

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.06.027

羧基丁腈橡胶改性环氧树脂制备及性能

臧家庆¹, 李海柱¹, 仪海霞¹, 徐勤福¹, 邓桃益¹, 冯永强¹, 谢庆祥²

(1. 济南北方泰和新材料有限公司, 济南 250033; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要: 用羧基液体丁腈橡胶 (CTBN) 对环氧树脂 (EP) 进行改性, 先生成 EP/CTBN 预聚物, 再以 651 聚酰胺树脂及一定量的聚醚胺作为内增韧型固化剂固化成型。采用红外光谱对预聚物进行结构表征, 测试了不同 CTBN 含量改性 EP 固化后的冲击强度、拉伸剪切强度、玻璃化转变温度、外观、断裂形貌。结果表明, EP 中的环氧基与 CTBN 中的羧基发生反应, CTBN 接枝到 EP 上。随着 CTBN 含量增加, 改性 EP 的冲击强度和拉伸剪切强度都有明显提高, 断裂形貌呈现出韧性断裂特征, 增韧效果显著。当 CTBN 质量分数为 15% 时, 拉伸剪切强度最大, 比未改性时提高了 34.6%。当 CTBN 质量分数为 25% 时, 增韧 EP 的同时耐热性并没有降低。

关键词: 羧基液体丁腈橡胶; 环氧树脂; 预聚物; 增韧改性

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)06-0153-04

Preparation and Properties of CTBN Modified Epoxy Resin

Zang Jiaqing¹, Li Haizhu¹, Yi Haixia¹, Xu Qinfu¹, Deng Taoyi¹, Feng Yongqiang¹, Xie Qingxiang²

(1. Jinan North Taihe New Material Co., Ltd., Jinan 250033, China; 2. Institute 53, China North Industries Group, Jinan 250031, China)

Abstract: Liquid carboxyl terminated butadiene nitrile rubber (CTBN) was used to modify epoxy resin (EP). CTBN/EP prepolymer was prepared and then cured with 651 polyamide resin and a certain amount of polyether amine as internal toughening curing agent. The structure of the prepolymer was characterized by infrared spectroscopy. The impact strength, tensile shear strength, glass transition temperature and appearance fracture morphology of the cured EP modified with different content of CTBN were tested. The results show that the epoxy group in EP reacts with the carboxyl group in CTBN, and CTBN is grafted onto EP. With the increase of CTBN content, the impact strength and tensile shear strength of the modified EP are significantly improved, and the fracture morphology shows the characteristics of ductile fracture, and the toughening effect is significant. When CTBN mass fraction is 15%, the tensile shear strength reaches the maximum, which is 34.6% higher than that of unmodified CTBN. When the mass fraction is 25%, the toughening of EP does not decrease the heat resistance.

Keywords: liquid carboxyl terminated butadiene nitrile rubber; epoxy resin; prepolymer; toughening modification

环氧树脂 (EP) 作为一类重要的热固性树脂, 具有固化方便、力学性能高、固化收缩率小、粘接性能优异、力学性能及电性能优异、加工成型简便、成本低廉、化学稳定性好等优点, 所以在电子电器、汽车、机械、航天航空等领域得到广泛的应用。但 EP 固化后交联密度高, 内应力大, 在不增韧时固化物偏脆, 存在抗冲击性、抗剥离性、抗开裂性和耐湿热性较差等缺点^[1-2], 在很大程度上限制了其在某些领域的应用。所以, 对 EP 的改性已成为研究热点。

为了改善 EP 的韧性, 国内外进行了大量的增韧改性研究, 如橡胶增韧改性、互穿聚合物网络增韧改性、有机硅增韧改性、纳米粒子增韧改性、超支化聚合物增韧改性等^[3-4], 其中研究最早并且效果最好的为端羧基液体丁腈橡胶 (CTBN) 改性 EP。CTBN 是一种复合高分子材料, 与 EP 具有较好的溶解性。

CTBN 增韧改性 EP 有物理共混和预聚两种方法^[5-6], 物理共混是将 CTBN 溶于 EP 中, 在固化时与 EP 产生相分离, 形成“海岛结构”, 橡胶相可以降

通信作者: 臧家庆, 高级工程师, 主要研究方向为环氧树脂胶粘剂

收稿日期: 2021-03-17

引用格式: 臧家庆, 李海柱, 仪海霞, 等. 羧基丁腈橡胶改性环氧树脂制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(6): 153-156, 164.

Zang Jiaqing, Li Haizhu, Yi Haixia, et al. Preparation and properties of CTBN modified epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6): 153-156, 164.

低内应力,增加材料的冲击性能 EP^[7-8]。预聚法^[9-11]是将 CTBN 与 EP 发生化学反应,CTBN 分子链两端是活性羧基官能团,在化学共聚和固化过程中,羧基与环氧基团发生开环交联反应而形成嵌段结构,且 CTBN 带有极性极强的一CN 基,与 EP 有较好的混溶性,能够在预聚反应和固化反应过程中,良好地分散在 EP 基体中,从而达到增韧改性作用^[12-14]。笔者选用 CTBN 作为双酚 A 环氧树脂 (E51) 的增韧改性剂,采用预聚法,控制一定的合成条件,制备不同 CTBN 含量的改性 EP 预聚物,然后,加入一定量的活性稀释剂及邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 增塑剂等,与固化剂混合,进行固化成型。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CTBN: 兰州石化公司研究院;

EP: E-51, 南通星辰合成材料有限公司;

乙二醇二缩水甘油醚 (环氧活性稀释剂): 669, 安徽恒远化工有限公司;

DBP: 山东蓝帆化工有限公司;

硅烷偶联剂: HK-560, 南京曙光化工集团有限公司;

低分子量聚酰胺树脂: 651, 天津燕海化学有限公司;

促进剂: DMP-30, 上海试剂三厂;

聚酰胺: D230, 深圳佳迪达化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

微机控制电子万能试验机: WDW-30KN 型, 济南瀚森精密仪器有限公司;

冲击试验机: XJJ-5 型, 承德试验机有限责任公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Spectrum 400 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC204, 德国耐驰集团;

场发射扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6701F 型, 日本电子株式会社;

非介入式材料均质机: ZYMC-180V 型, 深圳市中毅科技有限公司。

1.3 试样制备

(1) 甲组分制备。将 EP 与一定比例的 CTBN 加入三口烧瓶中, 加热到设定温度 140℃, 恒温 (2 ~ 3) h, 即制得 EP/CTBN 预聚物。降温至 70℃, 加入乙二醇二缩水甘油醚 (用量为 EP 和增韧剂总质量

的 10%), 搅拌状态下再加入适量的 DBP 及硅烷偶联剂, 即制得改性 EP 甲组分。

(2) 乙组分制备。计算并称取一定质量的低分子量聚酰胺树脂固化剂, 并配以一定量的聚醚胺作为内增韧型固化剂, 加入促进剂 DMP-30 (用量为固化剂质量的 3%), 搅拌均匀即得。

(3) CTBN 改性 EP 浇注体的制备。将甲组分与乙组分按一定质量比混合均匀, 然后置入非介入式材料均质机内脱泡、浇注, 在 80 ~ 90℃ 固化 4 h 制备树脂浇注体并加工成试样。

1.4 测试与表征

结构特征: 采用 FTIR 仪对预聚物进行结构表征;

冲击强度采用冲击试验机按 GB/T 2571-1995 测试;

拉伸剪切强度采用微机控制万能材料试验机按 GB/T 7124-2008 测试;

玻璃化转变温度 (T_g) 采用 DSC 仪按 GB/T 19466.2-2004 测试;

微观形貌: 采用 SEM 观测。

2 结果与讨论

2.1 不同预聚物的 FTIR 表征

图 1 为不同含量 CTBN 接枝 EP 预聚物的红外谱图。由图 1 可看到, 不同 CTBN 含量时红外谱图基本一致, 916 cm^{-1} 处是环氧特征吸收峰, 2243 cm^{-1} 处是腈基特征吸收峰, CTBN 质量分数为 0% 时 2243 cm^{-1} 处没有吸收峰, 随着 CTBN 接枝含量升高, 腈基在 2243 cm^{-1} 处的吸收峰逐渐增强, 增塑剂的酯基在 1722 cm^{-1} 处的吸收强度逐渐下降, 这是因为随着 CTBN 接枝含量升高, 相对增塑剂的含量在逐步降低。表明 EP 中的环氧基与 CTBN 中的羧基发生了反应, CTBN 接枝到 EP 上。

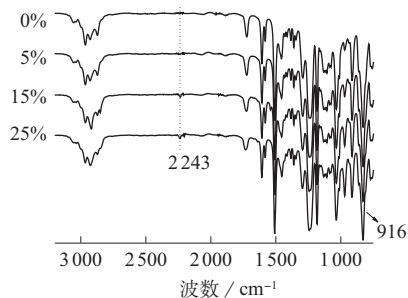


图 1 不同含量 CTBN 接枝 EP 预聚物的红外谱图

2.2 CTBN 含量对改性 EP 冲击强度的影响

表 1 为不同 CTBN 含量时改性 EP 的冲击强度。

表 1 不同 CTBN 含量改性 EP 的冲击强度

CTBN 质量分数 / %	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
0	10.0
5	14.2
15	20.7
25	23.1

冲击强度是用来评判材料韧性程度的指标,冲击强度越大,表明材料的韧性越好。由表 1 可知,CTBN 含量对 EP 复合材料的冲击性能有较大影响。实验范围内,改性 EP 冲击强度随着 CTBN 含量的增加而逐渐升高。当 CTBN 质量分数为 5% 时,冲击强度为 14.2 kJ/m²,相比 EP 提高幅度为 42%;当质量分数为 15% 时,冲击强度为 20.7 kJ/m²,提高幅度为 107%;当质量分数为 25% 时,冲击强度提高幅度更大,为 131%,部分冲击试样发生弹性形变,但没有断裂,说明 CTBN 改性 EP 增韧效果显著。这是因为,随着 CTBN 含量的增加,由于树脂体系中橡胶颗粒以微分散相的结构存在,即“海岛结构”,能有效阻止 EP 基体中裂纹的扩展,以减缓材料的断裂。并且,在树脂体系中,橡胶颗粒产生了变形及破坏,还能吸收更多的外来能量,所以,EP 固化物的冲击韧性增加。

2.3 CTBN 含量对改性 EP 拉伸剪切强度的影响

表 2 为不同 CTBN 含量改性 EP 的拉伸剪切强度。

表 2 不同 CTBN 含量改性 EP 的拉伸剪切强度

CTBN 质量分数 / %	拉伸剪切强度 / MPa
0	22.8
5	27.1
15	30.7
25	29.0

未改性 EP 的拉伸剪切强度为 22.8 MPa,加入 CTBN 后,改性 EP 的拉伸剪切强度比未改性 EP 都有不同程度的提高。当 CTBN 质量分数为 15% 时,拉伸剪切强度最大,为 29.0 MPa,提高了 34.6%。当 CTBN 含量继续增加时,拉伸剪切强度又呈现下降趋势。这是因为:一开始 CTBN 是均匀分散于基体树脂中的,分散相的相内撕裂所需能量较大,因而表现出较高的拉伸剪切强度;但当 CTBN 含量继续增加时,虽然仍呈现“海岛结构”,但橡胶颗粒形成了连续相,EP 成为分散相,虽然韧性得到显著提高,但随着橡胶相的增多,改性体系的拉伸剪切强度开始降低。

影响复合材料拉伸剪切强度的因素也很多,诸如固化温度、固化时间、涂胶厚度、被粘材料的表面

处理等都会使拉伸剪切强度出现不规律现象。

2.4 CTBN 含量对改性 EP 耐热性的影响

T_g 是用以衡量材料耐热性的技术参数。表 3 为不同 CTBN 含量改性 EP 的 T_g 。

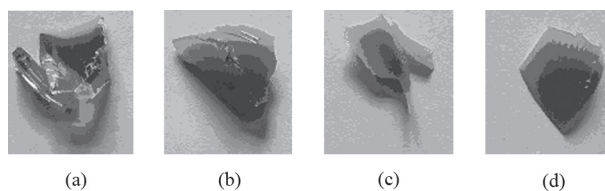
表 3 不同 CTBN 含量改性 EP 的 T_g

CTBN 质量分数 / %	T_g / °C
0	78.41
5	73.93
15	59.41
25	88.67

从表 3 可以看出,CTBN 的质量分数在 0~15% 时,随着 CTBN 含量增加,改性 EP 的 T_g 逐渐降低,说明 CTBN 的添加可以有效降低 EP 的 T_g ,即 CTBN 的添加从热力学上有效增韧 EP 体系。当 CTBN 质量分数增加到 25% 时,形成微相分离结构,CTBN 形成连续相,EP 形成分散相,所以改性 EP 的 T_g 不降低反而有所增加。当 CTBN 添加量到达一定程度,形成两相分离结构,增韧 EP 的同时耐热性并没有降低。

2.5 CTBN 含量对改性 EP 外观的影响

图 2 为不同 CTBN 含量改性 EP 的外观照片。由图 2 可看到,未改性的 EP 固化物为透明状态,用 CTBN 改性后,随 CTBN 含量增加,改性 EP 由透明逐渐过渡到不透明状态。CTBN 质量分数为 15% 是一个转折点,CTBN 含量再继续增加时,固化物外观已无明显变化,由透明变为不透明表明改性 EP 随 CTBN 含量升高,体系相容性降低,当 CTBN 含量高于 15% 时有足以阻碍光线通过的相分离出现,导致不透明。拉伸剪切强度也会因相分离增加到一定程度而下降。



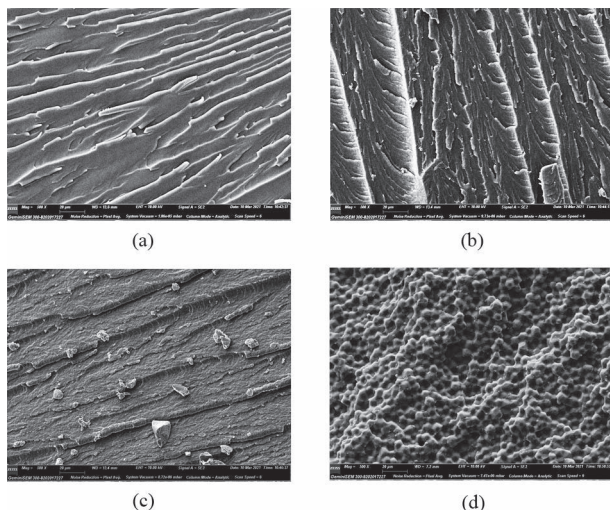
CTBN 质量分数: a—0%; b—5%; c—15%; d—25%

图 2 不同 CTBN 含量改性 EP 的外观

2.6 不同体系的 SEM 表征

图 3 为不同 CTBN 含量改性 EP 试样冲击断面的 SEM 照片。由图 3 可清晰看出,未改性 EP 固化物断裂面较平滑,裂纹扩展路线接近直线状,且分叉较少,表现出脆性断裂特性,存在韧性不足、脆性偏大等缺陷^[15];CTBN 改性 EP 后,当 CTBN 质量分数 5% 时,裂纹脆性断裂仍较明显;当 CTBN 质量

分数为15%时,裂纹脆性纹路明显减少,平滑面增多,表现出韧性断裂特征;当CTBN含量继续增大,为25%时,橡胶颗粒形成了连续相,EP成为分散相,属典型的韧性断裂形貌。



CTBN 质量分数: a—0%; b—5%; c—15%; d—25%

图3 不同CTBN含量改性EP试样冲击断面SEM照片

3 结论

(1) 通过红外光谱分析CTBN改性EP预聚物,证明EP中的环氧基与CTBN中的羧基发生反应,CTBN接枝到EP上。

(2) 采用CTBN改性,EP的冲击强度和拉伸剪切强度都明显提高。

(3) 随CTBN含量增加,改性EP的 T_g 先逐渐降低后升高,当CTBN添加量到达一定程度, T_g 反而更高,增韧EP的同时耐热性并没有降低。

(4) SEM分析结果表明,CTBN对EP增韧作用明显,当CTBN质量分数为25%时,改性体系内部形成“海岛结构”。

参考文献

- [1] 欧召阳,马文石,潘慧铭. 环氧树脂改性研究新进展[J]. 中国胶粘剂,2001,10(2):41-44.
Ou Zhaoyang, Ma Wenshi, Pan Huiming. Recent research progress on epoxy resin modification[J]. China Adhesives,2001,10(2):41-44.
- [2] 那兵. 新型环氧树脂增韧剂的合成与研究[J]. 粘接,2002,23(4):21-22.
Na Bing. Preparation and study of property for a new kind of toughening epoxy resin[J]. Bonding,2002,23(4):21-22.
- [3] 李星,申连华. 环氧树脂的改性研究进展及发展趋势[J]. 云南化工,2017,44(6):13-15.
Li Xing, Shen Lianhua. The research and development trends for modification of epoxy resin[J]. Yunnan Chemical Technology,2017,44(6):13-15.
- [4] 杨卫刚,郝壮,明璐. 环氧树脂及其胶粘剂的增韧改性研究进展[J]. 中国胶粘剂,2011,20(10):58-61.
Yang Weipeng, Hao Zhuang, Ming Lu. Research progress in toughening modification of epoxy and its adhesives[J]. China Adhesives,2011,20(10):58-61.
- [5] 马天信,姜波. 增韧剂对环氧树脂性能的影响[J]. 热固性树脂,2003,18(3):7-9.
Ma Tianxin, Jiang Bo. Effect of toughening agent on properties of epoxy resin[J]. Thermosetting Resin,2003,18(3):7-9.
- [6] 黄文森,单国荣,翁志学. 双酚A及端羧基丁腈橡胶对环氧树脂的增韧作用[J]. 合成橡胶工业,2007,30(2):119-123.
Huang Wensen, Shan Guorong, Weng Zhixue. Toughening effect of bisphenol A and carboxyl terminated nitrile butadiene rubber on epoxy resin[J]. Synthetic Rubber Industry,2007,30(2):119-123.
- [7] 朱明,赵世琦,张炜. T31室温固化环氧树脂粘剂性能的研究[J]. 化学建材,2000,16(3):27-30.
Zhu Ming, Zhao Shiqi, Zhang Wei. Study of adhesion of T31 epoxy resin cured at ambient temperature[J]. Chemical Building Material,2000,16(3):27-30.
- [8] 王尧轩,李仕群,宋方臻,等. 无规羧基丁腈橡胶改性环氧树脂[J]. 工程塑料应用,1996,24(6):14-15.
Wang Xiaoxuan, Li Shiqun, Song Fangzhen, et al. Epoxy resin modified by random carboxyl nitrile butadiene rubber[J]. Engineering Plastics Application,1996,24(6):14-15.
- [9] 鲁玉娇,彭奇均. 端羧基丁腈橡胶和韧性聚醚胺增韧EP胶粘剂的研究[J]. 中国胶粘剂,2015,24(1):21-24,29.
Lu Yujiao, Peng Qijun. Study on toughening of EP adhesive with carboxyl terminated NBR and tough polyether amine[J]. China Adhesives,2015,24(1):21-24,29.
- [10] 吴传芳,陈文静,林长红,等. 橡胶弹性体增韧环氧树脂的结构与性能研究[J]. 热固性树脂,2014(3):40-44.
Wu Chuanfang, Chen Wenjing, Lin Changhong, et al. Structure and properties of epoxy resin toughened by rubber elastomer[J]. Thermosetting Resin,2014(3):40-44.
- [11] 李斌,刘秀生,韩世忠,等. 羧基丁腈橡胶改性环氧树脂的合成[J]. 材料保护,2010(1):34-35.
Li Bin, Liu Xiusheng, Han Shizhong, et al. Synthesis of epoxy resin modified by carboxyl nitrile rubber[J]. Material Protection,2010(1):34-35.
- [12] 毛伟,曾中铭,余凯晋,等. 羧基丁腈橡胶改性环氧树脂的研究[J]. 实验科学与技术,2017,15(4):43-46,117.
Mao Wei, Zeng Zhongming, Yu Kaijin, et al. Research on using carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile rubber to modify epoxy resin[J]. Experimental Science and Technology,2017,15(4):43-46,117.

- 高分子共混与复合体系,2017.
- Gu Ting, et al. Preparation and rheological energy of PLA/PBAT / E51 mixture [C]//Summary of Chinese Chemical Society 2017 —Theme M:Polymer Mixing and Composite System,2017.
- [42] Kilic N T, et al. Polymer Engineering and Science,2020, 60(2):398–413.
- [43] Qiu Shuo, et al. Food Chemistry,2021.doi:10.1016/j.foodchem.2020.127487.
- [44] Wu Hongwu, et al. Polymers,2019.doi:10.3390/polym11111747.
- [45] 陈烜.高韧性、高耐热形变温度 PLA/PBAT 共混物的制备及性能研究[D].海口:海南大学,2017.
- Chen Xuan. Preparation and performance of PLA/PBAT mixing with high toughness and high heat resistance temperature[D]. Haikou:Hainan University,2017.
- [46] Paula A P, et al. Journal of Environmental Polymer Degradation, 2018,26(1):1–12.
- [47] Wang Bo, et al. e-Polymers,2020,20(1):39–54.
- [48] Lyu Yang, et al. Composites Science and Technology,2020, doi:10.1016/j.compscitech.2020.108399.
- [49] Juliana M F S, et al. Polymer Testing,2020.doi:10.1016/j.polymeresting.2020.106889.
- [50] Jin Yujuan, et al. Journal of Polymer Engineering,2017, 38(3):223–229.
- [51] Ding Yue, et al. Polymer Degradation and Stability,2018, 147(1):41–48.
- [52] Ding Yue, et al. European Polymer Journal,2019,118:45–52.
- [53] Phattarateera S, et al. Key Engineering Materials,2020, 861(9):170–175.
- [54] 王鑫.纳米粒子/反应性增容协同增强增韧 PLA/PBAT 不相容共混物相形态调控及机理研究[D].武汉:湖北工业大学,2020.
- Wang Xin. Phase morphology regulation and mechanism of PLA/PBAT incompatible mixtures with nanoparticles/reactive capacity enhancement[D]. Wuhan:Hubei University of Technology,2020.
- [55] Chaiwutthinan P, et al. Journal of Applied Polymer Science,2019, doi:10.1002/app.47543.
- [56] Ludvik C N, et al. Journal of Polymers & the Environment, 2007,15(4):251–257.
- [57] Fretas A L P L, et al. Polymer Testing,2017,62:189–195.
- [58] Zhou Yinghui, et al. Polymer Testing,2017.doi:10.1016/j.polymeresting.2017.03.007.
- [59] Zhou Yinghui, et al. Polymer Testing,2018.doi:10.1016/j.polymeresting.2018.03.044.

(上接第 147 页)

- [12] 葛燕梅,董信,王彦林.阻燃成炭剂二甲基硅氧基双笼环磷酸酯的合成[J].精细化工,2014,31(11):1390–1393.
- Ge Yanmei, Dong Xin, Wang Yanlin. Synthesis of antflaming charring agent dimethicone double cage phosphate[J]. Fine Chemicals,2014,31(11):1390–1393.
- [13] 刘生鹏,殷祥,何文平,等.新型环三磷腈衍生物的合成及表征[J].武汉工程大学学报,2018,40(3):254–258.
- Liu Shengpeng, Yin Xiang, He Wenping, et al. Synthesis and characterization of a novel cyclotriphosphazene derivative[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology,2018,40(3):254–258.
- [14] 王世杰,杨珂珂,王彦林.阻燃剂4-膦酰杂笼状亚磷酸酯的合成及应用[J].塑料,2018,47(1):29–31,35.
- Wang Shijie, Yang Keke, Wang Yanlin. Synthesis and application of flame retardant 4-phosphono heteroaryl cage phosphite[J]. Plastics,2018,47(1):29–31,35.
- [15] 张璇.磷腈化合物的合成及其阻燃性能研究[D].上海:东华大学,2014.
- Zhang Xuan. Study on the synthesis of phosphazenes and their flame retardant properties[D]. Shanghai:Donghua University,2014.

(上接第 156 页)

- [13] 陈青,宫大军,魏伯荣,等.端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂的研究[J].绝缘材料,2011,44(2):30–34.
- Chen Qing, Gong Dajun, Wei Borong, et al. Epoxy resin modified carboxyl-terminated nitrile rubber insulating material[J]. Insulating Materials,2011,44(2):30–34.
- [14] 石敏先,黄志雄,酆亚铭,等.端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂的结构与性能[J].高分子材料科学与工程,2008,24(2):47–50.
- Shi Minxian, Huang Zhixiong, Li Yaming, et al. Structures and properties of CTBN momified epoxy resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2008,24(2):47–50.
- [15] 岳丹,贾鲲鹏,文茂,等.端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂的结构与性能[J].中国胶粘剂,2014,23(12):9–12.
- Yue Dan, Jia Kunpeng, Wen Mao, et al. Structures and properties of CTBN momified epoxy resin[J]. China Adhesives,2014, 23(12):9–12.