

http://pmse.scu.edu.cn

端环氧基聚丁二烯/环氧树脂宽温域超弹材料的制备

朱月^{1,2,3}, 陈继明^{2,3}, 夏佳斌², 张纲要⁴, 王琦², 桑丽鹏⁴, 文凯深²
齐永新^{2,3}, 邓剑如¹

(1. 湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082; 2. 天元(杭州)新材料科技有限公司, 浙江 杭州 310000;
3. 天元航材(营口)科技股份有限公司, 辽宁 营口 115004; 4. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441022)

摘要:为获得耐高低温环境的柔性环氧树脂复合材料,采用新型端环氧基聚丁二烯液体橡胶(ETPB)对环氧树脂E51进行增韧改性。作为一种反应性增韧剂,ETPB可以1000%高混合比与环氧树脂实现同步固化,固化工艺温和简单,固化后具有两相结构,强化增韧效果。引入新型聚醚胺固化剂后得到高断裂伸长率的半透明环氧复合材料,ETPB/E51在1:10~10:5的宽配比下,通过调节固化剂种类和配比,可得到拉伸强度1.57~11.86 MPa,断裂伸长率31%~262%的体系,环氧复合材料的拉伸性能表现优异。在低ETPB添加量下,通过无机纳米粒子协同增韧得到一种宽温域(-45~70℃)超弹环氧固化物材料,有望在深空深海等极端条件下应用。

关键词:端环氧基聚丁二烯;液体橡胶;宽温域;环氧树脂;增韧;低温增韧

中图分类号:TB332 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-7555(2026)03-0091-10

环氧树脂以其优异的综合使用性能,在黏合剂、封装材料、复合材料、电绝缘材料和防腐涂层等领域广泛应用。但未经改性的环氧树脂固化交联后是典型的脆性材料,内应力大,抗冲击性与耐疲劳性差,随着人们对深空深海探索不断深入,当环氧树脂处于低温环境时,树脂脆性进一步加大^[1],韧性和抗冲击性能也显著降低^[2,3]。因此,环氧树脂的低温增韧研究成为新的关注热点。

橡胶弹性体增韧是一种经典且广泛应用的增韧方式^[4,5]。随着液体橡胶系列产品的开发和国产化,端官能团液体聚丁二烯^[6-8]或丁腈橡胶^[5,9-12]增韧环氧树脂技术得到推广,其增韧效果取决于液体橡胶与环氧树脂的相容性以及固化相分离过程中微相结构的调控^[3,5]。研究发现,直接添加主链为非极性聚丁二烯(PB)链段的液体橡胶,如端羟基聚丁二烯(HTPB)^[6]、端羧基聚丁二烯(CTPB)^[7]等,由于橡胶

相与环氧树脂的极性差异较大,固化前后液体橡胶与基体环氧树脂间会产生显著的宏观相分离,增韧效果不佳^[6]。基于此,研究者大多先将液体橡胶与环氧树脂接枝共聚,再加入固化剂进行固化,在原本互不相溶或溶解性较差的两相之间增加化学链接来加强分散相与环氧树脂间的相互作用^[6,12]。端羧基丁腈液体橡胶(CTBN)通常也需经过预聚来实现在环氧树脂中的良好分散并获得优异的增韧效果,但总体上生产工艺较繁琐,需先在60~120℃下预聚后再固化^[10,11,13],并多采用高温固化体系来固化成型^[5,14]。开发及使用新型固化剂对拓展环氧树脂的应用也十分关键^[1,3]。目前环氧树脂的固化剂按照固化温度区间可分为高温(>100℃)、中温(50~100℃)、室温(室温~50℃)和低温(低于室温)4类固化剂^[15]。其中室温固化剂因无需加热、操作便捷等特点获得广泛应用。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0184

收稿日期: 2025-04-14

通讯联系人: 齐永新, 主要从事高分子材料和含能化合物研究, E-mail: yongxin.qi@tanyun.com;

邓剑如, 主要从事高分子材料研究, E-mail: dengjianru@hnu.edu.cn

Tab. 1 Typical compositions of toughened epoxy networks

Sample	Epoxy monomer		Curing agent/phr			Toughener /phr
	/phr	Polyamide 650	D400	D400 : R3400	R3400	
ERA0-ERA200	100	100				0~200
CN10-CN30	100	100				10~30
ERD0-ERD50	100		60			0~50
ERDR0-ERDR50	100			12.5 : 75		0~50
ERR0-ERR20	100				100	0~20

目前,制备具有宽温域优良柔性的中低温固化环氧胶黏剂仍是一大挑战。本文采用一种新型反应性橡胶弹性体——端环氧基聚丁二烯液体橡胶(ETPB),在中常温固化体系中对双酚 A 型环氧树脂(E51)进行增韧改性研究,通过在分子链端引入反应性环氧基团实现与环氧树脂同步固化,简化了固化工艺,同时固化物的韧性及柔性得以大幅提升。重点探究了 ETPB 对环氧树脂拉伸性能的影响,并通过交联网络结构及聚集态结构的调控得到一种常温固化的高延伸率半透明环氧复合体系,继而结合环氧胶黏剂的综合性能要求研制出一种中常温固化、宽温域(-45~70℃)范围内均可保持高弹性的环氧树脂材料,进一步扩展了环氧树脂及其固化物的应用范围。

1 实验部分

1.1 原料与设备

端环氧基聚丁二烯:ETPB-3000,环氧值 0.45 mmol/g,黏度(70℃)≤25.0 Pa·s,相对分子质量约 3000,工业级,天元航材(营口)科技股份有限公司;端羧基丁腈液体橡胶:CTBN-25,羧基值 0.65 mmol/g,相对分子质量约 2900,工业级,天元航材(营口)科技股份有限公司;双酚 A 型环氧树脂:E51,工业级,巴陵石油化工有限公司;聚醚胺:D400,胺值 250 mg KOH/g,工业级,麦克林试剂;聚酰胺:650,胺值 200~240 mg KOH/g,工业级,麦克林试剂;改性聚醚胺:R3400,胺值 280 mg KOH/g,瑞奇化工有限公司;硅烷偶联剂:KH-550,工业级,市售;沉淀法白炭黑:工业级,市售。

差示扫描量热分析仪:DSC 214 型,德国耐驰仪

器;场发射环境扫描电镜:Quattros 型,美国赛默飞世尔科技公司;转矩流变仪:Roto Visco 1 型,德国 HAAKE(哈克);电子万能试验机:CMT1503 型,珠海三思泰捷电气设备有限公司;电子拉力试验机:UTM1T145 型,深圳三思纵横科技股份有限公司;简支梁冲击试验机:HT-1043-5D 型,广东宏拓仪器科技有限公司;透光率雾度计:TH-110 型,杭州彩谱科技有限公司。

1.2 固化方法

以双酚 A 型环氧树脂为基体树脂,按照 Tab.1 的配比,将相对 100 phr 环氧树脂含量的增韧剂、化学计量配比的固化剂与 E51 称量后混合均匀,在高速混合机上混合排气,混合机转速为 1500 r/min,浇注于试样模具中按一定条件固化制得标准样条,测试其各项性能。采用聚酰胺 650 固化剂,固化条件为室温固化 7 d;采用聚醚胺 D400 固化,条件为室温固化 7 d 或先室温固化 3 d 再于 80℃加速固化 4 h;采用聚醚胺 D400 和改性聚醚胺 R3400 复配,固化条件为 70℃固化 12 h;采用改性聚醚胺 R3400 固化,条件为 70℃固化 12 h。

1.3 测试与表征

1.3.1 浇铸体力学性能测试

(1)拉伸强度:参照国标 GB/T 2567—2021,采用电子万能试验机测定(拉伸速率为 100 mm/min),5 次试验结果取平均值。

(2)弯曲强度:参照国标 GB/T 2567—2021,采用电子万能试验机测定(速率为 2 mm/min),5 次试验结果取平均值。

(3)冲击强度:参照国标 GB/T 2567—2021,采用简支梁冲击试验机测试无缺口试样的冲击强度,浇

铸成型,取至少5个试样的平均值。

(4)变温拉伸力学性能:采用电子拉力试验机进行测试,分别在 $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以 $100\text{ mm}/\text{min}$ 的恒定拉伸速率拉伸,得到拉伸性能相关数据(每个温度至少测3次)。

1.3.2 微观结构分析:对拉伸测试后的环氧固化物的拉伸断面进行SEM观测。对其进行表面喷金处理后,采用电子扫描电镜观察微观形态。

1.3.3 差示扫描量热分析:采用动态升温程序,温度范围为 $-100\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 氛围保护,流速为 $50\text{ mL}/\text{min}$ 。

1.3.4 树脂固化物透光率测试:参照国标GB/T 2410—2008,采用拉伸力学性能制片(厚度 2 mm),采用透光率雾度计在 $400\sim 700\text{ nm}$ 波长范围进行测试,透光率(T_t)按照式(1)计算

$$T_t = T_2 / T_1 \quad (1)$$

式中: T_2 ——试样的总透射光通量; T_1 ——入射光通量。

2 结果与讨论

2.1 聚酰胺650固化增韧环氧树脂的结构与性能

如上所述,CTBN作为最成熟的橡胶弹性体类增韧剂,通常先经过高温预聚反应将CTBN分子链两端的羧基与环氧基团发生开环交联反应形成嵌段

结构,来促进主链丁腈橡胶相在环氧树脂中的良好分散,从而获得优异的增韧效果,且通常需要配合高温固化体系,因而在实际应用中具有一定的局限性。ETPB的结构简式如图1所示。作为一种新型的液体橡胶增韧剂,ETPB分子链两端为具有高反应活性的环氧基团,可与环氧固化剂反应,因此无需预聚工艺即可以与环氧树脂同步固化并有效参与固化交联网络的构建;其次,ETPB主链为聚丁二烯,其中 $x = 0.55$, $y = 0.22$, $z = 0.23$, T_g 为 $-77.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig.6),低温性能优异;此外,环氧树脂体系适配的各类固化剂如咪唑类、酸酐类、聚酰胺类等同样适合ETPB。因此,本节采用2种不同活性端基及主链结构的液体橡胶——CTBN(T_g 为 $-38.0\text{ }^{\circ}\text{C}$)和ETPB,在常温固化体系中研究了液体橡胶添加量对环氧树脂力学性能的影响,实验配方及结果见Tab.2。固化剂采用低分子量聚酰胺650,未添加其他助剂,不采用预聚工艺,固化条件为室温/7 d。

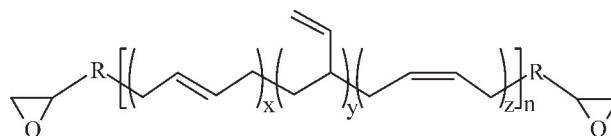


Fig. 1 Chemical structure of ETPB

室温固化型聚酰胺类固化剂与环氧树脂反应会

Tab. 2 Mechanical properties of epoxy resins toughened with different liquid rubbers

Sample	Toughener	Mass ratio of liquid rubber/E51/%	Tensile strength /MPa	Elongation at break /%	Impact strength /($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	Flexural strength /MPa
ERA0		0	36.49	4.3	28.49	57.25
ERA10	ETPB	10	29.14	14.1	26.24	36.05
ERA20		20	24.36	12.5	28.44	34.52
ERA30		30	22.30	24.0	30.21	22.42
ERA50		50	17.91	20.5		
ERA100		100	11.86	31.0		
ERA200		200	5.16	51.3		
CN10	CTBN	10	35.20	12.6	27.28	43.53
CN20		20	16.67	21.0		
CN30		30				

生成高度塑化的刚性热固性聚合体系,此体系的固化物具有较高的拉伸、弯曲强度,且抗冲击性能优良。从 Tab.2 可见,加入 10%ETPB 或 CTBN 体系相比于空白纯 E51 固化体系,在基本维持拉伸强度和冲击强度的基础上,断裂伸长率分别增加了 228% 和 193%。然而,由于聚酰胺 650 常温固化速率较快,且加入液体橡胶后体系增稠明显,当 CTBN 含量达到 30%及以上,混合体系黏度迅速增大,脱泡不完全,无法测得力学性能。相较而言,ETPB 可以 200% 高添加比例与 E51 混合并稳定制样。如 Fig.2 所示,随着 ETPB 添加量增大,体系拉伸强度逐步降低,断裂伸长率呈增大趋势。最高添加 200% ETPB 后,E51/ETPB 复合体系呈现出弹性体的力学特征,拉伸强度为 5.16 MPa,断裂伸长率达 51.3%。

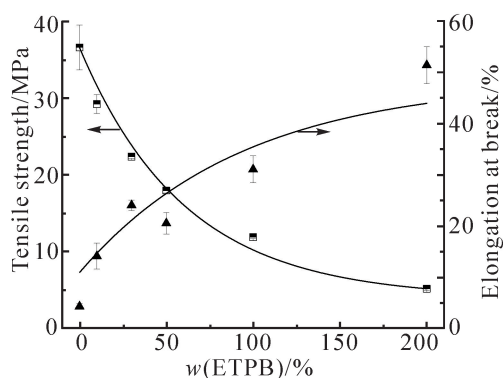


Fig. 2 Tensile properties of neat epoxy resin and its blends with ETPB in polyamide/E51

纯 E51,ETPB 和 CTBN 增韧环氧树脂拉伸断面 SEM 图如 Fig.3 所示。从 Fig.3(a)可看出,纯 E51 样条的拉伸断面表面平滑,裂纹呈直线状,表现出典型的脆性断裂形貌;从 Fig.3(c)可看出,10% CTBN 改性环氧树脂拉伸断面褶皱程度较低,且无明显橡胶相析出,可能由于聚酰胺 650 与 E51 固化反应较快,而 CTBN 活性低,常温几乎没参与固化反应,只因较好的相容性使其较好地分散在 E51 与 650 的固化物中;从 Fig.3(b1)可见,ETPB 橡胶相析出相分离^[5],橡胶相粒径较小($\sim 2 \mu\text{m}$),并均匀分散在环氧基体中。进一步增大液体橡胶的质量分数至 30%,如 Fig.3(b2)和 Fig.3(c2)所示,30%ETPB 改性的环氧树脂较 CTBN 体系的断裂面粗糙度更为明显,存在大量的应力纹及应力发白区域,呈现出典型的韧性断裂特征。这是由于 ETPB 与 E51 有同等的反应活性,固化过程共同构建交联网络,但是非极性 PB 柔性链段与环氧 E51 刚性极性链段的热力学相容性不好,会产生微相分离,当体系受到载荷时,均匀分散的橡胶相能够在应力作用下引发裂纹并形成空穴,消耗大量能量。30%ETPB 体系冲击性能的提高同样因为 ETPB 与 E51 同步交联固化,ETPB 分子链两端的环氧基与酰胺上的活泼氢发生开环加成反应,使得增韧剂的 PB 橡胶相与环氧基体界面形成了较强的化学键合作用,当材料受到外界冲击时橡胶吸收能量,发生形变,通过自身形变缓冲外界冲击力,从而抑制裂纹扩展,在裂纹进一步扩展过程中,橡胶

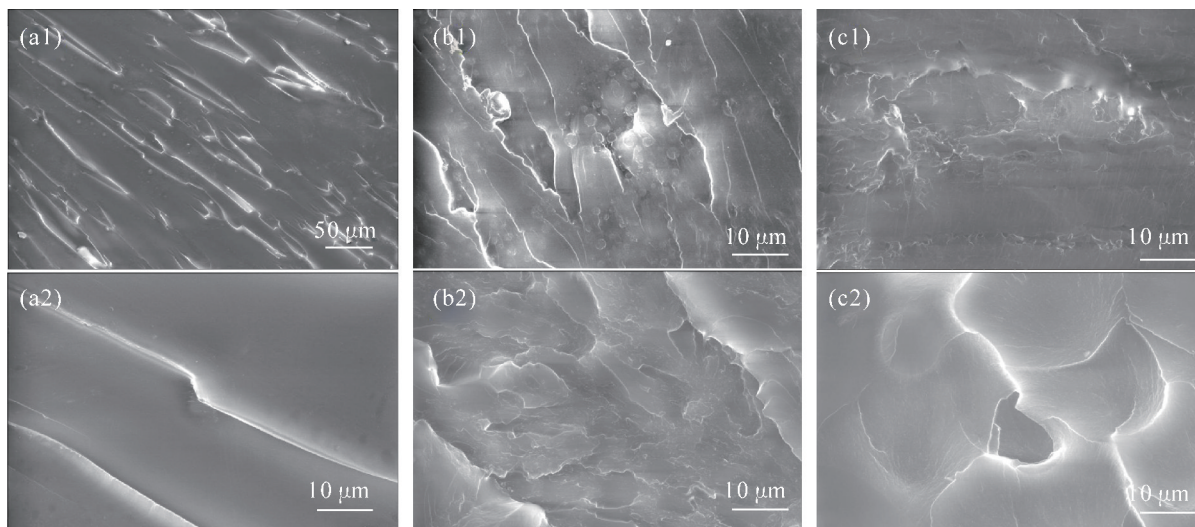


Fig. 3 SEM micrographs of the fracture surface of tensile blends: (a1, a2) neat epoxy; (b1) containing 10% ETPB; (b2) containing 30% ETPB; (c1) containing 10% CTBN; (c2) containing 30% CTBN

粒子也成为应力中心而引发大量的银纹和剪切带^[5,16]。

2.2 聚醚胺固化 ETPB/E51 的性能

在一些特殊体系中,还可使用含有醚键的脂肪族聚醚胺替代常规多胺类固化剂,来增加固化网络分子的柔性,进一步提高环氧制品的韧性、弹性和抗

开裂能力^[3]。上节研究表明,ETPB 的分子结构特性赋予其可以更高的质量分数与 E51 树脂实现反应性相容并同步固化,基于此特性,本节通过选用柔性聚醚胺类固化剂(D400 和改性 R3400),在宽 ETPB/E51 配比及中常温固化条件下制备得到一种具有高韧性、超高断裂伸长率的半透明环氧树脂材料。

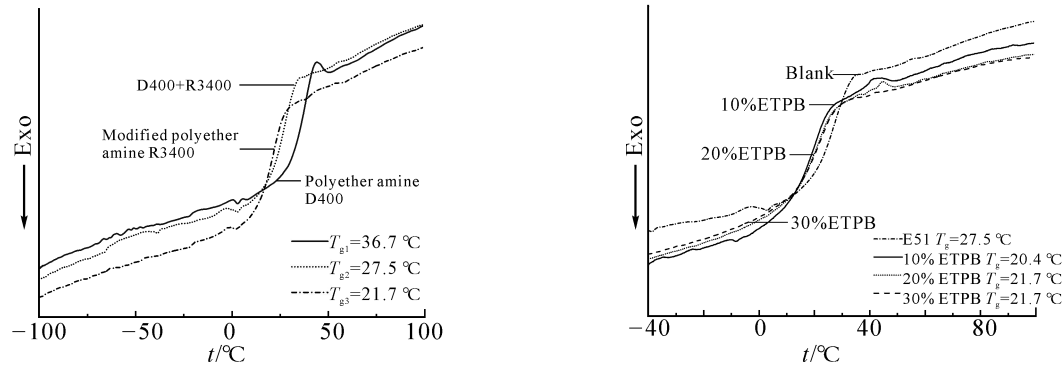


Fig. 4 (a) DSC scans of neat epoxy in various curing systems; (b) DSC scans of blend samples with various ETPB contents in polyether amine/E51 (D400/R3400)

Tab. 3 Tensile properties of neat epoxy resin and its blends with ETPB in different curing systems

Sample	Mass ratio of ETPB/E51/%	Curing agent	Curing condition	Tensile strength /MPa	Elongation at break /%
ERD0	0	Polyether amine	RT/7 d	53.02	5.1
ERD10	10	D400		44.53	7.0
ERD20	20			34.30	9.7
ERD30	30			27.32	14.3
ERD50	50			18.40	47.8
ERDR0	0	Polyether amine	70 $^\circ\text{C}$ /12 h	19.70	30.1
ERDR10	10	D400; modified polyether amine		10.58	98.7
ERDR20	20	R3400		9.65	98.5
ERDR30	30	= 1:6		11.46	119.1
ERDR50	50			9.36	82.7
ERR0	0	Modified polyether amine R3400	70 $^\circ\text{C}$ /12 h	5.28	58.1
ERR5	5			2.93	106.9
ERR10	10			2.78	123.6
ERR20	20			3.82	145.4

尝试了 3 种聚醚胺固化剂——聚醚胺 D400, 聚醚胺 D400 和 R3400 质量比 1:6 及改性聚醚胺 R3400, 如 Fig.4(a)所示, 所得全 E51 固化物的 T_g 分别为 36.7 °C, 27.5 °C 及 21.7 °C, 可见随着固化剂 C—O 柔性链段含量增加, 环氧树脂固化物的柔性增加, 相应固化物的 T_g 有所降低。

采用 3 种固化剂, 以 E51 环氧树脂为主体, 添加不同质量分数 ETPB 增韧剂, 制备了系列固化物, 其拉伸力学性能如 Tab.3 所示。

采用聚醚胺 D400 为固化剂, 常温固化 7 d, ETPB 改性 E51 体系获得了优良的伸展性。如 Fig.5 所示, 随着 ETPB 与 E51 质量比的提升, 固化物的拉伸强度迅速下降, 而断裂伸长率明显提升。当 ETPB/E51 为 50% 时, 固化物的拉伸强度维持在 18.40 MPa, 断裂伸长率高达 47.8%, 拉伸性能已超过文献报道的改性环氧树脂/复配型增韧剂/潜伏胺体系的最佳性能^[17]。

改性聚醚胺 R3400 柔性分子链段更长, 交联点间距增加, 故采用聚醚胺 D400 和 R3400 质量比 1:6 的混合固化剂, 可得到更柔韧的高弹环氧树脂体系, 当 ETPB/E51 为 30% 时, 拉伸强度为 11.46 MPa, 断裂伸长率高达 119%; 全部采用 R3400 固化剂, 可得到柔性更高的环氧体系, 当 ETPB/E51 为 20% 时, 体系拉伸强度为 3.82 MPa, 断裂伸长率增至 145%。同时, 从 Fig.4(b) 可看出, 与未增韧的纯环氧树脂相比, ETPB 增韧 E51 体系的 T_g 下降约 5 °C, 与 Wise 等^[18]采用 CTBN 增韧 E51 高温固化体系所观察到

的 T_g 变化一致。可能是由于 ETPB 增韧的环氧未完全固化或是由于一些溶解在环氧基体中的橡胶相对基体产生的塑化作用所导致。

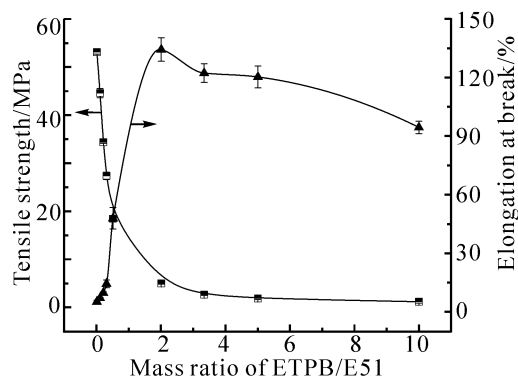


Fig. 5 Tensile properties of neat epoxy resin and blend samples with different ETPB/E51 mass ratio in D400 within moderate or room temperature

进一步的, 在配方中以液体橡胶 ETPB 为主体, 添加不同质量分数的 E51 树脂, 以聚醚胺为固化剂, 研究了固化物的拉伸力学性能, 结果如 Tab.4 所示, ETPB/E51 混合质量比最高至 1000%。采用聚醚胺 D400, 常温固化 3 d 后再经 80 °C 固化 4 h, E51/ETPB 复合体系呈现典型的弹性体特征。从拉伸力学性能表现来看, 在 ETPB 中加入 20%~50% E51 后, 体系的断裂伸长率高于 120%, 当添加 50% E51 后 (ERD200), 环氧体系呈现强韧的力学特征, 拉伸强

Tab. 4 Tensile properties of ETPB/E51 blends with high elongation at break

Sample	Mass ratio of ETPB/E51/%	Curing agent	Curing condition	Tensile strength /MPa	Elongation at break/%
ERD1000	1000	Polyether amine D400	23 °C/72 h	1.16	94.3
ERD500	500		+	1.84	120.1
ERD333	333		80 °C/4 h	2.60	122.1
ERD200	200			4.96	134.1
ERR1000	1000	Modified polyether amine R3400	70 °C/12 h	1.57	262.2
ERR333	333			1.86	231.5

度为 4.96 MPa, 断裂伸长率达 134.1%。另一方面, 测试了 30% 和 50% E51 含量的弹性体的 T_g , 如 Fig.6 所示, 均得到软硬段 2 个 T_g (Sample ERD333 为 $-76.1\text{ }^\circ\text{C}/19.6\text{ }^\circ\text{C}$, Sample ERD200 为 $-76.4\text{ }^\circ\text{C}/26.5\text{ }^\circ\text{C}$), 表示两体系均出现不同程度的相分离, 环氧硬段和聚丁二烯软段独立成相, 软段 T_g 相较于纯 ETPB 液体橡胶相差不大, 硬段 T_g 则随 E51 含量增加而升高。

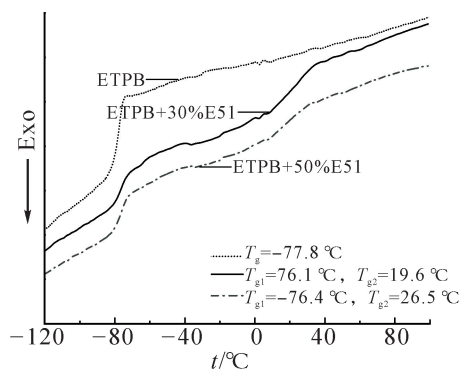


Fig. 6 DSC scans of E51/ETPB elastomers in D400

采用改性聚醚胺 R3400 固化剂, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 固化 12 h, 所得弹性体材料 (Sample ERR1000 和 ERR333) 的断裂伸长率均可调节至 230% 以上, 得到一种高弹环氧材料。

从 Fig.7 中 ETPB/E51 混合物的外观来看, 固化前经均质机处理的 ETPB/E51 物理共混物外观呈乳白色不透明液态 (Fig.7(a)), 随着固化反应进行, 浇注体样条逐渐开始透明, 完全固化的样条呈半透明, 透光率为 77.5% (Fig.7(b))。这是因为 ETPB 主链聚丁二烯与环氧树脂的溶解度参数差异大, 固化反应前二者相容性极低, 产生宏观相分离; 但随着固化反应进行, ETPB 进入固化物交联网络, PB 橡胶分散相产生微观相分离。当固化物中分散相的尺度与光的波长相当或更小时将不会阻挡可见光的透过^[19,20]。换言之, ETPB/E51 固化物的半透明性从侧面印证 ETPB 在环氧树脂固化物中可以较小分散相尺寸的形式稳定存在, 从而给共混固化体系带来更大的韧性提升^[21]。

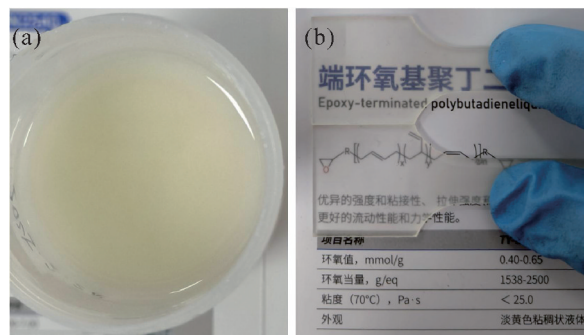


Fig. 7 Digital camera images of 50% of ETPB modified epoxy/D400 blends: (a) before curing (physical mixing); (b) after curing

2.3 宽温域高弹环氧树脂材料及其拉伸力学性能

单一采用橡胶弹性体增韧环氧树脂, 会使材料强度、刚度及耐热性下降, 不能满足环氧树脂在一些特定领域的应用要求。将无机纳米粒子与橡胶弹性体协同增韧是提升环氧树脂综合性能的有效策略^[4]。纳米 SiO_2 具有比表面积大、粒径小、触变性好等优点, 在提升环氧树脂胶黏剂的界面黏结力和韧性的同时还可提升固化物的耐热性、耐老化性和密封性。经表面改性后的纳米 SiO_2 粒子更容易均匀分散在环氧树脂基体中。本节基于某航天集团提出的双组分特种环氧树脂材料需求, 采用橡胶弹性体与纳米粒子协同增韧方式, 对比研究了采用未改性/表面改性 SiO_2 与 ETPB 协同增韧环氧树脂在宽温域 ($-45\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$) 的拉伸力学性能, 结果如 Tab.5 所示。采用中常温固化条件, $60\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$, 使用一种聚醚胺复配的高分子胺类固化剂。

如 Tab.5 所示, 在较低 ETPB 液体橡胶添加量下得到一种宽温域拉伸力学性能表现优异的环氧树脂材料, 胶黏剂适用期为 2~3 h, 具有一定的操作窗口期。30%ETPB 增韧的环氧复合体系, 仅用高分子胺类固化剂进行固化 (Sample ERB30-1), 常温拉伸强度为 2.12 MPa, 断裂伸长率为 144.9%; 在低温时 ($-45\text{ }^\circ\text{C}$) 拉伸性能远超常温表现, 拉伸强度和断裂伸长率分别达到 33.51 MPa 和 214.3%, 表明体系在低温时具有更高的应用价值。随着测试温度升高, 材料体系性能由韧而强向软而弱过渡, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 材料的拉伸强度和断裂伸长率均显著低于常温, 可能是由于高温时固化物的两相结构部分消失。为了降低胶黏剂产品成本, 改善体系的强度和耐热性, 另加入质

Tab. 5 Tensile properties of modified epoxy with high elasticity at broad temperature range

Sample	Mass ratio of ETPB/E51/%	Mass ratio of epoxy /hardener/other	Other component	Tensile testing temperature/°C	Tensile strength /MPa	Elongation at break/%	Initial modulus (String 1~2 N)/MPa
ERB30-1	30	100 : 14.5		20	2.12	144.9	3.02
				-45	33.51	214.3	
				70	0.66	36.2	
ERB30-2	30	100 : 14.5 : 10	SiO ₂	20	5.36	155.0	4.73
				-45	30.86	171.6	
ERB25-1	25	100 : 19.2		20	5.14	127.8	5.89
				-45	27.36	121.3	
				70	1.33	48.6	
ERB25-2	25	100 : 19.2 : 10	SiO ₂	20	6.19	142.1	6.17
				-45	32.07	103.0	
				70	2.33	74.2	
ERB25-3	25	100 : 19.2 : 10 : 2	SiO ₂ and silane coupling agent	20	7.62	160.0	6.36
				-45	35.45	104.3	
				70	2.34	68.5	

量分数 10% 纳米 SiO₂ 填料 (Sample ERB30-2)。与未加入填料的体系相比,引入协同增韧后环氧固化物的常温拉伸性能提高,拉伸强度提升了 2.5 倍至 5.36 MPa,断裂伸长率未下降,表明加入 SiO₂ 起到了显著的增强效果,同时低温拉伸性能衰减不明显。

25% ETPB 增韧的环氧复合体系 (Sample ERB25-1 和 ERB25-2) 与 30% 体系具有类似的高低温拉伸力学性能。因减少了弹性体含量,故可一定程度上平衡拉伸强度和断裂伸长率的关系,整体上达到用户对特种环氧胶黏剂体系的性能要求。此外,在体系中加入少量硅烷偶联剂 KH-550 对纳米 SiO₂ 进行表面改性 (Sample ERB25-3),可进一步提高高温力学性能,拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 23% 和 13%,可能是由于经表面改性的 SiO₂ 与环氧树脂的相容性进一步增强,与环氧树脂基体形成了更好的界面连接,协同增韧效果得以加强。

3 结论

(1) 端环氧基聚丁二烯作为一种新型液体橡胶

反应性增韧剂,可与 E51 环氧树脂以 1000% 的高混合比混溶,并实现与环氧树脂同步固化,适应于中常温固化条件。

(2) 引入聚醚胺固化体系得到高断裂伸长率的半透明环氧复合体系。ETPB/E51 在 1:10~10:5 的宽配比下,通过调节固化剂种类及配比,可得到拉伸强度 1.57~11.86 MPa,断裂伸长率 31%~262% 的系列环氧固化物。

(3) 在低 ETPB 添加量下,引入无机纳米粒子协同增韧得到一种宽温域 (-45~70 °C) 超弹环氧固化物材料,有望在飞机制造、大型机械部件胶接、大型水力工程、柔性电子灌封、韧性粘接等特种领域应用。

参考文献:

- [1] 陈昱恺, 呼博渊, 薛雄飙, 等. 耐低温强韧型环氧树脂研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(3): 181-190.
Chen Y K, Hu B Y, Xue X B, et al. Progress in research of toughening of epoxy resins at cryogenic temperature[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2025, 41(3): 181-190.

- [2] Jin F L, Li X, Park S J. Synthesis and application of epoxy resins: a review[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 29: 1-11.
- [3] Zhang J, Zhang Z, Huang R, *et al.* Advances in toughening modification methods for epoxy resins: a comprehensive review[J]. *Polymers*, 2025, 17: 1288.
- [4] 苏建锋, 李会录, 夏婷, 等. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. *热固性树脂*, 2023, 38(5): 61-70.
Su J F, Li H L, Xia T, *et al.* Research progress in toughening modification of epoxy resin[J]. *Thermosetting Resin*, 2023, 38(5): 61-70.
- [5] Motta N R, Luiz O H, José Z A, *et al.* Toughening epoxy resin with liquid rubber and its hybrid composites: a systematic review[J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29: 1-15.
- [6] Zhou W, Cai J. Mechanical and dielectric properties of epoxy resin modified using reactive liquid rubber (HTPB)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124: 4346-4351.
- [7] Dong L, Zhou W, Sui X, *et al.* Thermal, mechanical, and dielectric properties of epoxy resin modified using carboxyl-terminated polybutadiene liquid rubber[J]. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2017, 49: 281-297.
- [8] Zhou W X D Y. Simultaneously enhanced impact strength and dielectric properties of an epoxy resin modified with EHTPB liquid rubber[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2020, 60: 1-14.
- [9] Neves R M, Ornaghi H L J, Zattera A J, *et al.* Toughening epoxy resin with liquid rubber and its hybrid composites: a systematic review[J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, 8: 29.
- [10] Bian X, Tuo R, Yang W, *et al.* Mechanical, thermal, and electrical properties of BN-epoxy composites modified with carboxyl-terminated butadiene nitrile liquid rubber[J]. *Polymers*, 2019, 11: 1548.
- [11] 胡少坤, 陈继明, 孟凡宁, 等. 羧基丁腈橡胶增韧改性环氧树脂复合材料的性能研究[J]. *特种橡胶制品*, 2022, 43(1): 26-28.
Hu S K, Chen J M, Meng F N, *et al.* Properties of epoxy resin composites toughened by carboxylated nitrile rubber[J]. *Special Purpose Rubber Products*, 2022, 43(1): 26-28.
- [12] 胡少坤, 胡开放, 潘广勤, 等. 端羟基液体丁腈橡胶改性环氧树脂的结构与性能[J]. *合成橡胶工业*, 2010, 33(2): 139-141.
Hu S K, Hu K F, Pan G Q, *et al.* Structure and properties of hydroxy-terminated liquid nitrile rubber modified epoxy resin[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2010, 33(2): 139-141.
- [13] Tripathi G, Srivastava D. Effect of carboxyl-terminated poly (butadiene-co-acrylonitrile) (CTBN) concentration on thermal and mechanical properties of binary blends of diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy resin[J]. *Materials Science and Engineering. A, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, 2007, A443: 262-269.
- [14] Calabrese L, Valenza A. Effect of CTBN rubber inclusions on the curing kinetic of DGEBA-DGEBF epoxy resin[J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39: 1355-1363.
- [15] Vaganov G, Didenko A, Kova E I, *et al.* Development of new polyimide powder for selective laser sintering[J]. *Journal of Materials Research*, 2019, 34: 1-8.
- [16] Kinloch A J, Shaw S J, Tod D A, *et al.* Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 1. microstructure and fracture studies[J]. *Polymer*, 1983, 24: 1341-1354.
- [17] 冯浩, 王德志, 曲春艳, 等. 一种高弹性环氧基胶粘剂材料的制备[J]. *中国胶粘剂*, 2018, 27(11): 9-11.
Feng H, Wang D Z, Qu C Y, *et al.* The preparation of elastomeric epoxy-based adhesive film material[J]. *China Adhesives*, 2018, 27(11): 9-11.
- [18] Wise C W, Cook W D, Goodwin A A. CTBN rubber phase precipitation in model epoxy resins[J]. *Polymer*, 2000, 41: 4625-4633.
- [19] Rebizant V, Abetz V, Tournilhac F O, *et al.* Reactive tetrablock copolymers containing glycidyl methacrylate. synthesis and morphology control in epoxy amine networks[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 9889-9896.
- [20] George S M, Puglia D, Kenny J M, *et al.* Morphological and mechanical characterization of nanostructured thermosets from epoxy and styrene-block-butadiene-block-styrene triblock copolymer[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52: 9121-9129.
- [21] Ruiz P L, Royston G J, Fairclough J P A, *et al.* Toughening by nanostructure[J]. *Polymer*, 2008, 49: 4475-4488.

Developing of Epoxy-Terminated Polybutadiene/Epoxy Resin with Hyperelastic at Broad Temperature Range

Yue Zhu^{1,2,3}, Jiming Chen^{2,3}, Jiabin Xia², Gangyao Zhang⁴, Qi Wang², Lipeng Sang⁴, Kaishen Wen²
Yongxin Qi^{2,3}, Jianru Deng¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Tanyun (Hangzhou) Advanced Materials Technology Co., Ltd, Hangzhou 310000, China;

3. Tanyun Aerospace Materials (Yingkou) Technology Co., Ltd, Yingkou 115004, China;

4. Hubei Aerospace Chemical Technology Research Institute, Xiangyang 441022, China)

ABSTRACT: Epoxy resin E51 was toughened and modified using epoxy-terminated polybutadiene liquid rubber (ETPB). As a reactive toughening agent, it is found that ETPB is suitable for medium-to-normal curing temperature and can be mixed with epoxy resin at a high addition ratio of 1000% and achieve simultaneous curing. ETPB can enhance the interaction between rubber dispersed phase and epoxy resin, and promote the formation of the two-phase structure, which intensifies the toughening effect. By introducing novel polyether amine curing system, a semi-transparent epoxy composite material with high elongation at break was obtained. ETPB/E51 blends with a wide mass ratio of 1:10 to 10:5, can achieve tensile strength of 1.57 MPa to 11.86 MPa and elongation at break of 31% to 262% by adjusting curing system, which show excellent tensile properties. An elastic epoxy system at wide temperature range ($-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) with low addition of ETPB was reported by synergistic toughening of inorganic nanoparticles, which is expected to be applied under extreme conditions such as deep space and deep sea.

Keywords: epoxy-terminated polybutadiene; liquid rubber; broad temperature range; epoxy resin; toughen; toughened at low temperature