

Study on the Preparation and Properties of Epoxy Resin Modified with Nano-Rubber

Haixia Li

Motic (Xiamen) Intelligent Electric Co., Ltd., Xiamen, Fujian, 361101, China

Abstract

Fully vulcanized nano-carboxylated nitrile rubber latex (VP501) was blended with epoxy resin E51 at specific ratios, followed by removal of water through vacuum distillation to prepare nano-carboxylated nitrile rubber-toughened epoxy resin. The particle size distribution and FTIR spectrum of VP501 were characterized, while the processability, thermal properties, and mechanical performance of the modified epoxy composites were investigated. Results demonstrate that the highly cross-linked rubber latex can be uniformly dispersed in epoxy resin via vacuum distillation. The VP501-modified epoxy composites exhibit excellent flowability, meeting the processing requirements for Automated Pressure Gelation (APG) technology. The impact strength of cured specimens increases with higher VP501 content. At 9 phr loading, the impact strength improves from 15.48 kJ/m² to 20.92 kJ/m². The glass transition temperature (T_g) also shows enhancement, rising from 113.43°C to 115.75°C.

Keywords

epoxy resin; full vulcanized nano-carboxylated nitrile rubber (VP501); Blending-evaporation modification; toughening; glass transition temperature

纳米橡胶改性环氧树脂的制备及性能研究

李海霞

麦克奥迪（厦门）智能电气有限公司，中国·福建 厦门 361101

摘 要

将全硫化纳米羧基丁腈橡胶乳液（VP501）与环氧树脂E51按一定比例混合，然后减压蒸馏出乳液中的水分，可制备得到纳米羧基丁腈橡胶增韧改性环氧树脂。对VP501进行了粒径分布和红外光谱测试，同时对改性环氧树脂复合材料的工艺性能、热性能和力学性能等进行了研究。结果表明：高交联的橡胶乳液可以通过减压蒸馏的方法均匀分散于环氧树脂中。VP501改性环氧树脂复合材料流动性良好，符合自动压力凝胶（APG）生产工艺需求。固化物的冲击强度随着VP501添加量的增加而增大。当添加量为9份时，冲击强度从15.48kJ/cm²提高提升至20.92kJ/cm²。玻璃化转变温度同时也有提升，从113.43℃提升到115.75℃。

关键词

环氧树脂；全硫化纳米羧基丁腈橡胶（VP501）；共混蒸发改性；增韧；玻璃转变温度

1 引言

环氧树脂具有优良的耐热性和电气性能，被广泛用于电气绝缘材料，然而环氧树脂存在质脆、耐冲击和耐应力开裂性差等问题。许多报道已经研究了全硫化纳米羧基丁腈橡胶（VP501）对环氧树脂的增韧改性现象^[1-5]。董玲等人比较了添加VP501前后环氧浇注体的力学性能以及拉伸断面微观形貌的不同。结果表明VP501的加入使得环氧树脂浇注体拉伸弯曲性能在不明显降低的情况下冲击性能大幅提高。玻璃化转变温度同时得到提高，拉伸断裂面形貌由光滑变粗糙，达到了增韧效果^[1]。刘全中等人设计制备了由氧

化石墨烯（GO）和VP501构成的具有插层核壳结构的石墨烯橡胶复合材料GO-VP501，将GO-VP501通过机械共混工艺加入到环氧树脂（EP）中，制备了GO-VP501/EP复合材料。结果表明，复合材料的拉伸强度和耐热性能均有一定程度的提高^[2]。黄帆等用三辊研磨机在室温下混合环氧树脂与VP501，制成增韧母料。弹性纳米粒子改性环氧树脂具有极好的冲击韧性，且可使环氧树脂相的T_g升高，从而使改性环氧树脂的冲击韧性和耐热温度同时得到提高。文献研究了90nm的羧基丁腈弹性纳米粒子改性热固性环氧树脂，均比用传统的液体端羧基丁腈橡胶具有更好的增韧效果，并且，改性后环氧树脂的耐热温度和玻璃化温度不但不降低，反而有所提高^[4]。

以上提到的VP501是以橡胶乳液为原料，通过高能辐射源辐照交联将橡胶粒径固定，然后经沉淀或喷雾干燥得到

【作者简介】李海霞（1978-），女，中国河南焦作人，硕士，工程师，从事环氧树脂绝缘材料改性研究。

全硫化粉末橡胶^[6,7]。因此在进行环氧树脂改性时,还需要与环氧树脂进行三辊研磨分散或高速剪切分散,制备过程复杂耗能高,且团聚的橡胶粒子也无法完全分散均匀。

纳米粒子由于具有高的比表面积,容易团聚从而影响纳米增韧效果,纳米粒子的分散一直是环氧树脂增韧改性的关键因素。为了使 VP501 能均匀地分散于环氧树脂中,本文采用 VP-501 乳液与环氧树脂直接混合,通过旋转蒸发器将乳液中的水分从混合物中提取出来,最终得到分散性良好的橡胶增韧改性环氧树脂。该方法得到的改性环氧树脂流动性好,固化后样品性能良好,起到对环氧树脂的增韧效果。此方法避免了 VP501 乳液干燥过程的团聚及与环氧树脂分散的三辊研磨或高速剪切步骤。

2 实验部分

2.1 原材料

环氧树脂(E51):双酚A二缩水甘油醚型环氧树脂,巴陵石化。

甲基四氢苯酐(MeTHPA):濮阳惠成电子材料股份有限公司

全硫化纳米丁腈橡胶(VP501)乳液:丙烯腈含量为26%。交联度分别为90%和95%,北京化工研究院所属北京市北化研新技术公司。

二甲基苄胺:麦克林试剂。

二氧化硅填料:粒径20-30um,江苏联瑞新材料股份有限公司

2.2 试样制备

2.2.1 纳米橡胶改性环氧树脂的制备

将不同交联度 VP501 橡胶乳液按一定比例添加进环氧树脂 E51 中,调整一定的温度和真空度,抽真空旋转蒸发出其中的水分,直至物料恒重,完全去除复合物中的水分。最终得到流动性良好的橡胶改性环氧树脂。

2.2.2 纳米橡胶改性环氧树脂固化物的制备

将环氧树脂、固化剂、填料和促进剂以 100:80:350:1 的配比称量,VP501 的添加量分别为 0,3,6 和 9 份(环氧树脂按 100 份计算)。按此比例混合后,搅拌物料 0.5h,

放入 80℃烘箱固化脱模,然后放入 145℃升温固化 9h。

2.3 性能表征

VP501 的粒度由欧美克 NS-90 plus 纳米粒度分析仪测出。VP501 的固含量由 DZF-6210 真空干燥箱烘干恒重测定。采用 NICOLET IS50 测试样品的红外光谱图。扫描范围 500-4000cm⁻¹,分辨率 4cm⁻¹,扫描 32 次。采用 BROOKFIELD 博勒飞 DV2T 粘度计测试环氧树脂混合物的粘度随时间的变化曲线,采用 4 号转子。采用梅特勒差示扫描量热仪 RY DSC25 测试试样的玻璃转化温度 T_g,按 IEC1006 测试方法测试。采用 LEGEND 2367 Instron 万能试验机测试固化样条的拉伸强度、弯曲强度等参数,弯曲强度按 ISO178 测试方法,拉伸强度按 ISO527 方法测试。冲击强度采用 XJJD-5 冲击试验机,按 ISO-179 方法测试。

3 结果与讨论

3.1 VP501 乳液固含量和粒径分布测试

本文使用的商品弹性纳米粒子“纳普 VP-501”按专利^[8]方法制备:在羧基丁腈乳液中,按干胶重量的 5% 加入交联助剂 TMPTA(三丙烯酸丙烷三甲醇酯)后,进行辐照交联,辐照剂量为 2.5Mrad,经喷雾干燥后得到羧基丁腈纳米粒子,其凝胶含量为 90-96.1%。使用这样的制备方法,交联助剂主要集中在橡胶粒子表面,加之辐照时在水相产生大量的激发分子和离子,使纳米粒子的表面比中心更容易交联,因此,弹性纳米粒子的微观结构应为特殊的“梯度交联结构”,其特点是:粒子最外交联度最高,分子运动最困难;从外至里交联度逐渐降低,中心部分交联度明显低于外部。这样的特殊梯度交联结构既保持了橡胶的弹性,又避免了橡胶粒子的凝并,使之非常容易以纳米尺度分散在环氧基体中^[4]。

从厂家获得交联度分别为 90% 和 95% 的两款乳液。测得两款乳液的固含量分别为 44.85% 和 45.70%,以此确定添加进环氧树脂中橡胶粒子的数量。同时也测定了两款乳液中橡胶粒子的粒径分布曲线,如图 1 所示。从粒径分布图中看出 D50 均在 112nm 左右,呈现正态分布。橡胶的交联程度基本不影响颗粒的粒径分布。表明交联后的乳液中橡胶粒子仍呈现纳米级分布状态。

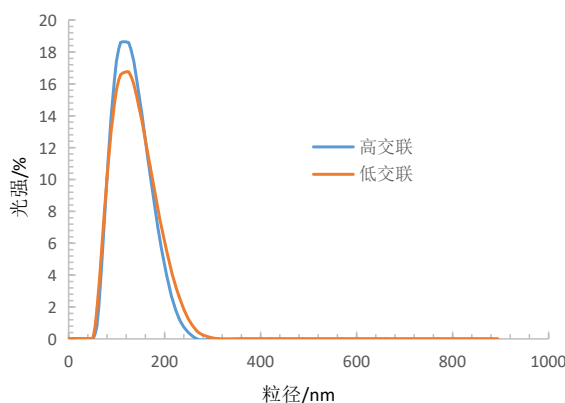


图 1 VP501 乳液的粒径分布

3.2 VP501 的红外光谱

将两款橡胶乳液在 50℃ 条件下烘干, 形成薄膜, 进行红外光谱检测。图 2 为两款样品的红外光谱图。

从图中可以看到, 3400 cm^{-1} 出宽的吸收带是由羟基 -OH 的伸缩振动引起的。2937 cm^{-1} 处吸收峰是由亚甲基 -CH₂- 的伸缩振动引起的, 2235 cm^{-1} 为腈基 -CN 特征峰, 1738 cm^{-1} 处为羰基 C=O 的特征吸收峰, 1455 cm^{-1} 为 -CH₂- 的变形振

动峰, 970 cm^{-1} 和 953 cm^{-1} 对应于 -CH=CH₂ 和反式 -CH=CH- 乙烯基吸收峰。上述两种原料的特征吸收峰的位置并未发生显著的变化。只是在 1738 cm^{-1} 处属于羰基的伸缩振动特征峰的位置以及峰强度有小幅变化。该强度的变化是由于两款橡胶粒径的交联程度不同引起的。这是因为高交联度的试样会形成更多的交联键, 因此对应于该处峰强度的改变。

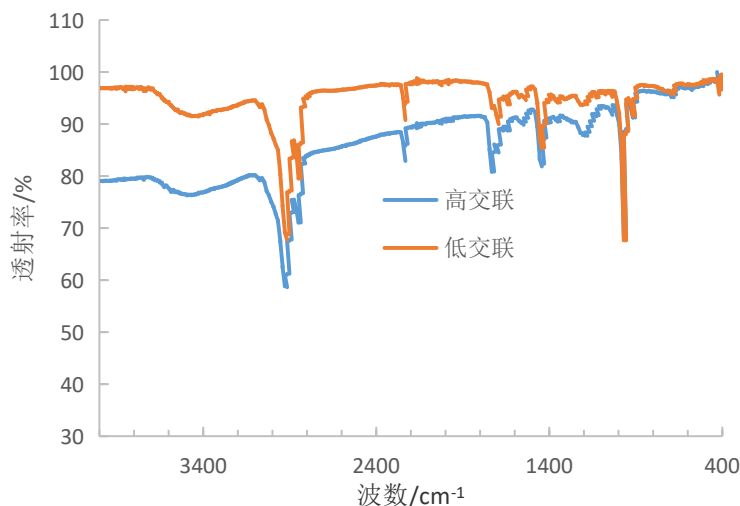


图 2 两种交联度橡胶的红外光谱

3.3 改性环氧树脂复合材料的粘度曲线

两种交联度橡胶乳液在制备改性环氧树脂时呈现不同的粘度行为。在高温旋转蒸发过程中, 随着水分的减小, 低交联橡胶与环氧树脂混合物的粘度急剧升高最终不具备流动性。而高交联橡胶表面具有较高的交联度, 因此在保持橡胶原有粒径的同时与环氧树脂具有更高的相容性和流动性。

本研究的复合材料配方会采用 APG 浇注工艺, 因此对

配方体系的粘度有一定要求。粘度过高可能导致注料困难。橡胶粒子的添加一定程度上也会对配方体系的粘度产生影响, 进而影响浇注工艺操作性, 因此配方体系的粘度增长是需要考核的指标之一。本文用粘度计对橡胶粒子改性环氧树脂复合材料 45℃ 下的体系粘度做了测试。环氧树脂复合材料包括环氧树脂, 固化剂, 填料和促进剂, 以及不同含量的橡胶增韧剂。图 3 为不同配方条件下的粘度曲线。

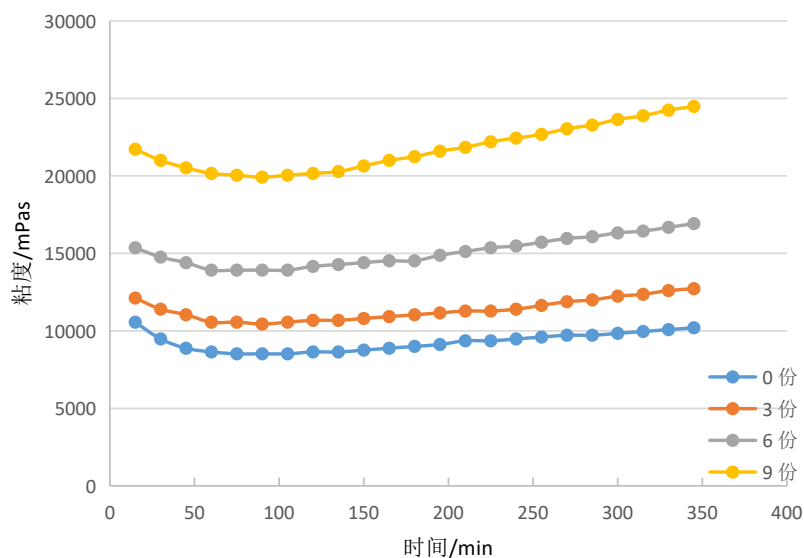


图 3 橡胶粒子改性环氧树脂复合物的粘度曲线

通过图3的结果可知,未添加橡胶的体系初始粘度为10000mPa·s左右,随着时间的增长,345min后体系粘度基本无增长。在添加橡胶粒子的体系中,随着橡胶粒子含量的增加体系粘度从12000mPa·s增长至20000mPa·s。从粘度随着时间的增长情况来看,添加份数为3份的体系从12000mPa·s增加至12700mPa·s。6份的从15360mPa·s增加至17040mPa·s,9份的从21720mPa·s增长至24720mPa·s。添加橡胶粒子的体系虽然粘度比未添加的要大,但从整体粘度及增长趋势来看,复合材料流动性良好,总体在工艺操作接受范围内。

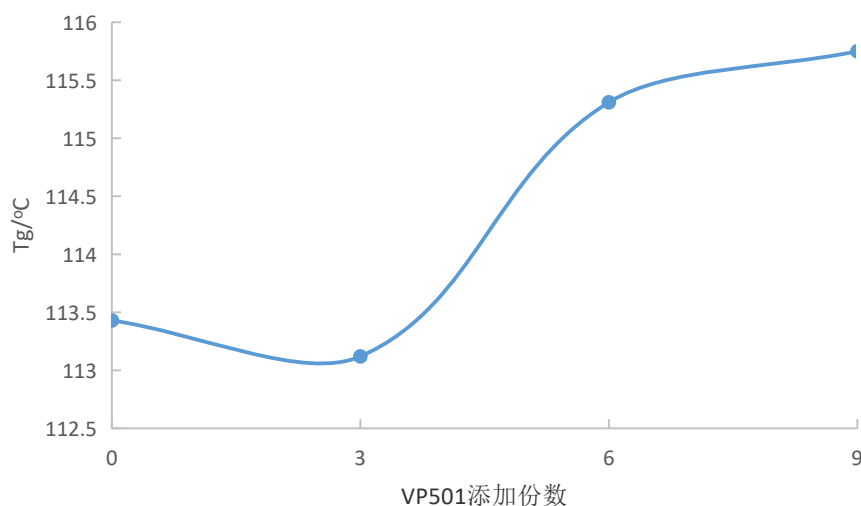


图4 改性环氧树脂复合材料的玻璃化转变温度

3.5 改性环氧树脂复合材料力学性能

将浇注样板加工成相应标准样条,分别在 LEGEND 2367 Instron 万能试验机和 XJJD-5 冲击试验机进行拉伸、弯曲和冲击实验。最终力学性能结果是将5个有效样本的实验值在合理误差范围内进行均值处理。为确认增韧环氧酸酐体系的力学性能,用同一配方浇注了未添加及添加不同核壳粒子环氧-酸酐体系固化。

3.5.1 拉伸强度

从表1可以看出,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均随着橡胶添加量的增加呈现下降趋势。未加VP501的拉伸强度为92.9MPa,随着添加量的增大到9份,拉伸强度降低至82.3MPa。断裂伸长率则从1.5%提升至2.2%,拉伸模量从8815降至7479。以上变化趋势表明,当在环氧树脂中逐渐添加VP501,橡胶柔性分子链与环氧树脂刚性链段缠绕。导致材料拉伸强度降低。随之添加量的增加,断裂伸长率增加,从而增强抗断裂性能。强度和模量均有所下降,但下降程度不大,其强度和模量在材料可应用范围内。

3.4 改性环氧树脂复合材料的玻璃化转变温度

从图4中可以看出,随着VP501添加份数增大,Tg略有提升。与黄帆等人的实验结果一致^[4]。根据两聚合物相容性的不同,其共混物的玻璃化转变温度一般介于二聚合物玻璃化转变温度之间,形成单一或内移的两个玻璃化转变温度。但当二聚合物间存在强相互作用时,玻璃化温度的变化可不遵循此规律^[9-11]。例如,Percec等和Kwei等均发现当两聚合物间相互作用较强时,完全相容共混物体系的Tg可以高于两聚合物中任一聚合物的玻璃化温度。本实验的结果也表明橡胶粒子与环氧树脂存在强烈的相互作用。

表1 不同添加份数固化物的拉伸强度和断裂伸长率

试样	拉伸强度 /Mpa	断裂伸长率 /%	拉伸模量 /Mpa
0	92.9	1.5	8815
3	88.5	1.7	8120
6	86.1	1.9	7895
9	82.3	2.2	7479

3.5.2 弯曲强度

表2为不同添加份数复合材料的弯曲强度性能。实验结果表明,含量在0-9之间时,经过VP501改性后的环氧树脂弯曲强度随着橡胶添加份数增加呈现波动状态。在3份时,弯曲强度略有增加,随着添加量的加大,弯曲强度又有所下降。添加橡胶后,弯曲应变从1.6%增至2.0%,随着橡胶粒子含量的增加,应变维持在2.0%附近。弯曲模量有持续下降的趋势。体现出与拉伸强度稍有不同的变化趋势。整体弯曲强度与未添加橡胶粒子的体系变化不大,满足应用对材料强度的需求。

表 2 不同添加份数固化物的弯曲性能

试样	弯曲强度 /Mpa	弯曲应变 /%	弯曲模量 /Mpa
0	153.9	1.6	11752
3	160.5	2.0	10977
6	158.4	2.1	10613
9	154.0	2.2	10163

3.5.3 冲击性能

图 5 为改性复合材料的冲击强度测试结果。随着添加

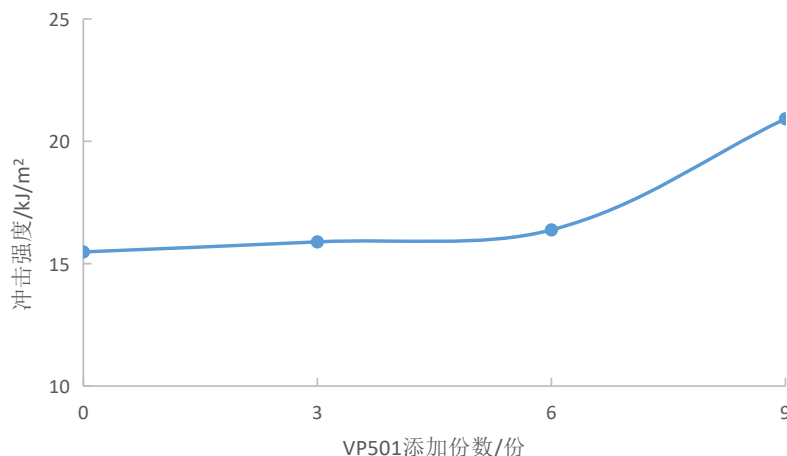


图 5 不同 VP501 添加份数的冲击强度

4 结论

本文通过旋转蒸发法制备出了流动性良好的纳米橡胶粒子改性环氧树脂,并对复合材料的性能做了研究。通过研究得出以下结论:

不同交联程度的橡胶乳液的粒径分布和红外光谱结果表明辐照程度不同的橡胶粒子粒径分布大致相同,不同点在于羰基吸收峰的峰形不同。

高交联度橡胶粒子改性环氧树脂流动性良好,添加至配方中不影响配方的工艺性,其粘度在工艺许可范围内。直接添加法避免了增韧粒子的干燥过程及与环氧树脂研磨或高速剪切分散过程,使纳米颗粒均匀分散进环氧树脂中。

性能测试表明拉伸强度和弯曲强度无显著下降,冲击强度随添加量的增大有明显提高,添加橡胶粒子的配方固化物冲击强度从 15.48kJ/m^2 提升至 20.92kJ/m^2 ,冲击强度增加了 35%。同时玻璃转变温度也有提升。

参考文献

- [1] 董玲,李鹏,杨小平,等.全硫化纳米羧基丁腈橡胶增韧环氧树脂性能的研究[J].玻璃钢/复合材料,2013(1)20-24.
- [2] 刘全中,郝春波,王岩,等.GO-VP501/EP复合材料的制备及性能研究[J].应用化工,2022,51(5)1306-1313.
- [3] LI B H, ZHANG X H, QI G C, et al. A rubber-modified epoxy

橡胶份数的增加冲击强度有个坡度上升的趋势。添加份数 9 份时的冲击强度为 20.92kJ/m^2 ,同未添加的 15.48kJ/m^2 相比,冲击强度增加了 35%。冲击强度提高的原因是 VP501 以分散相的形式存在与环氧树脂之中被称为“海岛结构”。在这种海岛结构中,作为海岛的橡胶可以起到吸收、分散外来破坏载荷,减缓断裂过程。从而实现整个体系宏观上体现出的韧性^[4]。

composite with very high toughness and heat resistance. *Polymers and Polymer Composites* 2019,27(9)582-586.

- [4] 黄帆,刘轶群,张晓红,等.弹性纳米粒子改性环氧树脂的研究[J].中国科学 B辑 化学 2004 34(5)432-440.
- [5] 戚桂村,乔金梁,张晓红,等.一种高耐热性高韧性环氧树脂组合物及其制备方法.中国. CN102268174B[P].2016-08-17.
- [6] 乔金梁,魏根栓,张晓红,等.全硫化可控粒径粉末橡胶及其制备方法和用途.中国. CN1152082C[P]. 2004-06-02.
- [7] 刘轶群,张晓红,乔金梁,等.一种交联型粉末橡胶及其制备方法和用途.中国. CN1145662C[P]. 2004-04-14.
- [8] QIAO J, WEI G, ZHANG X, et al. Fully vulcanized powdery rubber having a controllable particle size preparation and use thereof. USA. US6423760[P]. 2002-07-23.
- [9] JOSE M, PURADA R, PERCEC V. Interchain electron Donor-acceptor complexes:A model to study polymer-polymer miscibility. *Macromolecules*, 1986,19:55-64
- [10] PEARCE E M, KWEI T K, MIN B Y. Polymer compatibilization through hydrogen bonding. *J Macromolecules Sci Chem*, 1984, A21:1181-1216.
- [11] KWEI T K. The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures. *J Polym Sci, Polym Lett Ed*, 1984,22:307-313