

端羟基丁腈橡胶增韧环氧树脂研究*

韩孝族 王莲芝 赵国琴 肖刚** 张庆余

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

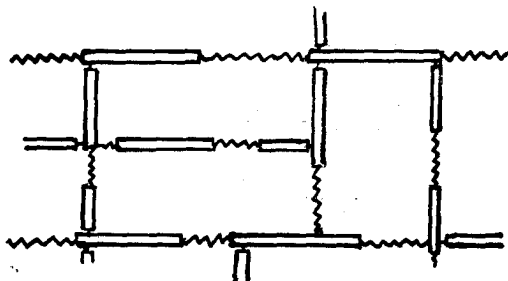
本文研究了端羟基丁腈橡胶 (HTBN) 对环氧树脂的增韧作用。加入 10—20phr 的 HTBN, 环氧树脂性能可以大幅度提高, 粘接碳钢剪切强度 30MPa, 冲击强度 $9 \times 10^{-2} \text{J/cm}^2$, 浇注试样抗张强度 61MPa, 伸长 10%, 玻璃化温度 115°C; 不加 HTBN 的环氧树脂固化物, 剪切强度 24MPa, 冲击强度 $34 \times 10^{-2} \text{J/cm}^2$, 抗张强度 30MPa, 伸长 5%, 玻璃化温度 124°C。

本文还通过 DSC、SEM 研究观察到增韧环氧树脂的两相结构。

关键词 端羟基丁腈、环氧树脂、改性、交联嵌段共聚物、形态

用液体橡胶增韧环氧树脂已有许多报道, 但主要使用端羧基丁二烯-丙烯腈共聚物 (CTBN)^[1-3]。因 CTBN 价格太高, 人们试图用廉价的液体橡胶, 如端羟基丁二烯-丙烯腈共聚物 (端羟基丁腈 HTBN) 来增韧环氧树脂, 取得了一定效果^[4,5], 但使用的固化剂为胺类和多异氰酸酯, 当胺用量多时, 很快和异氰酸酯反应, HTBN 的羟基不易反应, 使之很难结合到环氧树脂网络中, 我们曾使 HTBN 先与二异氰酸酯反应, 生成端异氰酸酯基预聚物, 再和胺类化合物一起固化环氧树脂, 使 HTBN 橡胶段进入环氧树脂网络中, 增韧效果显著^[6,7], 但端异氰酸酯预聚物保存期较短。为了方便地使环氧树脂增韧, 我们采用酸酐作固化剂, HTBN 直接加到环氧树脂中, 一方面 HTBN 的羟基可以和酸酐 (如六氢邻苯二甲酸酐) 反应, 产生羧基, 羧基进一步和环氧基反应; 另一方面, 酸酐也可以直接

和环氧基反应使环氧树脂固化, 这样, 形成的交联网络中含有丁腈橡胶软段, 这种在交联点之间存在着两种聚合物链段的聚合物, 我们称为“交联嵌段共聚物”, 可形象地表示为: 图中折线代表丁腈橡胶软段, 在环氧树脂网络中存在这种软段, 形成多相体系, 使环氧树脂的韧性增加。



* 1987年5月29日收到; 国家自然科学基金资助项目;

** 现在吉林化工研究院工作。

实 验 部 分

1. 原料

HTBN 是本实验室用 H_2O_2 引发丁二烯和丙烯腈共聚制得的, 丙烯腈含量 15%, 羟基含量 $8.0 \times 10^{-4} \text{mol/g}$, 分子量 2700。

六氢邻苯二甲酸酐 (HHPA), 化学纯, 北京化工厂产品; 2, 4, 6-三(二甲氨基甲基)苯酚 (DMP-30), 上海试剂厂产品; E-44 双酚-A 型环氧树脂, 上海树脂厂生产。

2. 实验操作

将环氧树脂和 HTBN 混合均匀, 预热到 80°C , 加入预先熔化的 HHPA 和 DMP-30, 混合后脱气, 浇注成试片或涂到粘接片上, 在一定温度下固化, 通常是在 120°C 下固化 8 小时。

3. 测试

剪切强度、抗张强度、冲击强度均按部颁标准进行^[6]。

固化速度用 JSR 固化仪测定, 用 SRX-1 型热变形仪测维卡软化点, Perkin Elmer DSC-2 测得 DSC 图谱, 扫描电镜照片是在 JXA-840 电镜上拍摄的。

结 果 与 讨 论

1. HTBN 用量对环氧树脂性能的影响

我们首先用环氧树脂的基本固化配方来观察 HTBN 用量对环氧树脂性能的影响。在配方中, 100 份环氧树脂中加入 HHPA 80 份(用 phr 表示), DMP-30 phr。见图 1, 加入 HTBN 对剪切强度和冲击强度都有所提高, HTBN 20—50 phr 范围内, 剪切强度提高 6MPa, 冲击强度提高一倍以上。过多的 HTBN, 反而使性能下降。图 2 表明 HTBN 用量对环氧树脂抗张强度和伸长率的影响, 加入 10—20phr 的 HTBN, 抗张强度和伸长率就大幅度提高, 再加 HTBN, 性能有下降趋势, 但直到 60phr, 性能仍比不加 HTBN 者为好, 从而显示了 HTBN 增韧环氧树脂的优越性。

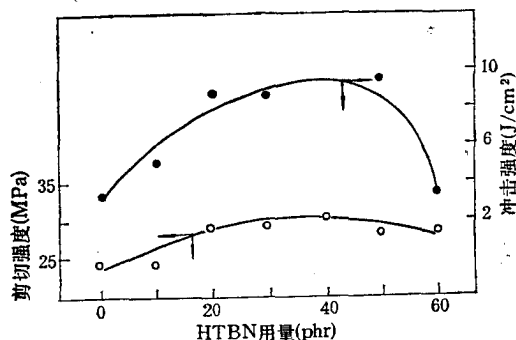


图 1 HTBN 用量对剪切、冲击强度的影响

2. 酸酐和 DMP-30 用量对固化物性能的影响

在叔胺催化下, 酸酐先与胺形成络合物, 和环氧基反应后生成的负离子可再与环氧基

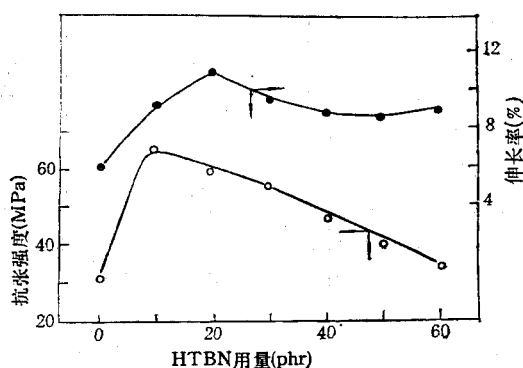


图2 HTBN 用量对拉伸性能的影响

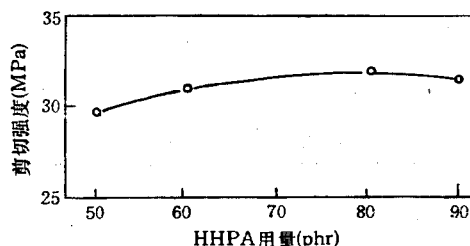


图3 HHPA 用量对剪切强度的影响

反应^[8],因此,酸酐与环氧基并不要求等摩尔比。在我们研究的体系中,酸酐还与 HTBN 反应,固定 HTBN 用量为 30phr 时, HHPA 用量对剪切强度影响示于图 3,可见在 60—90phr 下,剪切强度都比较好。

DMP-30 是叔胺类催化剂,其用量影响凝胶时间和完全固化时间(用 JSR 固化仪测得)。不加 DMP-30 时,固化很慢,只要加入 0.3phr 的 DMP-30,就能使固化速度大大提高,而且固化物性能也比不加催化剂的高(见图 4)。考虑到使用期因素,一般选 DMP-30 用量为 0.3phr。

3. 固化温度对固化反应的影响

固定 HTBN 用量为 30phr, HHPA 用量 80phr, DMP-30 用量 0.3phr 时,固化温度对凝胶时间(达到最大扭矩 10% 所需的时间)和完全固化时间(达到最大扭矩 90% 所需的时间)及固化物性能影响列于表 1。

从表 1 可以看出,固化温度提高后,反应速度加快,尤其是凝胶时间明显缩短,凝胶时间对数和 $1/T$ 作图是很好的直线,从而可求出反应活化能为 79.1KJ/mol,从表 1 还可以看出,固化温度对固化物剪切强度, T_g 和维卡软化点影响都不大,说明在 100℃ 以上固化,就能得到很好的结果。

4. HTBN 增韧环氧树脂的 DSC 图

图 5 是 HTBN 增韧环氧树脂的 DSC 测试结果。不加 HTBN 时,环氧树脂在 124℃ 有一个转变峰,加入 HTBN 后,这一转变峰向低温方向移动,并且在 60—66℃ 出现第二个转变峰,我们认为,这是 HTBN 柔性链和环氧树脂刚性链形成嵌段共聚物造成的,

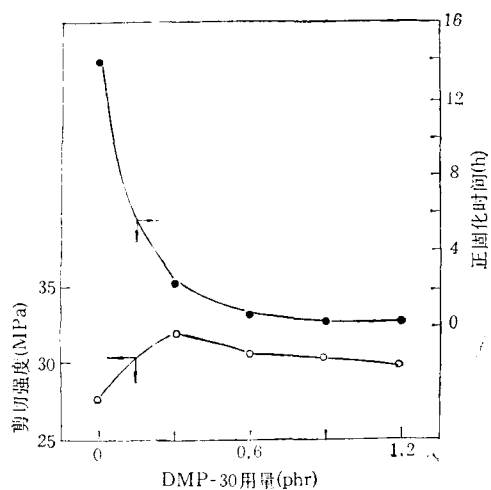


图4 DMP-30 用量对完全固化时间和剪切强度的影响

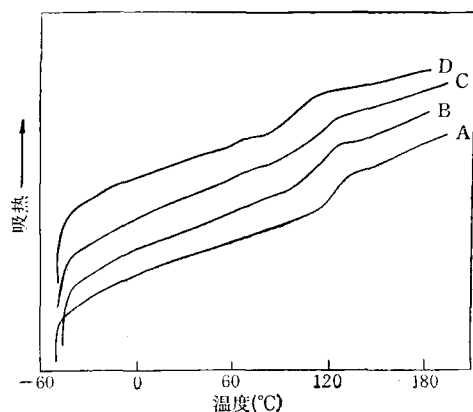


图5 HTBN 增韧环氧树脂 DSC 图

表1 固化温度的影响

固化温度(°C)	100	110	120	130	140
凝胶时间(h)	2.1	1.3	0.5	0.3	0.2
正固化时间(h)	4.3	4.2	2.7	2.0	0.9
剪切强度(MPa)	24.7	27.6	26.7	29.5	29.7
维卡软化点(°C)	100	105	104	101	100
T_g (DSC)(°C)	95.7	100.7	—	100.4	100.7

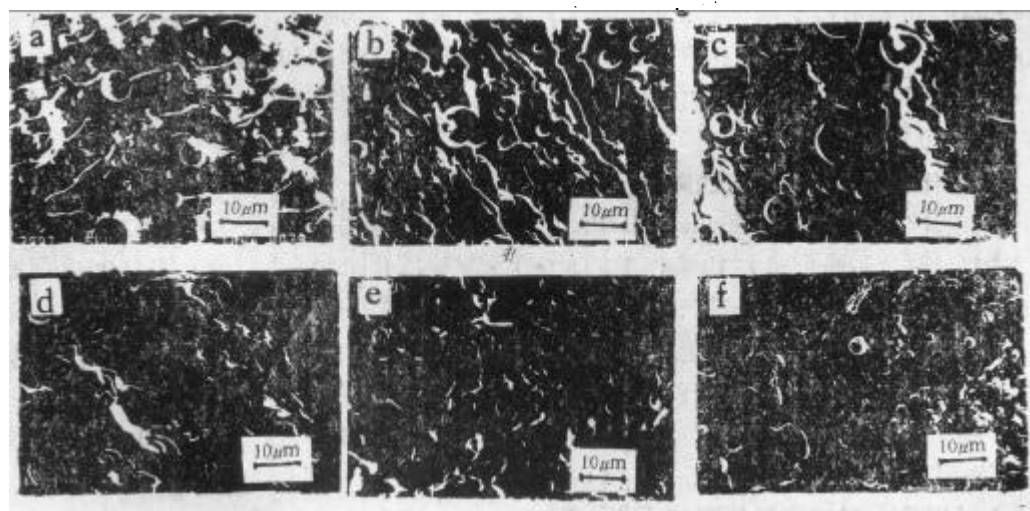


图6 HTBN 增韧环氧树脂的扫描电镜图

HTBN 链运动受到环氧树脂链的限制,其转变温度向高温方向移动,类似互穿网络聚合(IPN)的行为。DSC 结果说明这种增韧环氧树脂是多相的体系,扫描电镜的结果也支持

这一论点。

5. HTBN 增韧环氧树脂的相态结构

图 6 是 HTBN 增韧环氧树脂在室温下断裂面的扫描电镜照片, 可以看出明显的两相结构。在 HTBN 用量 10—30phr 时, 随 HTBN 用量增加, 分散的橡胶颗粒直径变大, 但无论在何种情况下, 分散相都是由大小不等的两种球形颗粒组成, 大颗粒直径 5—10 μm , 小颗粒直径 0.5—1 μm , 按照 Riew 等人的理论^[9], 小颗粒主要对剪切形变起作用, 大颗粒能阻止裂纹增长, 两种颗粒同时存在, 可以得到最佳增韧效果。前面力学性能研究说明, HTBN 用量 10—30phr 时, 性能最好, 也是与这种结构有关的。继续增加 HTBN 用量, 仍有球形颗粒存在, 但大颗粒逐渐消失, 在 HTBN 用量为 60phr 时, 形态结构明显不同于前面的样品, 这种复杂的情况, 是因为 HTBN 含量高时, 发生了相倒转, 连续相变成了橡胶相^[10], 详细结果将另文报道。在我们曾研究过的端异氰酸酯基丁腈增韧环氧树脂中, 也观察到这种相倒转现象, 这种现象在丁腈含量超过 30phr 时就发生。

致谢 本工作得到郭凤春、张伯兰、刘厚祯、吴素云等同志帮助, 特此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 聂绪宗、王丽娟、薛瑞兰、张秀梅, 工程塑料应用, **1982**, (2)12; (3)39.
- [2] 孙以实、赵世琦、李永德、陶德辉, 合成橡胶工业, **1982**, 5(5), 313.
- [3] Makoto, I., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1984**, 29, 373.
- [4] Toyoda, S., *U. S.*, 4, 126, 531, **1978**.
- [5] 後藤和夫, 日本特许公开, 昭 53-113899, **1978**.
- [6] 韩孝族、郭凤春、王莲芝、蔡延斌、张庆余, 应用化学, **1987**, 4(1), 18.
- [7] 韩孝族、王莲芝、曾林、赵国琴、张庆余, 聚氨酯工业, **1987**, 2(1), 1.
- [8] 杨玉崑、余云照、廖增坤, “合成胶粘剂”, 科学出版社, **1983**, p.263.
- [9] Riew, C. K., Rowe, E. H. and Siebert, A. R., in “Toughness and Brittleness of Plastics”, Deanin, R. D. and Crugnola, A. M., Eds., *Adv. Chem. Ser.*, **1976**, (154), p.326.
- [10] 李绍英, 长春应化所硕士论文, **1988**.

STUDY ON A NOVEL TOUGHENED EPOXY RESIN BY HTBN

HAN Xiaozu WANG Lianzhi ZHAO Guoqin XIAO Gang and ZHANG Qingyu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

In this paper, the effects of hydroxy-terminated butadiene-acrylonitrile copolymer (HTBN) on the toughness of epoxy resin were investigated. Only by adding 10 to 20 phr of HTBN, the properties of epoxy resin would be modified greatly, e.g., lap shear strength, impact strength, tensile strength, elongation and glass transition temperature are 30 MPa, 9×10^{-2} J/cm², 61 MPa, 10% and 115°C, respectively, compared with 24 MPa, 3.4×10^{-2} J/cm², 30 MPa, 5% and 124°C, respectively for a resin without HTBN. Two-phase structure of toughened epoxy resin was observed by studies of DSC and scanning electron microscopy.

Key words Hydroxy-terminated butadiene-acrylonitrile copolymer, Modified epoxy resin, Crosslinked block copolymer, Morphology of toughened epoxy resin