

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.07.005

# 无溶剂型封闭聚氨酯改性环氧树脂制备与性能

董广帅, 吴琼, 邹文俊, 彭进, 简亚溜, 姚煜

(河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

**摘要:** 以3,5-二甲基吡唑为封闭剂,对合成的聚氨酯(PUR)预聚体进行封闭后再对环氧树脂(EP)进行改性,得到封闭PUR改性EP。探讨了封闭PUR预聚体的封闭率对封闭PUR改性EP综合性能的影响。利用傅立叶变换红外光谱仪和差示扫描量热仪分别检测封闭PUR预聚体的封闭效果和封闭后的解封温度。利用热重分析仪、动态热机械分析仪测试封闭PUR改性EP的热性能,利用电子万能试验机测试封闭PUR改性EP的拉伸性能、剥离强度以及剪切强度。测试结果显示,3,5-二甲基吡唑成功封闭PUR预聚体,封闭PUR预聚体的解封温度为115℃,封闭PUR预聚体的封闭率对封闭PUR改性EP的耐热性影响较小。当封闭PUR预聚体的封闭率为20%时,封闭PUR改性EP的综合性能最优,拉伸强度、断裂伸长率、剥离强度和剪切强度均达到最大值,分别为47.87 MPa,51.27%,90.17 N/m和26.5 MPa,凝胶时间为4.2 h,玻璃化转变温度为75.1℃。

**关键词:** 聚氨酯;预聚体;封闭;环氧树脂;凝胶时间

**中图分类号:** TQ323.5    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-3539(2021)07-0028-06

## Preparation and Properties of Solvent-free Blocked Polyurethane Modified Epoxy Resin

Dong Guangshuai, Wu Qiong, Zou Wenjun, Peng Jin, Jian Yaliu, Yao Yu

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract :** Using 3,5-dimethylpyrazole as blocking agent, polyurethane (PUR) prepolymer was blocked and then epoxy resin (EP) was modified to obtain blocked PUR modified EP. The effects of blocking ratio of blocked PUR prepolymer on the comprehensive properties of EP modified by blocked PUR were investigated. Fourier transform infrared spectrometer and differential scanning calorimeter were used to detect the sealing effect and unsealing temperature of the blocked PUR prepolymer. The thermal properties of blocked PUR modified EP were tested by thermogravimetric analyzer and dynamic thermo-mechanical analyzer, and the tensile properties, peel strength and shear strength of closed PUR modified EP were tested by electronic universal testing machine. The test results show that 3,5-dimethylpyrazole successfully blocks the PUR prepolymer. The unblocking temperature of blocked PUR prepolymer is 115 °C, and the blocking ratio of blocked PUR prepolymer has little effect on the heat resistance of EP modified by blocked PUR. When the blocking ratio of blocked PUR prepolymer is 20%, the comprehensive properties of blocked PUR modified EP are the best, and the tensile strength, the elongation at break, the peel strength and the shear strength reach the maximum, which are 47.87 MPa, 51.27%, 90.17 N/m and 26.5 MPa, respectively, the gel time is 4.2 h, and the glass transition temperature is 75.1 °C.

**Keyword :** polyurethane ; prepolymer ; blocking ; epoxy resin ; gel time

环氧树脂(EP)是常用的三大热固性树脂之一,具有良好的力学性能、较好的耐热性和耐腐蚀性等优点,已广泛应用于化工、机械、电子、航空航天等领域<sup>[1-3]</sup>,但存在固化物性脆、耐冲击性较差和容易开

裂等缺点<sup>[4-6]</sup>。因此,对EP进行增韧改性,提高其综合性能非常必要。使用刚性无机填料、橡胶弹性体、热塑性塑料等对EP进行增韧改性是目前常用的方法。采用柔韧性较好的聚氨酯(PUR)对EP进

基金项目:河南省重点科技攻关项目(212102210643)

通信作者: 彭进,教授,主要研究方向为树脂结合剂改性

收稿日期: 2021-04-29

引用格式: 董广帅, 吴琼, 邹文俊, 等. 无溶剂型封闭聚氨酯改性环氧树脂制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(7): 28-33, 53.

Dong Guangshuai, Wu Qiong, Zou Wenju, et al. Preparation and properties of solvent-free blocked polyurethane modified epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7): 28-33, 53.

行改性,形成互穿聚合物网络(IPN)结构,可以提高整个体系的韧性,取得良好的增韧效果<sup>[7-10]</sup>。

目前,使用PUR对EP进行改性是EP材料领域研究的热点之一。主要分为两个方向,一是使用水性PUR改性EP。水性PUR改性EP会降低其粘结性能,二是使用粘结性能相对更好的无溶剂型PUR对EP进行改性<sup>[11-15]</sup>。无溶剂型PUR改性EP虽然提高了树脂的粘结性能,但在其应用过程中发现,树脂的凝胶时间过短,黏度过大,导致操作时间较短,树脂综合性能较差,不利于企业生产<sup>[11-12]</sup>。

因此,笔者采用无溶剂型封闭PUR改性EP,选用3,5-二甲基吡唑作为封闭剂,既可降低体系中的解封温度,又可以控制加入固化剂后体系的反应时间<sup>[11-14]</sup>。在有机锡的催化作用下,以3,5-二甲基吡唑作为封闭剂封闭PUR预聚体中的异氰酸酯基。将合成的不同封闭率的封闭PUR预聚体与EP进行共混,探究PUR封闭率对封闭PUR改性EP体系性能的影响。封闭PUR改性EP相比未封闭的无溶剂型PUR改性EP具有黏度小、凝胶时间长、力学性能优异、使用寿命长等优点,可以应用于更多的领域。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

聚醚二元醇:工业级,山东化诚高科试剂有限公司;

TDI:工业级,德国拜耳公司;

3,5-二甲基吡唑:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

丙酮:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷(MOCA):工业级,苏州湘园新材料股份有限公司;

双酚A型EP:E-51,工业级,南通星辰合成材料有限公司。

### 1.2 主要设备与仪器

增力电动搅拌器:JJ-1型,常州翔天实验仪器厂;

数显恒温油浴锅:W201B型,常州翔天实验仪器厂;

旋转蒸发器:RE-52AA型,上海雅荣生化设备仪器有限公司;

真空干燥箱:DZF-6021型,郑州南北仪器设备有限公司;

GELNORM-凝胶时间仪:PST-1型,上海森澜科学仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC200F3型,德国Netzsch公司;

综合热分析仪:ZCT-A型:北京京仪高科仪器有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q-800型:美国TA仪器公司;

电子万能试验机:WDW-20型,济南永科实验仪器仪表厂;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IR Prestige-21型,日本岛津仪器公司;

电热鼓风干燥箱:101-2型,北京中兴伟业仪器有限公司。

### 1.3 试样制备

#### (1) PUR预聚体制备。

将适量的聚醚多元醇置于三口烧瓶内,将烧瓶置于恒温油浴锅中,搅拌并升温至120℃,真空出水2 h,然后冷却至室温。将聚醚多元醇1.05倍物质的量的TDI置于三口烧瓶中,通入氮气保护,缓慢升温至75~85℃,保温反应4 h,即可得到异氰酸酯基质量分数为6%的PUR预聚体。

#### (2) 不同封闭率的封闭PUR预聚体制备。

将100 g PUR预聚体加入至装有搅拌器、温度计的三口烧瓶中。再分别按照PUR预聚体中异氰酸酯基与3,5-二甲基吡唑的物质的量之比分别为1:1.01,1:0.8,1:0.6,1:0.4,1:0.2,将完全溶于丙酮中的3,5-二甲基吡唑逐滴加入至三口烧瓶中。然后,加入催化剂有机锡0.1 g。在常温下反应2~3 h,得到成品后,置于旋转蒸发器中除去丙酮,即可分别得到封闭率分别为100%,80%,60%,40%,20%的封闭PUR预聚体。

二甲基吡唑封闭异氰酸酯基的反应机理如图1所示。

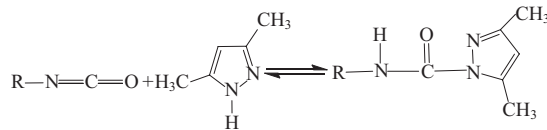


图1 二甲基吡唑封闭异氰酸酯基的反应机理

#### (3) 不同封闭率的封闭PUR改性EP制备。

将制得不同封闭率的封闭PUR预聚体与EP按照质量比1:1共混,选用与PUR和EP反应性较好的MOCA作为固化剂,按照异氰酸酯基与氨基的物质的量之比为1:1和环氧基团与氨基的物质

的量之比为 2 : 1 加入 MOCA。混合均匀后,置于 60℃ 真空干燥箱内去除气泡,倒入模具中,在电热鼓风干燥箱内于 120℃ 固化 8 h,制得不同封闭率的封闭 PUR 改性 EP 试样。

#### 1.4 性能测试与表征

##### (1) FTIR 测试。

将烘干的溴化钾研磨成粉末,放置在压片机中压制成透明的圆形薄片。然后,将制得的 PUR 预聚体、封闭 PUR 预聚体,封闭 PUR 改性 EP,分别均匀涂抹在溴化钾片上。扫描范围为 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。

##### (2) DSC 测试。

称取 6 ~ 10 mg 封闭的 PUR 预聚体置于铝坩埚中,放置在 DSC 仪仓内,升温速率为 10℃ / min,通氮气保护,气体流速为 20.00 mL / min。测定封闭 PUR 预聚体的解封温度。

##### (3) 热失重 (TG) 测试。

将制得的试样研磨成粉末,取 6 ~ 10 mg 试样粉末加入陶瓷坩埚中,置于综合热分析仪内。升温速率为 10℃ / min,终点温度为 550℃。

##### (4) DMA 测试。

将试样打磨磨成长 50 mm、宽 10 mm、厚 3 ~ 5 mm 的标准试样,置于 DMA 仪中,升温速率为 3℃ / min,通氮气保护。

##### (5) 凝胶时间测定。

在不同封闭率的封闭 PUR 预聚体中,按照异氰酸酯基与氨基 1 : 1 (物质的量之比) 加入固化剂 MOCA,混合均匀后置于试管中。使用 GELNORM-凝胶时间仪在常温下测定体系的凝胶时间。

##### (6) 拉伸性能测试。

按照 GB / T 528-2009,将长为 75 mm、宽为 12.5 mm,中间宽度为 4 mm 的哑铃型截面试样置于电子万能试验机上,拉伸速度为 10 mm / min,每组测试 5 个试样,结果取平均值。

##### (7) 剪切强度测试。

按照 GB / T 7124-2008,将胶层厚度为 0.2 mm 的不同封闭率的封闭 PUR 改性 EP 样品搭接金属片固化后,置于电子万能试验机上,拉伸剪切速度为 10 mm / min,每组测试 5 个试样,结果取平均值。

##### (8) 剥离强度测试。

按照 GB 8808-1988,制备长 150 mm、宽 30 mm 的试样。将试样置于电子万能试验机上,试验速度为 200 mm / min。每组测试 5 个试样,结果取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

PUR 预聚体和封闭 PUR 预聚体的 FTIR 谱图如图 2 所示。

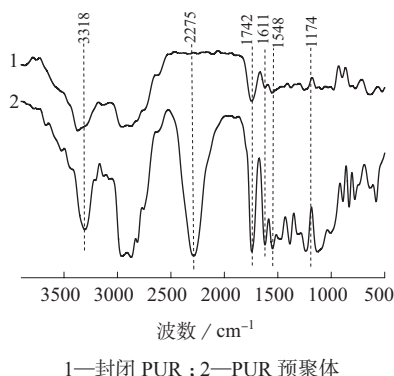
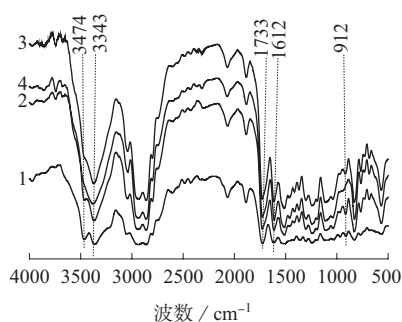


图 2 PUR 预聚体和封闭 PUR 预聚体的 FTIR 谱图

从图 2 可看出,位于 3318  $\text{cm}^{-1}$  和 1548  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰分别是氨基甲酸酯键的—NH 伸缩振动峰和变形振动峰,1742  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰分别是氨基甲酸酯中羰基 (C=O) 的伸缩振动峰,1611  $\text{cm}^{-1}$  处是苯环 C=C 骨架的伸缩振动峰,1174  $\text{cm}^{-1}$  处是醚键 (C—O—C) 的吸收峰<sup>[15-18]</sup>。谱图 2 中位于 2275  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰是异氰酸酯基的特征吸收峰,而在谱图 1 中 2275  $\text{cm}^{-1}$  处并未出现此峰,表明 PUR 预聚体上端基处的异氰酸酯基封闭完全。

封闭 PUR 预聚体和 EP 混合并加入固化剂 MOCA 后在 120℃ 下反应不同时间的 FTIR 谱图如图 3 所示。



反应时间: 1—0 h; 2—0.5 h; 3—1 h; 4—2 h

图 3 封闭 PUR 预聚体和 EP 混合并加入固化剂 MOCA 后在 120℃ 下反应不同时间的 FTIR 谱图

从图 3 可看出,位于 3474  $\text{cm}^{-1}$  处的是固化剂 MOCA 中—NH<sub>2</sub> 的伸缩振动峰,伸缩振动峰随着反应时间的增加逐渐变弱,反应 1 h 后完全消失,位于 3343  $\text{cm}^{-1}$  处的—NH 特征峰逐渐增强<sup>[16-17]</sup>,这是由于 MOCA 中较为活泼的—NH<sub>2</sub> 与解封后的异氰酸酯基反应生成脲基 (—NHCONH—),导致体系中

—NH 的浓度增大造成的。位于  $912\text{ cm}^{-1}$  处的是环氧基团的特征峰,试样在刚混合时,有较强的伸缩振动峰,随着反应时间的增加该峰逐渐变小,直至完全固化后该峰消失。这是由于环氧基团与 MOCA 中的伯胺发生反应导致环氧基团被打开生成仲氨基大分子,再与环氧基团反应,最终形成交联网络所造成的。选用 MOCA 作为固化剂,主要是因为它同时是 PUR 和 EP 的固化剂,从而最终形成交联互穿网络。

## 2.2 DSC 分析

通过 DSC 测试结果可以看出封闭 PUR 预聚体的解封温度。封闭 PUR 预聚体的 DSC 曲线如图 4 所示。

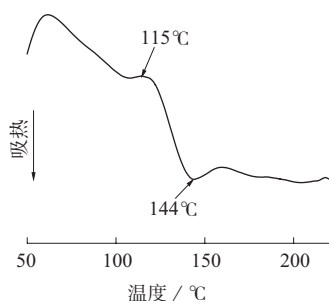


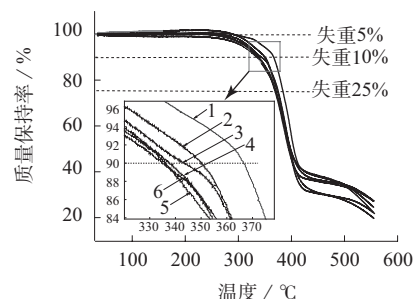
图 4 封闭聚氨酯的非等温 DSC 曲线

从图 4 可以看出,在  $115\sim 144\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,有明显的吸热现象,  $144\text{ }^{\circ}\text{C}$  时达到峰值。这是由于异氰酸酯基与 3,5-二甲基吡唑反应生成的氨基甲酸酯发生分解反应,重新释放出异氰酸酯基导致的。说明制得的封闭 PUR 预聚体的解封温度区间为  $115\sim 144\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,这与文献 [11-14] 中的解封温度测试结果基本一致。一般以开始出现吸热峰的温度作为封闭 PUR 预聚体的解封温度, DSC 吸热峰的大小代表解封反应的速率 [11]。图 4 中的吸热峰并不明显,是因为封闭 PUR 预聚体中异氰酸酯基的含量较少,解封反应产生的反应热较少导致的。

## 2.3 TG 分析

不同封闭率的封闭 PUR 预聚体改性 EP 体系的 TG 曲线如图 5 所示,相应的 TG 分析数据见表 1。

从图 5 和表 1 可知,失重 0% 时,未封闭 PUR 预聚体改性 EP 的温度为  $300.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,封闭率为 20% 的为  $295.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,封闭率为 40% 的为  $284.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,封闭率为 60%~100% 的为  $264.0\sim 270.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;失重 10% 时,未封闭 PUR 预聚体改性 EP 的温度为  $366.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,而封闭后的为  $335.8\sim 347.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,不同封闭率的封闭 PUR 预聚体改性 EP 的耐热性没有显著的变化;失重 25% 时,未封闭 PUR 预聚体改性 EP 的温度为  $388.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,封闭后的为  $372.1\sim 375.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,不同封闭率的



封闭 PUR 预聚体的封闭率: 1—0%; 2—20%; 3—40%;

4—60%; 5—80%; 6—100%

图 5 不同封闭率的封闭 PUR 预聚体改性 EP 体系的 TG 曲线

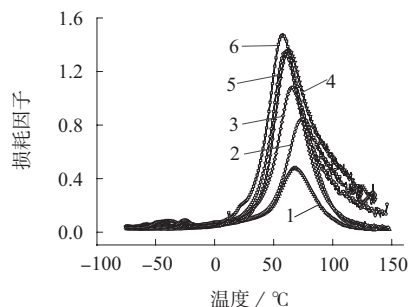
表 1 不同封闭率的封闭 PUR 预聚体改性

| EP 体系的 TG 分析数据 |                    |       |       |       |       | ℃     |
|----------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 项目             | 封闭 PUR 预聚体的封闭率 / % |       |       |       |       |       |
|                | 0                  | 20    | 40    | 60    | 80    | 100   |
| 失重 0% 的温度      | 300.7              | 295.1 | 284.0 | 270.0 | 264.2 | 264.0 |
| 失重 10% 的温度     | 366.0              | 347.1 | 341.4 | 337.1 | 336.2 | 335.8 |
| 失重 25% 的温度     | 388.7              | 375.3 | 373.0 | 372.1 | 372.5 | 372.6 |

封闭 PUR 预聚体改性 EP 的耐热性也没有显著变化。未封闭体系的耐热性比封闭体系略好,这主要是由于封闭体系中存在少量小分子封闭剂,体系脱去小分子吸收一部分热量,从而导致封闭体系的耐热性较未封闭体系略有下降。不同封闭率下体系的耐热性变化不显著,这主要是由于加入封闭剂的含量较少,对体系的耐热性影响并不显著导致的。

## 2.4 DMA 分析

不同封闭率的封闭 PUR 预聚体改性 EP 体系的 DMA 曲线如图 6 所示。



封闭 PUR 预聚体的封闭率: 1—0%; 2—20%; 3—40%;

4—60%; 5—80%; 6—100%

图 6 不同封闭率的封闭 PUR 预聚体改性 EP 体系的 DMA 曲线

从图 6 可以看出,随着封闭 PUR 预聚体封闭率的提高,体系发生  $\alpha$  转变时,损耗因子峰值对应的温度呈现先升高再降低的趋势。体系的  $\alpha$  转变是玻璃化转变,损耗因子峰值对应的是玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) [18-20]。其中当封闭率为 0% 时,体系的  $T_g$  为  $66.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,而当封闭率为 20% 时,  $T_g$  最高,为  $75.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,相比未封闭时提高了  $8.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这主要是由于树脂共

混体系的  $T_g$  与分子链的柔顺性和交联度相关,6个体系的分子链均为 EP 分子链和 PUR 分子链,柔顺性相差不大,而对 PUR 进行封闭后,提高了体系的凝胶时间,使体系混合得更加均匀,反应程度得到进一步加深,使体系形成更多的化学和物理交联点,提高了体系的交联度导致的。而封闭率超过 20% 时,损耗因子峰值对应的  $T_g$  降低,主要是由于小分子封闭剂有增塑作用,随着封闭率的增高,小分子封闭剂含量增大,导致其对体系的增塑作用变强,使分子间的作用力减弱,因此体系的  $T_g$  降低。

## 2.5 封闭率分析

不同封闭率的封闭 PUR 预聚体改性 EP 体系的凝胶时间见表 2。

表 2 不同封闭率的封闭 PUR 预聚体改性

| EP 体系的凝胶时间 |                    |     |      |       |       | h       |
|------------|--------------------|-----|------|-------|-------|---------|
| 项目         | 封闭 PUR 预聚体的封闭率 / % |     |      |       |       |         |
|            | 0                  | 20  | 40   | 60    | 80    | 100     |
| 凝胶时间       | 1.2                | 4.2 | ≥ 24 | ≥ 576 | ≥ 960 | ≥ 1 500 |

由表 2 可以看出,随着封闭 PUR 预聚体封闭率的增加,凝胶时间大幅增大,当封闭率为 80% 时,封闭 PUR 预聚体的凝胶时间超过 40 d,封闭率为 100% 时,已经可以做到长期存放。而封闭率为 20% 时,凝胶时间可达 4.2 h,是未封闭 PUR 预聚体的 3.5 倍,基本满足企业生产的需求。

## 2.6 力学性能分析

### (1) 拉伸性能。

不同封闭率的封闭 PUR 预聚体改性 EP 体系的拉伸强度与断裂伸长率如图 7 所示。

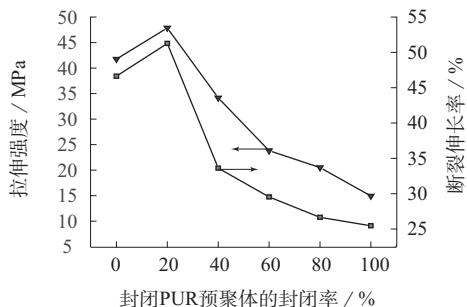


图 7 不同封闭率的封闭 PUR 预聚体改性 EP 体系的拉伸性能

由图 7 可以看出,随着封闭 PUR 预聚体封闭率的增加,封闭 PUR 预聚体改性 EP 体系的拉伸强度和断裂伸长率呈先上升后下降的趋势。未封闭 PUR 预聚体改性 EP 体系的拉伸强度和断裂伸长率分别为 41.76 MPa 和 46.63%,当封闭 PUR 预聚体的封闭率为 20% 时,体系的拉伸性能最为优异,拉伸强度和断裂伸长率分别为 47.87 MPa 和 51.27%,

相比未封闭体系分别提高了 14.63% 和 9.95%。PUR 与 EP 在物理共混和化学交联反应过程中, PUR 链与 EP 链互相缠绕形成 IPN 结构, IPN 结构以及分子链段的运动增加了 PUR 与 EP 的相容性<sup>[17-20]</sup>。受到外力作用时, IPN 结构有利于力的传递,应力在混合均匀的两相分散得较为均匀,从而起到增韧增强的效果, PUR 与 EP 两相优势互补,表现出明显的协同作用。观察发现,封闭率为 0% 时,虽然相容性较好,不过却存在大量气泡难以排出;而封闭率为 20% 时,虽然封闭率较低,却明显提高了体系的凝胶时间,物理共混的时间增长,使得共混过程中产生的气泡得以排出,从而使得共混体系的力学性能增大。另外,凝胶时间增加,使得 PUR 链与 EP 链形成更多有效的物理缠结和更多的化学交联点,提高了分子链网络互穿程度,从而使拉伸强度和断裂伸长率得到提高<sup>[17-19]</sup>。封闭率超过 20% 后,体系的拉伸强度和断裂伸长率随着封闭率的增高呈下降趋势,这主要是由于封闭剂对体系而言属于一种填料,含量过高会影响体系的性能,导致体系的拉伸强度和断裂伸长率降低。

### (2) 剥离强度与剪切强度。

不同封闭率的封闭 PUR 预聚体改性 EP 体系的剥离强度和剪切强度如图 8 所示。

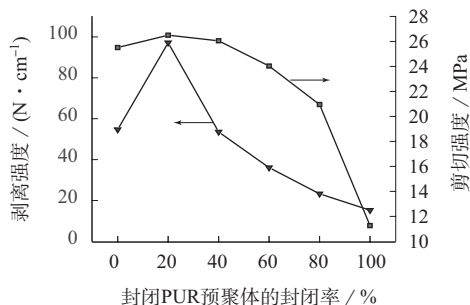


图 8 不同封闭率的封闭 PUR 预聚体改性 EP 体系的剥离强度和剪切强度

由图 8 可以看出,随着封闭 PUR 预聚体封闭率的增加,共混体系的剥离强度与剪切强度均呈现先增大后减小的趋势。拉伸剪切强度和剥离强度都反映了树脂的粘结性能,树脂的粘结强度越高,则剪切强度和剥离强度越大。未封闭时, PUR 预聚体改性 EP 体系的剥离强度和剪切强度分别为 54.67 N/cm 和 25.51 MPa;封闭率为 20% 时,体系的剥离强度与剪切强度均达到最大值,分别为 90.17 N/cm 和 26.5 MPa,相比未封闭体系分别提高了 64.9% 和 3.9%。这主要是由于随着封闭率的增加,体系凝胶

时间变长,物理共混和反应时间延长, PUR 链和 EP 链形成更多的交联点,从而增加了共混体系的内聚强度,提高了粘结强度。另外凝胶时间延长, PUR 与 EP 之间形成了更紧密的缠绕交联的网络结构,受到外力破坏时,外力可得到更有效的分散<sup>[16-18]</sup>。当封闭率超过 20% 时,体系的剪切强度和剥离强度呈下降趋势,这主要是由于封闭剂含量的增加所导致的,封闭剂对树脂体系而言属于填料,会对体系的粘结性能产生影响。随着封闭率的增加,封闭剂的含量增大,导致体系的粘结性能下降。

### 3 结论

(1) FTIR 测试结果表明,3,5-二甲基吡唑成功封闭 PUR 预聚体,解封后异氰酸酯基与固化剂的反应也较好。DSC 测试结果表明,封闭 PUR 预聚体的解封温度区间为 115 ~ 144℃。

(2) 凝胶时间测试表明,加固化剂 MOCA 后,封闭 PUR 改性 EP 在常温下的凝胶时间大大提高。当封闭 PUR 预聚体的封闭率为 20% 时,体系的力学性能最优异,拉伸强度、断裂伸长率、剥离强度和剪切强度均达到最大值,分别为 47.87 MPa, 51.27%, 90.17 N/cm 和 26.5 MPa,相比未封闭体系分别提高了 14.63%, 9.95%, 64.9% 和 3.9%。

(3) DMA 测试结果表明,封闭 PUR 预聚体的封闭率 20% 时,体系的  $T_g$  为 75.1℃,相比未封闭体系提高了 8.2℃。TG 测试结果表明,封闭 PUR 预聚体的封闭率对体系的耐热性影响较小。

### 参考文献

- [1] 李绪东,陈娜,刘宇盖,等.环氧树脂增韧改性研究进展[J].理化检验:物理分册,2019,55(9):630-634.  
Li Xudong, Chen Na, Liu Yugai, et al. Research progress in toughening modification of epoxy resin[J]. Physical and Chemical Examination: Physical Volume, 2019, 55(9):630-634.
- [2] 刘立洁,刘明光.聚氨酯/环氧树脂互穿网络聚合物性能研究[J].聚氨酯工业,2017,32(5):63-65.  
Liu Lijie, Liu Mingguang. Study on properties of polyurethane / epoxy resin IPNs[J]. Polyurethane Industry, 2017, 32(5):63-65.
- [3] 王建杰,张栩志,苏延磊.环氧树脂增韧改性的研究[J].热固性树脂,2020,35(2):55-59.  
Wang Jianjie, Zhang Xuzhi, Su Yanlei. Study on the toughening modification of epoxy resin[J]. Thermosetting Resin, 2020, 35(2):55-59.
- [4] 陈兵,王晓洁,王喜占.环氧树脂增韧改性研究进展[J].中国胶粘剂,2017,26(2):55-58.  
Chen Bing, Wang Xiaojie, Wang Xizhan. Research progress of epoxy resin in toughening modification[J]. China Adhesives, 2017, 26(2):55-58.
- [5] Ying W B, Yang H S, Moon D S. Epoxy resins toughened with in situ azide-alkyne polysulfones[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(5).doi:10.1002/app.45790.
- [6] Ma Hongming, Hu Nannan, Wu Cheng, et al. Synthesis and research of epoxy resin toughening agent[J]. Springer Plus, 2016, 5(1).doi:10.1186/s40064-016-2356-5.
- [7] 张成彬,向平,刘波,等.环氧树脂 E-51 改性聚氨酯弹性体的制备与性能研究[J].化工新型材料,2017,45(4):65-67.  
Zhang Chengbin, Xiang Ping, Liu Bo, et al. Synthesis and property of epoxy resin E-51 modified polyurethane elastomer[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(4):65-67.
- [8] 杨国辉.环氧树脂增韧改性的研究进展[J].化工技术与开发,2020,49(12):28-33.  
Yang Guohui. Research progress in toughening and modifying of epoxy resin[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2020, 49(12):28-33.
- [9] 刘立洁,刘明光.聚氨酯/环氧树脂互穿网络聚合物性能研究[J].聚氨酯工业,2017,32(5):63-65.  
Liu Lijie, Liu Mingguang. Study on Properties of polyurethane/epoxy resin IPNs[J]. Polyurethane Industry, 2017, 32(5):63-65.
- [10] 刘帅,马兴元.封闭型无溶剂聚氨酯的研究进展[J].材料导报,2019,33(23):3 892-3 899.  
Liu Shuai, Ma Xingyuan. Research progress of blocked solvent-free polyurethane[J]. Materials Review, 2019, 33(23):3 892-3 899.
- [11] 吴琼,彭进,邹文俊,等.2,4-二甲基咪唑封闭聚氨酯制备及性能[J].工程塑料应用,2020,48(9):7-12.  
Wu Qiong, Peng Jin, Zou Wenjun, et al. Preparation and properties of 2,4-dimethylimidazole blocked polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9):7-12.
- [12] 郭森.封闭型异氰酸酯及封闭型水性聚氨酯的合成、表征与性能研究[D].广州:华南理工大学,2016.  
Guo Sen. Study on synthesis, characterization and properties of blocked isocyanate and blocked waterborne polyurethane[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [13] 冯皓,郑化,李单,等.封闭聚氨酯的制备及其对聚丙烯酸酯的改性[J].华中师范大学学报:自然科学版,2019,55(4):516-523.  
Feng Hao, Zheng Hua, Li Dan, et al. Study on blocked polyurethane and its chemical modification of polyacrylate[J]. Journal of Huazhong Normal University: Natural Science Edition, 2019, 55(4):516-523.
- [14] 刘帅.环氧封端无溶剂聚氨酯的制备与性能研究[D].西安:陕西科技大学,2020.  
Liu Shuai. Preparation and Properties of solvent-free polyurethane with epoxy terminated[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2020.
- [15] Delebecq E, Pascault J P, Boutevin B, et al. On the versatility of urethane / urea bonds: Reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane[J]. Chemical Reviews, 2013, 113(1):80-118.

- Lin Ying, Song Lei, Hu Yuan. Prerparation, flame retardancy and thermal property of unsaturated polyester resin modified with a reactive phosphorus-containing monomer and carbon nanotubes[J]. Fire Safety Science, 2016, 25(3):165-172.
- [4] Liu Lubin, Xu Yue, He Yintong, et al. A facile strategy for enhancing the fire safety of unsaturated polyester resins through introducing an efficient mono - component intumescent flame retardant[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(6):1 218-1 230.
- [5] 徐小欢, 褚雪青, 曾巍, 等. 铝-有机磷杂化纳米棒阻燃剂提高环氧树脂阻燃性和力学性能[J]. 云南化工, 2018, 45(5):83-86.
- Xu Xiaohuan, Chu Xueqing, Zeng Wei, et al. Improving the flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin with aluminum-organophosphorus hybrid nanorod[J]. Yunnan Chemical Technology, 2018, 45(5):83-86.
- [6] 邱天, 卢忠远, 李军, 等. 氢氧化铝粒度及掺量对不饱和聚酯树脂性能的影响[J]. 中国粉体技术, 2014, 20(2):6-12.
- Qiu Tian, Lu Zhongyuan, Li Jun, et al. Effect of particle size and dosage of aluminum h-ydroxide on performance of unsaturated polyester resin[J]. China Powder Science and Technology, 2014, 20(2):6-12.
- [7] Jimenez M, Duquesne S, Bourbigot S. Kinetic analysis of the thermal degradation of an epoxy-based intumescent coating[J]. Polymer Degradation & Stability, 2009, 94(3):404-409.
- [8] 丁勇. 聚磷酸铵及其与无机粒子复配体系阻燃硅橡胶的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2017.
- Ding Yong. Study on the flame retardant effects of ammonium polyphosphate and its compounds with inorganic particles on silicine rubber[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2017.
- [9] 李明, 李玉芳. 氢氧化铝及其复合体系阻燃应用研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2017, 25(3):46-49.
- Li Ming, Li Yufang. Application research progress on aluminium hydroxide and its composite flame retardant system[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2017, 25(3):46-49.
- [10] 汪关才, 卢忠远, 胡小平. 水镁石/ATH/APP复合阻燃剂对UPR的阻燃、抑烟性能的影响[J]. 中国塑料, 2006(11):86-90.
- Wang Guancai, Lu Zhongyuan, Hu Xiaoping. Influence of brucite / ATH / APP flame retardancy and smoke suppression of UPR composite[J]. China Plastics, 2006(11):86-90.
- [11] Hapuarachchi T D, Peijs T. Aluminium trihydroxide in combination with ammonium polyphosphate as flame retardants for unsaturated polyester resin[J]. eXPRESS Polymer Letters, 2009, 3(11):743-751.
- [12] 钱程, 王晓钧, 韩楠林. 有机磷/氢氧化铝复合阻燃剂对环氧树脂性能的影响[J]. 热固性树脂, 2016, 31(1):20-26.
- Qian Cheng, Wang Xiaojun, Han Nanlin. Effects of organo-phosphorous / aluminum hydroxide composite flame retardant on the properties of expoy resins[J]. Thermosetting Resin, 2016, 31(1):20-26.
- [13] 郭志华, 肖加余, 刘钧, 等. 氢氧化铝颗粒填充不饱和聚酯树脂复合材料力学性能研究[J]. 功能材料, 2015, 46(S2):189-191, 196.
- Wu Zhihua, Xiao Jiayu, Liu Jun, et al. Study on mechanical properties of unsaturated polyester resin composites filled with aluminum hydroxide particles[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(S2):189-191, 196.
- [14] 李昌林, 周向阳, 张太康, 等. 磷酸处理提高氢氧化铝热稳定性的机理[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(12):2 401-2 405.
- Li Changlin, Zhou Xiangyang, Zhang Taikang, et al. Mechanism of raising theamal stability of aluminum bydrate modified by phosphoric acid[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(12):2 401-2 405.
- [15] 杨柳, 叶志斌, 艾梁辉, 等. 聚磷酸铵/氢氧化铝对聚氨酯的协同阻燃作用[J]. 合成材料老化与应用, 2020, 49(5):1-5.
- Yang Liu, Ye Zhibin, Ai Lianghui, et al. Synergistic flame retardant effect of ammonium polyphosphate and aluminum hydroxide on polyurethane[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2020, 49(5):1-5.
- [16] Tai Qilong, Hu Yuan, Yuen R K K, et al. Synthesis, structure-property relationships of polyphosphoramides with high char residues[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(18): 6 621-6 627.
- 性能表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(7):15-22.
- Li Huilu, Li Tao, Qi Xianghua, et al. Preparation and characterization of polyurethane toughened modified epoxy resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(7):15-22.
- [19] 姬生朋. 聚氨酯改性环氧树脂的固化行为及性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学, 2018.
- Ji Shengpeng. Studies on curing behavior and properties of polyurethane modified epoxy resin[D]. Harbin:Harbin Engineering University, 2018.
- [20] 陈会敏. 改性环氧树脂结构胶的制备及其应用性能[D]. 南京:东南大学, 2018.
- Chen Huimin. Preparation and application performance of modified epoxy resin structural adhesive[D]. Nanjing:Southeast University, 2018.

~~~~~  
(上接第 33 页)

- [16] 张萌, 葛雪松, 吴琳, 等. 聚氨酯对环氧树脂增韧性能研究[J]. 应用化工, 2018, 47(9):1 850-1 853.
- Zhang Meng, Ge Xuesong, Wu Lin, et al. Study on toughening properties of polyurethane for epoxy resin[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(9):1 850-1 853.
- [17] 席尔莉, 俞中锋, 申剑冰, 等. 聚氨酯改性环氧树脂的制备及固化动力学[J]. 南京工业大学学报:自然科学版, 2014, 36(2):95-100.
- Xi Erli, Yu Zhongfeng, Shen Jianbing, et al. Synthesis and curing kinetics of polyurethane modified epoxy resin[J]. Journal of Nanjing University of Technology:Natural Science Edition, 2014, 36(2):95-100.
- [18] 李会录, 李涛, 祁向花, 等. 聚氨酯增韧改性环氧树脂的制备及