端羧基液体丁腈橡胶改性海因环氧树脂性能研究

王莹

(哈尔滨商业大学 轻工学院,哈尔滨 150028)

摘要:目的 采用端羧基液体丁腈橡胶(CTBN)对海因环氧树脂进行增韧改性。方法 通过热熔法将不同份数的 CTBN 添加到海因环氧树脂中,以 4,4'-二氨基二苯甲烷为固化剂制备了改性环氧树脂,通过 固化动力学研究确定了其固化工艺,考察 CTBN 用量对改性树脂体系的反应活性、力学性能、热性能以 及断面微观形貌的影响。结果 随着 CTBN 的加入,改性树脂的固化放热峰向高温方向偏移。CTBN 可 显著提高树脂体系的断裂伸长率和冲击强度,其热性能基本保持不变。改性树脂的断面呈现两相"海岛" 结构。结论 CTBN 对海因环氧树脂有明显的增韧作用,制备的改性树脂体系可用于金属防腐涂料和胶 黏剂等材料。

关键词:端羧基液体丁腈橡胶;海因环氧树脂;增韧;热性能

中图分类号: TQ322.4⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)13-0043-06 **DOI:** 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.13.006

Properties of Hydantoin Epoxy Resin Modified by Carboxyl Terminated Liquid Nitrile Rubber

WANG Ying

(College of Light Industry, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the toughness of hydantoin epoxy resin by incorporating carboxyl-terminated liquid nitrile rubber (CTBN). CTBN of different amounts were added to the hydantoin epoxy resin through the melt-blending method. The modified epoxy resin was prepared with 4,4'-diaminodiphenylmethane as the curing agent. The curing process was determined by studying the curing kinetics. The effects of CTBN content on the reaction activity, mechanical properties, thermal properties, and cross-sectional microstructure of the modified resin system were investigated in detail. The results showed that the addition of CTBN shifted the curing exothermic peak of the modified resin towards the direction of higher temperature, and CTBN significantly improved the fracture elongation and impact strength of the resin system, while the thermal properties remained relatively unchanged. The cross-sectional microstructure of the modified resin system con by an impact strength of the resin exhibited a two-phase "island" structure. In conclusion, CTBN has a significant toughening effect on hydantoin epoxy resin, and the resulting modified resin system can be used for metal corrosion-resistant coatings and adhesives. **KEY WORDS:** carboxyl terminated liquid nitrile rubber; hydantoin epoxy resin; toughening; thermal properties

环氧树脂是一类分子链上含有环氧基团的高分 子预聚物,产品包括液态、糊状、固态等多种形式,

在第二相固化剂作用下形成不溶和不熔的三维交联 网络结构。该类树脂固化收缩率小、挥发分少、固化

收稿日期: 2023-02-25 基金项目:博士科研启动项目(2019DS089) 作者简介:王莹(1988--),女,博士,讲师,主要研究方向为功能材料。 后在主链上形成大量的羟基,对多种基材具有良好的 黏接浸润性和界面相容性^[1-3]。同时,环氧树脂易于 成型加工、成本低廉,还具有优异的力学性能、电 绝缘性、耐腐蚀性。因此,作为树脂基复合材料、 胶黏剂、涂料等材料广泛应用于机械、电子等领域 中^[4-6]。海因环氧树脂是一种新型环氧树脂,其分子 内含有乙内酰脲五元杂环。相比传统环氧树脂,其分子 内含有乙内酰脲五元杂环。相比传统环氧树脂,海 因环氧树脂不仅有传统环氧树脂类似的特性,还具 备优异的耐热、耐候和阻燃性能,具有潜在应用前 景^[7-8]。目前,关于海因环氧树脂的改性应用研究报 道还较少。

海因环氧本身属于热固性树脂,固化后易产生较 大的内应力,导致材料性能脆、韧性差、抗冲击强度 较低,对其进行增韧改性、扩大应用范围已成为一项 重要研究课题。传统环氧树脂的增韧方法主要有添加 无机纳米粒子、大分子橡胶、核壳粒子、热塑性树脂、 液晶聚合物等第二相粒子或与氰酸酯、双马来酰亚 胺、聚氨酯等热固性树脂形成共混合金^[9-14]。其中, 采用端羧基液体丁腈橡胶(CTBN)等大分子橡胶是一 种非常有效的增韧方法,少量加入就可以使环氧树脂的 断裂韧性大大提高,甚至提高一个数量级以上^[15]。

为此,本文拟采用 CTBN 作为增韧体系,研究其 含量变化与改性海因环氧树脂的反应活性、力学性 能、热性能以及微观形貌的对应关系。通过热重分析 (TGA)和热机械分析(DMA)技术可以探究海因 环氧树脂的耐热性和热力学性能。同时,使用扫描电 镜(SEM)观察海因环氧树脂的聚集态相结构。由于 CTBN 大分子橡胶与海因环氧树脂两相界面结合效 果好,当受到外界作用力时,能够促使裂纹发生偏转 和歧化,并诱发树脂基体屈服变形,产生大量银纹和 剪切带,使得 CTBN/海因环氧固化体系韧性明显提 高,从而拓宽其在机械、电子等领域的应用范围。

1 实验

1.1 原料和仪器

主要原料:海因环氧树脂由湖北锡太化工有限 公司生产的工业品,其环氧值为 0.58~0.62; CTBN, 工业品,靖江市通高化工有限公司;4,4'-二氨基 二苯甲烷,分析纯,武汉克米克生物医药技术有 限公司。

主要仪器:美国赛默飞世尔科技有限公司的 Nicolet-Nexus 670 傅里叶红外光谱仪、德国耐驰仪器 制造有限公司的 200F3 差示扫描量热仪、新三思(上 海)企业发展有限公司的 CMT-6104 微机系列电子万 能试验机、济南中路昌试验机制造有限公司的 JB-300B 半自动冲击试验机、美国 TA 公司的 DMA Q800 动态热机械分析仪和 Q50 热失重分析仪、日本 电子株式会社的 JSM-6390 扫描电子显微镜。

1.2 改性树脂的加工和固化

在质量 100 份的海因环氧树脂中分别加入 5 份、 10 份、15 份和 20 份的 CTBN,升温至 80 ℃恒温搅 拌 4 h 得到均一透明的黏性液体。然后按照树脂中环 氧基与固化剂中活泼氢物质的量之比为 1:1 称取 4,4'-二氨基二苯甲烷,快速搅拌均匀,倒入涂有脱模 剂的金属模具中。最后减压排泡处理。按照先 125 ℃ 固化 2 h,然后 140 ℃固化 1 h,最后以 160 ℃/1 h 的 方式进行程序升温固化。

1.3 分析与测试

1.3.1 差示扫描量热分析(DSC)

使用差示扫描量热仪研究海因环氧树脂的固化 过程。氮气氛围保护,氮气流速为 50 mL/min,样品 质量为 3~5 mg,升温速率为 10 ℃/min。

1.3.2 红外光谱分析(FT-IR)

FT-IR 采用红外光谱仪进行测试。固化前的液体 样品直接涂抹到溴化钾窗片上进行测试,以空气作为 背景;固化后的样品用溴化钾粉末研磨压片后测试, 扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹,光谱分辨率为 2 cm⁻¹。

1.3.3 力学性能测试

测试所用浇注体按照 GB/T 2567—2021 规定要 求制样,采用电子万能试验机测试拉伸性能,测试速 度为 2 mm/min;采用摆锤式冲击试验机对无缺口试 样进行冲击性能测试。所有力学性能测试结果均取 5 个试样的算术平均值。

1.3.4 热机械分析(DMA)

采用动态热机械分析仪对树脂的玻璃化转变温 度进行测试,单悬臂测试模式,频率为1Hz,升温速 率为5℃/min。

1.3.5 热重分析(TGA)

为了测试改性海因环氧树脂的热稳定性,本文选 用热重分析仪在氮气氛围下进行测试。测试过程中以 20 ℃/min 的升温速率从室温逐渐升至 800 ℃。

1.3.6 微观形貌

将改性海因环氧树脂浇注体在液氮中进行脆断, 并对断面进行喷金处理。之后选用扫描电子显微镜在 15 kV 的加速电压下进行观察。

2 结果与讨论

2.1 树脂固化反应过程分析

采用非等温动态 DSC 法研究了海因环氧树脂与 4,4'-二氨基二苯甲烷间的固化反应过程。所考察的对 象为添加了 10 份 CTBN 的改性海因环氧树脂体系, 在不同升温速率下进行 DSC 测试,结果如图 1 所示。 由图 1 可知,树脂的起始固化温度和峰值温度均随着 升温速率的提高移向高温方向。采用 Origin 9.1 软件 对不同升温速率下的特征温度线性拟合,可得到升温 速率为 0 时的初始特征温度,研究结果表明树脂的凝 胶化温度约为 88 ℃,固化峰值温度约为 125 ℃,终 点温度约为 166 ℃。结合实际应用需要与实验结果, 本文采用梯度升温的方式进行固化,最终确定固化工 艺为 125 ℃固化 2 h、140℃固化 1 h和 160 ℃固化 1 h。



图 1 不同升温速率下 10 份 CTBN 改性 环氧树脂的 DSC 曲线 Fig.1 DSC plots of modified epoxy resin containing 10 phr CTBN at different heating rates

图 2 为 10 份 CTBN 改性环氧树脂固化前后的红 外谱图。从图 2 中可见,固化前树脂体系在 1 767 cm⁻¹ 和 1 698 cm⁻¹处存在环氧树脂中海因五元环羰基的伸 缩振动峰, 2 982 cm⁻¹和 2 935 cm⁻¹处分别为甲基的对 称和非对称伸缩振动峰,在 945 cm⁻¹处存在明显的环氧 基团特征吸收峰^[16]。在 2 235 cm⁻¹处的特征吸收峰为 CTBN 中氰基的伸缩振动,在 3 453 cm⁻¹和 3 366 cm⁻¹ 处出现固化剂氨基 N-H 的反对称伸缩振动和对称伸 缩振动。固化后树脂的 FT-IR 谱图中环氧基团和氨基 特征吸收峰已消失,其他特征峰基本保持不变。说明 按照前面确定的程序固化工艺加热,树脂可实现完全 固化。

2.2 CTBN 用量对树脂反应活性的影响

图 3 为不同 CTBN 含量下改性树脂体系的 DSC 扫描曲线,升温速率固定为 10 ℃/min。可以看出, 随着 CTBN 含量的增加,改性树脂的起始反应温度和 放热峰值温度逐渐升高。分析认为,一方面 CTBN 末 端羧基虽然可以与环氧基发生化学反应,但其反应活 性要比固化剂氨基低得多,其加入主要起到稀释反应 基团的作用^[17],使环氧基和氨基的浓度降低,从而对 海因环氧树脂的固化有一定的阻碍作用。另一方面, 添加 CTBN 改性剂后,改性树脂体系的黏度明显增 加。这会使得反应物分子间的扩散和碰撞变得更加困 难,从而降低聚合反应的速率,进而降低体系的反应 活性。



2.3 CTBN 用量对树脂力学性能的影响

根据 GB/T 2567—2021 标准制备树脂浇注体,分别对其进行拉伸测试和冲击测试,每项测试结果的平均值列于表 1。可以看出,在海因环氧树脂中添加液体橡胶 CTBN 后,改性树脂的力学性能有了较大变化。随着 CTBN 用量的增多,树脂拉伸强度呈"先升后降"的变化规律,最大值位置出现在 CTBN 含量为5份的树脂体系,为 87.9 MPa。拉伸模量随着橡胶的加入逐渐下降,分析认为 CTBN 本身模量低,加入后降低了体系的交联密度,两者同步导致树脂模量的下降^[18-19]。同时从表 1 中可以看出,树脂的断裂伸长率和冲击强度整体呈现增加趋势,当 CTBN 加入量为15份时,两者分别为 4.3%和 16.9 kJ/m²,相较于改性

表 1 GIBN 改性海因坏氧树脂的刀字性能 Tab.1 Mechanical properties of hydantoin epoxy resin modified by CTBN				
CTBN 加入量/份	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%	冲击强度/(kJ·m ⁻²)
0	81.6±4.6	$3.2{\pm}0.2$	2.4±0.5	4.6±1.4
5	87.9±5.1	$2.9{\pm}0.1$	3.2±0.2	7.3 ± 1.1
10	78.8±3.6	$2.7{\pm}0.1$	3.9±0.3	12.8±1.2
15	60.9 ± 5.9	$2.2{\pm}0.1$	4.3±0.2	16.9±2.2
20	56.7±3.8	$2.0{\pm}0.2$	3.6±0.3	13.4±1.0

前分别提高了 87%和 267%。这可以解释为适量加入 CTBN 可以在树脂中均匀分散,同时其末端羧基与环 氧基团产生化学键合,界面结合力较好。当改性树 脂体系受到外部力的作用时,CTBN 分子链表现出柔 韧性,可以引发基体的剪切屈服。这种柔韧性使得 CTBN 分子能够在变形过程中分散和吸收大量能量, 有助于增强树脂的断裂韧性^[20]。继续提高 CTBN 用 量,过量的橡胶容易产生团聚,与环氧树脂之间界 面的相容性变差,导致断裂伸长率和冲击强度略有 下降。

2.4 改性树脂的热性能

在氮气氛围下对改性前后的树脂进行了 TGA 分析,结果如图 4 所示。可以看出,当 CTBN 加入量 ≤ 5 份时,改性树脂的耐热性能与于改性前基本一致,质量损失 5%时的温度和质量损失 10%时的温度分别为 397 ℃和 407 ℃。继续增加橡胶用量,树脂体系的起始热分解温度逐渐降低,说明当橡胶加入量较多时,破坏了环氧树脂本身交联网络结构的规整性,橡胶在高温下分解的可能性也逐渐加大。实验发现,当将 20 份 CTBN 加入体系中时,样品质量损失 5%时的温度为 390 ℃,而质量损失 10%时的温度为 40 ℃,相较于改性前仅下降了 7 ℃和 6 ℃。说明 CTBN 液体橡胶的加入并未明显影响树脂整体的耐热性。





进一步通过 DMA 法测出改性树脂力学损耗因子 (tan δ)与温度的关系曲线,结果如图 5 所示。通过 tan δ 峰值温度可以确定树脂的玻璃化转变温度(T_g)。 由图 5 可以看出,改性前海因环氧纯树脂 T_g 为 192 ℃,随着 CTBN 用量的增多,改性树脂的 T_g 逐 渐下降。当 CTBN 加入量为 5、10、15 和 20 份时, 对应改性树脂体系的 T_g 分别为 190、189、188 和 186 ℃。根据橡胶弹性统计理论方程^[21],可以计算不 同 CTBN 含量环氧树脂的交联密度(v_e),见式(1)。 $E=3v_eRT$ (1)

式中: *E* 为树脂固化物在 T_g +30 ℃时的存储模量, MPa; *R* 为气体常数, *R*=8.314 J/(mol·K); v_e 为交联密 度, mol/cm³。经计算发现, 当 CTBN 加入量分别为 0、 5、10、15 和 20 份时, 对应树脂体系的交联密度分别 为 4.874×10⁻³、4.845×10⁻³、4.680×10⁻³、4.068×10⁻³ 和 2.896×10⁻³ mol/cm³。由此可以看出, T_g 值的降低主要 源于树脂交联密度下降以及橡胶柔性成分的影响。整体 上, CTBN 对海因环氧树脂的 T_g 影响较小, 尽管橡胶 的含量达到了 20 份, 相较于改性前仅下降 6 ℃。





2.5 改性树脂的微观形貌

采用 SEM 观察了改性树脂断面的微观形貌,结果如图 6 所示。从图 6a 可以看出,海因环氧纯树脂





50 µm



的断裂面比较平滑,裂纹扩展路径单一,呈典型的脆性断裂特征。随着 CTBN 的加入,橡胶颗粒因反应诱导相分离,从树脂基体中析出,形成"海岛"两相结构^[22]。 当 CTBN 加入量仅为 5 份时,断面出现橡胶球形孔洞 且均匀分散在基体树脂中,裂纹方向也有了偏转和歧 化,说明此时树脂韧性已经有一定的改善,如图 6b 所示。进一步增加 CTBN 用量,树脂断裂面变得凹凸 不平,球形孔洞继续增多,孔径变大,橡胶粒子诱发 树脂基体屈服变形,产生大量银纹和剪切带,如图 6c 和图 6d 所示,表现出更加优异的增韧效果,导致 断裂伸长率和冲击强度明显提高。当 CTBN 加入量为 20 份时,橡胶粒子出现了一定的团聚现象,固化试 样断面又趋于平整,裂纹明显减少,如图 6e 所示, 宏观上力学性能反而下降。

3 结语

1)针对海因环氧树脂韧性差、抗冲击强度低等问题,采用 CTBN 大分子橡胶对其进行了改性研究。 通过非等温 DSC 和 FT-IR 法考察了改性海因环氧树脂的固化过程,确定了最佳固化工艺条件。

2) CTBN 的加入对海因环氧树脂有较好的增韧效果,固化过程中因反应诱导相分离形成两相结构。 当 CTBN 添加量为 15 份时,改性环氧树脂的断裂伸 长率和冲击强度相较于改性前分别提高了 87%和 267%。TGA 和 DMA 研究表明,CTBN 的引入未明 显影响到海因环氧树脂的耐热性。

3)本文通过探究 CTBN 含量对改性海因环氧树 脂基础性能的影响规律,为工业制备综合性能优良的 海因环氧树脂韧性树脂体系提供了一定的理论依据 和参考。

50 µm

参考文献:

- RUAN Kun-peng, SHI Xue-tao, DANG Jin-jin, et al. Liquid Crystal Epoxy Resins with High Intrinsic Thermal Conductivities and Their Composites: A Mini-Review[J]. Materials Today Physics, 2021, 20: 100456.
- [2] VERMA C, OLASUNKANMI L O, AKPAN E D, et al. Epoxy Resins as Anticorrosive Polymeric Materials: A Review[J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 156: 104741.
- [3] SHUNDO A, AOKI M, YAMAMOTO S, et al. Cross-Linking Effect on Segmental Dynamics of Well-Defined Epoxy Resins[J]. Macromolecules, 2021, 54(13): 5950-5956.
- [4] VAHABI H. Bio-Epoxy Resins with Inherent Flame Retardancy[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 135: 608-612.
- [5] CHEN Qian, WANG Chao-hui, YU Si-xin, et al. Low-Temperature Mechanical Properties of Polyurethane-Modified Waterborne Epoxy Resin for Pavement Coating[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2022, 1: 1-13.
- [6] MA Chuan, SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ D, KAMO T. A Comprehensive Study on the Oxidative Pyrolysis of Epoxy Resin from Fiber/Epoxy Composites: Product

Characteristics and Kinetics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 412: 125329.

 [7] 李玲, 信雅全, 秦旭锋, 等. 海因环氧树脂的合成及 其与六氢苯酐的固化行为[J]. 表面技术, 2018, 47(1): 230-235.

LI Ling, XIN Ya-quan, QIN Xu-feng, et al. Curing Kinetic of Hydantoin Epoxy/HHPA System by Non-Isothermal Data[J]. Surface Technology, 2018, 47(1): 230-235.

- [8] STROGANOV V, MUKHAMETOVA A, ESELEV A. Water-Soluble Hydantoin-Containing Epoxy Resins and Polymers Based on them[J]. Polymer Science Series D, 2015, 8(4): 257-260.
- [9] BIAN W, YAO T, CHEN M, et al. The Synergistic Effects of the Micro-BN and Nano-Al₂O₃ in Micro-nano Composites on Enhancing the Thermal Conductivity for Insulating Epoxy Resin[J]. Composites Science and Technology, 2018, 168: 420-428.
- [10] THOMAS R, DURIX S, SINTUREL C, et al. Cure Kinetics, Morphology and Miscibility of Modified DGEBA-Based Epoxy Resin - Effects of a Liquid Rubber Inclusion[J]. Polymer, 2007, 48(6): 1695-1710.
- [11] MOUSAVI S, ESTAJI S, JAVIDI M, et al. Toughening of Epoxy Resin Systems Using Core-Shell Rubber Particles: A Literature Review[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(8): 18345-18367.
- [12] WU J, LI C, HAILATIHAN B, et al. Effect of the Addition of Thermoplastic Resin and Composite on Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin[J]. Polymers, 2022, 14(6): 1087.
- [13] SALUNKE A, SASIDHARAN S, CHERUKATTU G J, et al. Cyanate Ester-epoxy Blends for Structural and Functional Composites[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(8): 3260-3277.
- [14] KOLCU F, ÇULHAOĞLU S, KAYA I. Synthesis, Optical and Electrochemical Abilities of Highly Soluble Poly(Epoxy-Ether)s Bearing Perylene Bisimide Units and Their Enhanced Thermal Properties by Curing Process[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 137: 105284.

- [15] OZTURK A, KAYNAK C, TINCER T. Effects of Liquid Rubber Modification on the Behaviour of Epoxy Resin[J]. European Polymer Journal, 2001, 37(12): 2353-2363.
- [16] CHI Zhi-yuan, GUO Zong-wei, XU Zi-ce, et al. A DOPO-Based Phosphorus-Nitrogen Flame Retardant Bio-Based Epoxy Resin from Diphenolic Acid: Synthesis, Flame-Retardant Behavior and Mechanism[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 176: 109151.
- [17] 石敏先,黄志雄,郦亚铭,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 Min-xian, HUANG Zhi-xiong, LI Ya-ming, et al. Structure and Properties of Carboxyl-Terminated Poly (Butadiene-Co-Acrylonitrile) Modified Diglycidyl Ether of Bisphenol-a Epoxy Resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(2): 47-50.
- [18] DONG Li-na, ZHOU Wen-ying, SUI Xue-zhen, et al.. A Carboxyl-Terminated Polybutadiene Liquid Rubber Modified Epoxy Resin with Enhanced Toughness and Excellent Electrical Properties[J]. Journal of Electronic Materials, 2016, 45(7): 3776-3785.
- [19] 王海峰,刘垚,张进,等.端羧基丁腈橡胶改性酚醛 型环氧树脂的性能研究[J]. 热固性树脂, 2018, 33(4): 35-39.

WANG Hai-feng, LIU Yao, ZHANG Jin, et al. Study on the Properties of Carboxyl-Terminated Liquid Nitrile Rubber Modified Phenolic Epoxy Resin[J]. Thermosetting Resin, 2018, 33(4): 35-39.

- [20] CHIKHI N, FELLAHI S, BAKAR M. Modification of Epoxy Resin Using Reactive Liquid (ATBN) Rubber[J]. European Polymer Journal, 2002, 38(2): 251-264.
- [21] LIU Jian-cheng, RAD I Y, SUN Fang, et al. Photo-Reactive Nanogels as a Means to Tune Properties during Polymer Network Formation[J]. Polymer Chemistry, 2014, 5(1): 227-233.
- [22] YAMANAKA K, TAKAGI Y, INOUE T. Reaction-Induced Phase Separation in Rubber-Modified Epoxy Resins[J]. Polymer, 1989, 30(10): 1839-1844.

责任编辑:曾钰婵