

ผลของอนุภาคยางต่อสมบัติเชิงกลของอีพอกซีเรซิน

นาย อนวัช จันทร์ศักดิ์สูง



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2539

ISBN 974-634-890-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Effects of Rubber Particles on Mechanical Properties
of Epoxy Resin



Mr. Anawat Chansaksoong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Department of Chemical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University

1996

ISBN 974-634-890-6

Thesis Title Effects of Rubber Particles on Mechanical Properties
 of Epoxy Resin
By Mr. Anawat Chansaksoong
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Dr. Sirijutaratana Covavisaruch

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirement for the Master's Degree

Santi Thoongsuwan
..... Dean of graduate School
(Associate Profesor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

Wiwut Tanthapanichakoon
..... Chairman
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

S. Covavisaruch
..... Thesis Advisor
(Dr. Sirijutaratana Covavisaruch, Ph.D.)

Sasithorn Boon-long
..... Member
(Assisant Professor Sasithorn Boon-Long, Dr.3ieme Cycle)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว


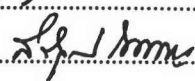
อนวัช จันทร์ศักดิ์สูง : ผลของอนุภาคยางต่อสมบัติเชิงกลของอีพอกซีเรซิน

(EFFECTS OF RUBBER PARTICLES ON MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY RESIN)

อาจารย์ที่ปรึกษา : อ.ดร. สิริจุฑารัตน์ โควาวิสารัช, 140 หน้า. ISBN 974-634-890-6

การวิจัยนี้ศึกษาผลของการเติมยางประเภทต่างๆทั้งที่เป็นยางผงและยางเหลวต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของอีพอกซี ยางผงที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือยางไนไตรล์บิวตะไดอิน (NBR) ทั้งที่ได้ผ่านการเคลือบผิวด้วยสารประสานคู่ควบประเภทไททานเตและไม่ได้ผ่านการเคลือบผิว ยางเหลวที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือยางคาร์บอซีเทอร์มินเตอะไครโลไนไตรล์บิวตะไดอิน (CTBN) ที่มีปริมาณอะไครโลไนไตรล์ (AN) 15% และ 30% ตามลำดับ ยางประเภทต่างๆถูกเติมในอีพอกซีเรซินตั้งแต่ 5 ถึง 30 % โดยปริมาตร ยกเว้นยางเหลวที่มีปริมาณอะไครโลไนไตรล์ 30% ซึ่งสามารถเติมได้เพียง 10% โดยปริมาตรเท่านั้น ทั้งนี้เนื่องจากความหนืดที่สูงมาก งานวิจัยนี้พบว่า โมดูลัสความยืดหยุ่นและความเค้น ณ จุดครากมีค่าลดลงเมื่อปริมาณยางที่เติมมีค่าเพิ่มขึ้น ในการศึกษาพลังงานการแตกโดยวิธีการต่างๆ คือ Izod impact, Falling weight และ Double torsion พบว่า พลังงานการแตกมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณยางที่เติม และการเติมยางเหลวที่มีปริมาณอะไครโลไนไตรล์ 30% ลงในระบบอีพอกซีสามารถเพิ่มพลังงานการแตกได้มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับยางประเภทอื่นๆ โดยเมื่อเติมลงในอีพอกซีเป็นจำนวน 10% โดยปริมาตร สามารถเพิ่มพลังงานการแตกได้ถึง 33%, 188% และ 625% เมื่อประเมินโดยการทดสอบ Izod impact, Falling weight และ Double torsion test ตามลำดับ ความสามารถของยางประเภทต่างๆในการเพิ่มความเหนียวให้แก่อีพอกซีเรียงจากน้อยไปมาก คือ ยางผง NBR < ยางผง NBR ที่ผ่านการเคลือบผิว < ยางเหลว CTBN ที่มีปริมาณอะไครโลไนไตรล์ 15% < ยางเหลว CTBN ที่มีปริมาณอะไครโลไนไตรล์ 30% ตามลำดับ กลไกหลักของการเพิ่มความเหนียวของยางเหลว CTBN คือ การสร้างพันธะระหว่างเฟสโดยปฏิกิริยาระหว่างกลุ่มคาร์บอซีใน CTBN และกลุ่มอีพอกไซด์ในอีพอกซีเรซิน ยางเหลว CTBN ที่มีปริมาณอะไครโลไนไตรล์ 30% มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าดังปรากฏชัดเจนในภาพถ่ายระดับจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์แบบกราดลำแสง ฉะนั้นพื้นที่ผิวเพื่อการสร้างพันธะระหว่างอีพอกซีกับยางเหลว CTBN ที่มีปริมาณอะไครโลไนไตรล์ 30% จึงมีมากกว่าอีพอกซีกับยางเหลว CTBN ที่มีปริมาณอะไครโลไนไตรล์ 15% ดังนั้นการจะทำให้ชิ้นงานล้มเหลวจึงจำเป็นต้องใช้พลังงานมากเพื่อทำลายพันธะที่มีอยู่จำนวนมาก นอกจากนี้ การศึกษาสมบัติเชิงกลพลวัตยังพบว่าจุดแปรสภาพแก้ว (T_g) ของเรซินอีพอกซีที่มียางเหลว CTBN ลดลงเข้าหาจุดแปรสภาพแก้วของยางเหลว CTBN ผลการศึกษาดังกล่าวสนับสนุนกลไกที่เสนอเกี่ยวกับพันธะระหว่างยางเหลว CTBN และอีพอกซี และพิสูจน์ว่าทั้งสองเฟสมีความเข้ากันได้ระดับหนึ่ง ในกรณีของยางผง NBR ประสิทธิภาพการเพิ่มความเหนียวน้อยกว่ายางเหลว CTBN เพราะผิวของยางผง NBR ไม่เกิดปฏิกิริยากับอีพอกซี แต่เมื่อเคลือบด้วยสารประสานคู่ควบไททานเต ยางผง NBR ก็สามารถทำปฏิกิริยาและเพิ่มความเหนียวได้ดีขึ้น แต่อนุภาคที่ค่อนข้างใหญ่ของยางผง NBR คือ 100 ถึง 200 μm ทำให้มีพื้นที่ผิวเพื่อการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่าอนุภาคเล็กในกรณี CTBN

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2539

ลายมือชื่อนิสิต 
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา 
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C716919 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD : TOUGHNESS/ EPOXY RESIN/ RUBBER/ ACRYLONITRILE CONTENT
/ COUPLING AGENT/ PARTICLE SIZE

MR. ANAWAT CHANSAKSOONG : EFFECTS OF RUBBER PARTICLES
ON MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY RESIN.

THESIS ADVISOR : SIRIJUTARATANA COVAVISARUCH, PH. D. 140 pp.
ISBN 974-634-890-6

This research aims at investigating the effect of solid and liquid rubber on the mechanical and thermal properties of epoxy resin. The solid rubber in this present study is nitrile butadiene rubber (NBR) and the liquid one is carboxyl-terminated acrylonitrile-co-butadiene rubber (CTBN) with an acrylonitrile (AN) content of 15% and 30%. They were added to epoxy resin by 5 to 30% concentration by volume, except the CTBN with 30% AN which was limited to 10% by volume only due to its exceedingly high viscosity. The NBR particles were applied untreated and treated with a titanate coupling agent. Within the range of concentration studied, all types of rubber were found to effectively reduce the modulus of elasticity and the yield stress, as the amount of rubber was raised. Significant enhancement of the fracture energy by upto 33%, 188% and 625% was achieved when the fracture energy of the rubber-modified epoxy systems was determined under Izod impact, falling weight and double torsion respectively. The sequence of the rubber found to increase the toughness of epoxy is NBR < treated NBR < CTBN with 15% AN < CTBN with 30% AN respectively. The main mechanism for the effective toughening induced by the CTBN is the interfacial bonding arising from the reaction between the carboxy in the CTBN and the epoxide group in the epoxy resin. The finer particles in the CTBN with 30% AN, as was evident in the scanning electron microscope (SEM) photomicrographs, mean that there was greater surface area for interfacial bonding sites in the system with 30% AN than that in the 15% AN system. Consequently, greater amount of energy is required to overcome these abundant interfacial bonding sites for fracture to take place. Moreover, the dynamic mechanical thermal analysis test also reveals a decrease in the glass transition temperature (T_g) of the epoxy resin in the CTBN-modified system towards that of the CTBN's. This clearly supports the proposed mechanism of the interfacial bonding between the CTBN and the epoxy resin and verifies that they are partially compatible. In the case of NBR, the less effective toughening imparted by the NBR is due to its non-reactive surface property. With additional surface treatment by the titanate coupling agent, the NBR surface becomes more reactive and hence a better toughening effect was observed in the treated NBR-epoxy system. However, the larger particle size of the NBR, which was found to be 100-200 μm in the microscopic observation, renders less surface area for reactive sites than the finer particles in the CTBN-modified epoxy systems.

ภาควิชา..... วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา..... วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา..... 2539.....

ลายมือชื่อ..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGMENT

This research is an endeavour with the help of many people. First, I sincerely appreciate and am indebted to many important advices from my thesis advisor, Dr. Sirijutaratana Covavisaruch. I also thank members of my thesis committee, namely Assistant Professor Dr. Sasitorn Boon-Long and Professor Dr. Wiwut Tanthapanichakoon, who had commented and given many helpful suggestions for my thesis.

Furthermore, thanks is extended to the companies that generously supplied the important raw materials and equipment. They are Kenrich Petrochemical Company Limited for the provision of the titanate coupling agent, Bayer Thai Company Limited for the provision of both types of liquid CTBN rubber. I am also grateful to the staffs at Bangkok Polyethylene Company Limited for the use of the company's testing equipment. The kind supports of these companies help me to overcome the most important part of this work.

Thanks are also extended to Mr. Veerasak Coodtapan, Mr. Sorramit Horboonmasutthi, Ms. Neeranuch Thavorn and everyone in the polymer engineering laboratory who spent their valuable time in forcing and encouraging me until I finish my work. I also appreciate the suggestions imparted from the experiment of Mr. Jarun Chutmanop. Mr. Anusorn Pumchusak is thanked for helping me with the use of the test equipment. Mr. Thanun Srichunpothikhun and Ms. Vipaporn Tangjitsitcharean at Bayer Thai Company Limited kindly contacted Bayer Germany Company Limited for the CTBN rubbers. Ms. Srisakul Peanvanvanich is acknowledged for her valuable time spent helping me in the written part of this research work.

Finally, very special thanks go to my parents who have given me all their precious love, warmth and encouragement that have propelled me to the completion of this work.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (THAI)	I
ABSTRACT (ENGLISH).....	II
ACKNOWLEDGEMENT	III
CONTENTS	IV
LIST OF TABLES.....	IIX
LIST OF FIGURES	IX
CHAPTER	
1 INTRODUCTION	1
1.1 General Introduction	1
1.2 The Purpose of the Present Study	3
2 THEORY	4
2.1 Composites	4
2.2 Epoxy Resins.....	5
2.2.1 History.....	7
2.2.2 Types of Epoxy Resins	8
2.2.3 Preparation of Epoxy Resins	12
2.2.4 Basic Characteristics of Epoxy Resins	15
2.2.5 Applications of Epoxy Resins	17

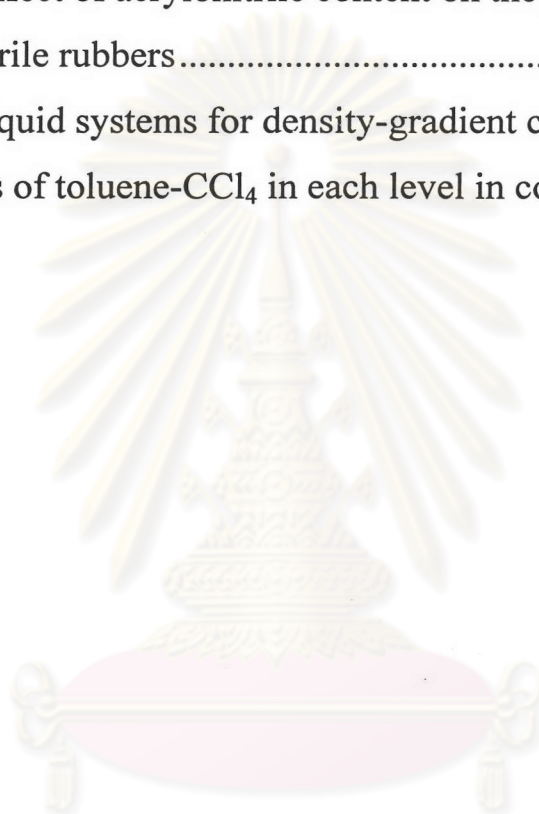
CHAPTER	PAGE
2.3 Curing Agents	19
2.3.1 Aliphatic Amines	19
2.3.2 Aromatic Amines	20
2.3.3 Catalytic	20
2.3.4 Anhydrides	20
2.4 Curing Mechanism	21
2.4.1 Crosslinking Epoxy Resins with Amine Curing Agents	23
2.4.2 Crosslinking Epoxy Resins with Anhydride Curing Agents	25
2.4.3 Crosslinking Epoxy Resins with Catalytic Curing Agents	26
2.5 Synthetic Rubber	27
2.5.1 Acrylonitrile-Butadiene (Nitrile) Rubber	28
2.5.2 Manufacture of NBR	28
2.5.3 Properties	30
2.5.4 Processing	32
2.6 Coupling Agents	33
2.6.1 Silane Coupling Agents	34
2.6.2 Titanate Coupling Agents	35
2.6.3 Application Methods for Titanate Coupling Agents	36
2.7 Fracture of Polymers	38

CHAPTER	PAGE
3 EXPERIMENTAL WORK	40
3.1 Materials.....	40
3.1.1 Epoxy Resins	40
3.1.2 Curing Agents	41
3.1.3 Additives	42
3.1.4 Coupling Agent.....	44
3.2 NBR Surface Treatments	44
3.3 Curing Procedure	45
3.3.1 Curing of Pure Epoxy Resin.....	45
3.3.2 Curing Epoxy-Rubber Composites.....	46
3.4 Mechanical Testing	47
3.4.1 Compression Test	47
3.4.2 Tensile Test.....	48
3.4.3 Izod Impact Test	49
3.4.4 Falling Weight Test	51
3.4.5 Double Torsion Test	52
3.5 Sample Characterization	54
3.5.1 Density Test	54
3.5.2 differential Scanning Calorimeter (DSC).....	57
3.5.3 Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA).....	58
3.5.4 Scanning Electron Microscope (SEM).....	59

CHAPTER	PAGE
4 RESULTS AND DISCUSSIONS	61
4.1 Mechanical Properties of Rubber-filled Epoxy	61
4.1.1 Compression Test	61
4.1.2 Tensile Test.....	69
4.1.3 Izod Impact Test	80
4.1.4 Falling Weight Test	83
4.1.5 Double Torsion Test	89
4.2 Sample Characterization	93
4.2.1 Density Test	93
4.2.2 Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) Test	95
4.2.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	107
4.2.4 Fractographic Studies (SEM)	110
5 CONCLUSION.....	119
REFERENCES	122
APPENDEX I (Results of Experiment)	131
VITA.....	140

LIST OF TABLES

TABLES	PAGE
2.1 Main producers of Nitrile rubbers	30
2.2 The effect of acrylonitrile content on the properties of nitrile rubbers.....	33
3.1 The liquid systems for density-gradient columns.....	55
3.2 Ratios of toluene-CCl ₄ in each level in column	56



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Ethylene oxide	5
2.2 Trimethylene oxide	6
2.3 Tetrahydrofuran	6
2.4 The structure of diglycidyl ether of bisphenol-A	9
2.5 The structure of epoxy cresol novolac resins	10
2.6 The structure of epoxy phenol novolac resins.....	10
2.7 Formation of Bisphenol A from phenol and acetone ..	12
2.8 The formation of Epichlorohydrin.....	13
2.9 The use of epoxy resins in electrical and structural market in USA	18
2.10 Anionic mechanism of epoxy group to produce an anion	22
2.11 The cationic mechanism of epoxy resin that proceed in a number of ways	23
2.12 (a) Reaction between epoxy resin and primary amine curing agent.....	24
(b) Reaction between epoxy resin and secondary amine curing agent.....	24
2.13 (a) Reaction to open the ring of anhydride curing agent.....	25
(b) Reaction between epoxy resin and opened-ring anhydride curing agent	25

FIGURE	PAGE
2.14 (a) Opening epoxide ring with catalytic curing agent .	26
(b) Reaction between epoxy resin and catalytic curing agent to form network crosslinking	26
2.15 Flow chart for butadiene and acrylonitrile synthesis ..	28
2.16 Polymerization reaction to form nitrile rubber	29
2.17 Effect of nitrile content on the volume change and low-temperature flexibility.	31
2.18 The reactive of silane coupling agent on inorganic filler surface	34
2.19 The reaction of titanate coupling agents on an inorganic filler surface	35
3.1 The structure of Diglycidyl ether of bisphenol-A	40
3.2 The structure of Diethylene triamine (DETA)	41
3.3 The structure of nitrile butadiene rubber (NBR).....	42
3.4 The structure of liquid CTBN rubber	43
3.5 The structure of LICA38 titanate coupling agent.....	44
3.6 Network crosslinking of epoxy resin and amine curing agent.....	46
3.7 The compression tool and the test specimen	48
3.8 Schematic representation of the tensile test and the specimen dimension.....	49
3.9 The dimensions of an Izod impact test specimen.....	50
3.10 Cantilever beam (Izod-type) impact machine	51

FIGURE	PAGE
3.11 The falling weight testing machine	52
3.12 The shape and dimension of the double torsion specimen.....	53
3.13 Double torsion fixture arrangemant and specimen	53
3.14 The column shown each level for solution.system	56
3.15 The DSC sample cell consists of a sample pan (S) and a reference pans (R)	57
3.16 Available modes of loading in the DMTA.....	59
4.1 The load-deformation curve of 2.5% CTBN with 30% AN-filled epoxy system from compression test..	61
4.2 The compressive modulus for pure epoxy and the various types of rubber-filled epoxy system	63
4.3 The compressive yield stress for various types of rubber-filled epoxy system	65
4.4 Compressive fracture strain for various types of rubber-filled epoxy system	68
4.5 The load-deformation curve of 2.5% CTBN with 30% AN-filled epoxy system from tensile test	70
4.6 Tensile modulus for various types of rubber-filled epoxy systems	71
4.7 SEM photomicrograph of CTBN with 15% AN-filled epoxy system (2000X)	73

FIGURE	PAGE
4.8 SEM photomicrograph of CTBN with 30% AN-filled epoxy system (2000X)	74
4.9 SEM photomicrograph of NBR-filled epoxy system (500X)	75
4.10 SEM photomicrograph of treated NBR-filled epoxy system (500X)	75
4.11 The 0.2% offset yield stress for the various types of rubber-filled epoxy systems	76
4.12 The 0.2% offset yield strain for the various types of rubber-filled epoxy systems	79
4.13 The Izod impact strength for various types of rubber-filled epoxy system	81
4.14 Schematic representation of the force-displacement curve from falling weight test.....	84
4.15 The energy obtained from the falling weight test for various types of rubber-filled epoxy systems	85
4.16 The deformation for various types of rubber-filled epoxy systems	87
4.17 The stress intensity factor for the various types of rubber-filled epoxy systems.....	89
4.18 The fracture toughness for various types of rubber-filled epoxy systems.....	92

FIGURE	PAGE
4.19 The density for various types of rubber-filled epoxy system.....	94
4.20 The dynamic mechanical spectrum	97
4.21 Glass transition temperature of epoxy, untreated and treated NBR and CTBN with 15 and 30 % AN....	98
4.22 Bending moduli for various types and concentration of rubber-filled epoxy systems	101
4.23 Molecular weight between crosslinks for various types of rubber-filled epoxy systems.....	103
4.24 The strand density for various types of rubber-filled epoxy systems	105
4.25 The glass transition temperature from the DSC test ...	108
4.26 SEM photomicrograph of pure epoxy (1000X)	110
4.27 SEM photomicrograph of 10 vol% CTBN with 15% acrylonitrile-filled epoxy system (1000X).....	111
4.28 SEM photomicrograph of 10 vol% CTBN with 30% acrylonitrile-filled epoxy system (1000X).....	111
4.29 SEM photomicrograph of 10 vol% CTBN with 15% acrylonitrile-filled epoxy system (2000X).....	112
4.30 SEM photomicrograph of 10 vol% CTBN with 30% acrylonitrile-filled epoxy system (2000X).....	112
4.31 SEM photomicrograph of 20 vol% CTBN with 15% acrylonitrile-filled epoxy system (200X).....	113

FIGURE	PAGE
4.32 SEM photomicrograph of 20 vol% NBR-filled epoxy system (200X)	113
4.33 SEM photomicrograph of 20 vol% treated NBR-filled epoxy system (200X)	114
4.34 SEM photomicrograph of the hole from NBR-filled epoxy system (200X)	114
4.35 SEM photomicrograph of the hole from NBR-filled epoxy system (500X)	115
4.36 SEM photomicrograph of the hole from treated NBR-filled epoxy system (500X)	115
4.37 SEM photomicrograph of the hole from treated NBR-filled epoxy system (750X)	116
4.38 SEM photomicrograph of the hole from treated NBR-filled epoxy system (750X)	116