

橡胶增韧环氧树脂机理的研究*

孙以实 赵世琦 林秀英 王习群

(清华大学化工系, 北京)

摘 要

本文研究了固化剂种类、环氧基体平均网链长度和分散相与基体间键合情况对体系韧性的影响。结果说明, 基体平均网链长度是一个更为重要的影响因素。分散相与基体间的化学键合也是重要的。文中对橡胶增韧环氧树脂的机理提出了见解。在交联密度较低的材料中, 在橡胶颗粒附近叠加的应力场诱发下发生纵深度较大的断裂过程。分散相与基体间的化学键合增大该应力场强度有利于加大断裂过程区。

关键词 增韧机理、橡胶增韧、环氧树脂、端羧丁腈橡胶

橡胶常被用来增韧热固性树脂以提高其韧性。有关橡胶增韧热固性树脂机理的研究多结合端羧丁腈(CTBN)增韧环氧树脂这一体系进行。所提出的机理主要有以下三种。1) 银纹剪切屈服模型^[1,2], 2) 橡胶颗粒拉伸撕裂吸收能量的模型^[3], 3) 微孔剪切屈服模型^[4,5]。以往对增韧机理的研究比较着重于橡胶颗粒对增韧的作用, 忽视环氧基体结构对橡胶增韧作用的影响。过去的研究方法较多是对某一种橡胶改性的环氧树脂材料, 本研究是通过改变固化剂种类、橡胶种类、环氧树脂分子量等手段合成了相分离状况、两相键合状况和环氧基体交联密度不同的各种橡胶增韧环氧树脂材料, 测定这些材料的性能和断裂形貌特征, 试图较全面地对橡胶增韧环氧树脂的机理进行概括。

实 验 部 分

1. 原料

端羧丁腈橡胶为本实验室自制。丁腈26橡胶为兰化产品。环氧树脂均为无锡树脂厂产品, 其618*分子量为403, 634*分子量为476, 601*分子量为1012。70*酸酐为市售商品, 它是四种四氢邻苯二甲酸酐的低共熔混合物。三乙醇胺、六氢吡啶、六氢邻苯二甲酸酐和N,N-二甲苄基胺均为国内试剂级商品。双酚A和BF₃·单乙胺为进口试剂。

2. 试件性能测试

断裂韧性测试, 采用简单开槽双悬臂梁试件, 测试和计算方法见文献^[6]; 冲击韧性测试 55×6×4mm 无缺口试件, 在XCJ-40型摆锤式冲击机上测试; 动态力学性能, 用

* 1985年8月15日收到。

DDUREA 型粘弹谱仪测定,并由下式计算交联点间平均网链长度 $\bar{M}_c$:

$$\lg G = 7.0 + 293d/\bar{M}_c$$

式中 G 为 T_g 以上 30°C 的剪切模量, d 为室温下材料的密度; 电镜观测, 用 JSM-U3 型扫描电镜观察普通断面和应力发白区表面及应力发白区纵剖面。

结 果 及 讨 论

1. 固化剂种类对橡胶增韧作用的影响

将不同固化剂固化的纯环氧树脂和用 10phr (phr 代表每百份环氧树脂中该物质所含的份数) CTBN 增韧的环氧树脂性能列于表 1。除注明外, CTBN 的腈含量为 30%, 分子量为 3170。六氢吡啶和三乙醇胺的固化条件均为 100°C 2 小时, 120°C 16 小时。六氢邻苯二甲酸酐和 70* 酸酐的固化条件是 100°C 2 小时, 140°C 6 小时, 其中还加入 1phr N,N 二甲基苄胺。BF₃ 单乙胺的固化条件为 120°C 2 小时, 150°C 3 小时。

表 1 不同固化剂下环氧树脂和 CTBN 增韧环氧树脂的性能

固化剂种类	配方(重量比)			断裂韧性 (J/m ²)	冲击韧性 (kg/cm)	热变形 温度 ($^\circ\text{C}$)	抗张强度 (kg/cm ²)	微观形貌
	环氧618*	CTBN	固化剂					
六氢吡啶	100	0	5	173	24	102	817	均相
六氢吡啶	100	10	5	1023	25	90	736	有橡胶颗粒析出
三乙醇胺	100	0	10	195	23	72	824	均相
三乙醇胺	100	10	10	964	24	69	710	有橡胶颗粒析出
六氢邻苯二甲酸酐	100	0	78.5	113	7.03	132	732.7	均相
	100	10	78.5	741	9.58	126	827.7	有橡胶颗粒析出
70* 酸酐	100	0	77.6	110	6.5	131	640	均相
70* 酸酐	100	10	77.6	781.8	8.95	127	637.3	有橡胶颗粒析出
BF ₃ 单乙胺	100	0	3	108	2.8	148	372	均相
BF ₃ 单乙胺	100	10	3	119	9.5	84	450	未见橡胶颗粒
BF ₃ 单乙胺*	100	10	3	294	5.2	105	435	有橡胶颗粒但边界不清

* 所用 CTBN 的腈含量为 19%。

上表数据表明, 不论用那一种固化剂, 只要固化物中有橡胶颗粒析出, CTBN 的加入都能大大提高材料的断裂韧性。材料冲击韧性提高不明显, 热变形温度有所下降。当用 BF₃ 单乙胺为固化剂, CTBN 腈含量为 30% 时, 材料的热变形温度大幅度下降。固化物的透明性好, 用扫描电镜观察固化物断面未见有析出的橡胶颗粒。这些现象表明加入的 CTBN 大多溶解在基体中, 使基体增柔, 材料的冲击韧性显著提高。当 CTBN 腈含量改为 19% 时, 体系显示出有增韧和增柔两方面的特征。另外用不同固化剂时, 纯环氧树脂固化物的热变形温度差别较大。以三种催化型固化剂为例, 最低为 72°C , 最高为 148°C 。这和环氧固化物的交联密度有关。交联密度高的环氧固化物冲击韧性和断裂韧性都低。

2. 环氧基体的平均网链长度对橡胶增韧作用的影响

Sultan 等人^[2]发现在 CTBN 环氧树脂体系中外加双酚 A 可以使韧性大幅度提高, 他

将其原因归结为双酚 A 的加入使橡胶颗粒粒径呈双峰分布,并用银纹剪切带相互作用来解释其韧性的大幅度提高。陶德辉、孙以实等人^[7,8]的工作证明外加双酚 A 使 CTBN 环氧树脂体系韧性大幅度提高的本质原因与橡胶颗粒粒径的双峰分布关系不大。实验证明在有碱性催化型固化剂存在下,双酚 A 能优先与环氧树脂反应使环氧树脂分子量变大。因此双酚 A 加入能就地增大环氧树脂原料的分子量使固化物交联密度显著降低,这很可能是韧性大幅度提高的主要原因。为了进一步探讨环氧基体的平均网链长度与橡胶增韧作用间的关系,我们合成了两类结构相似但平均网链长度 $\bar{M}_c$ 不同的环氧基体。第一类是均用环氧 618* 为原料通过加入不同量反应型固化剂 70* 酸酐来制取。第二类是用不同分子量的双酚 A 型环氧树脂为原料用同一种固化剂来制取。现将两类环氧树脂和 CTBN 增韧环氧树脂 $\bar{M}_c$ 值和材料的性能列于表 2 及表 3。所用 CTBN 膈含量为 23%, 分子量为 3500, 固化条件同表 1。

表 2 70* 酸酐固化体系的性能

试件编号	配方(重量比)			$\bar{M}_c$	断裂韧性 (J/m ²)	冲击韧性 (kg·cm/ cm ²)	抗张强度 (kg/cm ²)	T_g (°C)
	环氧 618*	CTBN	70* 酸酐					
7a	100	0	39	610	139	10.1	388	93
7b	100	0	58	383	111	8.7	554	119
7c	100	0	77	379	93	6.7	574	132
7a10	100	10	39		839	18.9	773	89
7b10	100	10	58		589	18.9	811	111
7c10	100	10	77	377	419	15.0	884	125

表 3 三乙醇胺固化体系的性能

试件编号	配方(重量比)			$\bar{M}_c$	断裂韧性 (J/m ²)	冲击韧性 (kg·cm/ cm ²)	抗张强度 (kg/cm ²)	T_g (°C)
	环氧树脂	CTBN	三乙醇胺					
I	618* 100	0	10	546	128	18	769	82
II	634* 100	0	10	556	189	20.5	781	82
III	601* 100	0	10	1600	455	33.6	—	80
I-10	618* 100	10	10		1278	22.5	654	72
II-10	634* 100	10	10		1658	28.6	664	75
III-10	601* 100	10	10		6372	53.7	651	72

上述数据表明,环氧固化物的平均网链长度对橡胶增韧作用的发挥有重要的影响,其影响远超过传统人们所重视的 CTBN 膈含量、橡胶相体积分数和橡胶颗粒大小分布等因素的影响。

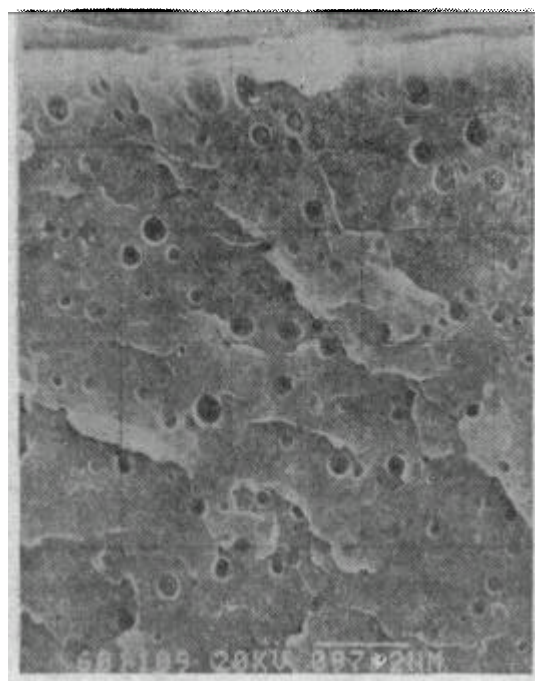
电镜照片(图 1)表明,橡胶颗粒在断面上均表现为凹进去的坑,应力发白区坑的孔径变大加深。应力发白区纵剖面自上而下橡胶颗粒被不同程度拉长。环氧基体有明显的屈服和塑性变形, $\bar{M}_c$ 越大上述现象越明显。

3. 橡胶与基体间键合情况对橡胶增韧的影响

分别用 CTBN 和无活性端基的丁腈 26 来增韧环氧 618*, CTBN 与环氧进行预反



b. 应力发白区断口



c. 应力发白区纵剖面

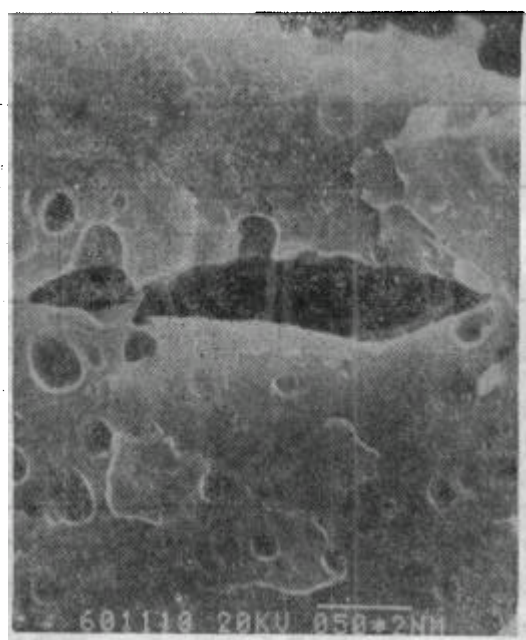
d. 离断口 10μ 处一个断裂纹的特写

图1 样品 III-10 的扫描电镜照片

应以保证两者间的化学键合。丁腈 26 与环氧间无上述情况。另外还用外加双酚 A 的方法来改变环氧基体的交联密度。现将材料的断裂韧性列于表 4。

表 4 两相键合与否对断裂韧性的影响

试件编号	配方(重量比)					断裂韧性 (J/m ²)
	环氧树脂	双酚 A	CTBN	丁腈 26	三乙醇胺	
A	100	0	0	0	10	178
B	100	24	0	0	10	288
C	100	0	10	0	10	1082
D	100	0	0	10	10	764
E	100	24	10	0	10	7748
F	100	24	0	10	10	4736

实验结果表明 CTBN 或丁腈 26 对环氧树脂均有显著增韧效果。当加入 24phr 双酚 A 后,随着环氧树脂交联密度变小两种橡胶的增韧效果均有大幅度提高。有化学键合的 CTBN 的增韧效果比相应情况下的丁腈 26 大。上述结果说明橡胶相与基体相间牢固的化学键合对橡胶增韧作用的发挥有显著影响。

根据上述研究对增韧机理提出以下见解:

试件制备过程中是在升温下固化后冷至室温。由于基体与橡胶相热膨胀系数不同,在橡胶颗粒周围产生自平衡局部应力场。这一局部应力场幅值与两材料(基体与橡胶颗粒)弹性模量比有关,且随键合程度和相分离程度的加大而增加。当裂纹主干扩展到所考虑的橡胶颗粒附近时,其伴随应力场(K-场)将叠加到此局部应力场上,尤其是裂纹前缘的三向拉应力与橡胶颗粒及相界面处原有拉应力场叠加而诱发微孔或诱发沿相分离界面上的剥离状裂纹。这些弥散在裂纹前缘的微缺陷促成从裂纹主干放射出向纵深方向发展的分叉微裂纹(不是典型银纹),或形成剪切局部变形带、毫无疑问,平均网链长度较大的环氧基体对这种向纵深方向发展的分枝状裂纹和剪切带的扩展阻力要小得多。因此在交联密度较低的材料中会形成较深的断裂过程区。其唯象学的表征就是断裂过程区的应力发白现象以及应力发白处孔洞的残留塑性变形更为显著。以上对增韧机理的定性阐述可以解释基体平均网链长度对断裂韧性的决定性影响,也说明了相界面连接强度对增韧的影响。前者促进分叉状剪切和断裂的趋势后者提高了橡胶颗粒处局部应力诱发源的强度。另外材料在慢加载并断裂过程中,橡胶颗粒本身被拉长撕裂要消耗能量。在基体交联密度很高的材料中,这部分能耗在总能耗中占相当比例不可忽略。在基体交联密度较低的材料中,这部分能耗在总能耗中仅占较次要地位。

参 考 文 献

- [1] Sultan, J. N., Laible, R. C. and McGarry, F. J., *Appl. Polym. Symp.* 1971, 16, 127.
- [2] Sultan, J. N., McGarry, F. J., *J. Polym. Sci.*, 1973, 13, 29.
- [3] Kunz, S., Beaumont, P. W. R., *J. Mater. Sci.*, 1981, 16, 3141.
- [4] Bascom, W. D., Hunston, D. L., *Int. Conf Toughening of Plastic*, London, 1978, p. 221.
- [5] Kinloch, A. J., Shaw, S. Jr, Tod, D. A., Hunston, D. L., *Polymer*, 1983, 24, 1341; 1355.
- [6] 李永德、赵世琦、孙以实, *塑料工业*, 1983, (1), 27.
- [7] 陶德辉、赵世琦、孙以实, *高分子通讯*, 1983, (3), 196.
- [8] 孙以实、赵世琦、温建业, “外加双酚 A 的 CTBN 增韧环氧树脂体系的研究”, 第三次全国复合材料学术会议文集, 1984.

STUDY ON THE TOUGHENING MECHANISM OF RUBBER TOUGHENED EPOXY RESIN

SUN Yishi, ZHAO Shiqi, LIN Xiuying and WANG Xiqun

(Chemistry and Chemical Engineering Department, Tsinghua University, Beijing)

ABSTRACT

The following affecting factors of rubber toughened epoxy resin system were studied: 1. kinds of curing agent used 2. the M_e value of the matrix 3. the bonding force between the dispersed phase and the matrix. According to our experimental results, the average chain length between crosslinks (M_e) is found to be a much more important affecting factor. chemical bonding between the dispersed phase and the matrix is also important. A toughening mechanism of rubber toughened epoxy resin has been proposed. In the material with relatively low cross-linking density, extensive fracture process stripe is formed which is induced by the combined stress field near the rubber particles. The chemical bonding between the dispersed phase and the matrix may increase the strength of the local stress field about the rubber particles which is in favor of broadening the fracture process area.

Key words Toughening mechanism, Rubber toughened, Epoxy resin, Carboxyl terminated nitrile rubber