



# Rubber-tougheners for epoxy composites



Jeffrey J. Tyrrell, CVC Thermoset Specialties - Emerald Performance Materials

**Stronger, lighter, faster... how do we do it and lower total costs? Epoxy composites are light and strong, but we can make them better. We can do more with less. We can increase the interlaminar strength and create composites that are stronger at the same weight, or lighter at the same strength.**

CVC Thermoset Specialties produces the Hypro™ Reactive Liquid Polymers (RLP) products (B.F. Goodrich developed and sold them as Hycar® RLP). Hypro™ Carboxyl-Terminated Butadiene-Nitrile Rubber (CTBN) is widely used in fiber-reinforced epoxy composites, in epoxy and acrylic structural adhesives, in vinyl ester and unsaturated polyester composites, and in other specialty epoxies systems and coatings. It is an industry standard for toughening thermoset resins. The toughening mechanism has two steps:

the liquid Hypro CTBN polymer is soluble in the liquid thermoset components, and it precipitates as rubber particles as the resin cures. The micron-scale rubber particles are chemically bound to the thermoset matrix<sup>[4]</sup>. (See Figure 1.) They reduce or stop crack migration by absorbing strain energy<sup>[2,3]</sup>. The particle-forming mechanism improves several key attributes: fracture resistance, impact tolerance, resilience, low-temperature properties and adhesive strength. Fiber-reinforced epoxy composites are a versatile family of

technologies that optimize the benefits of each component to the processing and performance requirements of the final applications. The advantages of this polymer in composites expand

on its advantages in cast epoxies and epoxy adhesive, in which it can increase the fracture toughness and T-Peel strength by more than an order of magnitude<sup>[4]</sup>. Fiber-reinforced epoxies get

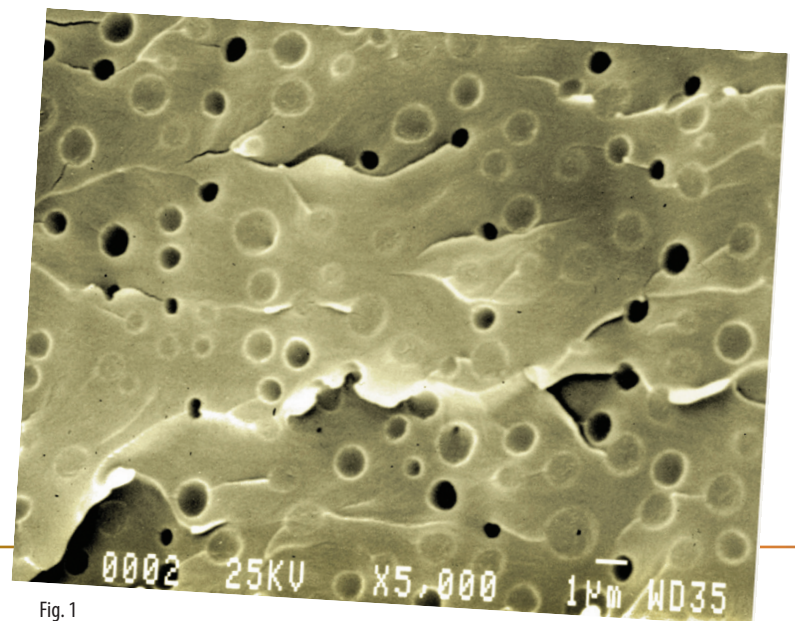


Fig. 1  
SEM photomicrograph of CTBN toughened epoxy, illustrating rubbery domain within a continuous epoxy matrix  
La micrografia SEM dell'epossidica rinforzata con CTBN illustra le aree in cui è presente la gomma all'interno di una matrice continua epossidica

## Rinforzi a base di gomma per compositi epossidici

Jeffrey J. Tyrrell, CVC Thermoset Specialties - Emerald Performance Materials

**Più resistenti, leggeri e veloci... come fare? E come contenere i costi globali? I compositi epossidici sono leggeri e robusti, ma possono essere ulteriormente migliorati. Possiamo fare di più con meno risorse. Possiamo aumentare la resistenza interlaminare e realizzare compositi più resistenti alle stesse condizioni di peso o più leggeri alle stesse condizioni di resistenza.**

CVC Thermoset Specialties produce i Hypro™ Reactive Liquid Polymers (RLP) (sviluppati e commercializzati con il marchio Hycar® RLP da B.F. Goodrich). La gomma butadiene-nitrile a terminazione carbossilica Hypro™ (CTBN) è ampiamente utilizzata per compositi epossidici fibro-rinforzati, per adesivi strutturali epossidici e acrilici, per compositi

vinilesteri e poliestere insaturi e per altri sistemi e rivestimenti a base di epossidiche di specialità. Si tratta di uno standard industriale per il rinforzo delle resine termoidurenti. Il meccanismo di rinforzo agisce in due fasi: il polimero CTBN liquido Hypro è solubile nei componenti termoiduriti liquidi e precipita nella forma di particelle di gomma quando la

resina reticola. Le microparticelle di gomma si legano chimicamente alla matrice<sup>[4]</sup> (Fig. 1) e riducono o interrompono la propagazione della frattura assorbendo l'energia di tensione<sup>[2,3]</sup>. Il meccanismo di formazione della particella arreca vantaggi a varie importanti qualità: resistenza alla frattura, tolleranza all'urto, resa elastica, proprietà a basse temperature e tenacità adesiva.

I compositi epossidici fibro-rinforzati costituiscono un gruppo di tecnologie versatili che ottimizzano le qualità vantaggiose di ciascun componente ai fini dei requisiti di lavorazione e prestazionali delle applicazioni

finali. I vantaggi offerti da questo polimero nei compositi sono estesi alle epossidiche e agli adesivi epossidici allo stato fuso la cui resistenza alla screpolatura e resistenza alla scollatura T risultano infine superiori a un ordine di grandezza<sup>[4]</sup>. Le epossidiche fibro-rinforzate acquistano una particolare robustezza grazie al rinforzo, con un contributo meno significativo della matrice resina.

I polimeri CTBN Hypro migliorano la resistenza del composito dal 20 al 60%<sup>[5,6]</sup>.

In questo articolo si discutono tre tipologie di benefici apportati ai compositi epossidici:

significant toughness from the reinforcement, so the improvement from the resin matrix is less. Hypro CTBN polymers typically improve the composite toughness by 20%-to-60%<sup>[5,6]</sup>.

This article discusses three types of benefits in fiber-reinforced epoxy composites:

- Interlaminar fracture resistance
- Filament winding
- Pultrusion

The toughening mechanism in composites differs from that in resin or adhesives. A key difference is the performance benefit at the critical interface of the resin matrix and the fiber reinforcement where the components' physical and thermal properties can cause stress to the interfacial bond<sup>[7]</sup>. CTBN liquid rubber shows an affinity for the fiber. Some of it migrates to the fiber surface and forms a discontinuous coating<sup>[8]</sup>. This interphase layer reduces the stress between the resin and fiber<sup>[9]</sup>.

It also provides rubber toughening to reduce crack migration along

the fiber, and it provides these benefits in carbon-fiber, glass-fiber and organic-fiber reinforced epoxy<sup>[10,11]</sup>: higher toughness in the epoxy matrix, higher resistance to delamination. It offers additional benefits in prepregs. It tends to increase the viscosity and tack of the epoxy, so the resin is more likely to remain at a consistent concentration throughout the fabric during storage and processing<sup>[12]</sup>.

### Interlaminar fracture resistance

Carbon, glass, and organic reinforcements provide extraordinary strength to epoxy composites. They also introduce a potential weakness at the interface between the epoxy and the fiber. Elevated temperature cure can increase the  $T_g$ , but the thermal expansion creates strain at the interface. Surface treatments enhance the adhesion of the fiber to the epoxy, so they spread the strain into the epoxy matrix and the fiber.

CTBN polymers show an affinity

for the fiber surface; they form a rubber-rich phase between the fiber and the matrix. The boundary phase provides preventive toughening by reducing the strain during cure and reactive toughening by inhibiting crack propagation by absorbing strain with the rubber particles<sup>[13]</sup>.

Composites without rubber modification have lower peel adhesion between the fiber and the matrix. Crack propagation takes advantage of this weakness. Composites with rubber modification absorb the fracture energy and reduce the energy to delaminate. Both liquid and solid rubber toughening agents increase the fracture toughness<sup>[14]</sup>.

Liquid rubber has the processing advantage of solubility with the epoxy, so it disperses evenly to all parts of the composite. Liquid

rubber contacts all the fibers wetted by the epoxy resin. It is not filtered by the fabric as solid particles could be<sup>[12]</sup>. Solid rubber toughening additives could potentially form high and low concentration regions throughout the composite with lower concentrations near the fiber surface.

### Filament winding

Resin systems for filament wound composites must have low viscosity for good wetting, long work life and excellent adhesion to the fiber. Either pre-reacted Hypro CTBN<sup>[15,16]</sup> or Hypro Amine-Terminated Butadiene-Nitrile (ATBN) meet these processing requirements and provide toughness and flexibility.

Filament winding is commonly used to reinforce high-pressure vessels. (See Figure 2.) Rubber

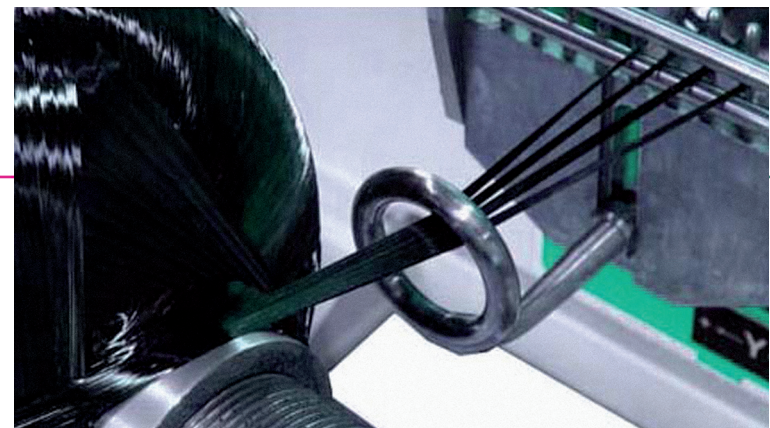


Fig. 2  
Modified epoxy for filament winding of pressure vessel  
Epossidica modificata per l'avvolgimento dei filamenti del vaso a pressione

- la resistenza alla frattura interlaminare
- l'avvolgimento dei filamenti
- la pultrusione

Il meccanismo di rinforzo nei compositi differisce da quello della resina o degli adesivi. Una differenza sostanziale è il vantaggio prestazionale nell'interfaccia critica della matrice resina e del rinforzo in fibra dove le proprietà fisiche e termiche dei componenti possono causare sollecitazioni nel legame di interfaccia<sup>[7]</sup>. La gomma liquida CTBN presenta affinità con la fibra. Parte di essa emerge sulla superficie della fibra formando un rivestimento discontinuo<sup>[8]</sup>. Questo strato di interfase riduce la tensione fra la resina e la fibra<sup>[9]</sup>. Esso produce anche un rinforzo della gomma attenuando la propagazione della frattura lungo la fibra e porta gli stessi vantaggi alle epossidiche rinforzate con fibra di carbonio, fibra di vetro e

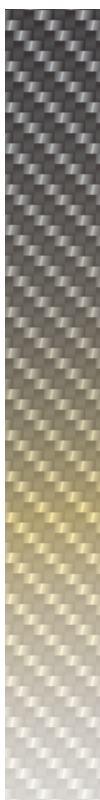
fibra organica<sup>[10,11]</sup>: superiore resistenza della matrice epossidica, superiore resistenza alla delaminazione. Questo prodotto, conferisce ulteriori qualità positive ai prepregs. Tende ad aumentare la viscosità e la collosità dell'eossidica così da permettere che la resina si mantenga a concentrazioni idonee in tutto il tessuto durante lo stoccaggio e il trattamento<sup>[12]</sup>.

### Resistenza alla frattura interlaminare

I rinforzi in carbonio, vetro ed organici, forniscono una resistenza straordinaria ai compositi epossidici. Essi determinano però una fragilità potenziale nell'interfaccia fra l'eossidica e la fibra. La reticolazione ad alte temperature può aumentare la  $T_g$ , ma l'espansione termica crea tensione nell'interfaccia. I trattamenti superficiali migliorano l'adesione della fibra all'eossidica,

quindi distribuiscono la tensione nella matrice epossidica e nella fibra. I polimeri CTBN mostrano affinità con la superficie della fibra e creano una fase ricca di gomma fra la fibra e la matrice; la fase limite fornisce un rinforzo preventivo riducendo la tensione durante la reticolazione e un rinforzo reattivo che inibisce la propagazione della screpolatura per assorbimento della tensione grazie alle particelle di gomma<sup>[13]</sup>. I compositi non modificati con la gomma presentano una minore adesione

in caso di scollamento fra la fibra e la matrice e la propagazione della screpolatura si accentua a causa di questa debolezza. Al contrario, i compositi modificati con la gomma assorbono l'energia della frattura riducendo l'energia di delaminazione. Sia gli agenti di rinforzo in gomma liquidi sia quelli solidi incrementano la resistenza alla frattura<sup>[14]</sup>. La gomma liquida offre il vantaggio della solubilità con le epossidiche durante il trattamento, quindi si disperde uniformemente in tutte le parti del



modification provides flexibility to the composite, higher interlaminar strength and failure containment caused by a penetration—rather than complete and catastrophic failure, the damage can be contained to the area near the penetration<sup>[17]</sup>.

Flexibility is a key property in many filament-wound composites. Some of the resin and curative components (reactive diluents and polymeric amines) can lower the  $T_g$ . When Hypro ATBN is included in these formulations, it increases the cross-linking and the  $T_g$  while maintaining the flexibility and the other performance benefits of the liquid rubber<sup>[17]</sup>.

#### Pultrusion

Epoxy pultrusion tends to be more expensive than polyester or vinylester pultrusion. Epoxies can

provide better physical properties and more tolerance of higher temperatures, but the resins can be more expensive and tend to cure more slowly.

Resin systems for epoxy pultrusion must provide good wetting and a fast cure while maintaining the composite properties. A typical system may include epoxy resins cross-linked by an anhydride. The anhydride lowers the mixed viscosity and supports a fast cure through the heat zone. The carboxyl functionality of the CTBN can accelerate the anhydride cure, which provides more processing flexibility – the pultrusion process could operate at a lower temperature and potentially avoid some thermal cracks or crazes to the matrix, or it could run at the same temperature and at a faster production rate<sup>[18]</sup>.

*composito. La gomma liquida entra in contatto con tutte le fibre bagnate dalla resina epossidica. Non è filtrata dal tessuto come potrebbe accadere con le particelle solide<sup>[12]</sup>. Gli additivi di rinforzo a base di gomma solida potrebbero formare aree ad alta e bassa concentrazione per tutto il composito con concentrazioni inferiori in prossimità della superficie della fibra.*

#### Filament winding

*I sistemi a base di resine per compositi con avvolgimento della fibra devono avere una minore viscosità per ottenere una buona bagnabilità, una vita utile molto lunga e un'eccellente adesione alla fibra. Hypro CTBN etere pre-reagito<sup>[15,16]</sup> o Hypro butadiene-nitrile a terminazione amminica (ATBN) soddisfano questi requisiti di processo fornendo robustezza e flessibilità. Il filament winding è utilizzato comunemente per rinforzare*

*i serbatoi per alta pressione (Fig. 2). La modificazione della gomma fornisce al composito flessibilità, una superiore resistenza interlaminare e un rischio minore di deterioramento da perforazione: anziché un deterioramento totale e catastrofico, il danno può essere circoscritto all'area interessata dalla perforazione<sup>[17]</sup>. La flessibilità è una proprietà essenziale in molti compositi prodotti con la tecnica dell'avvolgimento di filamenti. Parte della resina e dei componenti indurenti (diluenti reattivi e ammine polimeriche) possono ridurre la  $T_g$ . Quando Hypro ATBN viene incluso in queste formulazioni, aumenta reticolazione e  $T_g$  mantenendo la flessibilità e gli altri vantaggi prestazionali della gomma liquida<sup>[17]</sup>.*

#### Pultrusione

*La pultrusione delle epossidiche tende ad essere più costosa della*



In addition to the processing advantage, it can also provide the improved interlaminar strength in the pultruded extrusion.

### Incorporating Hypro CTBN into epoxy composites

These polymers can modify carbon, glass, and organic fibers by several processes. Three common processes are: pre-reacting the polymer with the epoxy resin before adding the other components, adding it directly to the epoxy in an anhydride-cured system and adding a functionally modified polymer to the system.

**Pre-reacting** involves capping the CTBN with epoxy resin and ensures it has high compatibility in the epoxy system. A typical process involves blending 8-to-15 equivalents of epoxy or epoxy and di-phenol with one equivalent of CTBN; heating to 80°C-to-120°C; and running to an endpoint where the terminal carboxyl groups are completely reacted<sup>[2]</sup>. Catalysts can

speed the reaction, but they may cause a latent increase in viscosity. The pre-reacted polymer-epoxy adduct is added to the rest of the resin components to achieve the final formulation.

CVC Thermoset and several other suppliers offer standard lines of pre-reacted CTBN-modified epoxy resins. Many formulators prefer to make adducts with their unique resin systems.

**Direct polymer addition** is more commonly used with anhydride cross-linkers. The carboxyl terminal moiety acts as an accelerator for the system, and it cross-links into the cured system<sup>[19]</sup>. Direct addition is less effective with amine-cured systems as the polymer requires some chemical modification of the terminal carboxyl functionality. The polymer may cross-link with the epoxy resin in a heat-cured amine system, but the toughening will be less effective than with a pre-reacted polymer-epoxy adduct.

**Functionally modified** polymer includes amine-terminated liquid rubber (ATBN) and the glycidyl esters of the CTBN (ETBN). The Hypro ATBN polymers blend with other amine curatives, and they provide cross-linking in addition to the flexibility and toughening. The Hypro ETBN offers an alternative to epoxy-adducted CTBN. They are 100% rubber toughener rather than the 10%-to-50% in standard polymer-epoxy adducts. The ETBN tends to provide comparable or better toughening with a lower mixed viscosity and less drop in  $T_g$ <sup>[20]</sup>. Selecting the optimum Hypro liquid rubber depends on the required processing and performance properties. In addition to choosing the appropriate chemical functionality, formulators should select the optimum rubber backbone and concentration. The Hypro CTBN, ATBN and ETBN offer a range of butadiene:nitrile ratios. Those with nitrile

concentrations of 0% or 10% tend to be less soluble in the liquid epoxy, so they tend to be less effective. The more widely used polymers are those with 18% or 26% nitrile. These are more soluble with the liquid epoxy, and they effectively precipitate the rubber particles.

Not all of the liquid rubber precipitates as rubber particles; some remains in solution with the cured resin. It dilutes the thermoset matrix, which increases the flexibility and the elongation. It also lowers the  $T_g$  and the modulus. The rubber-resin solubility varies with the rubber, the resin, and the other system components. Some general guidelines for the CTBN concentration in epoxy systems are depicted in Figure 3:

- < 3 phr is too little to show noticeable increase in toughness
- 3-to-10 phr of rubber significantly increases in toughness with little effect on other properties
- 10-to-20 phr of rubber further

*pultrusione delle poliestere o vinilesteri. Le epossidiche possono fornire migliori proprietà fisiche e una superiore tolleranza alle temperature più alte, ma le resine possono essere più costose e tendono a polimerizzare più lentamente. I sistemi a base di resine per la pultrusione delle epossidiche devono fornire migliore bagnabilità e una polimerizzazione rapida pur conservando le proprietà del composito. Un sistema tipico può includere le resine epossidiche reticolate con anidride. L'anidride riduce la viscosità mista e agevola la polimerizzazione veloce attraverso la zona di calore. La funzionalità carbossilica del CTBN può velocizzare la reticolazione mediante anidride fornendo maggiore flessibilità di processo, il processo di pultrusione può agire a una temperatura inferiore evitando potenzialmente l'insorgere di screpolature termiche*

*o fratture della matrice o ancora può agire alla stessa temperatura e con ritmi di produzione più veloci<sup>[18]</sup>. Oltre ai vantaggi offerti al processo di lavorazione, può anche fornire una maggiore resistenza interlaminare nell'estrusione pultrusa.*

### Incorporare Hypro CTBN nei compositi epossidici

Questi polimeri possono modificare le fibre di carbonio, di vetro e organiche mediante diversi processi.

I più comuni sono: pre-reaione del polimero con la resina epossidica prima di aggiungere gli altri componenti, introduzione del polimero direttamente nell'epossidica in un sistema polimerizzato con l'anidride, introduzione e nel sistema del polimero a modificato funzionalmente.

**La pre-reaione** consiste nel coprire il CTBN con resina epossidica e assicura

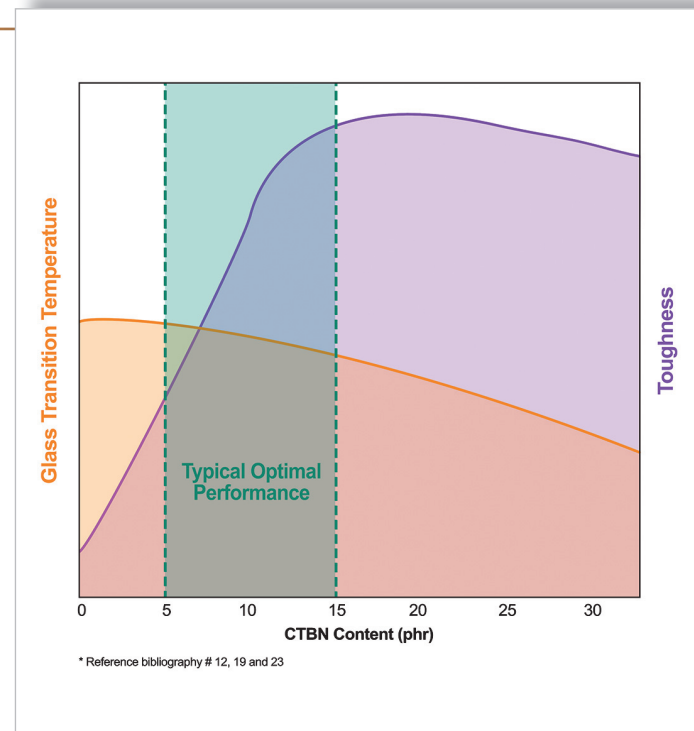


Fig. 3  
CTBN typically improves composite toughness 20 - 60%  
CTBN migliora la resistenza del composito dal 20 al 60%

increases toughness with concurrent reduction in  $T_g$  and modulus - >20 phr of rubber increases flexibility and elongation and further reduces  $T_g$  and modulus.

Optimizing the resin system for composites requires iterative experiments.

### Synergy with solid reinforcements

CTBN liquid rubber that remains in solution with the cured resin lowers the modulus and the  $T_g$ <sup>[21]</sup>. This has limited its use as a toughening agent in some composite applications.

Synergistic reinforcements resolve the issue of lower  $T_g$  and stiffness<sup>[22]</sup>. Glass beads<sup>[23]</sup>, mica, solid rubber particles, and silica nanoparticles<sup>[24]</sup> (~20nm) toughen epoxy, vinyl ester, acrylic and unsaturated polyester resins and composites. Solid reinforcements work in conjunction with liquid rubber to increase further the key toughness properties and to maintain the modulus and  $T_g$ .

The optimum concentration varies with the type of fiber reinforcement and is less dependent on the epoxy resin and curative in the system. A general guideline for carbon-reinforced standard epoxy is about 7-to-8 phr liquid rubber and about 9-to-12 phr silica powder.

For glass fiber-reinforced epoxy, it is about 7-to-8 phr of CTBN and about 3-to-4 phr nano-scale silica particles<sup>[25]</sup>. Fracture toughening is a complex phenomenon. Epoxy resin with no fiber reinforcement is more effectively toughened by particles with a bimodal size distribution<sup>[4]</sup>.

Polymer particle size varies with the method of incorporation and the curing profile of the resin matrix. Solid reinforcement additives can provide a second or third particle size to enhance the toughening.

Fiber-reinforced epoxy has the toughness from the fiber. The liquid rubber provides additional toughness to the resin and

improved interlaminar adhesion. Solid additives can enhance the resin toughness and improve the stiffness and  $T_g$ .

### Conclusion

Decades of research and use and hundreds of patents have shown the value of the Hypro™ CTBN liquid rubber in epoxy composites. They improve the interlaminar toughness of glass, carbon, and organic fiber-reinforced epoxy, and they offer processing flexibility for a range of composite processes. Toughening the interlaminar strength allows stronger, lighter, faster composites.

### References

- [1] A.R. Siebert, C.K. Riew "The Chemistry of Rubber Toughened Epoxy Resins I" 161<sup>st</sup> National Meeting, ACS, Organic Coatings Plastics Division, (March 1971)
- [2] "Toughening Epoxy Resins with Hycar RLP" B.F. Goodrich Chemical Group, RLP-2
- [3] S.C. Kunz, Sandia National Laboratories, P. W. R. Beaumont, University of Cambridge "Low-Temperature Behaviour of Epoxy-Rubber Particulate Composites"

- Journal of Materials Science 16 (1981) 3141-3152
- [4] W.D. Bascom (Naval Research Laboratory), R.J. Moulton (Hexcel), E.H. Rowe and A.R. Siebert (B.F. Goodrich "The Fracture Behavior of an Epoxy Polymer having a Bimodal Distribution of Elastomeric Inclusions"
- [5] Jang-Kyo Kim, D.B. Mackay, Yiu-Wing Mai, The University of Sydney "Drop-Weight Impact Damage Tolerance of CFRP with Rubber-Modified Epoxy Matrix" Composites. Volume 24. Number 6. 1993
- [6] Huang, TR; Ting, TW; Su, US "Effect of CTBN Liquid Rubber on the Mechanical Properties of the Carbon Fiber/Epoxy Composite", Fangzhi Goncheng Xuckan (1981), 11, pp35-37
- [7] F.J. McGarry, Materials Science and Engineering Department, Massachusetts Institute of Technology S.H. Jao, Civil Engineering Department, University of Mississippi "Elastomer Coated Fibers in Composites"
- [8] G. Levita, L. Di Landor, A. Marchetti, "Interface Strength in Composites having Epoxy Matrix Toughened with Reactive Rubber" Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications 1997 Vol.26 No. 6
- [9] Kazumune Nakao, Faculty of Engineering, Gifu University, Gifu, Japan Yoshihiro Yamashita, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan "Effect of Modification of Epoxy Matrix with Liquid Nitrile Rubber on Bond Strength between Carbon Fiber and Epoxy Matrix in Composites"
- "Composites '86: Recent Advances in Japan and the United States"
- [10] W.D. Bascom, J. L. Bitner, Naval Research

che abbia la sua piena compatibilità nel sistema epossidico. Un processo tipico prevede la miscela di 8-15 equivalenti di epossidiche o epossidiche e di-fenolo con un equivalente di CTBN, il riscaldamento a 80°C fino a 120°C e l'attivazione fino a un punto finale in cui i gruppi carbossilici terminali hanno reagito completamente<sup>[2]</sup>. I catalizzatori possono accelerare la reazione, ma possono anche causare un incremento latente della viscosità. L'aggiunta del polimero-epossidica reagiti viene incorporata nei componenti restanti della resina per ottenere la formulazione finale. CVC Thermoset e altri fornitori offrono linee standard di resine epossidiche modificate con CTBN pre-reagite. Molti formulatori preferiscono creare le miscele con il proprio sistema a base di resine.

L'aggiunta diretta del polimero è

utilizzata solitamente con i reticolanti a base di anidride. Il gruppo terminale carbossilico agisce da accelerante nel sistema e crea i reticoli nel sistema polimerizzato<sup>[19]</sup>. L'aggiunta diretta è meno efficace nei sistemi a reticolazione amminica perché il polimero richiede una certa modificazione chimica del componente carbossilico terminale. Il polimero può reticolare con la resina epossidica in un sistema a base amminica reticolato con il calore, ma il rinforzo sarà meno efficace rispetto alla miscela prereagita di polimero-epossidica.

Il polimero a modificazione funzionale comprende la gomma liquida con terminazione amminica (ATBN) e i glicidil esteri di CTBN (ETBN). I polimeri Hypro ATBN si miscelano con altri agenti reticolanti amminici determinando la reticolazione oltre alla flessibilità e al rinforzo. Hypro

ETBN si presenta come alternativa al CTBN epossidico. Essi sono rinforzi con gomma al 100% e non al 10-50% come gli additivi polimero-epossidici standard. ETBN fornisce un rinforzo equivalente o migliore, una viscosità mista inferiore e una minore riduzione della  $T_g$ <sup>[20]</sup>. La selezione della gomma liquida Hypro ottimale dipende dal trattamento e dalle proprietà prestazionali richieste. Oltre a scegliere la funzionalità chimica adeguata, i formulatori devono scegliere la catena e la concentrazione ottimale della gomma. Hypro CTBN, ATBN ed ETBN presentano una gamma di percentuali butadiene:nitrile. Quelli con una concentrazione di nitrile di 0 o 10% tendono ad essere meno solubili nell'epossidica liquida e quindi meno efficaci. I polimeri più comunemente utilizzati sono quelli con il 18 o 26% di nitrile; questi sono più solubili con l'epossidica liquida e precipitano

efficacemente le particelle di gomma. Non tutta la gomma liquida precipita nella forma di particelle di gomma; parte di essa rimane in soluzione con la resina reticolata. Essa diluisce la matrice termoindurente che aumenta la flessibilità e l'allungamento a rottura. Inoltre, riduce  $T_g$  e il modulo. La solubilità gomma-resina varia con il variare della gomma, della resina e di altri componenti. Alcune linee guida generali per la concentrazione CTBN nei sistemi epossidici sono riportate in Fig. 3.

- < 3 phr è un valore troppo basso perché vi sia un aumento della tenacità - da 3 a 10 phr di gomma incrementa in modo significativo la tenacità esercitando un effetto minimo sulle altre proprietà - da 10 a 20 phr di gomma incrementa ulteriormente la tenacità con la conseguente riduzione della  $T_g$  e del modulo

Laborator; R. J. Moulton, Hexce; A. R. Siebert, B.F. Goodrich  
 "The Interlaminar Fracture of Organic-Matrix Composites, I Woven Reinforcements"  
 [11] C.C. Chiao, R. L. Moore, T.T. Chiao, Lawrence Livermore Laboratory  
 "Measurement of Shear Properties of Fiber Composites Part 2. Shear properties of an aramid fiber in several epoxy resins"  
 Composites, July 1977  
 [12] Brian S. Hayes, Eric N. Gilbert, James C. Seferis, University of Washington  
 "Toughened Carbon Fiber Prepregs Using Combined Liquid and Preformed Materials"  
 Polymer Engineering and Science, February 2001, Vol. 41, No.2  
 "Modification of Epoxy-Based Carbon Fiber Prepregs through Combined Liquid and Preformed Rubber Materials"  
 45th International SAMPE Symposium, May 21-25, 2000  
 [13] Jean-Francois Gerard, Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires Institut National des Sciences Appliqués de Lyon Unite Associée CNRS  
 "Characterization and Role of an Elastomeric Interphase on Carbon Fibers Reinforcing an Epoxy Matrix"  
 Polymer Engineering and Science, Mid-May, 1988,

Vol. 28, No. 9  
 [14] Cheng Yan, Kequi Ziao, Lin Ye, Yiu-Wing Mai, The University of Sydney  
 "Numerical and Experimental Studies of the Fracture Behavior of Rubber-Toughened Epoxy in Bulk Specimen and Laminated Composites"  
 Journal of Materials Science 37 (2002) 921-927  
 [15] E. Urbaczewski-Espuche, J. F. Gerard, J. P. Pascault, G. Reffo, H. Sautereau, Institut National des Sciences Appliqués de Lyon  
 "Toughness Improvement of an Epoxy/Anhydride Matrix. Influence on Processing and Fatigue Properties of Unidirectional Glass-Fiber Composites"  
 Journal of Applied Polymer Science. Vol. 47, 991-1002  
 [16] L. Penn, B. Morra, E. Mones, Lawrence Livermore Laboratory  
 "A Rubberized-Epoxy System for Filament Winding"  
 Composites, January 1997  
 [17] Z. Ophir, A. Buchman, F. Flashner, I. Liran, H. Simons, H. Dodiuk  
 "Modified Epoxy Formulation for Improving the Fracture Resistance of Filament Wound Pressure Vessels"  
 J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 9, No. 2, pp. 159-175 (1995)  
 [18] L. Calabrese, A. Valenza, Department of Industrial Chemistry and material Engineering, Messina University

- > 20 phr di gomma aumenta la flessibilità e l'allungamento riducendo ulteriormente  $T_g$  e il modulo. L'ottimizzazione del sistema a base di resina per compositi richiede esperimenti iterativi.

#### Sinergia con i rinforzi solidi

La gomma liquida CTBN che rimane in soluzione con la resina reticolata riduce modulo e  $T_g$ <sup>[21]</sup>; ciò ne ha limitato l'utilizzo come agente di rinforzo in alcune applicazioni di compositi. I rinforzi sinergici risolvono il problema del  $T_g$  inferiore e della minore rigidità<sup>[22]</sup>. Le sfere di vetro<sup>[23]</sup>, la mica, le particelle di gomma solida e le nanoparticelle di silice<sup>[24]</sup> (~20nm) rinforzano le resine epossidiche, vinilistere, acriliche e poliestere insature e i compositi. I rinforzi solidi agiscono insieme alla gomma

liquida per potenziare le proprietà di robustezza chiave e per mantenere costanti modulo e  $T_g$ . La concentrazione ottimale varia in base al tipo di fibra di rinforzo e dipende meno dalla resina epossidica e dal reticolante del sistema. Una linea guida generale per l'epossidica standard rinforzata con fibra di carbonio è rappresentata da circa 7-8 phr di gomma liquida e da circa 9-12 phr di polvere di silice. Per l'epossidica rinforzata con fibra vetrosa si parla invece di 7-8 phr di CTBN e di circa 3-4 phr di nanoparticelle di silice<sup>[25]</sup>. Il fenomeno del rinforzo della frattura è molto complesso. La resina epossidica senza fibra di rinforzo è maggiormente rinforzata dalle particelle con distribuzione granulometrica bimodale<sup>[4]</sup>. La dimensione della particella di polimero varia in



"The Effect of a Liquid CTBN Rubber Modifier on the Thermo-Kinetic Parameters of an Epoxy Resin during a Pultrusion Process"

Composites Science and Technology 63 (2003) 851-860

[19] Raju Thomas, Jacob Abraham, Selvin Thomas, Sabu Thomas, Rar Thoma College, Mahatma Gandhi University

"Influence of Carboxyl-Terminate (Butadiene-co-acrylonitrile) Loading on the Mechanical and Thermal Properties of Cured Epoxy Blends"

Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 49, 2531-2544

[20] William Starner, CVC Thermoset Specialties "Alternatives in Toughening"

Thermoset Resin Formulators Association, Chicago, IL, September 15 and 16, 2008

[21] Jae Rock Lee, J. H. Kim, Korea Research Institute of Chemical Technology

"Influence of Carboxyl-Terminated Butadiene-Acrylonitrile (CTBN) in Carbon/Epoxy Composites on the Property Change in Medium High Temperatures"

Advanced Composites '93, International Conference on the Advance Composite Materials, Edited by T. Chandra and A.K. Dhingra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1993

[22] A.J. Kinloch, R. D. Mohammed, A. C. Taylor, S. Sprenger, D. Egan

"The Interlaminar Toughness of Carbon-Fibre Reinforced Plastic Composites Using "Hybrid-Toughened" Matrices"

Journal of Material Science, DOI 10.1007/s10853-006-0130-8

[23] H. Zhang, L. A. Berglund, Department of Materials and Production Engineering, Lulea University "Deformation and Fracture of Glass Bead/CTBN-Rubber/Epoxy Composites"

Polymer Engineering and Science, January 1993, Vol. 33, No. 2

[24] Amir Hussain, Siemens AG, F. J. McGarry, MIT, March 1980

"Toughening of Anhydride Cured Epoxy Resins"

MIT Research Report R80-2

[25] S. Sprenger, Nanoresins A; A. J. Kinloch, A. C. Taylor, K. Masania, C. M. Manjunatha, Imperial College of London;

R.D. Mohammed, The University of Trinidad and Tobago

"Tough & Stiff: The Synergy between Rubber-Toughening and SiO<sub>2</sub>-Nanoparticles in GFR and CFR"

#### ABOUT THE AUTHOR

**Jeffrey J. Tyrrell** is the product manager for CVC Thermoset Specialties, a business group of Emerald Performance Materials. He has held various commercial, technical and operations management positions in the specialty chemical and materials industries for over three decades. Tyrrell received a B.S. in chemical engineering from the Massachusetts Institute of Technology and a B.S. in management science from the MIT Sloan School of Management.

**Jeffrey J. Tyrrell** riveste la carica di Product Manager di CVC Thermoset Specialties, gruppo industriale di Emerald Performance Materials. Più di trent'anni fa ha iniziato ad assumere vari ruoli come responsabile in campo commerciale, tecnico ed operativo all'interno di industrie chimiche e produttrici di materiali. Ha conseguito il B.S. in ingegneria chimica presso il Massachusetts Institute of Technology e il B.S. in gestione aziendale presso il MIT Sloan School of Management.

#### Conclusioni

base alla tecnica di incorporazione usata e dal profilo di reticolazione della matrice della resina. Gli additivi di rinforzo solido possono dare una seconda o una terza granulometria per potenziare il rinforzo. L'epossidica fibro-rinforzata trae la sua robustezza dalla fibra.

La gomma liquida offre una resistenza aggiuntiva alla resina e una migliore adesione interlaminare. Gli additivi solidi possono migliorare la robustezza della resina aumentarne rigidità e T<sub>g</sub>.

Decenni di ricerca e utilizzo di centinaia di brevetti hanno dimostrato il valore della gomma liquida Hypro™ CTBN per compositi epossidici. Essi intensificano la resistenza interlaminare dell'epossidica rinforzata con fibre di vetro, carbonio e organiche offrendo flessibilità di processo per varie lavorazioni di compositi.

Potenziando la resistenza interlaminare è quindi possibile ottenere compositi più robusti, leggeri e ad efficacia immediata.