

聚酯热熔胶增韧环氧树脂

钟银花 罗 炎* 曾 剑 韦英林 吴业辉

(桂林电子科技大学材料科学与工程学院 桂林 541004)

摘 要 利用扫描电子显微镜研究了聚酯热熔胶 PE30 增韧环氧树脂的微观相结构;利用 DSC、DMA 和 TGA 研究了聚酯热熔胶 PE30 对环氧树脂耐热性能的影响;测试了环氧树脂的冲击强度、弯曲强度和断裂韧性,考察了聚酯热熔胶 PE30 对环氧树脂力学性能的影响。结果表明,聚酯热熔胶 PE30 的最佳质量分数为 15%,在固化过程中环氧体系发生诱导相分离,相结构由单相到连续相再到反转相;断裂韧性和冲击强度分别提高了 127% 和 250%;弯曲强度和弯曲模量分别降低 27% 和 44%;而体系玻璃化转变温度与起始热失重温度下降约 1.5%,损耗峰温度下降约 2.5%,说明聚酯热熔胶 PE30 可以在很大程度上提高环氧树脂的韧性,同时保持其耐热性能基本不变。

关键词 聚酯热熔胶,增韧,环氧树脂,诱导相分离

中图分类号:O631.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)07-0745-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00284

环氧树脂具有优异的机械性能、电绝缘性能和耐热性能,广泛应用于机械、电子、航空和建筑等领域,但是纯粹的环氧树脂质脆,使其应用领域受到一定限制。常用的增韧方法有橡胶类弹性体增韧、工程塑料增韧、纳米无机材料增韧和热致性液晶增韧等^[1-3]。采用橡胶弹性体增韧的方法会引起体系弹性模量与玻璃化转变温度下降,而且对高交联密度的环氧树脂,橡胶弹性体的增韧作用非常小^[4-7]。引入纳米无机粒子的分散性较差,应用范围受到局限^[8-9]。热致性液晶因其熔点高,用一般方法很难将其均匀分散于环氧树脂基体中,从而难以获得预期的增韧效果^[10]。用高性能热塑性树脂改性的环氧树脂,不仅具有良好的韧性,而且模量和耐热性高,综合性能优异^[11]。但由于固化后的改性环氧体系两相相容性欠佳,界面作用力较弱,增韧效果不如弹性体。近年来,随着高分子相容性理论的发展和增容技术的进步,热塑性聚酯增韧改性环氧树脂获得了长足的发展。但其制备成本高,价格昂贵,很难广泛应用于实际生产^[12-14]。曾剑等^[15]研究了聚酯 PE30 增韧环氧树脂的耐热性能,表明 PE30 是环氧树脂的有效增韧剂。聚酯 PE30 廉价易得的,以柔性链段为主链,与环氧树脂预聚体互溶,在固化过程中发生反应诱导相分离,可以在很大程度上增加环氧树脂的韧性;引入刚性苯基,增韧的同时保持其耐热性能基本不变。本文经过实验筛选,发现分子量较大的聚酯 PE30 更有利于环氧树脂韧性的增加。并对增韧体系的固化工艺进行优化,测试了断裂韧性、数字冲击强度和抗弯强度,对环氧体系的力学性能进行了系统的研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

双酚 A 型环氧树脂(EP828,壳牌公司);甲基四氢苯酐(HK-021,温州市清明化工有限公司);苄基二甲胺(BDMA,上海市雨田化工有限公司);聚酯热熔胶(PE30,无锡市大禾高分子有限公司),含有二羟基二苯基砜结构的聚酯,玻璃化转变温度 13℃;在 35℃下,配制质量分数 0.5% 的氯仿 PE30 溶液,用 Φ 0.5~0.6 乌氏粘度计测得其特性粘数为 1.33;质均相对分子质量 3600。HP1100 型凝胶渗透色谱仪(美国安捷伦公司),四氢呋喃为流动相,聚苯乙烯作为标准校正试样,柱温 23℃,洗脱速度 1.0 mL/min;DSC204 Phoenix 型差示扫描量热仪(德国 NETZSCH 公司),N₂ 气氛,第一次扫描从室温至 250℃,第二次扫描从 -60℃至 200℃,玻璃化转变温度从第二次扫描曲线中读取;JSM-5610LV 型扫描电子显微

镜(日本 JEOL 公司),样品断面用导电胶粘在样品台上,表面喷金;ATLAS 型高级摆锤式冲击试验机(美国 SDL ATLAS 有限公司);CMT6504 型电子万能试验机(珠海三思计量仪器有限公司);DMA-242 型动态力学分析仪(德国 NETZSCH 公司);STA449 型热失重分析仪(德国 NETZSCH 公司)。

1.2 试样制备

将甲基四氢苯酐与聚酯 PE30 白色颗粒按质量比 2:1 称重,130 ℃下混熔备用。按比例将环氧树脂、甲基四氢苯酐加入四口瓶中,在 130 ℃下搅拌均匀,抽真空脱水,再将甲基四氢苯酐与 PE30 的共混物加入到四口瓶中,搅拌均匀后降温至 80 ℃,加入 BDMA,抽真空脱气泡,浇注于预热好的模具中,80 ℃预固化 5 h,130 ℃后固化 15 h。测试 PE30 质量分数分别为 0、5%、10%、15% 和 20% 的 5 个改性体系。

1.3 力学性能测试

断裂韧性:板状试样尺寸为 75 mm × 42 mm × 3 mm,在长度方向切割一条 0.3 mm 深 30°底角的 V 型开裂引导槽,并用手术刀在引导槽的顶端预制一段 3 mm 长的引发裂纹。每组取有效试样 10 个,按照 ASTM-E399 标准试验方法测试断裂能(G_{ic}),改性体系的泊松比(ν)为 0.35; E 为弯曲模量(GPa); K_{ic} 为断裂韧性($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)。

$$K_{ic} = \sqrt{G_{ic} \cdot E / (1 - \nu^2)} \quad (1)$$

冲击强度:按 GB/T 1843-1996 标准测试,样条尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm,无缺口,每组取有效试样 10 个。

弯曲强度及模量:按照 GB/T 2570-1995 标准执行,样条尺寸为 100 mm × 15 mm × 4 mm,每组取有效试样 10 个。

2 结果与讨论

2.1 改性环氧树脂的相结构

图 1 显示了 PE30 改性环氧树脂体系固化后的断裂表面形貌。纯环氧体系的断面为单相结构,随着 PE30 的加入,体系的微观结构发生了一系列变化。当 PE30 质量分数为 5% 时,PE30 以微粒方式均匀分散在环氧树脂连续相中。当聚酯含量为 10% 时,同时呈现出分散相和反转相结构,分散相部分与 5% 含

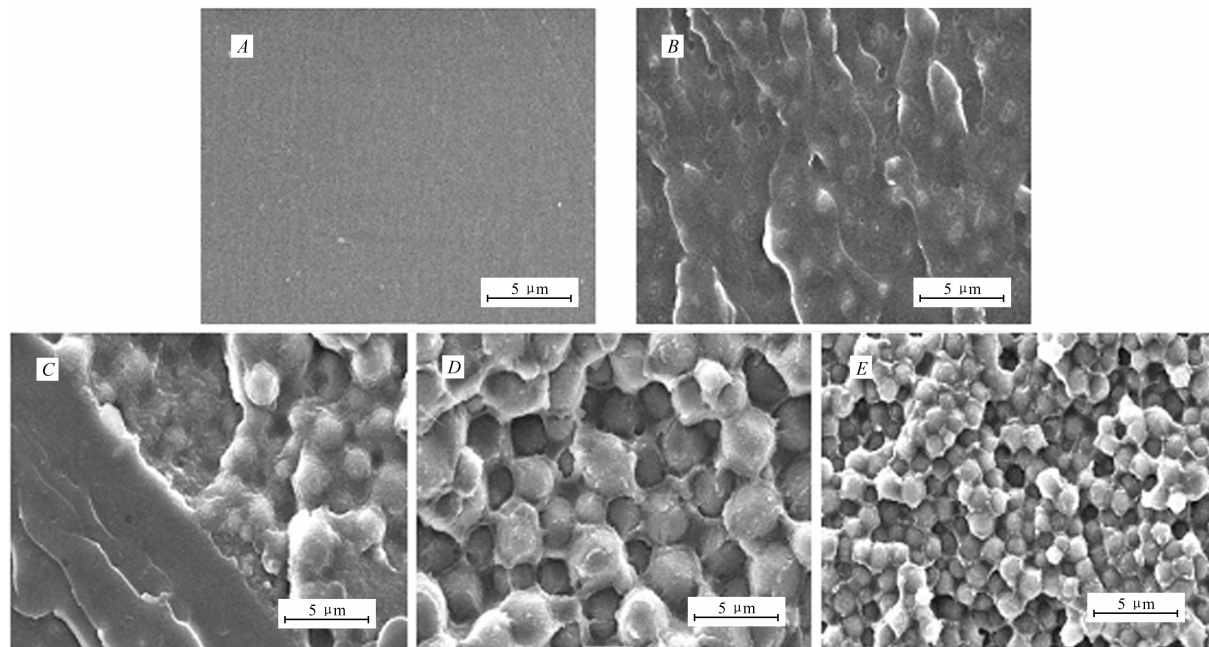


图 1 改性环氧树脂的断裂表面形貌

Fig. 1 SEM images of fracture surfaces of modified epoxy resin

$w(\text{PE30})/\%$: A. 0; B. 5; C. 10; D. 15; E. 20

量时相近,而反转相结构中,体积占多数的环氧树脂以粒状形式分散在体积占少数的 PE30 中。当 PE30 含量为 15% 时,分散相消失,全部为反转相结构。当 PE30 含量增加至 20% 时,相结构基本无变化,但是环氧树脂微粒的粒径明显变小。在未固化的早期阶段,PE30 能溶于环氧树脂,但是随着固化反应的进行,体系的粘度增加,二者的相容性变差,随之发生反应诱导相分离,分别产生 PE30 相和环氧树脂相。虽然分子量增加可能导致相结构发生转折的临界用量减少,但因分子量增加有限,本文相结构与曾剑等^[15]描述的聚酯增韧环氧树脂相结构基本一致。

2.2 改性环氧树脂的断裂韧性

表 1 列出了环氧树脂改性前后的断裂韧性和断裂能。从表 1 可以看到,当 PE30 含量在 0 ~ 20% 之间增加时,承受的最大压力逐渐上升;由于 PE30 柔性链段的析出形成了大量塑性微粒,在外力作用下,塑性微粒的屈服形变可有效地阻止裂纹的扩展。当 PE30 含量为 20% 时,最大压力(70.7 N),比纯环氧树脂增加了 93%;断裂能(1 409.2 J/m²),增加了 1 320%;断裂韧性(1.50 MPa·m^{1/2})增加了 150%。

表 1 改性环氧树脂的断裂韧性和断裂能
Table 1 Fracture toughness and energy of modified epoxy resin

<i>w</i> (PE30)/%	Average load/N	10 ⁻³ Fracture energy/J	<i>G</i> _{ic} /(J·m ⁻²)	<i>E</i> _f /GPa	<i>K</i> _{ic} /(MPa·m ^{1/2})	Standard deviation(<i>G</i> _{ic})
0	36.7	20.1	99.1	3.19	0.60	1.62
5	46.7	46.0	227.0	2.97	0.88	1.65
10	53.6	98.7	487.6	2.27	1.12	2.01
15	62.0	184.0	908.6	1.79	1.36	1.56
20	70.7	285.4	1 409.2	1.54	1.50	1.23

2.3 改性环氧树脂的冲击强度

图 2A 为环氧树脂冲击试验中的应力与时间曲线。从图 2 可以看出,当 PE30 的质量分数为 0 ~ 10% 时,改性环氧树脂,破坏时无明显塑性变形。当 PE30 添加量增至 15% 以上时,塑性形变占主导,当屈服应力达到最大值后发生一系列不均匀形变断裂。

图 2B 为改性环氧树脂冲击强度与 PE30 质量分数关系曲线。随着 PE30 用量的增加,改性环氧树脂的冲击强度逐渐增大。当 PE30 含量较低时,为单分散相结构,增韧效果不是很明显;当 PE30 含量在 10% ~ 15% 时,冲击强度增幅最大,此时体系同时存在分散相和反转相结构,两相界面结合紧密,外应力作用时,环氧相先受破坏,然后贯穿其中的 PE30 相发生屈服变形,吸收破坏能,与分散于其中的塑性微粒共同形成桥联钉锚作用抑制裂纹的发展,使改性环氧树脂的韧性得到很大的提高;继续增加 PE30 的质量分数,冲击强度的增速下降,当 PE30 质量分数为 20% 时,此时全部为反转相结构,冲击强度最大;继续增加 PE30 含量,体系粘度变大,相分离速度降低,两相的结合能力变差,达到增韧的饱和状态。当 PE30 质量分数为 15% 和 20% 时,冲击强度比改性前分别提高了 250% 和 310%。

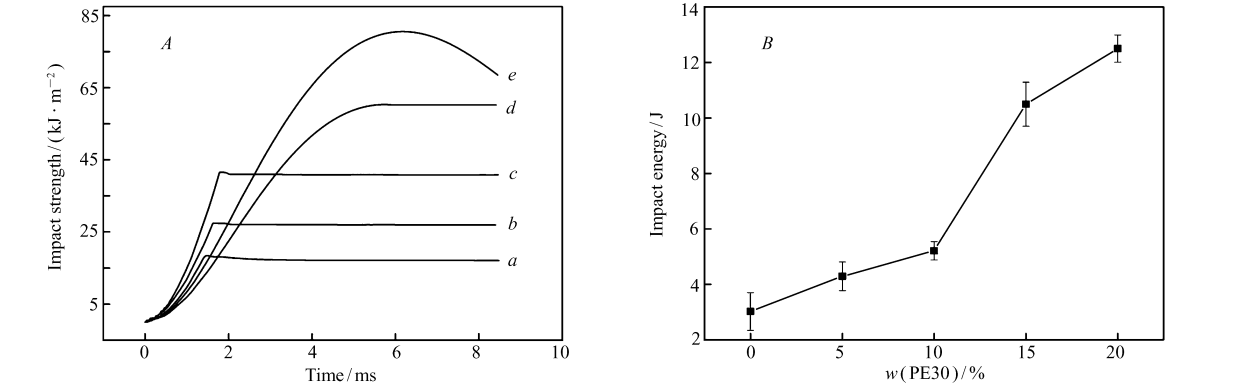


图 2 改性环氧树脂的冲击强度

Fig. 2 Impact strength of modified epoxy resin
w(PE30)/%: a. 0; b. 5; c. 10; d. 15; e. 20

2.4 改性环氧树脂的弯曲强度及模量

表 2 列出了环氧树脂的弯曲强度及模量,纯环氧树脂表现出脆性断裂的特征,弹性形变占主导。随着 PE30 含量的增加,弹性形变逐渐减少,塑性形变比率增加。

表 2 弯曲测试过程中的弹性形变与塑性形变

Table 2 Elastic and plastic deformation in bending test

<i>w</i> (PE30)/%	Elastic deformation/mm	Total deformation/mm	Elastic deformation/%	Maximum force/N	Standard deviation (Elastic deformation)
0	3.44	4.14	83	293.7	0.326
5	2.51	4.09	61	273.7	0.341
10	1.94	3.84	51	245.3	0.291
15	1.65	4.99	33	214.7	0.360
20	1.53	5.92	26	199.0	0.363

图 3 为 PE30 的用量与弯曲强度及弯曲模量的关系曲线,纯环氧树脂的弯曲强度为 143.2 MPa,弯曲模量为 3.19 GPa。添加 PE30 改性后,弯曲强度和弯曲模量均有所降低,因为柔性聚酯的加入增加了改性环氧树脂的柔韧性,导致弯曲强度和模量的降低。当 PE30 含量为 15% 时,弯曲强度为 104.6 MPa,降低 26.8%,弯曲模量为 1.79 GPa,降低 43.9%。

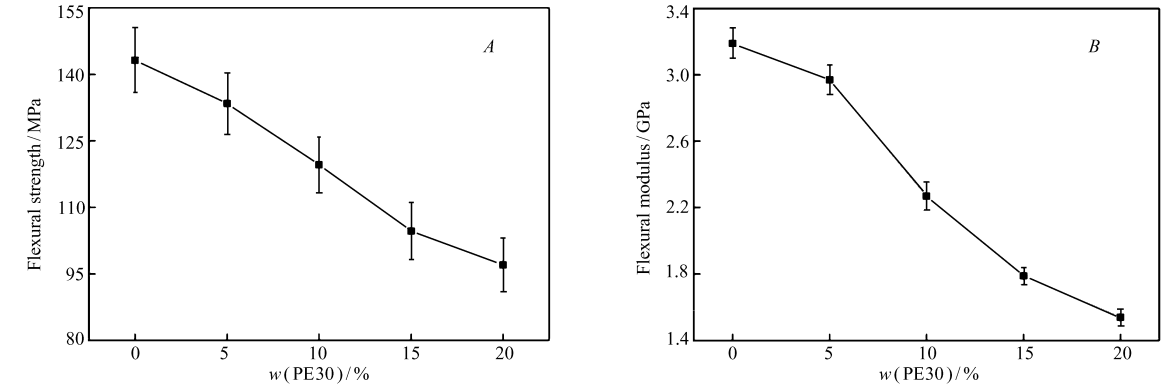


图 3 改性环氧树脂的弯曲强度与模量

Fig. 3 Flexural strength and modulus of modified epoxy resin

2.5 改性环氧树脂的热性能

图 4 为改性环氧树脂的玻璃化转变温度(T_g)与纯环氧树脂的 T_g 曲线,添加了 PE30 的环氧树脂体系,出现了 2 个 T_g ,其值介于两单一组分 T_g 之间。因为相分离总是不完全的,PE30 富集相因夹带有少量的环氧树脂相,使 T_g 上升;同样,环氧树脂富集相因夹带有少量的 PE30 相导致 T_g 下降。而且,随着 PE30 含量增加,PE30 热熔胶富集相 T_g 台阶越发明显。另外,图 4 也说明,尽管加入了 PE30,但改性环氧树脂的 T_g 下降却很小。与曾剑等^[15]研究的聚酯增韧环氧树脂体系相比,本文选取的 PE30 分子量较大,随 PE30 含量增加,PE30 富集相玻璃化温度升高更明显;另外,环氧树脂富集相玻璃化温度较高。

图 5 为环氧树脂改性体系的热重分析(TGA)图谱。纯环氧树脂热失重温度为 385.8℃,随着 PE30 的加入,环氧树脂的起始热失重温度降低,当 PE30 添加量为 15% 时,起始热失重温度为 379.7℃,降低了约 6℃,终止热失重温度基本无变化。

图 6 为不同含量 PE30 改性环氧树脂的动态力学(DMA)谱图。显然纯环氧树脂为单相结构,仅显

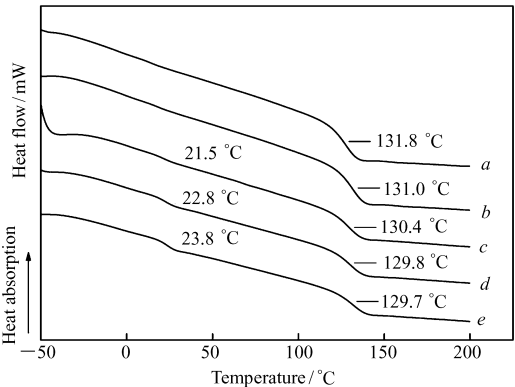


图 4 改性环氧树脂的玻璃化转变温度(T_g)

Fig. 4 T_g of modified epoxy resin

w(PE30)/% : a. 0; b. 5; c. 10; d. 15; e. 20

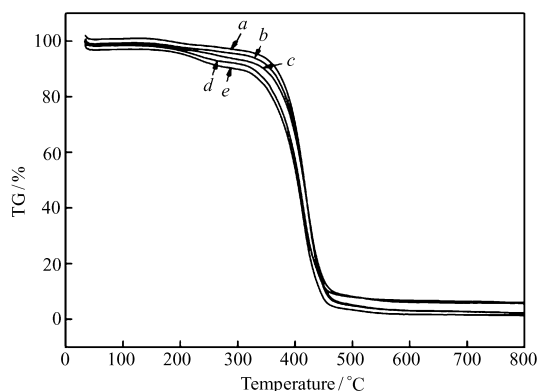


图5 改性环氧树脂的热重(TGA)分析

Fig. 5 TGA of modified epoxy resin

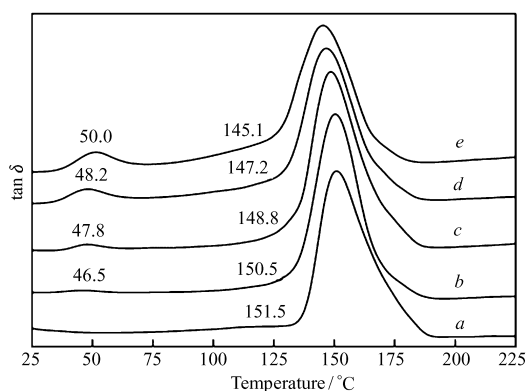
 $w(\text{PE30})/\%$: a. 0; b. 5; c. 10; d. 15; e. 20

图6 改性环氧树脂的动态力学(DMA)分析

Fig. 6 DMA of modified epoxy resin

 $w(\text{PE30})/\%$: a. 0; b. 5; c. 10; d. 15; e. 20

示1个 $\tan \delta$ 温度(151.5 $^{\circ}\text{C}$)。加入聚酯后,表现出两相结构特征,环氧树脂富集相的 $\tan \delta$ 峰温度持续降低,PE30 富集相的 $\tan \delta$ 温度不断升高。因为随着聚酯 PE30 用量增加,体系粘度增加,分子链段的迁移受到阻碍,相分离不完全,两相中的互相夹带增多,导致了两相 $\tan \delta$ 峰不断靠近。当 PE30 含量为15%时, $\tan \delta$ 峰温为 147.2 $^{\circ}\text{C}$,降低了约 4 $^{\circ}\text{C}$ 。与早期本实验室曾剑等[15]研究的聚酯增韧环氧树脂体系相比,可能因为本文选取的 PE30 分子量较大,环氧固化过程中,相分离发生时间提早,相分离程度相对较高,环氧相和 PE30 相之间互相夹带减少, $\tan \delta$ 峰温度比较接近玻璃化温度。

加入了 PE30 后,起始热失重温度降低了约 1.5%,损耗峰温度降低 2.5% 左右,可以认为改性环氧树脂的热稳定变化不大,因为 PE30 链段中的刚性苯基,抑制了分子链段的运动。另外苯基的热稳定性好,使 PE30 增韧环氧树脂的同时保持其热性能。

3 结 论

添加 PE30 使环氧树脂发生反应诱导相分离,随着 PE30 含量的增加,相结构发生一系列变化:从单相到连续相,再到双连续相、反转相。其冲击强度和断裂韧性得到大幅提高,分别提高 250% 和 127%,弯曲强度和弯曲模量分别降低 27% 和 44%,玻璃化转变温度与起始热失重温度降低了 1.5%,损耗峰温度降低了约 2.5%。随 PE30 含量增加,体系粘度增大,加工制备与浇注成型难度加大。综上因素,PE30 的最合适添加量为 15%。

参 考 文 献

- [1] Day R J, Lovell P A, Wazzan A A. Thermal and Mechanical Characterization of Epoxy Resins Toughened Using Preformed Particles[J]. *Polym Int*, 2001, **50**(8): 849-857.
- [2] LUO Yan, LI Hua, LI Shanjun. Studies on Phase Separation of Polyesterimide-modified Epoxy Resin. II. Effect of Curing Temperature on Phase Separation and Adhesive Property[J]. *J Macromol Sci (Part A)*, 2001, **38**(10): 1019-1031 (in Chinese).
罗炎,李华,李善君. 聚酰亚胺改性环氧树脂相分离的研究. II. 固化温度对相分离和粘接强度的影响[J]. 高分子科学杂志(Part A), 2001, **38**(10): 1019-1031.
- [3] JIA Jinqiang, LI Jingcheng, ZHANG Shengwen, et al. Research Progress of Toughening Modification Methods and Mechanism on Epoxy Resin[J]. *J Jiangnan Univ (Nat Sci)*, 2009, **8**(5): 625-629 (in Chinese).
江金强,刘敬成,张胜文,等. 环氧树脂增韧改性方法及机理研究进展[J]. 江南大学学报(自然科学版), 2009, **8**(5): 625-629.
- [4] ZHANG Daohong, CHEN Yukun, JIA Demin. Toughness and Reinforcement of Diglycidyl Ether of Bisphenol-A by Hyperbranched Poly(trimellitic anhydride-butanediol glycol) Ester Epoxy Resin[J]. *Polym Compos*, 2009, **30**(7): 918-925 (in Chinese).
张道洪,陈玉坤,贾德民. 超支化聚丁二醇偏丙三酸酯环氧树脂增韧双酚 A 型缩水甘油醚[J]. 高分子复合材料, 2009, **30**(7): 918-925.
- [5] HAN Jing, LUO Yan, SHEN Chanjun. Researched on Epoxy Resin System Toughened by Polyacrylic Ester Liquid Rubber

- [J]. *Thermosetting Resin*, 2008, **23**(3):10-13 (in Chinese).
- 韩静, 罗炎, 沈灿军. 聚丙烯酸酯液体橡胶增韧环氧树脂体系研究[J]. 热固性树脂, 2008, **23**(3):10-13.
- [6] KONG Jie, NING Rongchang, TANG Yusheng. Study on Modification of Epoxy Resins with Acrylate Liquid Rubber Containing Pendant Epoxy Groups[J]. *J Mater Sci*, 2006, **41**(50):1639-1641 (in Chinese).
- 孔杰, 宁荣昌, 唐俞升. 含环氧基团丙烯酸酯液体橡胶增韧环氧树脂的研究[J]. 材料科学杂志快报, 2006, **41**(50):1639-1641.
- [7] Bagheri R, Pearson R A. Role of Particle Cavitation in Rubber-toughened Epoxies[J]. *Polymer*, 2000, **41**(1):269-276.
- [8] ZHANG Xiaohua, XU Weijian, XIA Xinnian, et al. Toughening of Cycloaliphatic Epoxy Resin by Nanosize Silicon Dioxide[J]. *Mater Lett*, 2006, **60**(28):3319-3323 (in Chinese).
- 张小华, 徐伟箭, 夏新年, 等. 纳米二氧化硅增韧脂环族环氧树脂的研究[J]. 材料通讯, 2006, **60**(28):3319-3323.
- [9] Wetzel B, Hauptert F, Zhang M Q. Epoxy Nano-composites with High Mechanical and Triological Performance[J]. *Compos Sci Technol*, 2007, **63**(4):2065-2067.
- [10] GONG Dajun, WEI Borong. Research Progress of Hot Type of Liquid Crystal Toughening Epoxy Resin[J]. *Chem Adhes*, 2010, **32**(6):50-54 (in Chinese).
- 宫大军, 魏伯荣. 热致型液晶增韧环氧树脂的研究进展[J]. 化学与黏合, 2010, **32**(6):50-54.
- [11] XU Yajuan, LIU Shaobing. Research Progress of Epoxy Resin Toughened by Thermoplastic Resin[J]. *Thermosetting Resin*, 2011, **25**(6):43-47 (in Chinese).
- 徐亚娟, 刘少兵. 热塑性树脂增韧环氧树脂研究进展[J]. 热固性树脂, 2011, **25**(6):43-47.
- [12] ZHOU Jiangang, ZENG Liming. Structure and Properties of Epoxy Resin/Poly(aryl ether ketone) Blends Cured with 4,4'-Diaminodiphenylmethane[J]. *Adv Mater Res*, 2009, **79-82**:1591-1594 (in Chinese).
- 周建刚, 曾黎明. 环氧树脂/DDM/聚芳醚酮共熔体系的结构和性能研究[J]. 先进材料研究, 2009, **79-82**:1591-1594.
- [13] Sugawara D, Takeyama H, Iijima T, et al. Toughening of Acid Anhydride-cured Epoxy Resin by Modification with Poly[poly(*N*-phenylmaleimide-*alt*-styrene)-block-polyoxyethylene] Prepared by *in situ* Polymerization[J]. *Kobunshi Ronbunshu*, 2006, **63**(11):720-726.
- [14] Martinez I, Martin M D, Eceiza A, et al. Phase Separation in Polysulfone-modified Epoxy Mixtures. Relationships Among Curing Conditions, Morphology and the Ultimate Behavior[J]. *Polymer*, 2000, **41**:1027-1035.
- [15] ZENG Jian, LUO Yan, DU Tao, et al. Study on Heat-resistance of Polyester-toughening Epoxy Resin[J]. *Thermosetting Resin*, 2010, **25**(4):12-16 (in Chinese).
- 曾剑, 罗炎, 杜涛, 等. 聚酯增韧环氧树脂的耐热性研究[J]. 热固性树脂, 2010, **25**(4):12-16.

Epoxy Resin Toughened by Polyester Hot Melt Adhesive

ZHONG Yinhua, LUO Yan*, ZENG Jian, WEI Yinglin, WU Yehui
(Department of Material Science and Engineering, Guilin University of
Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract The micro structures of epoxy toughened by polyester hot melt adhesive PE30 was studied by SEM. The influence of addition polyester hot melt adhesive PE30 on heat stability of epoxy was studied by DSC, DMC, and TGA. The mechanical properties, including impact strength, bending strength, fracture strength were measured. The results showed that a suitable usage of PE30 is 15%. In the process of curing, the epoxy resin matrix containing polyester hot melt adhesive came out and induced a phase separation, from the single-phase to continuous phase and then to reverse phase. Comparing with the pure epoxy resin, the impact strength and fracture strength were increased by 250% and 127%, respectively. The bending strength and modulus were reduced by 27% and 44%, respectively. The glass transition temperature and starting thermogravimetric temperature were reduced by 1.5%, and mechanical loss peak temperature was reduced by 2.5%. It is show that the polyester hot melt adhesive PE30 can significantly toughen the epoxy resin while maintain its thermal performance.

Keywords polyester hot melt adhesive, toughening, epoxy resin, induced phase separation