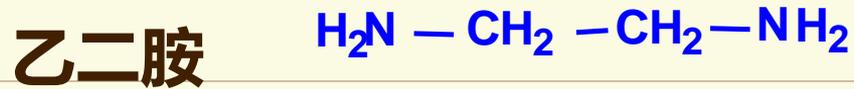


反应物的羟基又与环氧树脂的环氧基团反应：





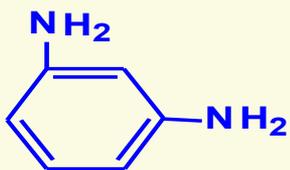
# (1) 常用脂肪族伯胺固化剂



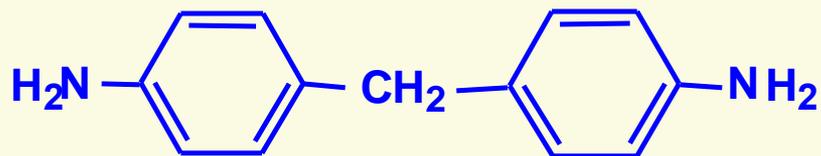
## 常用脂肪族伯胺固化剂的特点

- (1) 活性高，可室温固化。
- (2) 反应剧烈放热，适用期短；
- (3) 一般需后固化。室温固化7d左右，再经2h/80~100°C后固化，性能更好；
- (4) 固化物的热变形温度较低，一般为80~90 °C；
- (5) 固化物脆性较大；
- (6) 挥发性和毒性较大。

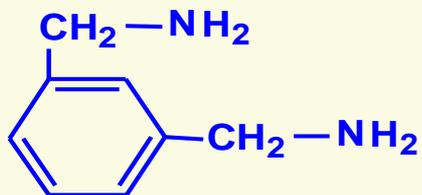
## (2) 常用的芳香族多元伯胺固化剂



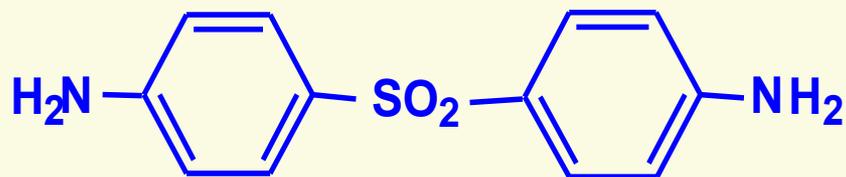
间苯二胺



4,4'二胺基二苯基甲烷 (DDM)



间苯二甲胺



4,4'二胺基二苯砜 (DDS)

## 芳香族多元伯胺固化剂的优缺点

**优点：**固化物耐热性、耐化学性、机械强度均比脂肪族多元胺好（分子中含一个或多个苯环，由于稳定的苯环比较紧密地交联到固化结构之中，提高了耐热性与耐腐蚀性，**热变形温度可提高40~60°C**）。

**缺点：**（1）**活性低，大多需加热后固化。**

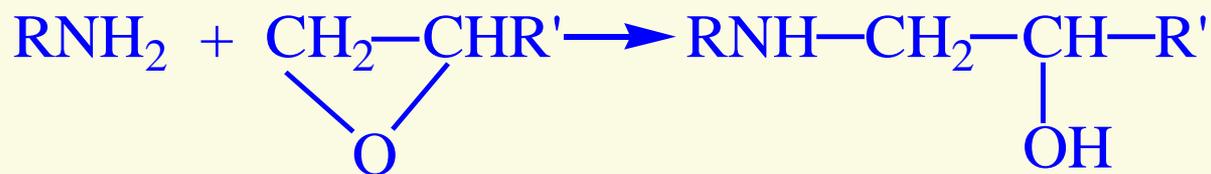
**原因：**与脂肪族多元胺相比，芳香族多元伯胺的氮原子上电子云密度降低，使得碱性减弱，同时还有苯环的位阻效应。

（2）**大多为固体，其熔点较高，起始反应加成物在树脂中的溶解度较低，工艺性较差。**

### (3) 改性多元胺

#### ① 环氧化合物加成多胺

由单或双环氧化合物与过量多元胺反应制得。反应式如下：



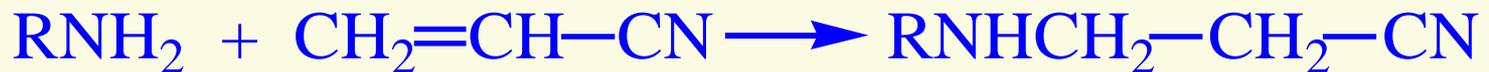
由于加成物的分子量变大，沸点与粘度增加，因此挥发性和毒性减弱；同时改善了原有脂肪胺固化物的脆性。（代表产品，593固化剂：DETA+660）

## ② 迈克尔加成多元胺

由丙烯腈与多元胺进行加成反应制得。

胺的活泼氢对 $\alpha$ 、 $\beta$ 不饱和键能迅速起加成反应，该反应称为迈克尔反应（Michael reaction），特别是丙烯腈的加成反应生成腈乙基化物，在降低反应活性，改善与EP的相容性方面特别有效。

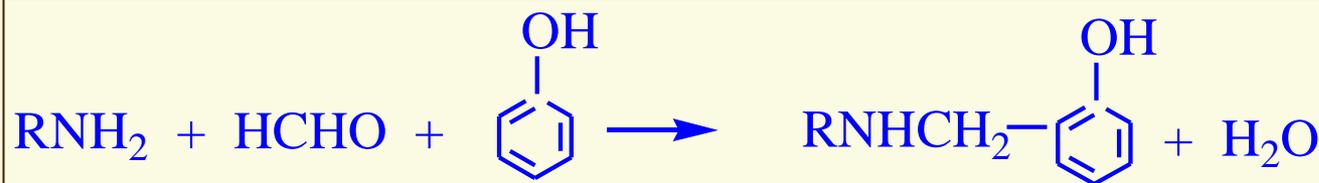
典型反应如下：



### ③ 曼尼斯加成多元胺

由多元胺和甲醛、苯酚的缩合反应制得。

曼尼斯反应 (Mannich reaction) 为多元胺、甲醛、苯酚的三分子缩合反应。典型反应如下：



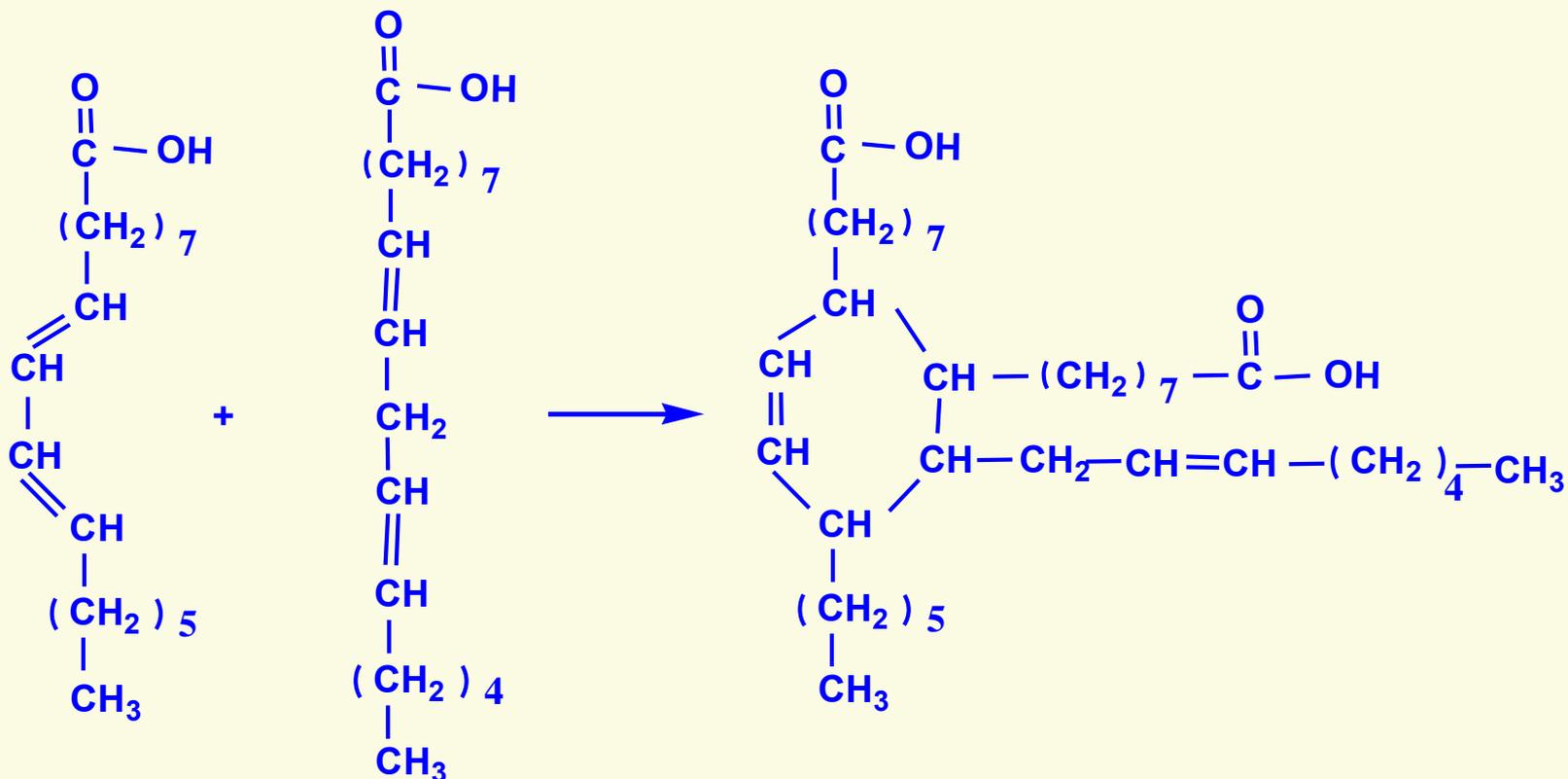
特点：产物能在低温、潮湿、水下施工固化EP。

典型产品：T-31，最简单是由**二乙烯三胺+甲醛+苯酚**

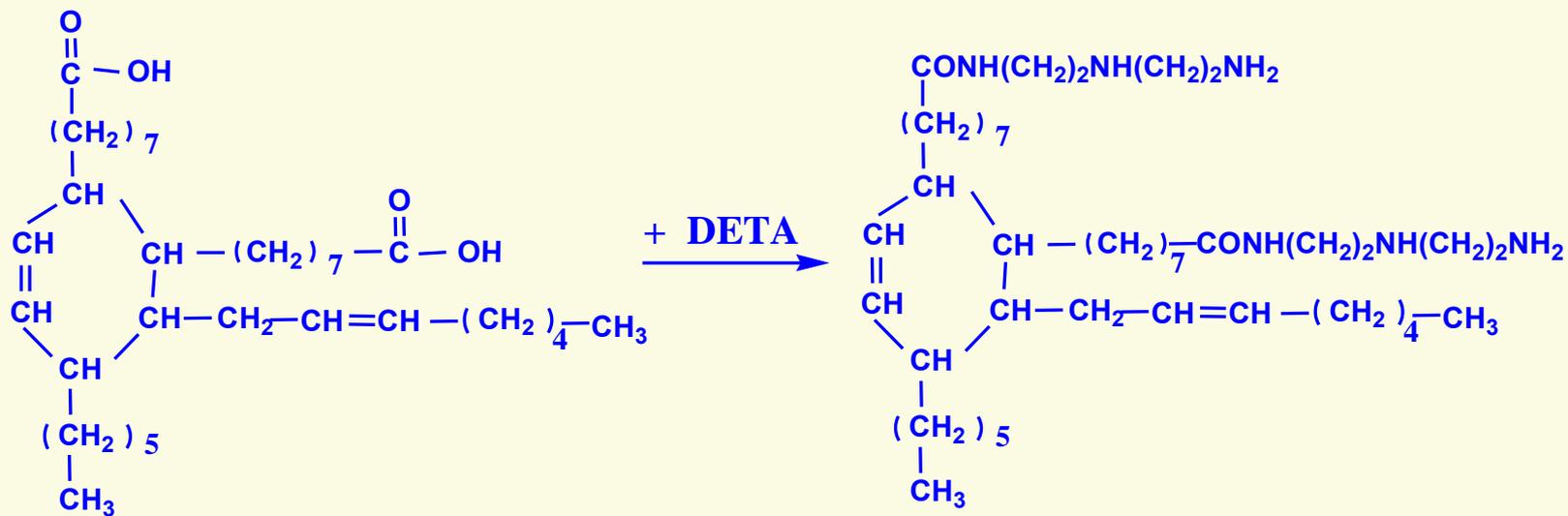
适宜在**土木工程**中应用，用于**混凝土石料、钢材、瓷砖**等材料之间的粘接、嵌缝，**建筑物、桥梁、隧道、**

**公路的快速修复与加固。**

## ④ 聚酰胺



9,11-亚油酸与9,12-亚油酸二聚反应



然后与2分子DETA进行酰胺化反应

# 聚酰胺固化剂的特点

## 优点:

- (1) 挥发性和毒性很小;
- (2) 与EP相容性良好;
- (3) 添加量容许范围较宽, 一般用量范围60~150phr;
- (4) 对固化物有很好的增韧效果, 耐热冲击性能优良;
- (5) 放热效应低, 适用期较长。

## 缺点:

固化物的耐热性较低, HDT为60°C左右。

## (4) 脂肪族多元胺的化学计量关系

脂肪族多元胺是通过**氨基**上的**活泼氢**与环氧树脂中的**环氧基**起反应。

理论上，每一个活泼氢都可使一个环氧基打开。

**胺用量** (phr) 的含义是**每100份 (质量) 树脂需用固化剂的质量份数**。

$$\text{胺用量 (phr)} = \text{胺当量} \times \text{环氧值 (g)}$$

其中，

胺当量 = 胺的相对分子质量 / 胺中活泼氢的数目

**例：**环氧值为**0.51**的二酚基丙烷型环氧树脂，用**三乙烯四胺**作固化剂，求胺用量。

**解：**三乙烯四胺分子式



它的相对分子质量 =  $18 \text{ (H)} + 12 \times 6 \text{ (C)}$   
 $+ 14 \times 4 \text{ (N)} = 146$

胺当量 =  $146 / 6 = 24.3$

胺用量 ( phr ) =  $24.3 \times 0.51 = 12.4 \text{ (g)}$

## 5.3.3.2 酸酐类固化剂

**多元酸**：也可固化EP，但反应速度很慢，由于不能生成高交联度高产物，因此不能作为固化剂之用。

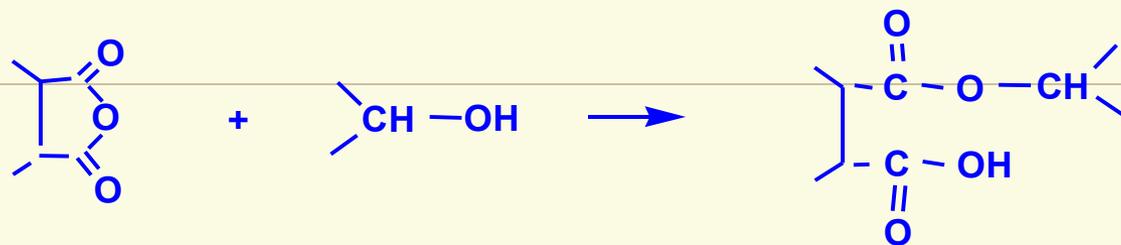
**多元羧酸酐特点**：

- (1) 低挥发性、毒性小，对皮肤基本没有刺激性；
- (2) 固化反应缓慢，放热量小，适用期长；
- (3) 固化产物收缩率低、耐热性高；
- (4) 固化产物的机械强度高、电性能优良。

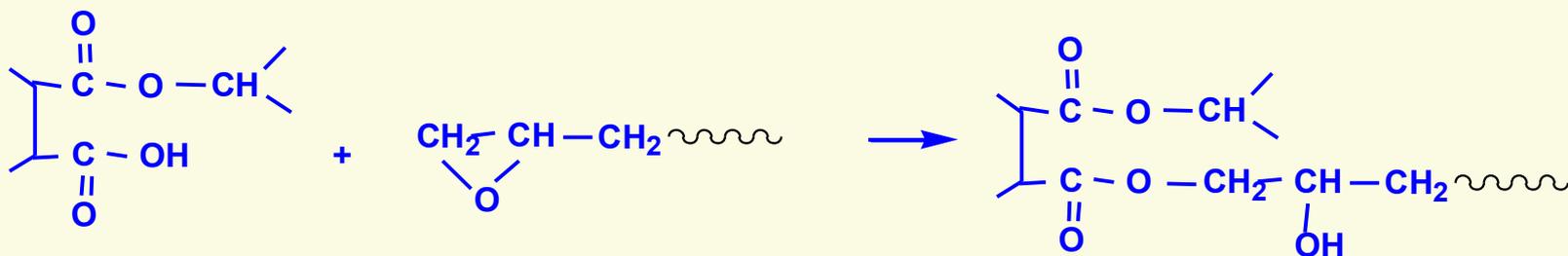
**缺点**：需加热固化，固化周期较长。

作为EP常用固化剂，**重要性仅次于多元胺类固化剂**。

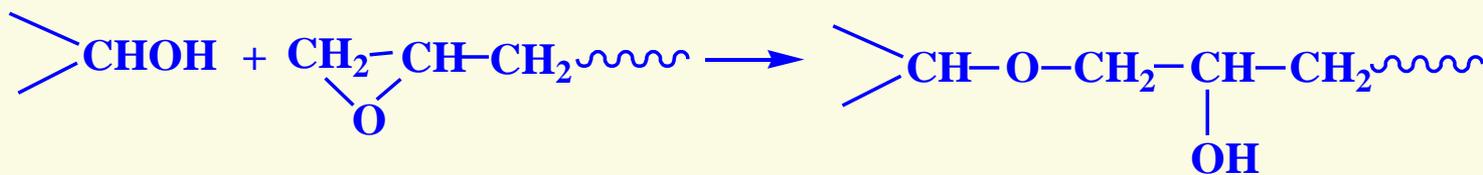
# (1) 酸酐类固化剂的固化机制



生成含酯链的羧酸

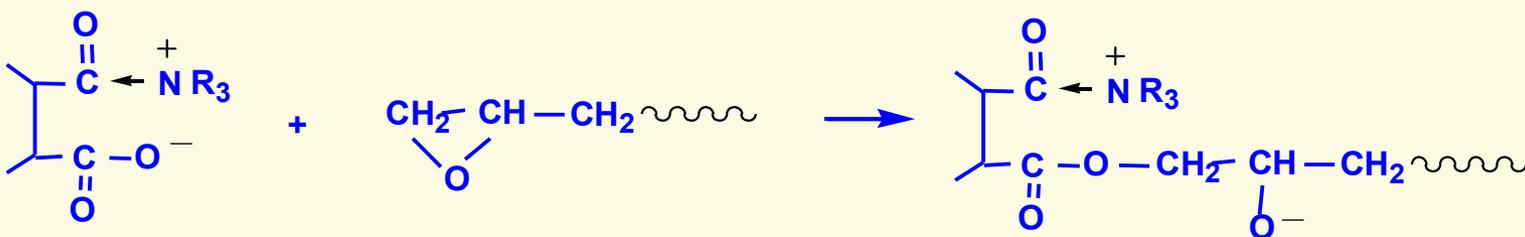
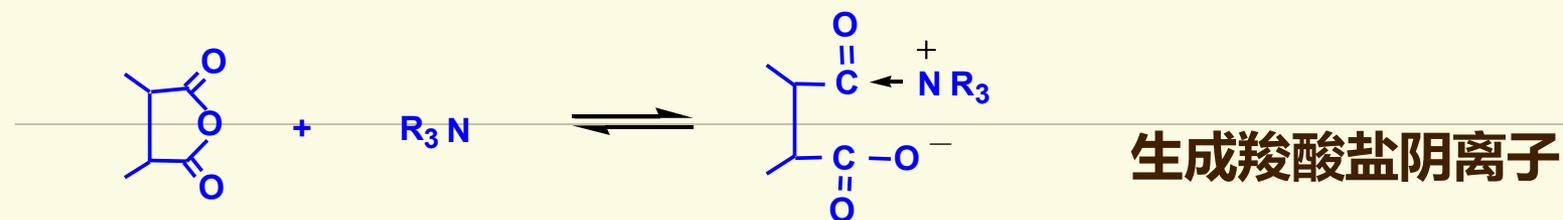


生成带羟基的二酯

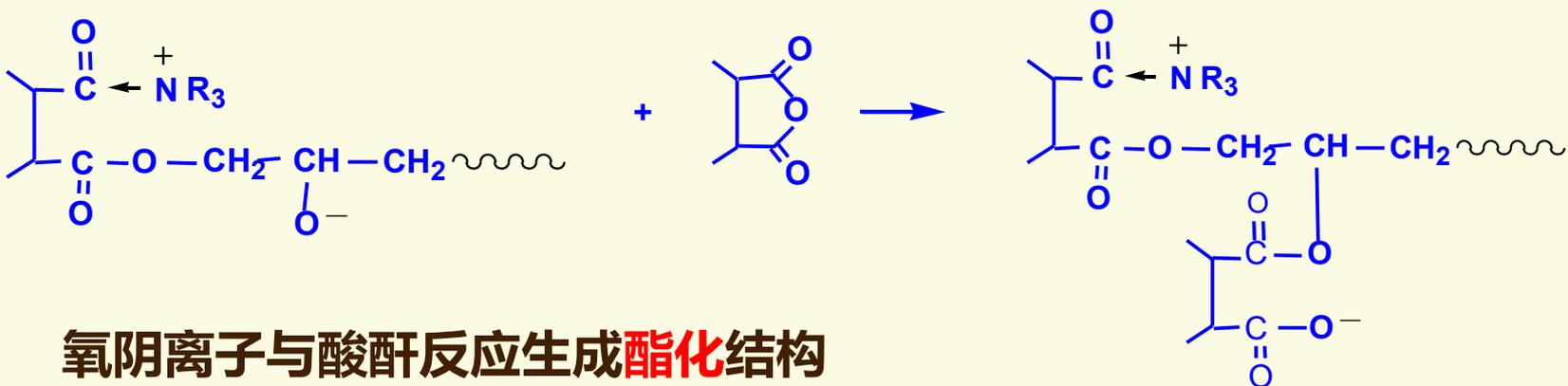


环氧基与新生成或已存在羟基发生醚化反应

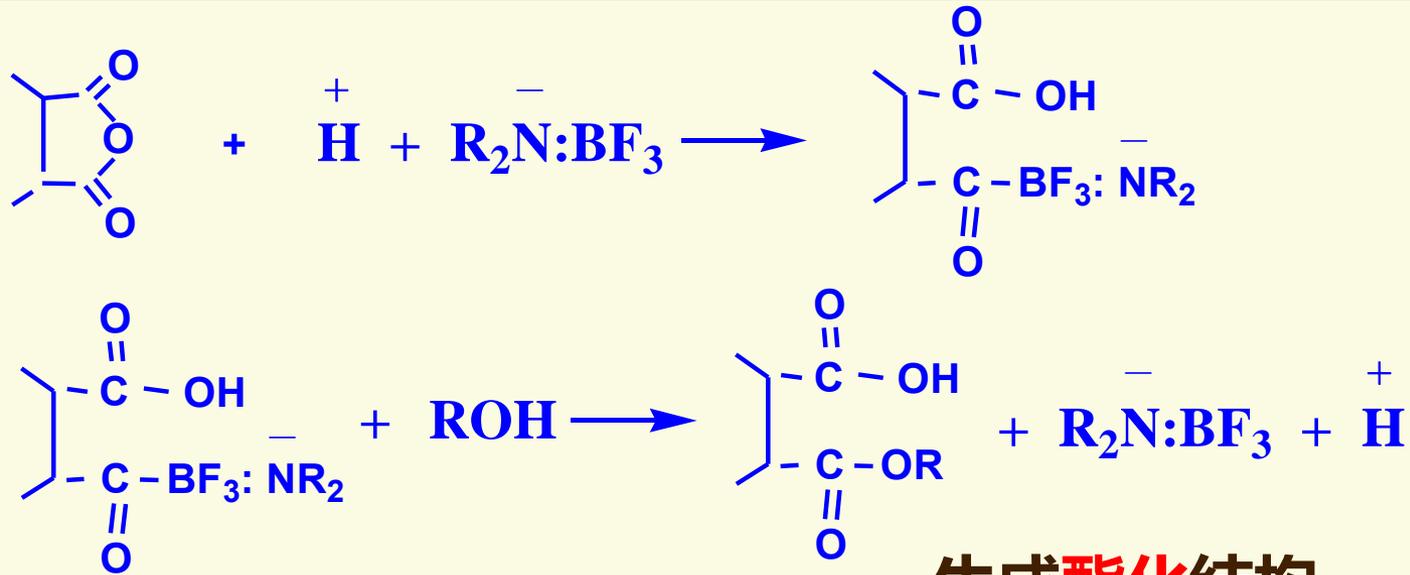
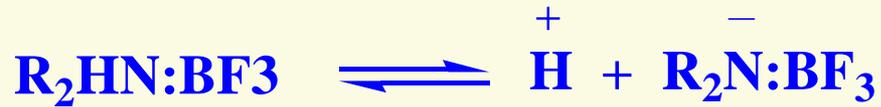
## 可被路易士碱（如叔胺）促进



## 生成氧阴离子



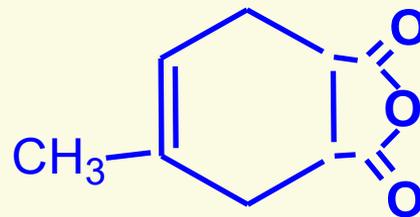
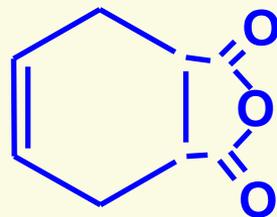
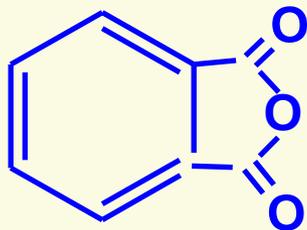
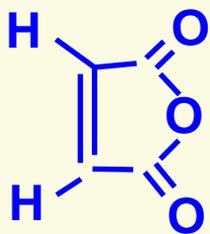
## 也可被路易斯酸（如三氟化硼）促进



生成酯化结构

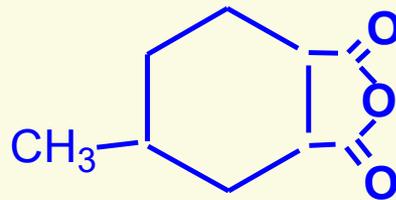
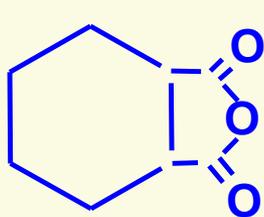
催化剂直接影响两个竞争反应，即酯化反应与醚化反应。故有无催化剂，酸酐固化EP的性能有差异，添加催化剂的性能要好。

## (2) 常用酸酐固化剂



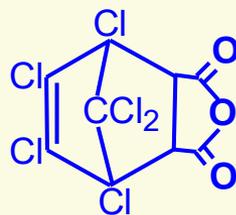
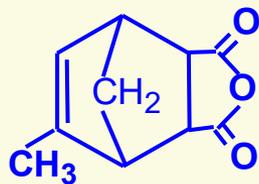
**活性顺序：顺酐 > 苯酐 > 四氢苯酐 > 甲基四氢苯酐**

**MA > PA > THPA > MeTHPA**



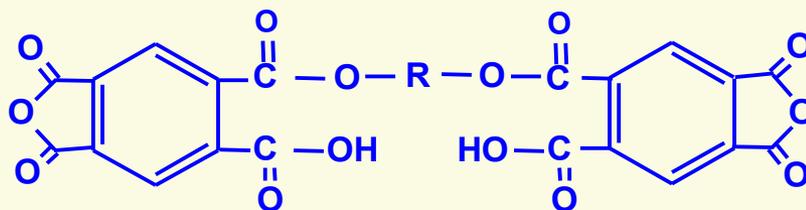
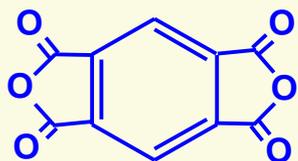
**HHPA > MeHHPA**

**酸酐分子结构中若有负电性取代基，则反应活性增强。**



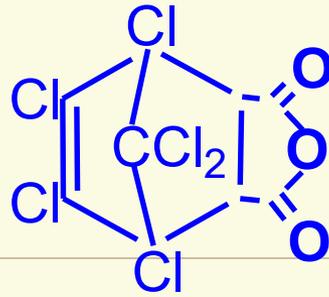
甲基纳迪克酸酐

六氯内次甲基邻苯二甲酸酐：  
氯桥酸酐 (CA)



均苯四甲酸二酐  
熔点：286°C

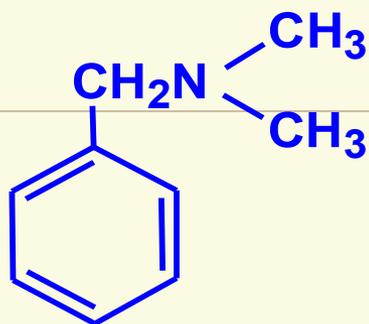
与二元醇反应生成酸性酯酐



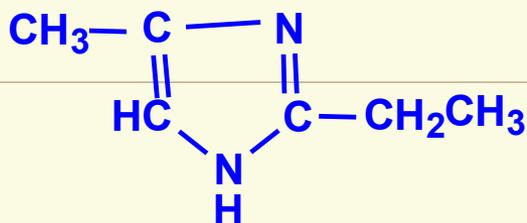
**氯茵酸酐 (HET) 又称氯桥酸酐 (CA) , 全称: 六氯内次甲基四氢邻苯二甲酸酐。分子量370.9, 白色晶粉末, 熔点231 ~ 235 °C。溶于丙酮、苯, 微溶于正己烷、四氯化碳。在水中水解为氯桥酸。**

**用作环氧树脂的固化剂, 参考用量100 ~ 110phr。固化条件: 100 °C/2h+160°C/4h或120°C/2h+180°C/2h或100°C/1h+160 °C/4h+200 °C/1h。固化物具有优良的阻燃性、电性能和机械性能, 热变形温度181°C。**

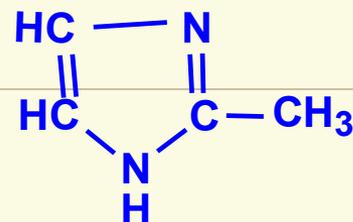
### (3) 常用的促进剂



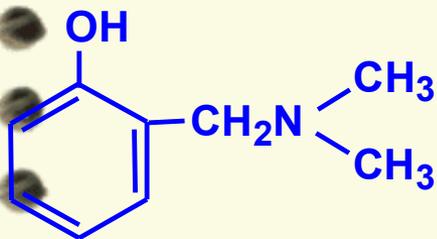
苄基二甲胺



2-乙基-4-甲基咪唑

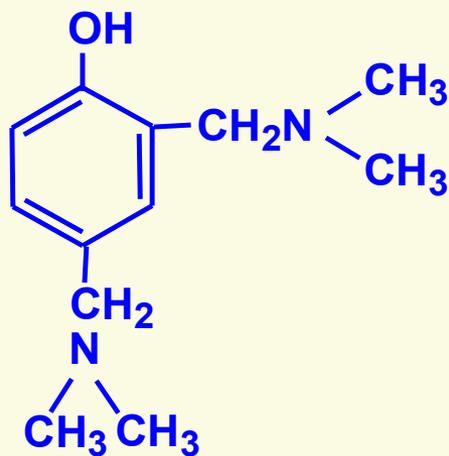


2-甲基咪唑

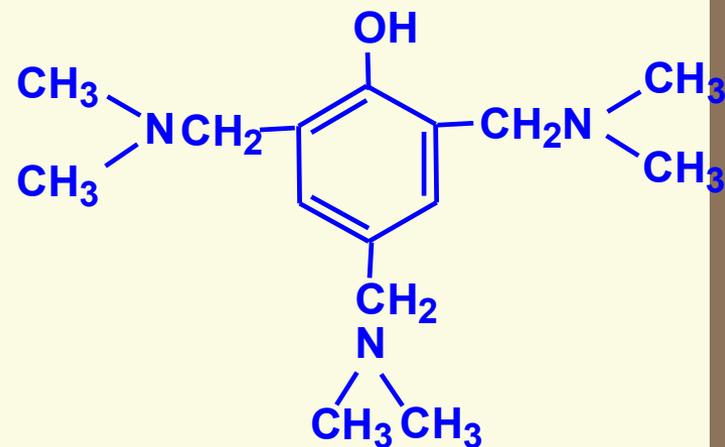


DMP-10

二甲胺基甲酚



DMP-20



DMP-30

## (4) 酸酐固化剂用量的化学计量关系

每100g环氧树脂酸酐用量 =  $c \times$  酸酐当量  $\times$  环氧值

式中,

**酸酐当量** = (酸酐相对分子质量/每个酸酐分子中酸酐基团数目) ;

$c$ 为常数, 取值原则是:

- △一般酸酐 (不含卤素, 无催化剂)  $c = 0.85$ ;
- △含卤素酸酐  $c = 0.6$ 时;
- △用叔胺或路易斯酸催化剂时  $c = 1.0$ 时。

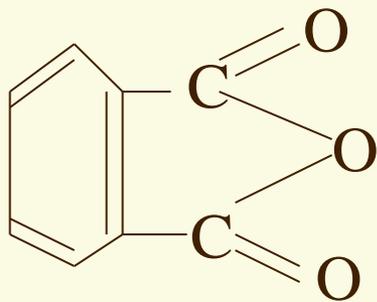
例 E-51环氧树脂，用**苯酐**做固化剂，求酸酐用量。

解：已知环氧树脂平均环氧值为0.51，

$c = 0.85$ ，苯酐 $C_8H_4O_3$ 的相对分子质量为

$$8 \times 12 + 3 \times 16 + 4 \times 1 = 148$$

苯酐



酸酐当量=148/1=148。

故苯酐用量 $phr = 0.85 \times 148 \times 0.51 = 64$  (g)

### 5.3.3.3 环氧树脂通过离子型聚合反应的固化过程

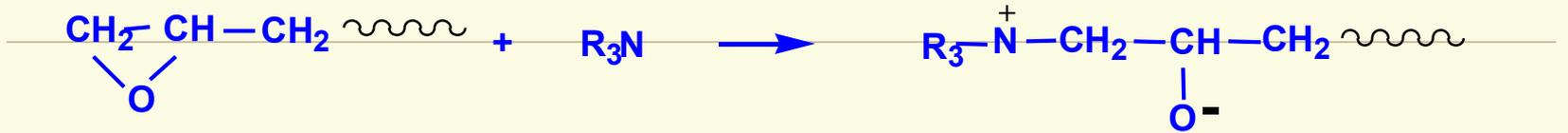
- ✧ 环氧树脂通过离子型聚合反应固化所加的是**催化性固化剂**，它们仅仅起固化反应的催化作用，引发树脂分子中环氧基的开环聚合反应，从而交联成体型结构的高聚物。
- ✧ 由于树脂分子间的直接相互反应，使固化后的体型高聚物基本上具有**聚醚**的结构。
- ✧ 用**路易士碱**时，这类固化剂可以使环氧树脂分子按**阴离子型聚合**反应的历程固化；用**路易士酸**时，则按**阳离子型聚合**反应的历程固化。

# (1) 阴离子型固化剂

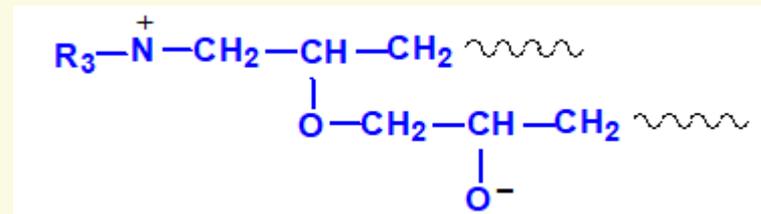
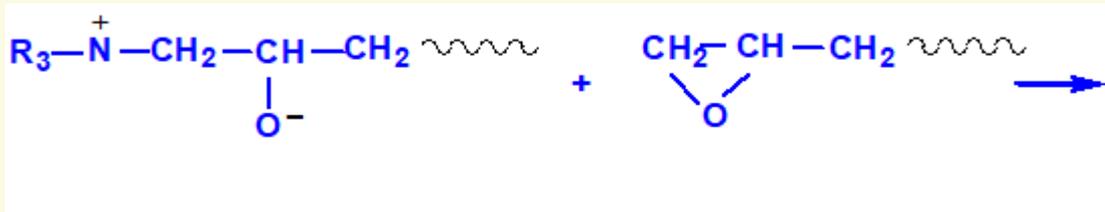
☆ 阴离子型固化剂有：

- ✧ **路易斯碱**：如DMP-10（邻羟基苄基二甲胺）酸、DMP-30（2,4,6-三（二甲氨基甲基）酚）；
- ✧ **叔胺类**：如苯二胺；
- ✧ **单官能团的仲胺（如咪唑类化合物）**，当它们的活泼氢与环氧基反应以后，也具有路易士碱的催化作用。

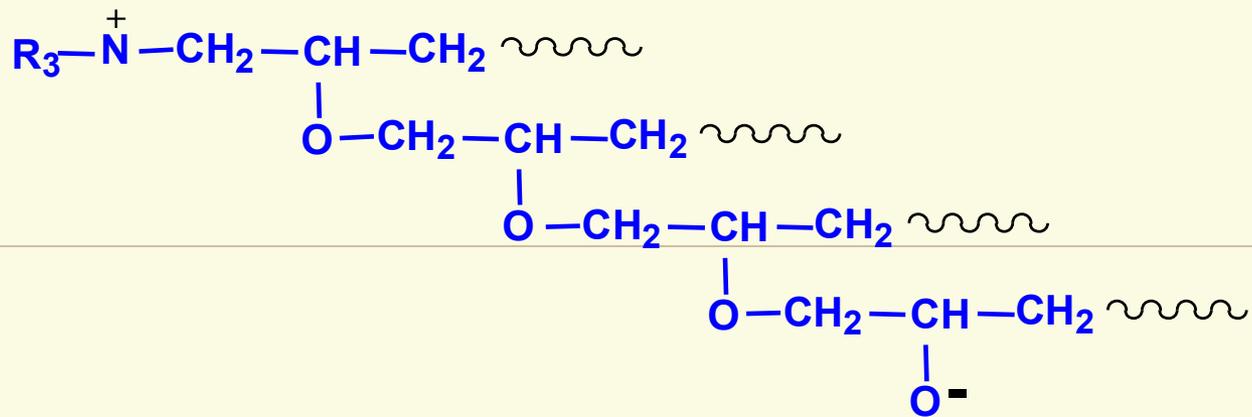
## ① 反应机理



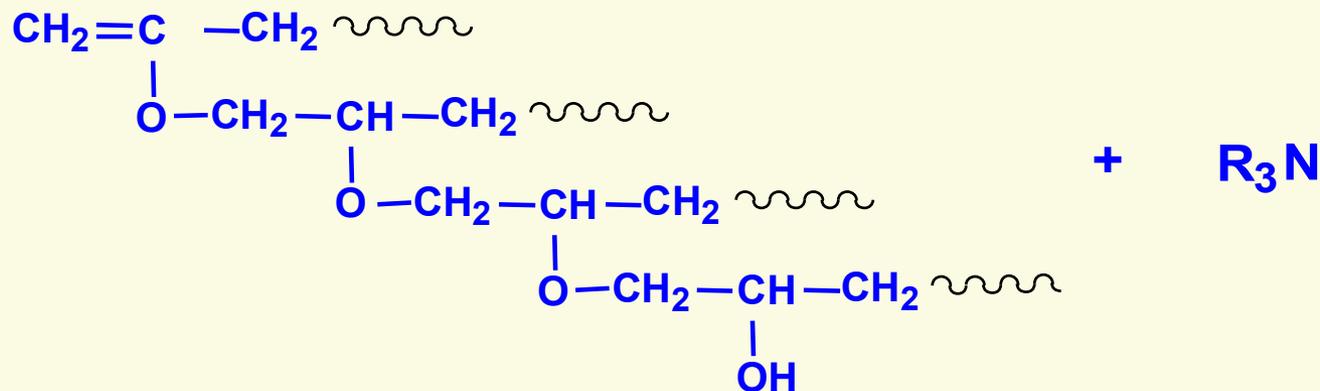
叔胺引发环氧基开环，形成**氧阴离子活性中心**。



氧阴离子再与另一树脂分子中的环氧基反应，使分子链增长。



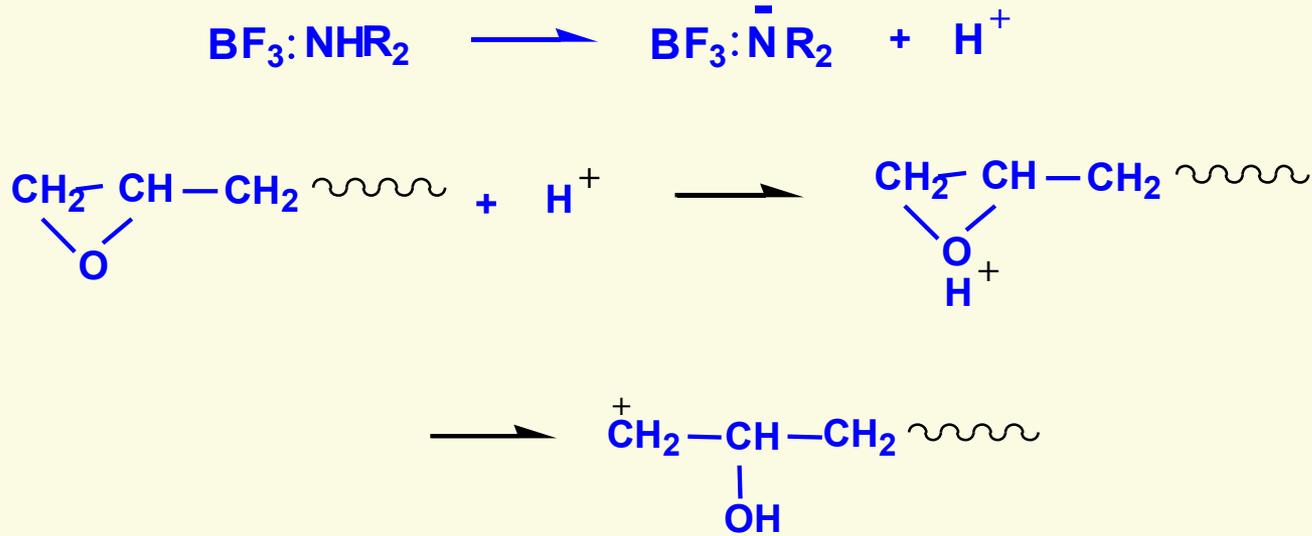
继续反应下去形成体型高聚物。



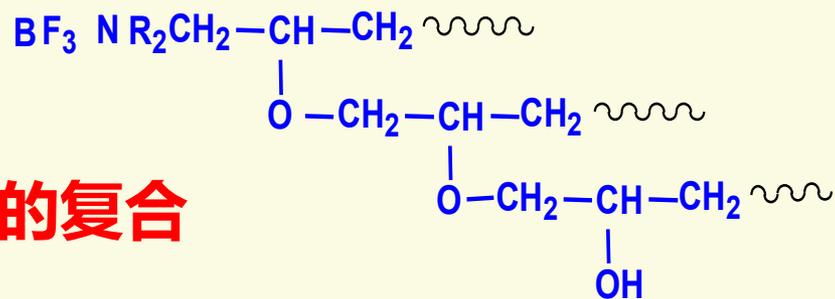
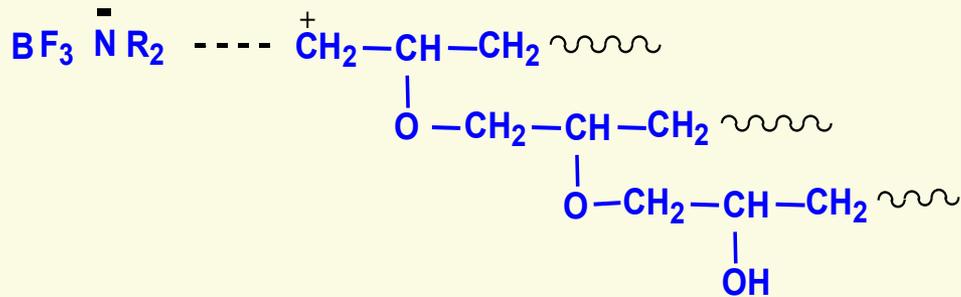
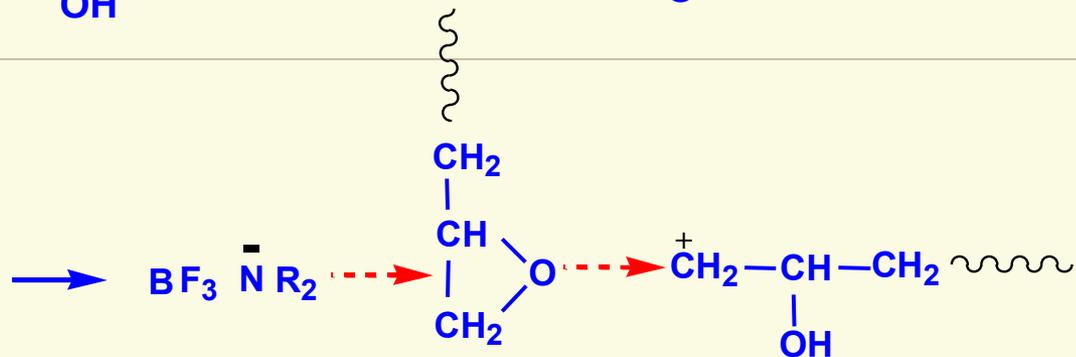
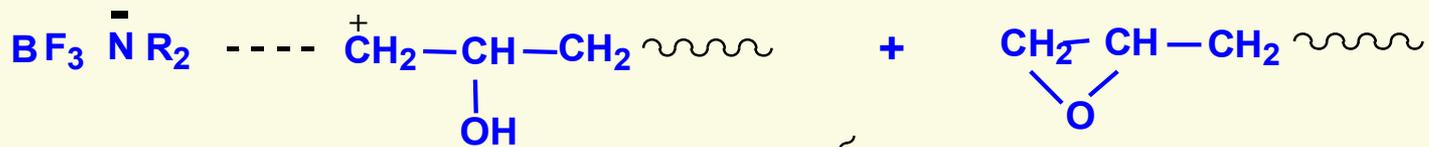
链终止可能是由于叔胺的端基消除，并形成双键端基。

## (2) 阳离子型固化剂

一般都是路易斯酸类化合物，反应机理如下：



阳离子活性中心



键终止反应可能在于**离子对的复合**

## 常用阳离子型固化剂

路易斯酸：如 $\text{BF}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$ 等电子受体；

使用最多的是 $\text{BF}_3$ ，它是一种有腐蚀性的气体，反应活性非常高，能使EP在室温下数十秒内固化，故不能单独作为固化剂；

常用其与胺类或醚类的络合物，工业上最常用的是三氟化硼-乙胺络合物，又称 $\text{BF}_3:400$ 。为熔点 $87^\circ\text{C}$ 的结晶物质，在室温下稳定，离解温度约 $90^\circ\text{C}$ ，在高温下离解后，活性增大。

## 5.4 环氧固化体系的性能

---

**环氧固化体系的性能主要包括：**

**力学性能**

**化学性能**

**电学性能**

## (1) 环氧树脂固化体系的力学性能

---

- 拉伸强度 ASTM 638-52DT **29.4-88.3MPa**
- 压缩强度 ASTM D695-54  
**103.5MPa**（屈服强度）、**207MPa**（极限强度）
- 弹性模量 **1.96GPa**
- 冲击性能 ASTM D256-54T **0.88-4.2kJ/m<sup>2</sup>**
- 硬度 ASTM Method E18 洛氏：**80-110**、  
布氏：**40**

## (2) 环氧树脂固化体系的化学性能

---

**耐各种化学试剂的性能：**ASTM D543-52T给出浸入各种试剂后材料的表观尺寸和质量的变化。表明固化完全的环氧树脂对所有酸（除强氧化酸外）、碱（强碱除外）和溶剂都有**较好的耐蚀性**；

**燃烧性能：**属于**自熄**材料，可燃烧但不助燃，离开明火或火源后能自行熄灭。

### (3) 环氧树脂固化体系的电学性能

---

**介电强度** ASTM D149-55T: **10-20Mv/m;**

**电阻率** 按ASTM D257-54T:  **$10^{11} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 。**

# 5.5 环氧树脂的应用

## 土建材料

防腐地坪、防静电地坪、环氧砂浆和混凝土制品、高级路面和机场跑道、快速修补材料、加固地基基础的灌浆材料、建筑胶粘剂及涂料等

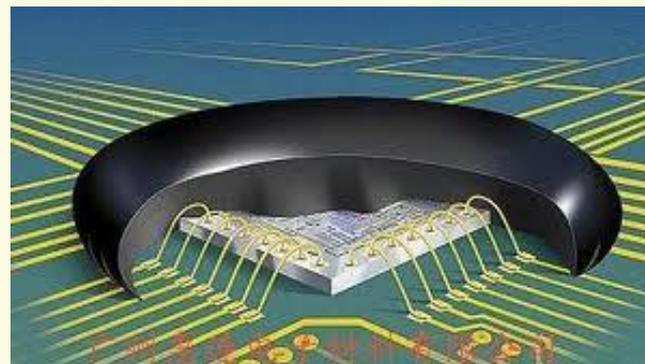
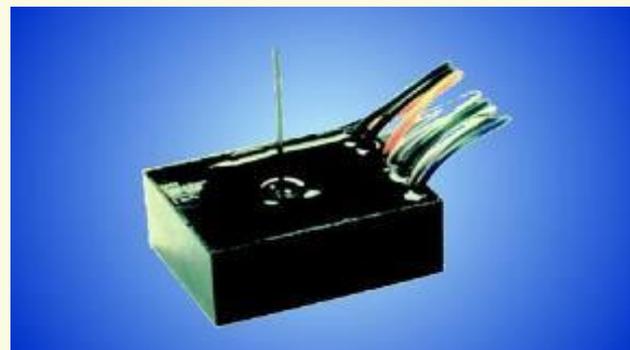


## 修复桥梁结构



## 电子行业

高低压电器、电机、LED、电子元器件的绝缘及封装等



# 第8章 聚酰亚胺树脂

---

**8.1 聚酰亚胺的概述**

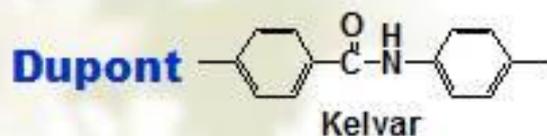
**8.2 聚酰亚胺的发展简史**

**8.3 聚酰亚胺的分子结构与性能**

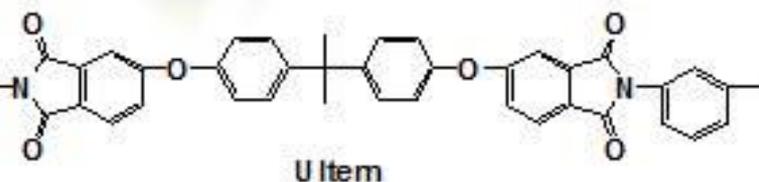
**8.4 聚酰亚胺的合成**

**8.5 聚酰亚胺的应用**

# 高性能聚合物的历史沿革



**GE**



半结晶高性能聚合物 **PPS/PEEK**

热固性高性能聚合物 **PMR-15**

功能高性能聚合物:

光导纤维、分离膜、光电器件  
用于燃料电池的质子传输膜

2000s

1950-60s

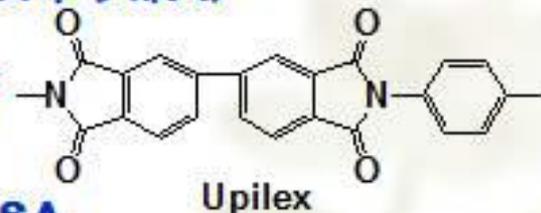
**Dupont**



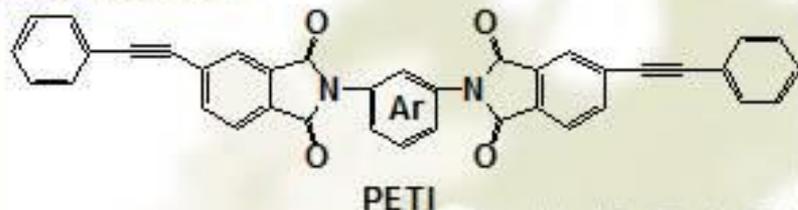
1970s

**日本宇部兴产**

1980-90s



**美国 NASA**



艾邦高分子

## 8.1 聚酰亚胺概述

聚酰亚胺是分子结构含有酰亚胺基链节的芳杂环高分子化合物，英文名Polyimide(简称PI)，是目前工程塑料中耐热性最好的品种之一。可分为均苯型PI，可溶性PI，聚酰胺-酰亚胺(PAI)和聚醚亚胺(PEI)四类

PI作为一种特种工程材料，已广泛应用在航空、航天、微电子、纳米、液晶、分离膜、激光等领域，被称为是“解决问题的能手”，并认为“没有聚酰亚胺就不会有今天的微电子技术”，是21世纪最有希望的工程塑料之一。

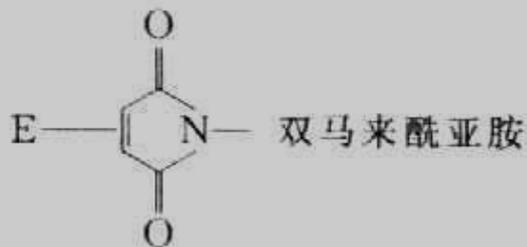
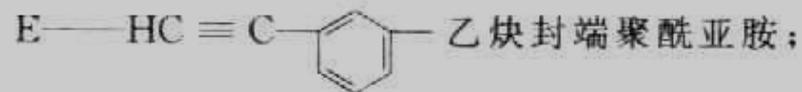
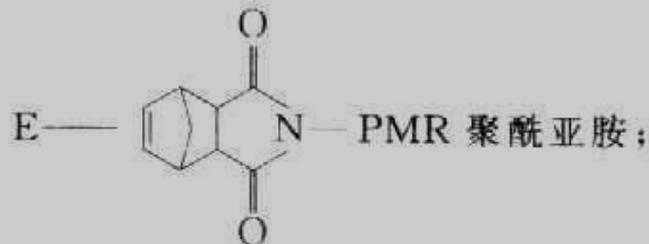
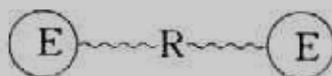
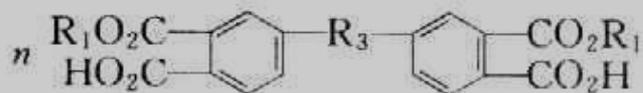
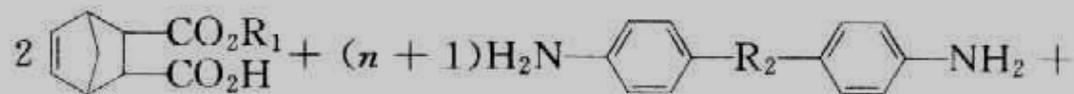
## 8.2 聚酰亚胺的发展简史

- 1) 1908年, PI聚合物开始出现报道, 但本质未被认识, 因此不受重视。
2. 40年代中期出现一些专利。50年代末制得高分子量的芳族聚酰亚胺, 标志其真正作为一种高分子材料来发展。
3. 60-80年代, 由美杜邦公司、Amoco公司、通用电气公司及法罗纳-普朗克公司为代表先后开发出一系列的模制材料和聚合物, 如聚醚酰亚胺(PEI), 并于1982年正加成型聚酰亚胺、热塑性聚酰胺。缩合型聚酰亚胺式以Ultem商品名在国际市场上销售。
4. 1997年日本三井东压化学公司报道了全新的热塑性聚酰亚胺(Aurum)注塑和挤出成型用的粒料。

**近 10 年来聚酰亚胺有了飞速的发展。**

---

**到目前为止，聚酰亚胺已有 20 多个大品种，随着其应用范围的扩大，有关聚酰亚胺的品种将会越来越多。国外生产厂家主要集中在美国和日本，如美国的通用电气公司、杜邦公司，日本的宇部兴产公司、三井东压化学公司；国内生产厂家主要是上海合成树脂研究所和长春应用化学研究所。**



不同类型热固性聚酰亚胺

图8.1 不同类型热固性聚酰亚胺的化学结构式

## 上游

二酐  
二胺  
DMAC  
NMP  
...

## 中游

聚酰亚胺树脂  
聚酰亚胺薄膜  
聚酰亚胺泡沫  
聚酰亚胺纤维  
PSPI  
聚酰亚胺涂料  
聚酰亚胺复合材料  
...

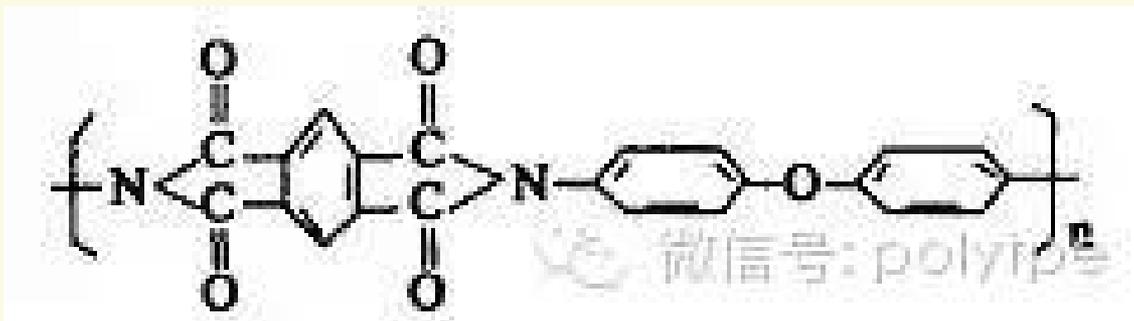
## 下游

航空航天  
微电子  
液晶显示  
耐火材料  
电子封装  
...

图8.2 聚酰亚胺产业全景图

### 8.3 聚酰亚胺的分子结构与性能

在主链重复结构单元中含酰亚胺基团，芳环中的碳和氧以双键相连，芳杂环产生共轭效应，这些都增强了主键键能和分子间作用力。



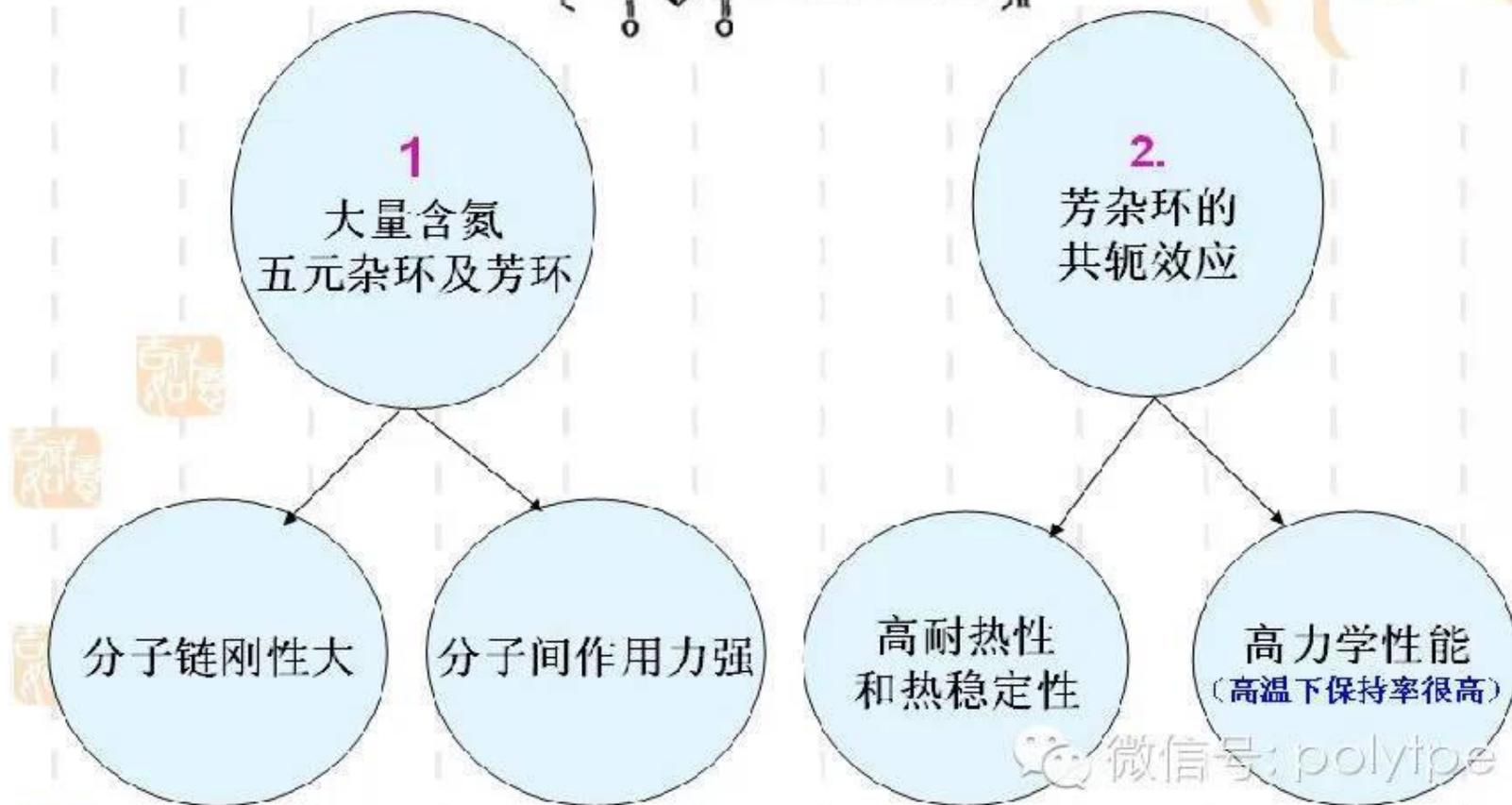
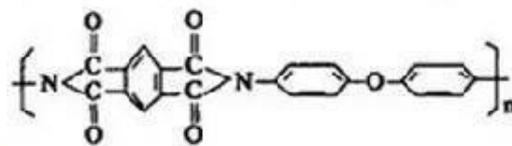


图8.3 聚酰亚胺的分子结构与性能关系

## 聚酰亚胺的性能

- 1、全芳香聚酰亚胺开始分解温度一般都在 $500^{\circ}\text{C}$ 左右。由联苯二酐和对苯二胺合成的聚酰亚胺，热分解温度达到 $600^{\circ}\text{C}$ ，是迄今聚合物中热稳定性最高的品种之一。
- 2、聚酰亚胺可耐极低温，如在 $-269^{\circ}\text{C}$ 的液态氮中不会脆裂。
- 3、聚酰亚胺具有优良的机械性能，未填充的塑料的抗张强度都在 $100\text{Mpa}$ 以上，均苯型聚酰亚胺的薄膜（Kapton）为 $170\text{MPa}$ 以上，而联苯型聚酰亚胺（Upilex S）达到 $400\text{MPa}$ 。作为工程塑料，弹性膜量通常为 $3\text{-}4\text{GPa}$ ，纤维可达到 $200\text{GPa}$ 。

4、一些聚酰亚胺品种不溶于有机溶剂，对稀酸稳定，一般的品种不大耐水解，这个看似缺点的性能却使聚酰亚胺有别于其他高性能聚合物的一个很大的特点，即可以利用**碱性水解**回收原料二酐和二胺，例如对于Kapton薄膜，其回收率可达80%—90%。改变结构也可以得到相当耐水解的品种，如经得起120°C，500小时水煮。

5、聚酰亚胺具有很高的耐辐照性能，其薄膜在 $5 \times 10^9$ rad快电子辐照后强度保持率为90%。

6、聚酰亚胺是自熄性聚合物，发烟率低。

7、聚酰亚胺具有良好的介电性能，介电常数为3.4左右，引入氟，或将空气纳米尺寸分散在聚酰亚胺中，介电常数可以降到2.5左右。介电损耗为 $10^{-3}$ ，介电强度为 100—300KV/mm。这些性能在宽广的温度范围和频率范围内仍能保持在较高的水平。

8、聚酰亚胺无毒，可用来制造餐具和医用器具，并经得起数千次消毒。有一些聚酰亚胺还具有很好的生物相容性，例如，在血液相容性实验为非溶血性，体外细胞毒性实验为无毒。

## 8.4 聚酰亚胺的合成

聚酰亚胺（Polyimide, PI）是由二酐和二胺聚合得到，二酐和二胺品种繁多，不同的组合就可以合成不同性能的聚酰亚胺。

**聚酰亚胺的合成方法可以分为两大类：**

第一类是在聚合过程中或在大分子反应中形成酰亚胺环。包括由二酐和二胺反应形成聚酰亚胺；由四元酸和二元胺反应形成聚酰亚胺；由四元酸的二元酯和二胺反应获得聚酰亚胺，由二酐和二异氰酸酯反应获得聚酰亚胺等。

## 8.4 聚酰亚胺的合成

聚酰亚胺代表性产品美国杜邦公司1960年开发成功的Kapton薄膜，它是由**均苯四酸二酐PMDA与二苯醚二胺ODA**为原料经两步法(即二胺二酐先聚合成聚酰胺酸，再亚胺化生成聚酰亚胺)聚合而成，40多年后的今天它仍然是在高耐热塑料中合成优异的高分子材料的代表性方法。

按合成工艺，一般可分为一步法、两步法、三步法和气相沉积法4种方法，其中两步法是合成聚酰亚胺最简单也是最普遍的方法。

## 8.4 聚酰亚胺的合成

---

第二类聚酰亚胺的合成方法是以含有酰亚胺环的单体合成聚酰亚胺。

在第二类合成方法中，几乎所有通用的缩聚反应都已被用来由带酰亚胺环的单体合成各种带酰亚胺环的聚合物，如聚酯酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚碳酸酯酰亚胺、聚氨基甲酸酯酰亚胺等。

## 两步法制备芳香族PI:

第1步先将二酐和二胺溶解在非质子极性溶剂中[如DMF、二甲基乙酰胺(DMAC)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)等],于较低温度下先反应制得PI预聚体-PAA溶液。

由于二酐容易被空气或溶剂中的水分水解,得到的邻位二酸在低温下不能与二胺反应生成酰胺,从而影响PAA的分子质量。为了获得高分子质量的PAA,使用前应将反应器、溶剂干燥,二酐应在使用前妥善保存以防止水解。

对于对水特别敏感的二酐(如均苯四酸二酐),最好脱水后马上就用。反应时应将二酐以固态形式分批加入到二胺溶液中,同时搅拌,必要时还需冷却。

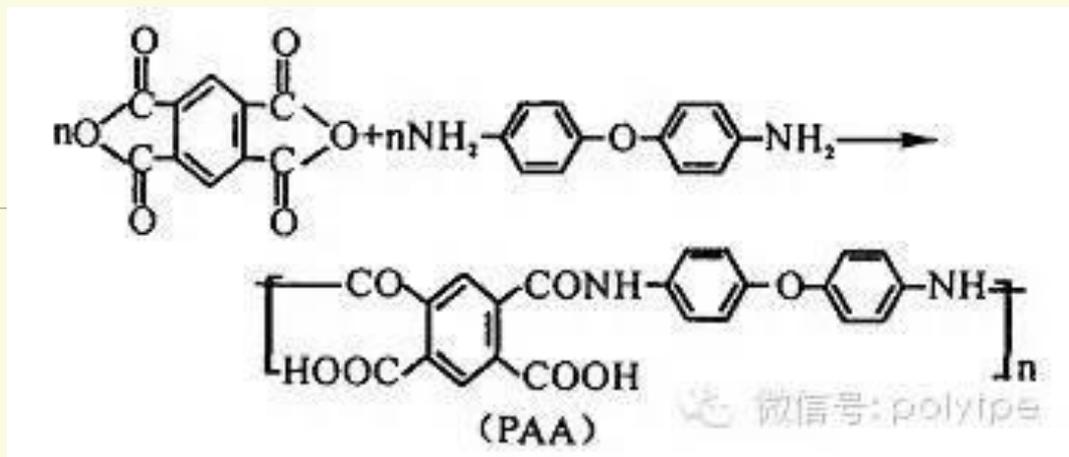


图8.4 缩聚法聚酰亚胺的合成

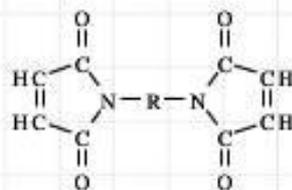
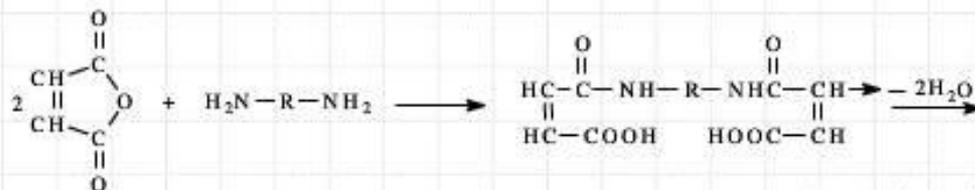
然而，在实际应用时，分子质量太高的PAA由于黏度过高而不便于加工。所以，可以根据需要，在生产过程中采取多加或少加二酐来调节分子质量。

有人提出二酐与二胺的最佳配比为1.015-1.020。等物质的量比或二酐过量将使黏度下降。

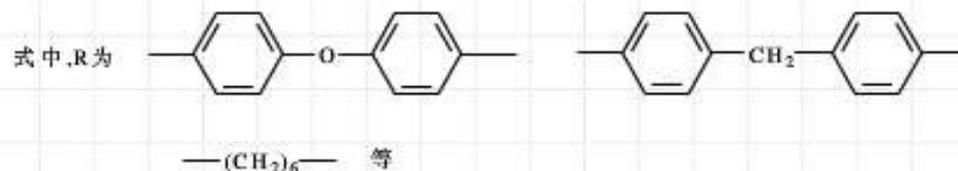
## 加聚型聚酰亚胺

### 双马来聚酰亚胺 **BMI** 为例

由顺丁烯二酐与二元胺反应



BMI的热稳定性低于芳香族PI，交联产物性脆，故PMI很少单独使用，一般是与其他组分共聚或共混进行改性后才有使用价值



艾邦高分子

图8.5 加聚法聚酰亚胺的合成

## 8.5 聚酰亚胺的应用

表8.1 聚酰亚胺产品分类及定义

<b>PI</b>	聚酰亚胺，英文名 <b>Polyimide</b> ，简称 <b>PI</b> ，指分子结构中含有酰亚胺基团的高分子化合物，是三大先进高分子材料之一
<b>PI 薄膜</b>	聚酰亚胺薄膜，英文名 <b>Polyimide Film</b> ，简称 <b>PI 薄膜</b> ，系聚酰亚胺的一种产品形式
<b>CPI 薄膜</b>	透明聚酰亚胺薄膜，英文名 <b>Colorless Polyimide Film</b> ，简称 <b>CPI 薄膜</b> ，系一种无色透明的 <b>PI 薄膜</b>
<b>PSPI</b>	光敏聚酰亚胺，英文名 <b>Photo-sensitive Polyimide</b> ，简称 <b>PSPI</b> ，系分子结构含有光敏基团的一类聚酰亚胺，具有感光性和耐高温的特点
<b>PI 树脂</b>	聚酰亚胺树脂，简称 <b>PI 树脂</b> ，其有固态和液态形式，系聚酰亚胺的一种产品形式

## 8.4 聚酰亚胺的应用

薄膜是聚酰亚胺最早的商品之一，主要用于H 级或C 级绝缘。由于聚酰亚胺薄膜具有较高的耐油、耐温和低介电损耗等优异的综合性能，有着“**黄金薄膜**”的美称。可用作电缆绝缘材料、隔热材料、防辐射保护材料、记录载波材料等，特别是在柔软性印刷线路板工业上的应用，使之在航天、军事、移动通讯、手提电脑、计算机外设、PDA、数码相机、电器仪表等领域得到广泛的应用，成为电力、电器、微电子和精密机械行业不可替代的关键性材料。PI薄膜广泛应用于微电子领域，以及OLED 白光照明、薄膜太阳能电池、防电磁辐射透明薄膜、射频电路板、触摸屏等领域

## 8.4 聚酰亚胺的应用



## 8.4 聚酰亚胺的应用



图8.6 杜邦Kapton聚酰亚胺薄膜用于太阳能基板



彩色滤光膜



液晶显示

## 8.4 聚酰亚胺的应用

PI 薄膜被称之为“黄金薄膜”，市场价格达到每吨60-300万元人民币，其中双轴向拉伸电子膜市场价格均在每吨100万人民币以上；目前国内PI薄膜需求快速增长。

由于研发层次及难度很高，目前PI薄膜产业以美国杜邦（Dupont）、日本宇部兴产（Ube）、钟渊化学（Kaneka）、日本三菱瓦斯MGC、韩国SKCK—OLONPI和台湾地区达迈为主要生产商，合计占据全球超过85%的市场份额。

经过多年的积累，我国PI 薄膜企业已经在高端领域上取得了不少突破。代表性企业：安徽国风塑业、深圳瑞华泰、国风新材、上海宇部化工科技有限公司

## 8.4 聚酰亚胺的应用

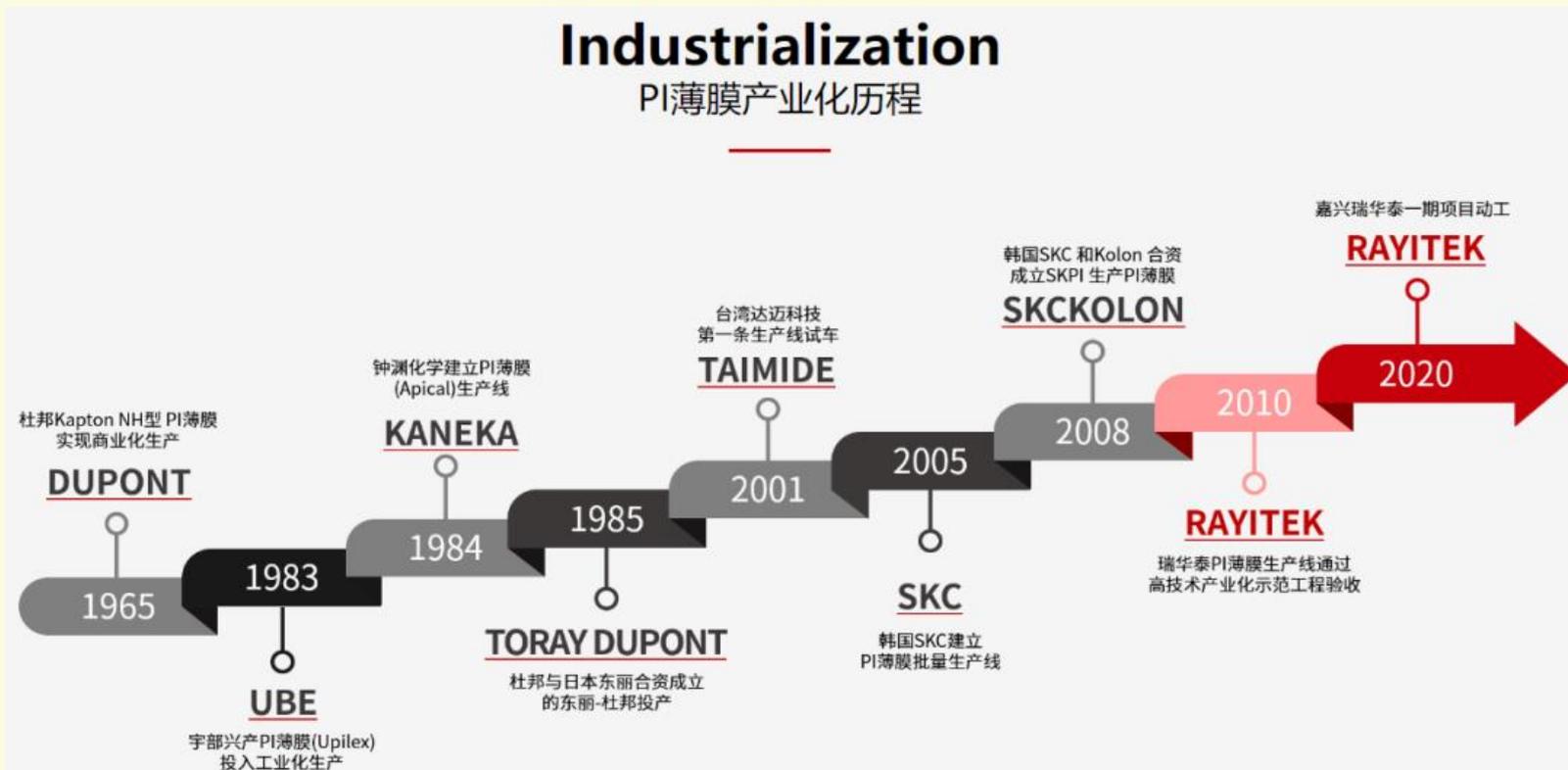


图8.6 聚酰亚胺薄膜产业化发展历程

## 8.4 聚酰亚胺的应用

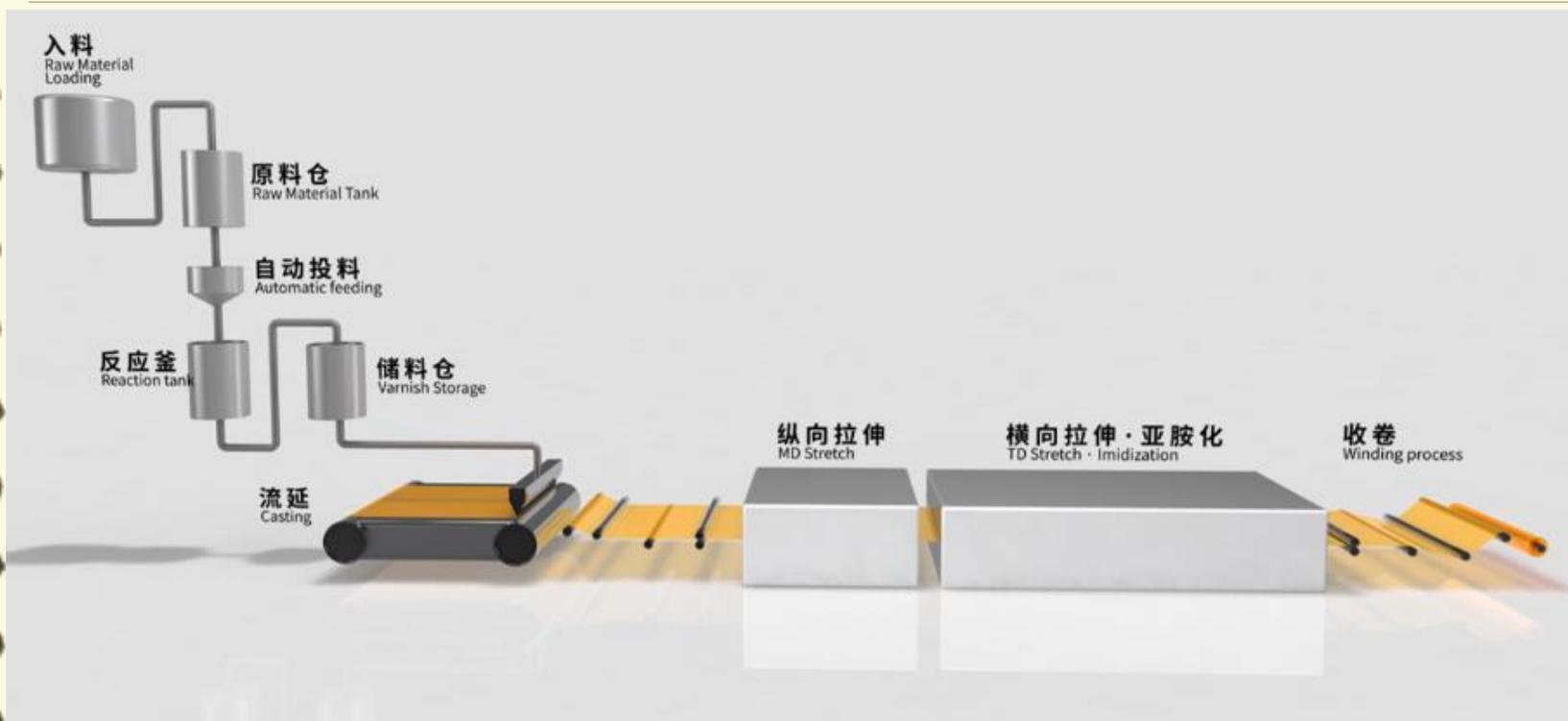


图8.7 聚酰亚胺薄膜典型制造工艺流程

## 8.4 聚酰亚胺的应用

聚酰亚胺纤维是一种重要的高性能纤维，是目前使用温度最高的有机合成纤维之一，在耐光性、吸水性、耐热性等方面与芳纶和聚苯硫醚纤维相比都更为优越，高性能聚酰亚胺纤维的强度比芳纶高出约1倍，是目前力学性能最好的有机合成纤维之一。值得一提的是，传统的聚酰亚胺应用于军品居多，目前对于聚酰亚胺应用正在向民品偏移。

国内代表企业：长春高琦、江苏先诺、江苏奥神

## 8.4 聚酰亚胺的应用

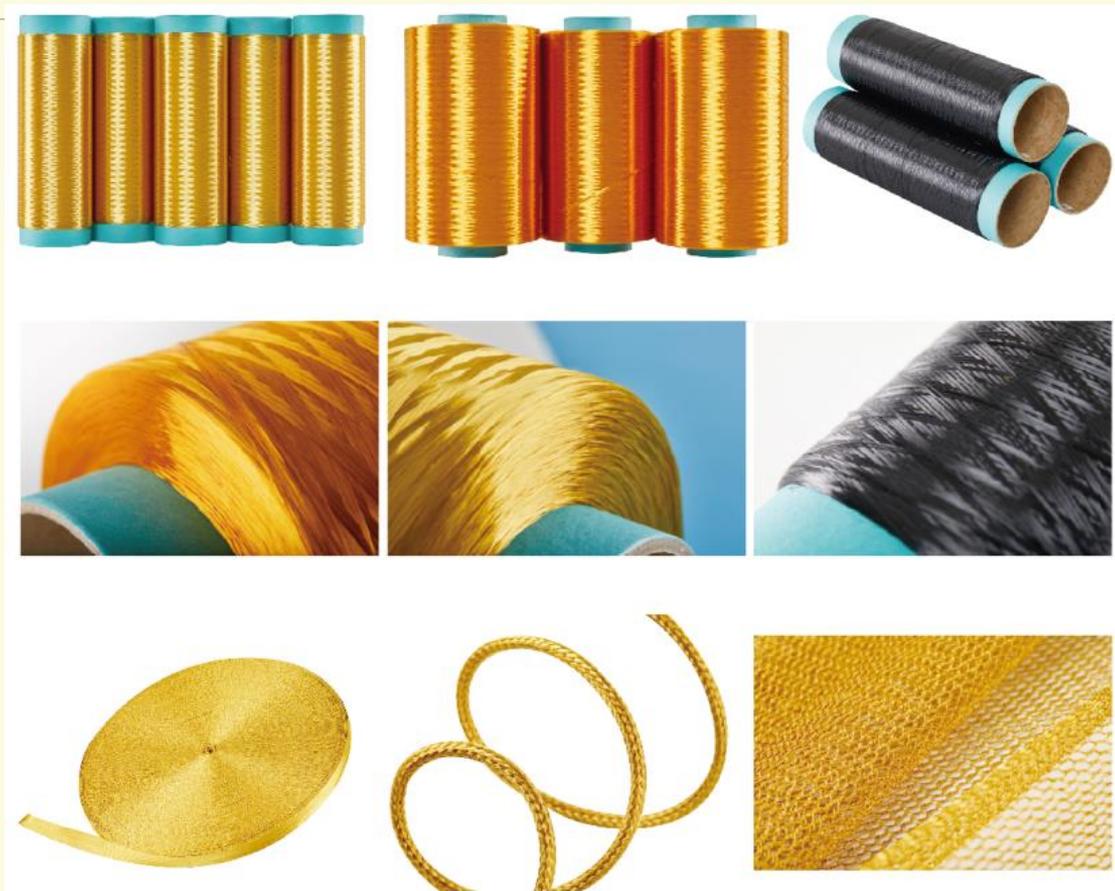


图8.8 江苏先诺公司聚酰亚胺纤维产品



作为绝缘漆用于电磁线



复合材料用于航空航天

## 8.4 聚酰亚胺的应用

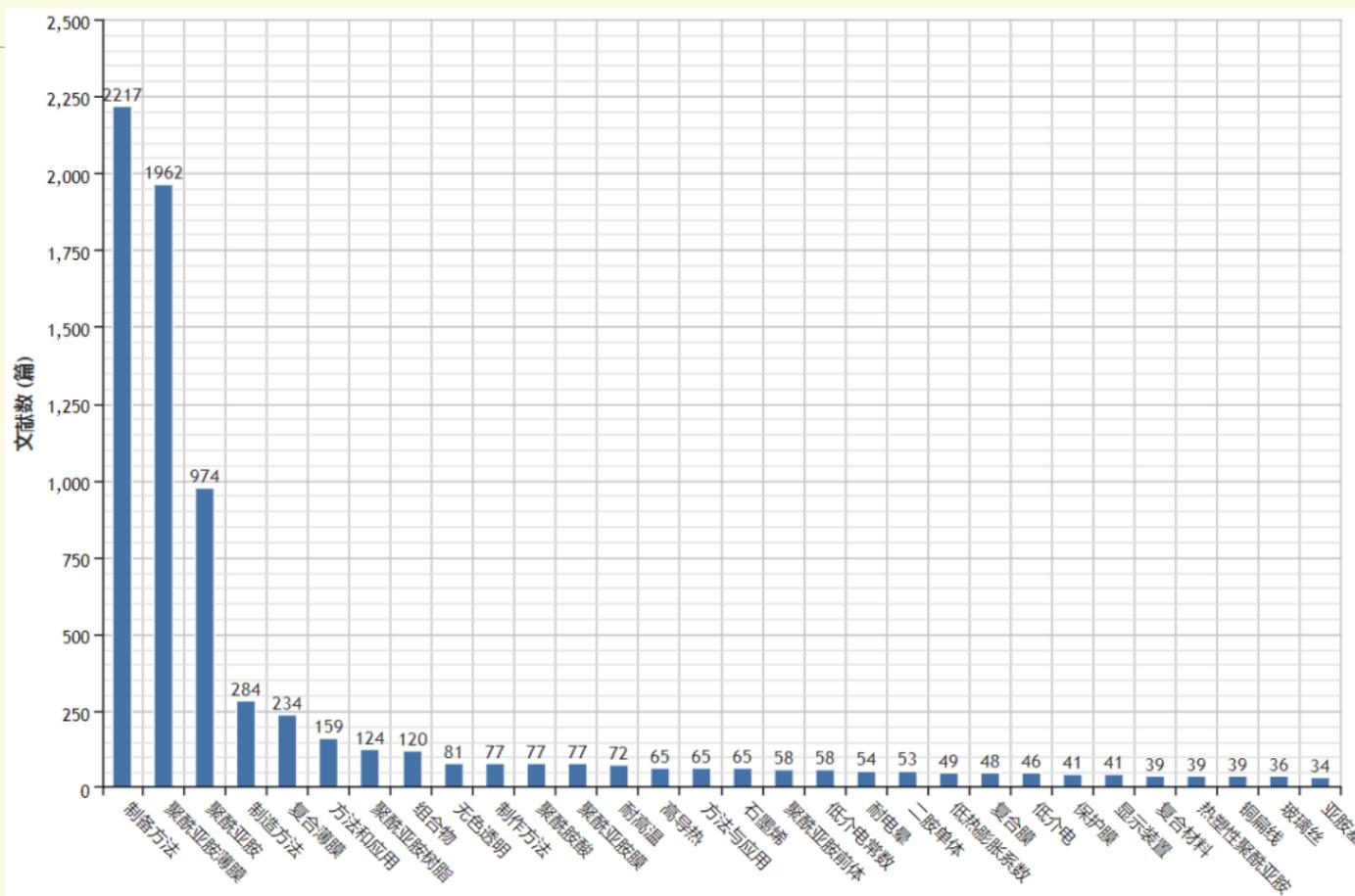


图8.4 聚酰亚胺专利数据汇总（产品、应用和性能）

根据国家新材料产业发展战略咨询委员会的《“十三五”新材料发展报告》，2017年全球PI薄膜的市场规模为15.2亿美元，预计2022年全球PI薄膜将达到24.5亿美元。其中，电子显示、柔性印刷电路（FPC）和导热石墨膜将成为全球聚酰亚胺薄膜市场规模最大、增长最快的应用领域。在未来的日子，聚酰亚胺在国内还有很大的发展空间，而国内的聚酰亚胺企业也一定会在我国聚酰亚胺需求量逐年上涨，且高于国内产量的背景下不断进行技术升级、产能扩大。