

# 液体橡胶增韧环氧树脂/咪唑体系的形态与力学性能

张健\* 韩孝族

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

**摘要** 研究了液体橡胶增韧环氧树脂/咪唑固化体系,通过扫描电镜和透射电镜对增韧样品微观结构的观察,确认增韧是由于发生了相分离,分散相橡胶颗粒在连续相环氧树脂中形成“海岛结构”。获得最佳增韧效果的橡胶微区尺寸为1~3 μm。当CTBN增韧DGEBA/2 4EM-Z体系时,断裂韧性 $G_{IC}$ 提高十几倍,冲击强度提高近1倍,拉伸强度提高2~3倍。动态力学性能研究表明,CTBN增韧环氧树脂固化物的玻璃化转变温度降低,与CTBN不完全固化或者溶于树脂相中,形成塑性玻璃化转变有关。

**关键词** CTBN,HTBN,增韧环氧树脂,形态结构,力学性能

中图分类号:O631.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2005)12-1333-05

由于高交联密度的环氧树脂体系很脆,限制了印刷电路板和微电子的灌封和密封<sup>[1]</sup>的应用,一般需要增韧。常用的增韧剂是液体橡胶<sup>[2]</sup>,它通过其活性端基直接参与环氧树脂的固化反应,并形成微区(domain)而产生增韧效果。国外许多学者<sup>[3-5]</sup>研究了端羧基丁二烯丙烯腈共聚物(CTBN)增韧二氨基二苯基甲烷(DDM)、六次甲基二胺(HMDA)、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己基甲烷(3DCM)固化的环氧树脂体系。Wu<sup>[6]</sup>探讨了咪唑为固化剂的环氧树脂固化体系后固化及温度效应,对玻璃化转变和力学行为的影响。Ooi等<sup>[7]</sup>着重研究了环氧树脂/咪唑体系的固化机理和反应动力学。张彦中等<sup>[8]</sup>和李绍英等<sup>[9]</sup>分别报道了CTBN和端羟基丁二烯丙烯腈共聚物(HTBN)对环氧树脂的增韧作用。本文报道了环氧树脂/咪唑在高温快速固化条件下的液体橡胶增韧体系,研究了液体橡胶增韧环氧树脂/咪唑固化体系的形态与力学性能,从宏观和微观上探讨了增韧机理。

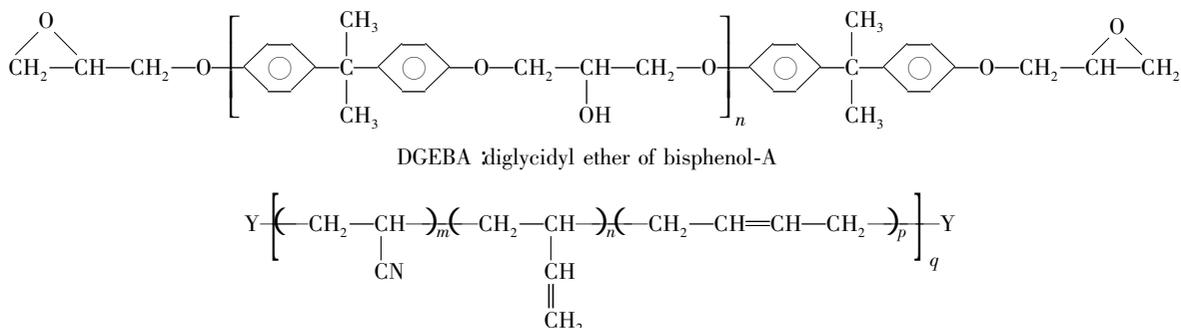
## 1 实验部分

### 1.1 原料

双酚A环氧树脂E-51,电子级2-甲基-4-乙基咪唑(mp 41~45℃),化学纯试剂,端羟基丁二烯丙烯腈共聚物HTBN(分子量2 019,丙烯腈含量15.41%,羟值0.754 4 mmol/g),工业级试剂,端羧基丁二烯丙烯腈共聚物CTBN(分子量2 300,丙烯腈含量20.8%,羧值0.45 mmol/g),工业级。

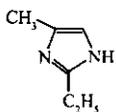
### 1.2 固化样品制备

取环氧树脂双酚A二甘油基醚(DGEBA)10.0 g、液体橡胶(CTBN或HTBN)0~2.0 g及固化剂2-甲基-4-乙基咪唑(2E4M-Z)0.8~1.5 g称取各组分,预热后混合均匀,真空脱气,浇注到预热的模具中,在150℃固化4 h,制备增韧环氧树脂样品。所用试剂化学结构式如下:



Liquid rubber : functional terminated polybutadiene-co-acrylonitrile

( Structural formula above :Y = OH , HTBN ;Y = COOH , CTBN )



2-ethyl-4-methyl imidazole( 2E4M-Z )

### 1.3 性能测试

使用 INSTRON-1121 型电子拉力机( 英国 ) ,按 ASTM E399 标准测试平面断裂韧度  $K_{IC}$  和断裂韧性  $G_{IC}$  ,负载加载速率 2 mm/min ,断裂韧性样品尺寸 60 mm × 6 mm × 4 mm ,按 GB/T1043-92 标准测试应力应变样品 ,样品为哑铃型 ,中间尺寸 2 mm × 4 mm × 40 mm ,按 GB7124-86 标准测试剪切样品 ,样品为 20 mm × 60 mm 的铜片 ,粘接面积为 20 mm × 15 mm ;使用 JJ-20 型冲击机( 上海 ) ,按 GB/T104-1993 标准测试冲击强度 ,样品尺寸 60 mm × 6 mm × 4 mm ,使用 Metravib Mak-04 型粘弹仪( 法国 ) ,测试动态力学性能 ,样品尺寸 100 mm × 3 mm × 2 mm ,测温范围 -100 ~ 200 °C ,升温速度 5 °C/min ,振荡频率 11 Hz ;使用 XL30 型扫描电子显微镜( 荷兰菲利普公司 ) ,观察冲击样条断裂面镀金图像的形态结构 ;使用 H-7500 型透射电子显微镜( 日本日立公司 ) ,观察环氧树脂固化物样品冷冻超薄切片、 $O_sO_4$  染色的内部结构图像。

## 2 结果与讨论

### 2.1 液体橡胶增韧环氧树脂/咪唑体系的动态力学行为

图 1 为 CTBN 增韧 DGEBA/2E4M-Z 体系的动态力学性能曲线。图中可见 ,该固化体系呈现双重转变 ,且玻璃化温度  $T_g$  随增韧剂用量的增加而降低。

环氧树脂固化物在较宽的温度范围内可发生主转变和次级转变。未增韧的环氧树脂固化物在 150 °C 产生  $\alpha$  转变 ( $T_g = 150$  °C ) ,25 °C 发生  $\beta$  转变 ,而 CTBN 增韧的环氧树脂/咪唑固化物的  $\alpha$  转变温度  $T_g$  在 130 ~ 140 °C ,且随 CTBN 用量的增加而下降 , $\beta$  转变在低温区 -75 ~ -50 °C 之间。因  $\alpha$  转变 ( 玻璃化转变 ) 主要由相邻分子链上的主链基团之间协同运动引起的 ,Wise 等<sup>[3]</sup>认为 CTBN 增韧的环氧树脂固化物的玻璃化转变温度降低 ,与 CTBN 不完全固化或者溶于树脂相中 ,形成塑性玻璃化转变有关。 $\beta$  转变出现在较低温区( -75 ~ -50 °C )则有利于提高增韧环氧树脂固化物的冲击强度<sup>[10]</sup>。

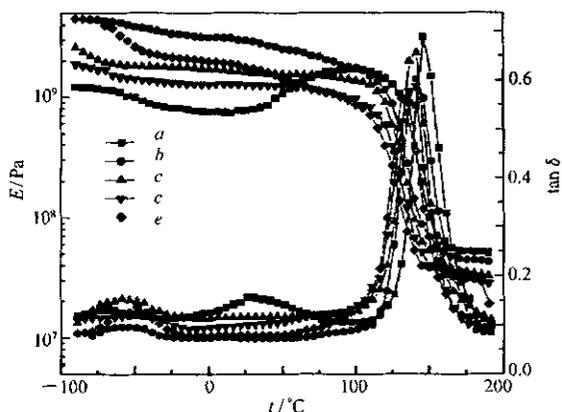


图 1 CTBN 增韧双酚 A 环氧/2-甲基-4-乙基-咪唑的动态力学性能

Fig. 1 Dynamic mechanical curves of cured specimens of DGEBA/2E4M-Z toughened by CTBN  
 $\alpha$  CTBN /% a. 0 ; b. 5 ; c. 10 ; d. 15 ; e. 20

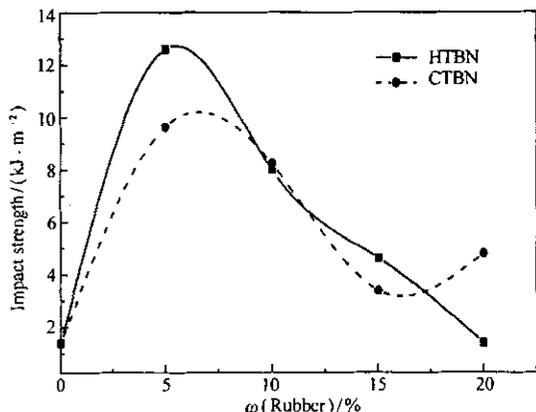


图 2 CTBN 和 HTBN 增韧双酚 A 环氧/2-甲基-4-乙基-咪唑固化物冲击强度的变化曲线

Fig. 2 The curves of impact strength vs rubber content for cured specimens of DGEBA/2E4M-Z toughened by HTBN or CTBN

### 2.2 增韧体系的抗冲击性能和断裂韧性

液体橡胶增韧环氧树脂的作用可用样品的冲击强度来表示 ,图 2 为 HTBN 与 CTBN 2 种液体橡胶增韧环氧树脂样品的冲击强度随液体橡胶用量的变化曲线。图中可以看出 ,HTBN 和 CTBN 质量分数分

别为 4% ~ 6% 和 5% ~ 8% 时,样品的冲击强度均达到最大值。二者可提高环氧树脂/咪唑固化体系冲击强度近 1 倍,增韧效果和用量比较接近。

因为材料的断裂总是由材料内部的微裂纹扩展引起的,所以测量裂纹前端所能承受的最大压力,计算出断裂韧性( $G_{IC}$ )材料的韧性和断裂韧度( $K_{IC}$ )可准确反映材料的韧性。为此,采用三点弯曲法测试计算了不同混料方式的 CTBN 增韧环氧树脂的  $K_{IC}$  和  $G_{IC}$  值,结果列于表 1。从表中结果可看出,直接混料方式的分相效果较好,CTBN 的端羧基与环氧树脂的环氧基键合充分。用 CTBN 来增韧环氧树脂时,CTBN 应与环氧树脂先形成均相溶液,然后在固化剂作用下同时进行环氧树脂的醚化交联反应和 CTBN 与环氧树脂之间的端基酯化反应<sup>[4]</sup>。研究表明,体系出现相的分离是 CTBN 增韧环氧的关键,由于析出的橡胶颗粒于环氧树脂之间能很好的化学键合,因此可以提高增韧效果,若 CTBN 不能从环氧树脂中析出,则只能起到增塑作用。

表 1 CTBN 增韧双酚 A 环氧/2-甲基-4-乙基-咪唑的断裂韧度( $K_{IC}$ )和断裂韧性( $G_{IC}$ )

Table 1 Critical-stress-intensity factor( $K_{IC}$ ) and critical strain energy release rate( $G_{IC}$ ) of DGEBA/2 4-EM-Z toughened by CTBN

$\alpha$ (CTBN)/%	$K_{IC}$ (MPa·m <sup>1/2</sup> )	$G_{IC}$ (kJ·m <sup>-2</sup> )
0	0.55	0.15
10 <sup>a</sup>	1.88	1.89
10 <sup>b</sup>	1.41	1.22

a. mechanically mixed CTBN and epoxy resin; b. prepolymerized CTBN and epoxy resin.

### 2.3 增韧体系的力学性能

取质量分数为 10% 的 2 4-EM-Z 在 150 °C 下固化 4 h 时,液体橡胶增韧 DGEBA/2 4-EM-Z 体系的力学性能测试结果见表 2。表中可见,当 HTBN 质量分数为 5% 时,该固化体系的增韧效果最好,拉伸强度达到最大值 38.3 MPa,比未增韧的强度 15.9 MPa 提高 1 倍多,继续增加 HTBN 用量,拉伸强度呈现下降趋势。而 CTBN 质量分数为 10% 时,出现极大值 57.7 MPa,是原来强度的 3.7 倍,继续增加其用量,拉伸强度同样呈下降趋势,当液体橡胶用量为树脂质量的 20% 时,树脂固化物的拉伸强度几乎降为未增韧时的数值。CTBN 的增韧效果明显高于 HTBN,我们认为这是由于 CTBN 的端基更易于与环氧基反应的缘故。

表 2 CTBN 和 HTBN 增韧双酚 A 环氧/2-甲基-4-乙基-咪唑固化物的力学性能

Table 2 Mechanical properties of DGEBA/imidazole toughened by HTNB or CTBN

Liquid rubber	$\alpha$ (CTBN)/%	Elongation at break/%	Tensile strength/MPa	Liquid rubber	$\alpha$ (CTBN)/%	Elongation at break/%	Tensile strength/MPa
HTBN	0	1.1	15.9	CTBN	5	6.9	53.6
	5	3.6	38.3		10	11.4	57.7
	10	2.2	22.4		15	7.8	41.4
	15	1.6	15.8		20	7.8	34.9
	20	1.1	11.3				

HTBN 和 CTBN 用量对增韧环氧树脂/2 4EM-Z 固化体系应力-应变的影响示于图 3 和图 4。当 HTBN 的质量分数为环氧树脂的 5% 时,材料所能承受的应力和应变均达到最大值,说明此时的增韧效果最好,而当 CTBN 的含量为环氧树脂的 10% 时,材料所能承受的最大应力值为 57.7 MPa,应变达到最大值 12.7%,由此可认为,CTBN 作为增韧剂的含量为环氧树脂的 7% ~ 8% 时,增韧效果最好。

### 2.4 增韧体系形态结构

图 5 为 CTBN 与 HTBN 增韧环氧树脂/咪唑衍生物体系的冲击断面的 SEM 图。图中可见,未增韧样品(图 5a)的冲击断面的断纹非常平滑,断裂面未见应力条纹,而且方向单一,没有显现应力分散现象,呈典型的脆性断裂特征。用 CTBN 与 HTBN 增韧的样品(图 5b 和图 5c)的冲击断面的纹理很不规则,可见有微孔洞或小凸起,断纹趋于分散并中止,此乃发生剪切屈服所致,表现出明显的韧性断裂特征。冲击断面上呈现的微孔结构或小凸起是橡胶相形成的微区,它们分散于环氧树脂基质中形成两相网络结构。当材料受到外力作用时,微区具有引发和中止银纹的双重作用,即一方面导致应力集中效应,在外

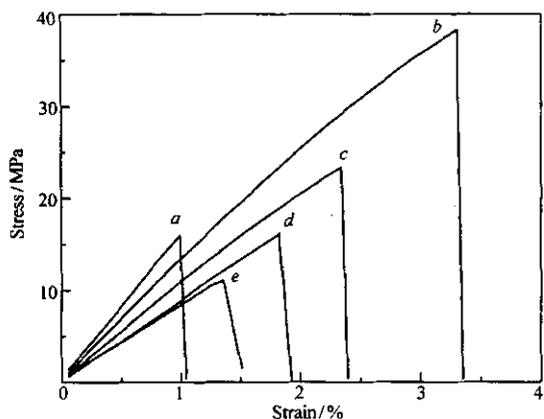


图3 HTBN增韧双酚A环氧/2-甲基-4-乙基-咪唑固化物的应力-应变曲线

Fig. 3 The curves of stress vs strain of DGEBA/2-ÅEM-Z toughened at different HTBN level  
 $\alpha$ (HTBN)/% a. 0; b. 5; c. 10; d. 15; e. 20

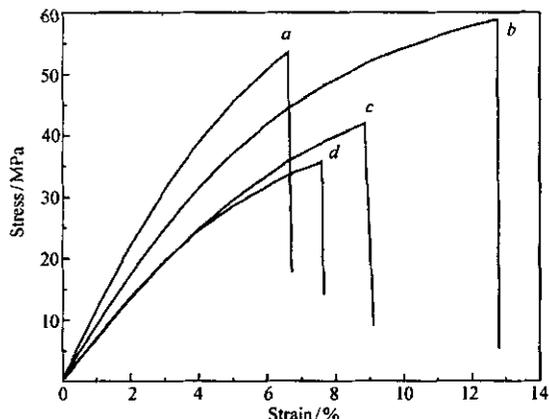


图4 CTBN增韧双酚A环氧/2-甲基-4-乙基-咪唑固化物的应力-应变曲线

Fig. 4 The curves of stress vs strain of DGEBA/2-ÅEM-Z toughened at different CTBN level  
 $\alpha$ (CTBN)/% a. 5; b. 10; c. 15; d. 20

力作用下引发大量银纹,从而吸收大量的能量<sup>[11,12]</sup>;另一方面,生长的银纹在遇到微区时会中止,不至于迅速发展为裂纹而导致断裂,从而达到增韧的效果<sup>[13]</sup>。微区尺寸对增韧效果有明显的影响,尺寸在 $1.5\ \mu\text{m}$ (c)时增韧效果较为显著。

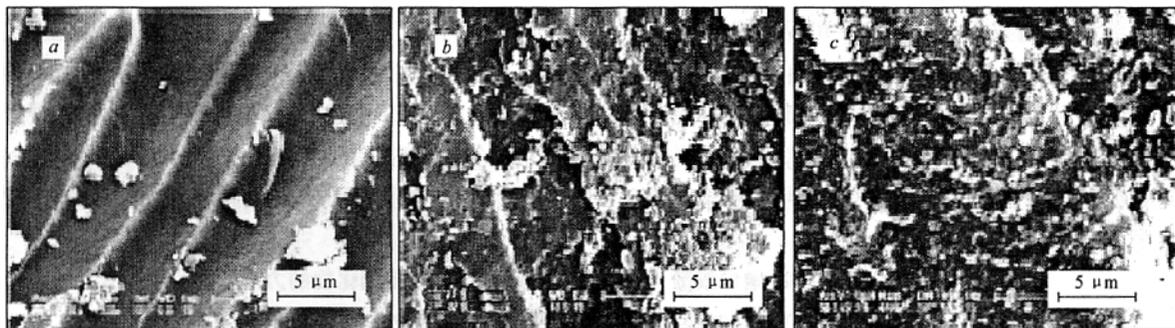


图5 CTBN和HTBN增韧双酚A环氧/2-甲基-4-乙基-咪唑的电子扫描电镜照片

Fig. 5 SEM micrographs of DGEBA/2-ÅEM-Z specimens toughened by CTBN or HTBN  
 $\alpha$ (CTBN)/% a. 0; c. 10; b.  $\alpha$ (HTBN) = 10%

图6为CTBN和HTBN增韧环氧样品的超薄切片经 $\text{OsO}_4$ 染色处理得到的TEM照片。图片显示增韧环氧样品呈现典型的两相结构,图中黑色斑点部分为橡胶相(分散相),白色区域为样品的连续相。因

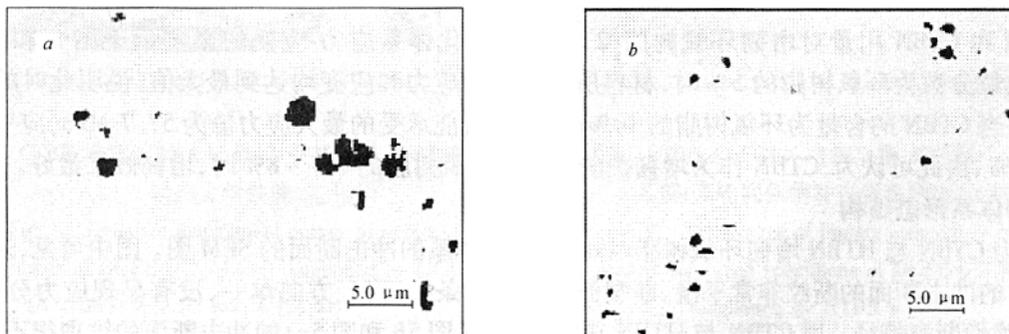


图6 CTBN和HTBN增韧双酚A环氧/2-甲基-4-乙基-咪唑的透射电镜照片

Fig. 6 TEM micrographs of DGEBA/2E4M-Z specimens toughened by HTBN or CTBN  
a.  $\alpha$ (CTBN) = 10%; b.  $\alpha$ (HTBN) = 10%

CTBN 和 HTBN 中的双键能与  $\text{OsO}_4$  螯合形成稳定的配合物而显色,图中分散相的尺寸并不均一,直径分布为  $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 。

端基官能化液体橡胶增韧 DGEBA/2 4EM-Z 体系时,均可大幅度提高材料的断裂韧性  $G_{IC}$ 、冲击强度和拉伸强度。对其微观结构的研究显示体系发生了相分离,分散相橡胶颗粒在连续相环氧树脂中形成橡胶微区。获得最佳增韧效果的橡胶微区尺寸分别为  $1 \sim 3 \mu\text{m}$ (图 a)和  $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ (图 b)。动态力学的变化表现为玻璃化转变温度降低,次级转变移至低温区域,低温区次级转变对抗冲击性能有重要贡献。

### 参 考 文 献

- 1 Wang L J, Wong C P. *J Polym Sci Part A Polym Chem* [ J ], 1999, **37**: 2 991
- 2 SUN Man-Ling (孙曼灵). Applied Theory and Technology of Epoxy Resin(环氧树脂应用原理与技术) [ M ]. Beijing (北京): Machine Industry Press(机械工业出版社) 2002: 268
- 3 Wise C W, Cook W D, Goodwin A A. *Polymer* [ J ], 2000, **41**: 625
- 4 Akio Takemura, Kimihide Shiozawa, Bun-Ichiro Tomita, et al. *J Appl Polym Sci* [ J ], 1986, **31**: 1 351
- 5 Verchere D, Sautereau H, Pascault J P. *J Appl Polym Sci* [ J ], 1990, **41**: 467
- 6 Wu Y-S. *J Mater Sci* [ J ], 1992, **27**: 2 952
- 7 Ooi S K, Cook W D, Simon G P, et al. *Polymer* [ J ], 2000, **41**: 3 639
- 8 ZHANG Yan-Zhong(张彦中), SHEN Chao(沈超). *Mater Eng*(材料工程) [ J ], 1995, **5**: 17
- 9 LI Shao-Ying(李绍英), HAN Xiao-Zu(韩孝族), ZHANG Qing-Yu(张庆余). *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报) [ J ], 1997, **9**: 1 541
- 10 CHEN Ping(陈平), WANG De-Zhong(王德中). Epoxy Resin and Application(环氧树脂及其应用) [ M ]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社) 2004: 173
- 11 Kinloch A J, Shaw S L, Hunston D L. *Polymer* [ J ], 1983, **24**(10): 1 355
- 12 Sultan J N, Mc Garry F J. *Polym Sci* [ J ], 1973, **13**: 29
- 13 Kinloch A J, Hunston D L. *J Mater Sci Lett* [ J ], 1986, **5**: 1 207

## Morphology and Mechanical properties of Cured Epoxy Resin/Imidazole System Toughened by Liquid Rubber

ZHANG Jian\*, HAN Xiao-Zu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract** The morphology of cured epoxy resin/imidazole system toughened by terminal functional liquid rubber has been investigated via SEM and TEM techniques. The presence of a two-phase micro-structure was observed in modified cured systems in which the rubber micro-phase distributed in island form in the continuous phase of the epoxy resin network. In fact, only when the domain size of the rubber phase is  $1 \sim 3 \mu\text{m}$ , may the toughening result be optimum. The critical fracture energy release rate ( $G_{IC}$ ) could be improved more than ten times, and the tensile strength increases by  $2 \sim 3$  times, and the impact strength nearly doubles, when the DGEBA/imidazole cured system is toughened by CTBN at optimum level. The dynamic mechanical analysis indicated that the glass transformation temperature ( $T_g$ ) of the cured system toughened by CTBN was reduced, because the CTBN cured imperfectly or dissolved incompletely in the modified cured system and plastisized the matrix.

**Keywords** HTBN, CTBN, toughened epoxy resin, morphology, mechanical property