



引用格式:张忠厚,张光辉,谭延方,等.端—OH 聚氨酯增韧环氧树脂的制备与性能研究[J].轻工学报,2019,34(2):35-42.

中图分类号:TQ436⁺.1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.005

文章编号:2096-1553(2019)02-0035-08

端—OH 聚氨酯增韧环氧树脂的制备与性能研究

Study on preparation and properties of hydroxyl-terminated polyurethane toughened epoxy resin

张忠厚,张光辉,谭延方,韩琳,陈荣源,李亚东
ZHANG Zhonghou, ZHANG Guanghui, TAN Yanfang, HAN Lin,
CHEN Rongyuan, LI Yadong

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001
College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry,
Zhengzhou 450001, China

摘要:以聚乙二醇(PEG)400和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为主要原料,分别采用分步法和一步法合成端—OH 聚氨酯(PU)预聚体,将其用作改性增韧剂,以脂肪族三乙烯四胺为固化剂,制备系列的EP增韧材料,并对其力学性能和热性能进行研究.结果表明,两种方法合成的端—OH PU的红外谱图形状大致相同;当端—OH PU中—OH与—NCO当量比6:5,添加量为15份时,改性EP材料的断裂伸长率为11.1%,拉伸剪切强度为14.9 MPa,冲击强度为25.7 kJ/m²,分别较未改性的EP材料提高了0.8倍、1.3倍和1.9倍,韧性和粘接性能都得到了明显提升;端—OH PU增韧EP材料为均相和微分相体系(端—OH PU添加量<15份)时,端—OH PU降低了EP材料的 T_g ;出现相分离(端—OH PU添加量 \geq 15份)后,端—OH PU对EP材料 T_g 的影响减小.一步法合成的端—OH PU实现了EP的高效增韧,分子结构中避免了常用方法中苯环的存在,既提高了EP的耐候性又能够在室温条件下实现增韧EP的快速固化,为EP的增韧与快速固化提供了一条新途径.

关键词:

环氧树脂;端—OH 聚氨酯;增韧;力学性能;热性能

Key words:

epoxy resin;
hydroxyl-terminated
polyurethane;
toughening;
mechanical property;
thermal property

收稿日期:2018-05-08

基金项目:河南省科技攻关计划项目(172102310188)

作者简介:张忠厚(1967—),男,河南省原阳县人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为功能高分子材料、高性能材料、复合材料等.

Abstract: The epoxy resin (EP) was toughened by the hydroxyl-terminated polyurethane (PU) which was synthesized by polyethylene glycol (PEG) 400 and isophorone diisocyanate (IPDI) with step-by-step and one-step methods. Toughened EP materials were prepared by EP, hydroxyl-terminated PU and triethylene tetramine. The mechanical properties and thermal properties of toughened EP were investigated. Results showed that the infrared spectra of hydroxyl-terminated PU synthesized by the two methods were approximately the same in shape. When the addition of hydroxyl-terminated PU (equivalent ratio of—OH and —NCO 6 : 5) was 15 phr, the elongation at break was 11.1%, the tensile shear strength was 14.9 MPa and the impact strength was 25.7 kJ/m², which were 0.8 times, 1.3 times and 1.9 times higher than those of pure EP, respectively. The toughness and bonding performance of EP were significantly improved. The T_g of hydroxyl-terminated PU toughened EP materials decreased when it was homogeneous phase and microphase separation system (hydroxyl-terminated PU content < 15 phr). After phase separation (hydroxyl-terminated PU content \geq 15 phr), the influence of hydroxyl-terminated PU on EP material's T_g decreased. The hydroxyl-terminated PU synthesized by one-step method realized EP's high-efficiency toughening and avoided the presence of benzene ring in the molecular structure, which not only improved EP's weather resistance, but also realized the rapid curing of toughened EP at room temperature. The method provides a new way for EP's toughening and rapid curing.

0 引言

环氧树脂(EP)具有粘接强度高、机械性能好、收缩率小等优点^[1],广泛应用于水工建筑物的修补和防护^[2-4]、航空航天结构件的粘接、电子电气元件的密封等关系国防和民生的众多领域^[5]。常用的双酚A型EP分子链刚性大、交联密度高、韧性较差,需要对其进行改性增韧后才能得到更广泛的应用。

EP常用的增韧改性方法有液体橡胶增韧和热塑性树脂增韧。液体橡胶包括羧基封端、氨基封端(ATBN)、环氧封端(ETBN)和乙烯封端(VTBN)的丁腈橡胶^[6-7],其增韧环氧的机理为:橡胶均匀分布在EP基体当中,在EP固化交联过程中发生微观相分离,形成EP为连续相、橡胶弹性体为分散相的“海-岛结构”。分散相的橡胶在改性EP受到外力冲击作用时,诱发“银纹”和“剪切带”的形成,吸收部分能量以达到增韧的目的^[8]。常用的用于EP增韧的热塑性树脂有聚醚酰亚胺(PEI)、聚砜(PSU)、聚醚砜(PES)^[2,6]、聚酰胺(PA)、聚醚醚酮(PEEK)等^[9-11]。这些热塑性塑料通常可溶于

未固化的树脂中,且能够以某种方式与EP基体相互作用,从而在固化EP后提供牢固的界面粘合,使得断裂韧性提高而不降低其他所需的机械性能。但这类热塑性树脂制备困难,价格昂贵,不具普适性。

聚氨酯(PU)是由异氰酸酯和多元醇反应生成的一种分子链中含有柔性链段、氨基甲酸酯基团的高分子材料,具有良好的韧性和耐磨性^[12],可作为改性增韧剂,添加到EP中^[13-14]。用于EP改性的PU一般为端—NCO PU和端—OH PU低聚物。端—NCO PU反应活性较高,不易存放,多用于EP的接枝改性。端—OH PU是由过量的多元醇与异氰酸酯反应生成的PU低聚物,由于分子链两端为稳定性较好的羟基,具有比端—NCO PU更容易保存的优点,且其合成步骤比较简单,因此较多的应用于EP的增韧改性研究方面^[15]。文献报道用于EP改性增韧的PU多为芳香族异氰酸酯^[16],并使用芳香族胺作为EP的固化剂,苯环的引入会使EP材料的耐候性变差。

鉴于此,本文拟采用聚乙二醇(PEG)400和脂肪族异氰酸酯异氰酸二异氰酸酯(IPDI)

合成端—OH PU,以其为改性增韧剂,脂肪族三乙炔四胺为固化剂,制备系列的 EP 增韧材料,并对其力学性能和热性能进行研究,以期 EP 的增韧与快速固化提供一条新途径。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

实验药品:CYD-128 环氧树脂(环氧值 0.51,工业级),巴陵石化环氧树脂厂产;正丁基缩水甘油醚(501-A),工业级,安徽新远化工有限公司产;异氰酸二异氰酸酯(IPDI),工业级,烟台万华化学有限公司;聚乙二醇 400(PEG-400),工业级,二月桂酸二丁基锡(分析纯),天津市福晨化学试剂厂产;三乙炔四胺(分析纯),天津科密欧化学试剂有限公司产。

实验仪器:Nicolet™ iS™10 傅立叶变换红外(FT-IR)光谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司产;AG-10KNISMO 万能电子试验机,日本岛津公司产;XJJ-5 筒支梁冲击试验机,承德市金建检测仪器制造厂产;Q100 差示扫描量热仪(DSC),美国 TA 公司产。

1.2 端—OH PU 的制备

1.2.1 分步法合成 向装有温度计、搅拌器和 N₂ 导管的 250 mL 四口烧瓶中,加入一定量的 PEG-400,置于旋转蒸发仪中 120 °C 真空脱水 4 h,冷却到室温,然后加入一定量有机锡,搅拌 10 min 后,在 25 ~ 30 °C 条件下滴加计量的 IPDI,滴加完毕后继续反应直至—NCO 反应完全,得到—OH 封端的 PU 预聚体。取装有温度计、搅拌器的 250 mL 四口烧瓶,向其中加入一定量的 IPDI 和有机锡搅拌混匀后,在 25 ~ 30 °C 的条件下滴加一定量前一步合成的—OH 封端的 PU 预聚体,反应一段时间得到—NCO 封端的相对低分子量 PU 预聚体。再取装有温度计、搅拌器的 250 mL 的四口烧瓶,向其中加入一定量除过水的 PEG-400 和一定量有机锡

搅拌均匀后,在 25 ~ 30 °C 条件下滴加一定量前一步合成的—NCO 封端的 PU 预聚体直到—NCO 反应完全,得到以—OH 封端的 PU 预聚体。循环上述实验过程可以得到不同配比的 PU 预聚体(本文合成的端—OH PU 中—OH 与—NCO 当量比为 6 : 5)。

1.2.2 一步法合成 向装有温度计、搅拌器并通有 N₂ 的 250 mL 四口烧瓶中,加入计量除水干燥过的 PEG-400,然后加入一定量的二月桂酸二丁基锡,搅拌 10 min 后,在 25 ~ 30 °C 的条件下滴加计量 IPDI,使用红外光谱仪测得—NCO 消失时结束反应,得到—OH 封端的 PU 预聚体(本文合成的端—OH PU 中—OH 与—NCO 当量比为 6 : 5)。

1.3 端—OH PU 改性 EP 样品的制备

向装有搅拌器的 250 mL 三口烧瓶中,加入一定量的 EP 和稀释剂正丁基缩水甘油醚,在 60 °C 条件下搅拌 1 h 后趁热真空抽气泡,脱完气泡后冷却到室温,添加制备好的 PU 预聚体和固化剂三乙炔四胺混合液,在冰水浴中搅拌 1 h 后,灌入预先制备好的模具中,放入 25 °C 烘箱中固化 12 h 后,再将温度升至 65 °C 固化 4 h,取出拆掉模具,得到端—OH PU 改性的 EP 样品。

1.4 表征方法

采用傅里叶变换红外光谱仪对样品的结构进行测试:扫描范围 400 ~ 4000 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 16 次。

用差示扫描量热仪对样品的热性能进行分析:升温速率 10 °C/min,温度范围 20 ~ 200 °C。

1.5 力学性能测试方法

拉伸性能测试:按照 GB/T 2567—2008 树脂浇铸体性能试验方法,将材料制成标准哑铃试样,使用万能电子试验机进行测试,拉伸速率 20 mm/min,测试环境温度 23 °C。

拉伸剪切强度测试:按照 GB/T 7124—2008 胶黏剂拉伸剪切强度的测定方法,使用万

能电子试验机进行刚/刚拉伸剪切强度的测试, 拉伸速率 10 mm/min.

冲击性能测试:按照 GB/T 2567—2008 树脂浇铸体性能试验方法,将试样制成无缺口冲击样条,按照 GB/T 1043.1—2008 塑料简支梁冲击性能的测定方法,在简支梁冲击试验仪上进行冲击强度测试.

2 结果与讨论

2.1 合成的端—OH PU 结构分析

图 1 为分别采用分步法和一步法合成的端—OH PU 的红外光谱图.从图 1 可以看出, 1715 cm^{-1} 处为—NCO 与—OH 反应生成的氨基甲酸酯基团的特征吸收峰,说明成功合成了 PU 预聚体;3427 cm^{-1} 处为—OH 的特征吸收峰,说明合成的 PU 预聚体是—OH 封端的.对比两种方法合成的 PU 预聚体的红外光谱图发现,二者的谱图形状基本相同.为简化实验步骤,节约成本,本文选择一步法合成端—OH PU.

2.2 力学性能分析

2.2.1 不同端—OH PU 添加量对 EP 拉伸性能的影响 图 2 为不同端—OH PU 添加量改性

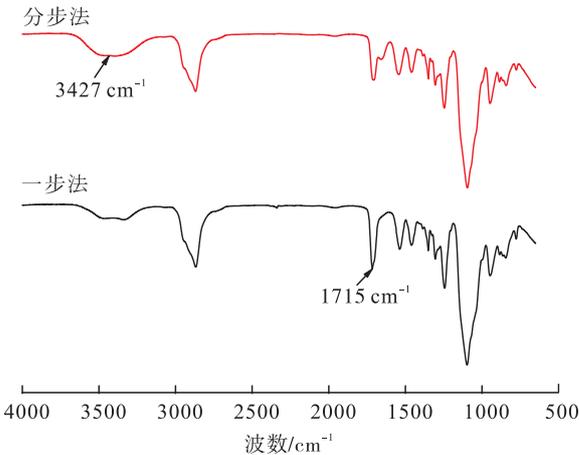


图 1 分步法和一步法合成端—OH PU 的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of hydroxyl-terminated PU synthesized by step-by-step and one-step methods

EP 材料透明性的对比图.从图 2 可以看出,当改性 EP 材料中端—OH PU 添加量为 5 份和 10 份时,改性的 EP 材料透明性较好,说明此时 PU 相与 EP 相的相容性较好.当改性 EP 材料中端—OH PU 添加量增加至 15 份时,改性 EP 材料变成了半透明,说明此时 EP 相与 PU 相的相容性开始变差,为半相容体系;当改性 EP 材料中端—OH PU 添加量为 25 份时,变成了完全不透明的乳白色,说明 EP 相与 PU 相之间两相不相容,出现了严重的相分离现象.

图 3 为不同端—OH PU 添加量对 EP 拉伸性能的影响曲线.由图 3 可以看出,随着端—OH PU 添加量的增加,改性 EP 的拉伸强度逐渐降低,断裂伸长率呈现先增加后减小的趋势.当端—OH PU 的添加量为 15 份时,改性 EP 材料的拉伸强度为 60.8 MPa,与未改性 EP 相比,下降幅度小于 10%,断裂伸长率达到最大值 11.1%,与未改性 EP 比,提高了 0.8 倍,增韧效果显著.这是由于端—OH PU 添加到 EP 中,

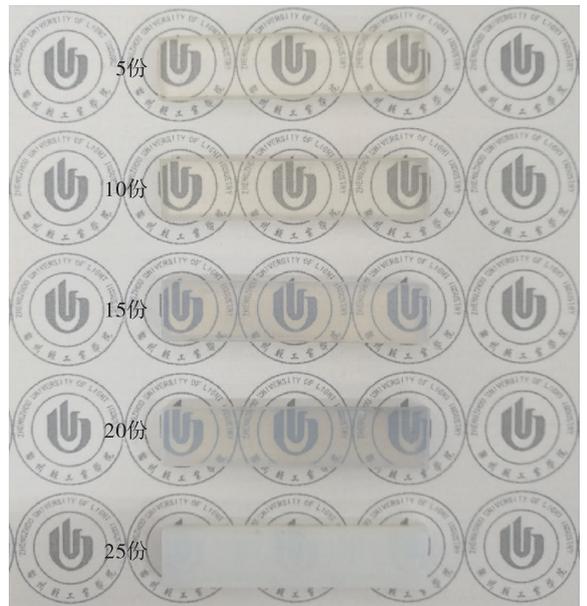


图 2 不同端—OH PU 添加量时改性 EP 材料透明性对比图

Fig. 2 Effect of different additions of hydroxyl-terminated PU on the transparency of EP

相当于在 EP 基体中引入了柔性链段,使得 EP 的拉伸强度降低而断裂伸长率升高. 当端—OH PU 的添加量 ≤ 10 份时,端—OH PU 作为分散相,能够均匀地分散在 EP 基体中;当端—OH PU 添加量继续增加,即添加量为 15 份后,端—OH PU 相开始发生聚集,与 EP 相的相容性变差,相分离呈增加趋势,对 EP 的改性增韧效果降低,经端—OH PU 改性的 EP 外观由透明变为半透明直至乳白色,与断裂伸长率的变化趋势相符.

2.2.2 不同端—OH PU 添加量对 EP 拉伸剪切性能的影响

在进行拉伸剪切强度测试时,两个钢片之间的胶黏剂粘接断裂面可分为两种类型:一种是从胶体中间断裂,两个粘接面都有胶体附着;另外一种是从一端金属表面脱落,胶体自身没有发生破坏. 改性前后 EP 拉伸剪切粘接断面如图 4 所示. 由图 4 可知,试样 1 为改性 EP,其断裂面即类型一,是由于胶体与金属的粘接力大于胶体自身的强度所致,这时改性 EP 的拉伸剪切强度较大. 试样 2 为未改性 EP,其断裂面即类型二,胶体自身的强度要大于胶体与金属的粘接强度,此时 EP 的拉伸剪切强度较小.

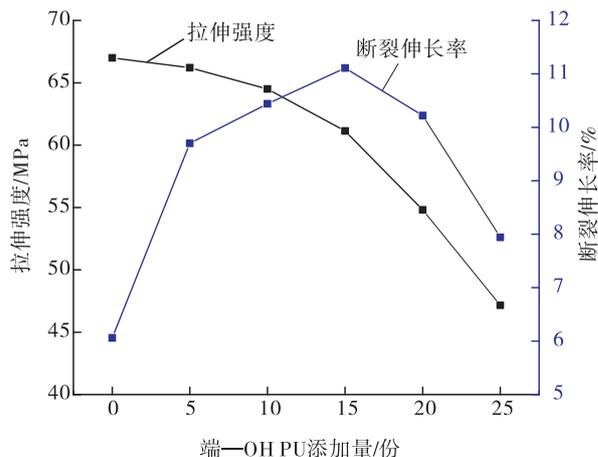


图 3 不同端—OH PU 添加量对 EP 拉伸性能的影响曲线

Fig. 3 Effect of different amounts of hydroxyl-terminated PU on the tensile properties of EP

不同端—OH PU 添加量对 EP 拉伸剪切性能的影响如图 5 所示. 由图 5 可以看出,随着端—OH PU 添加量的增加,改性 EP 的拉伸剪切强度呈现先快速上升后缓慢下降的趋势. 当端—OH PU 添加量为 15 份时,改性 EP 的拉伸剪切强度达到最高值 14.9 MPa,较未改性 EP 的拉伸剪切强度提高了约 1.3 倍. 这是由于端—OH PU 添加量越大,改性 EP 当中含有的软段越多,改变了 EP 的剪切脆性,使得 EP 在受到剪切力作用时发生韧性形变,因此改性 EP 的拉伸剪切强度较未改性 EP 的拉伸剪切强度明

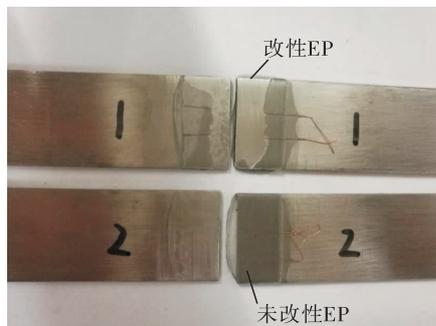


图 4 改性 EP 与未改性 EP 的拉伸剪切粘接断面图

Fig. 4 Tensile shear bond section of modified and unmodified EP

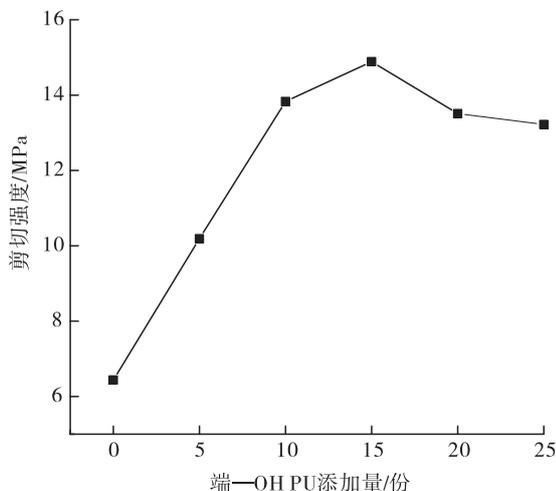


图 5 不同端—OH PU 添加量对 EP 拉伸剪切性能的影响关系曲线

Fig. 5 Effect of different amounts of hydroxyl-terminated PU on the shear properties of EP

显增强. 当端—OH PU 添加量大于 15 份时, PU 相与 EP 相的相容性变差, 两相的相容性对 EP 剪切性能的影响作用占主导地位, 大于端—OH PU 添加量对 EP 粘接性能的影响作用, 造成改性 EP 的拉伸剪切强度较弱. 不同含量端—OH PU 增韧改性的 EP 拉伸剪切强度均有较大幅度的提高, 由于 PU 成本要高于 EP, 因此端—OH PU 添加量为 10~15 份时综合效果较好.

2.2.3 不同端—OH PU 添加量对 EP 冲击性能的影响 图 6 为不同端—OH PU 添加量对 EP 冲击强度的影响曲线. 由图 6 可以看出, 随着端—OH PU 添加量的增加, 改性 EP 的冲击强度呈先增大后趋于平稳的趋势, 且较未改性 EP 的冲击强度明显增大, 当端—OH PU 添加量为 20 份时, 改性 EP 的冲击强度达到最大值 31.8 kJ/m^2 , 比未改性 EP (8.6 kJ/m^2) 增加了约 2.7 倍. 端—OH PU 作为 EP 的增韧体系, 分子链中含有醚键等柔性链段, 加入到 EP 中起到了良好的增韧效果, 但端—OH PU 添加量继续增加时, 两相逐渐出现了不相容的现象. 结合图 2 也可以看出, 当端—OH PU 添加量增加至 15 份和 20 份时, 改性 EP 的透明性开始变差, 材料

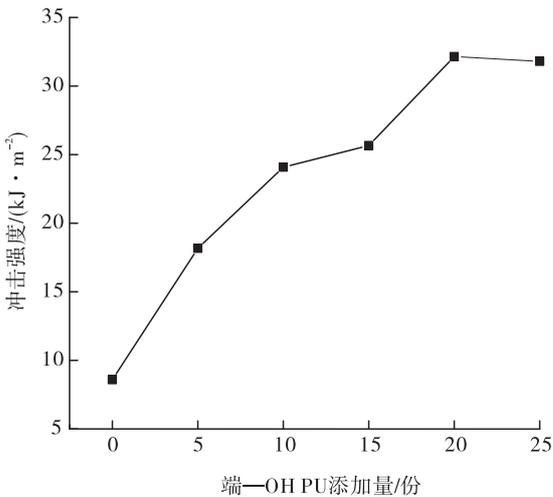


图 6 不同端—OH PU 添加量对 EP 冲击强度的影响曲线

Fig. 6 Effect of different amounts of hydroxyl-terminated PU on the impact properties of EP

由相容体系变为半相容体系, 这时端—OH PU 与 EP 产生微观相分离, 对 EP 韧性的提高有促进作用; 但当端—OH PU 添加量为 25 份时, 改性 EP 变成了不透明的乳白色, 两相相分离较严重, 也进一步削弱了改性 EP 的冲击强度, 使其冲击强度下降.

当端—OH PU 添加量为 15 份时, 增韧改性 EP 材料的冲击强度为 25.7 kJ/m^2 , 与未改性 EP 相比提高了 1.9 倍, 增韧效果显著.

2.3 不同端—OH PU 添加量对 EP 热性能的影响

图 7 为不同端—OH PU 添加量对 EP 玻璃化转变温度 (T_g) 的影响. 从图 7 可以看出, 当端—OH PU 添加量 < 15 份时, 改性 EP 的 T_g 逐渐降低, 原因是随着端—OH PU 添加量的增加, 体系中的软段含量也越多, 使得环氧分子链段运动变得更容易; 当端—OH PU 添加量 > 15 份后, PU 相与 EP 相的相容性变差, PU 相的聚集逐渐增加, 改性 EP 由初期的相容体系逐渐变为半相容体系直至变为相分离体系, 其宏观形貌表现为由透明变为半透明直至变为不透明, PU 相对 EP 相中分子链活动能力的影响减弱, 导

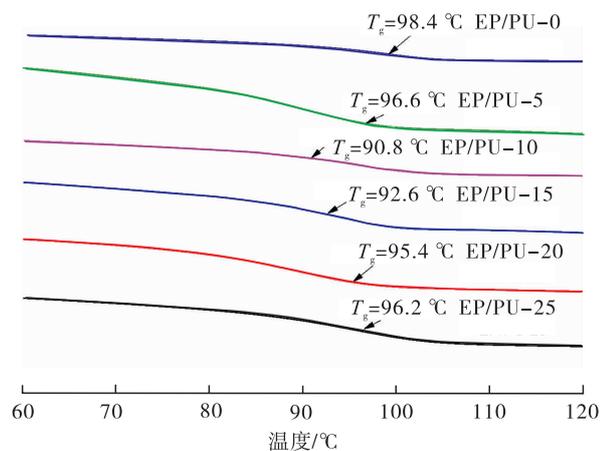


图 7 不同端—OH PU 的添加量对 EP T_g 的影响

Fig. 7 Influence of different addition of hydroxyl-terminated PU on EP T_g

致改性 EP 的 T_g 逐渐升高;当端—OH PU 增韧 EP 材料为均相和微分相体系时,端—OH PU 降低了 EP 材料的 T_g ;出现相分离后,端—OH PU 对 EP 材料 T_g 的影响减小。

3 结论

本文以 PEG-400 和 IPDI 为主要原料,采用分步法和一步法成功地合成了端—OH PU,将其用作改性增韧剂,以三乙烯四胺为固化剂,制备了系列的 EP 增韧材料,并对其力学性能和热性能进行了研究,得到如下结论。

1)两种方法合成的端—OH PU 的红外谱图形状大致相同,为简化实验步骤,节约成本,本文选择一步法合成端—OH PU。

2)当端—OH PU 中—OH 与—NCO 当量比为 6:5,端—OH PU 添加量为 15 份时,改性 EP 材料的力学性能达到最佳,断裂伸长率为 11.1%,拉伸剪切强度为 14.9 MPa,冲击强度为 25.7 kJ/m²,分别较未改性 EP 提高了 0.8 倍、1.3 倍和 1.9 倍,韧性和粘接性能都得到了明显提升。

3)随着 EP 中端—OH PU 添加量的增加,改性 EP 材料的 T_g 呈先下降后升高的趋势。

本文采用脂肪族异氰酸酯合成的端—OH PU,实现了 EP 的快速高效增韧,分子结构中避免了常用方法中苯环的存在,既提高了 EP 的耐候性又能够在室温条件下实现增韧 EP 的快速固化,为 EP 的增韧与快速固化提供了一条新途径。在本实验研究中可以发现,端—OH PU 添加量对 EP 性能的影响较大,而合成 PU 当中—OH 与—NCO 的不同当量比是影响增韧 EP 结构和性能的又一重要因素。这将是下一步重点研究的一个课题。

参考文献:

[1] 陈平,王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京:

化学工业出版社,2004.

- [2] HUANG H,HAO J,ZHAO B,et al. Application of epoxy mortar in anti-erosive protection of the spillway on the Xin'anjiang hydropower station plant[J]. Energy Procedia,2017,105:1199.
- [3] 张涛,郭双. 新型 NE 环氧树脂砂浆的研制及其在水利水电工程中的应用[J]. 新型建筑材料,2011,38(11):94.
- [4] 魏涛,董建军. 环氧树脂在水工建筑物中的应用[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [5] KANDARE E,KANDOLA B K,MYLER P. Evaluating the influence of varied fire-retardant surface coatings on post-heat flexural properties of glass/epoxy composites[J]. Fire Safety Journal,2013,58(3):112.
- [6] 林炎炎,王小龙,周永权,等. 纳米橡胶增韧环氧树脂的力学性能研究[J]. 塑料工业,2016,44(1):32.
- [7] MANZIONE L T,GILLHAM J K,MCPHERSON C A. Rubber-modified epoxies II: morphology and mechanical properties[J]. Journal of Applied Polymer Science,1981,26(3):907.
- [8] YAHYAIE H,EBRAHIMI M,TAHAMI H V,et al. Toughening mechanisms of rubber modified thin film epoxy resins[J]. Progress in Organic Coatings,2013,76(1):286.
- [9] HEDRICK J L,YILGOR I,JUREK M,et al. Chemical modification of matrix resin networks with engineering thermoplastics:synthesis, morphology, physical behaviour and toughening mechanisms of poly(arylene ether sulphone) modified epoxy networks[J]. Polymer,1991,32(11):2020.
- [10] VANDI L J,HOU M,VEIDT M,et al. Interface diffusion and morphology of aerospace grade epoxy co-cured with thermoplastic polymers[C]. Brisbane:International Council of the Aeronautical Sciences (ICAS),2012:1984.

- [11] BLANCO I, CICALA G, FARO C L, et al. Improvement of thermomechanical properties of a DGEBS/DDS system blended with a novel thermoplastic copolymer by realization of a semi-IPN network [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(13):3021.
- [12] 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [13] BAKAR M, DUK R, PRZYBYLEK M, et al. Mechanical and thermal properties of epoxy resin modified with polyurethane [J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2009, 28(28):2107.
- [14] MU Z G, BAI X L, LUO Y D, et al. Study on microwave curing of polyurethane (PU)/epoxy (EP) interpenetrating networks (IPN) [J]. Applied Mechanics & Materials, 2014, 556/562:649.
- [15] SHETTY R R, RAI S K. Tensile, flexural, density and void content studies on granite powder filled hydroxyl terminated polyurethane toughened epoxy composite [J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2008, 27(15):1663.
- [16] 谢海安, 王伟. 聚氨酯改性环氧树脂的研究 [J]. 应用化工, 2007, 36(8):779.

本刊数字网络传播声明

本刊已许可中国知网、万方数据资源系统、维普网、博看网、超星、中国科技论文在线、中教数据库等在其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。其相关著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我刊上述声明。