

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.09.009

聚氨酯嵌段改性环氧树脂的合成及性能^{*}

王维花

(内蒙古呼伦贝尔职业技术学院,内蒙古呼伦贝尔 021000)

摘要:通过两步法在环氧树脂主链中成功引入了聚氨酯链段,合成了新型环氧树脂。采用傅立叶变换红外光谱仪、热失重分析仪、差示扫描量热仪等对其进行了结构、热学和力学性能表征。通过合成条件优化及固化过程的研究,得到了最佳反应条件:第一步反应为 50℃下反应 1 h,第二步反应为 70℃下反应 1 h,固化条件为 110℃反应 1 h,升高至 140℃后反应 2 h,继续升高至 160℃后再反应 1 h。通过对固化后环氧树脂的热性能及拉伸性能的研究发现,聚氨酯链段的引入可将环氧树脂的断裂伸长率提高至 36.7%~130.1%,但是却在一定程度上降低了其热稳定性和拉伸强度。

关键词:环氧树脂;聚氨酯;改性;两步法;韧性;拉伸强度;热稳定性

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)09-0043-05

Synthesis and Properties of Polyurethane Modified Blocking Epoxy Resin

Wang Weihua

(Hulunbuir Vocational and Technical College, Hulunbuir 021000, China)

Abstract : Polyurethane groups were successfully introduced into epoxy resin backbone to synthesize a novel epoxy resin. Its structure, thermal and mechanical properties were characterized by Fourier transform infrared spectrometer, thermal gravimetric analyzer and differential scanning calorimeter etc. Through the research on the optimization of synthesis conditions and curing process, the reaction temperature was chosen as 50℃, the reaction time was chosen as 1 h for the first step, 70℃ and 1 h for second step. The curing conditions was chosen as curing at 110℃ for 1 h, 140℃ for 2 h subsequently, 160℃ for 1 h at last. In addition, through the study on thermal properties and tensile properties of the cured epoxy resin, the elongation of the epoxy resin could be improved up to 36.7%~130.1% by introducing of polyurethane, but its thermal stability and tensile strength are weakened.

Keywords : epoxy resin ; polyurethane ; modification ; two step ; toughness ; tensile property ; thermal stability

环氧树脂是一种应用极为广泛的高分子材料,可用作涂覆材料、胶黏剂、纤维增强复合材料、泡沫材料、浇铸料以及模压和注射料等。早在 19 世纪末和 20 世纪初, Lindmann 等和 Prlieschajew 等开始了环氧树脂的合成研究,当时主要是利用过氧乙酸将聚合物链中双键环氧化后,从而制得环氧树脂^[1]。由于利用含环氧键的反应底物直接制得环氧树脂的方法较为简单、有效,近年来这种方法也得到了科研人员的青睐,通常直接合成法可分为一步法和两步法。由于环氧树脂预聚物的应用性能不高,所以需要通过固化反应,将其预聚物交联形成网状结构的不溶不熔的聚合物。常用的固化剂有胺类、酸酐类、阳离子类和阴离子类等。

环氧树脂具有良好的化学稳定性、高温稳定性、力学性能等,但是其阻燃性能、韧性以及可降解性能较差,为了进一步拓宽环氧树脂的应用领域,相关领域的国内外学者将其研究重点放在环氧树脂的

改性研究上^[2-5]。环氧树脂的增韧是对其改性的重点,其中主要的增韧方法有液体橡胶增韧法、热塑性弹性体增韧法、纳米材料增韧法、互穿网络高分子材料增韧法、液晶增韧法、壳核结构材料增韧法等。这些方法都可以在不同程度上改进环氧树脂的韧性,但是或多或少都会造成环氧树脂耐热性能、力学性能的下降,或者存在相容性差、毒性高或成本提高等方面问题。柔性链段增韧法是近年来发展起来的改性方法,通过在环氧树脂聚合物链中适当地引入柔性链段,可以严格控制其聚合物组成,从而得到力学性能和耐热性能均较高的环氧树脂^[6-12]。

笔者合成了一种主链中含有聚氨酯长链的环氧树脂,通过改善主链的柔性来提高环氧树脂的韧性,并且在较高程度上保持了其优良的力学性能和

^{*} 内蒙古教育厅支撑计划项目 (2014SZ0107)

联系人: 王维花, 讲师, 从事高分子化学研究及化学教育工作

收稿日期: 2016-06-28

高温稳定性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚 A: 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂;

1,6-己二异氰酸酯: 纯度 99%, 阿拉丁试剂有限公司;

环氧氯丙烷: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

4,4'-二氨基二苯甲烷、乙醇、氢氧化钠、丙酮: 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: FTIR-650 型, 天津港东科技发展有限公司;

热失重 (TG) 分析仪: Q2000 型, 美国 TA 公司;

差热扫描量热 (DSC) 仪: Q2000 型, 美国 TA 公司;

元素分析仪: Vario EL/micro cube 型, 德国 elementar 公司;

微机控制电子万能试验机: UTM5000 系列, 深圳三思纵横科技股份有限公司。

1.3 环氧树脂的合成

利用两步法进行环氧树脂的合成。首先, 在 N_2 保护下, 向 250 mL 的圆底烧瓶中加入 20 mmol 的双酚 A 和 100 mmol 的环氧氯丙烷, 将温度设定为 30~60℃, 然后缓慢滴入 3~4.5 倍于双酚 A 摩尔数的 1,6-己二异氰酸酯 (即 60, 70, 80, 90 mmol), 将试样分别标记为 1#, 2#, 3#, 4#, 5#, 在指定温度下反应 1~4 h, 得到第一步反应产物。然后, 将温度升至 50~80℃, 滴加与未反应酚羟基等物质的量的质量分数为 20% 的氢氧化钠水溶液, 反应 1~4 h。反应结束后, 将反应体系倒入水中, 分液、收集有机层, 然后用去离子水洗涤三次, 干燥浓缩, 得到黄色黏稠液体, 即为环氧树脂预聚物 (第二步反应产物)。

1.4 性能测试

FTIR 测试: 采用 FTIR 仪对未改性环氧树脂、第一步、第二步反应所得环氧树脂进行结构表征, 测试波长范围为 4000~400 cm^{-1} 。

元素分析: 利用元素分析仪对第一步反应所得环氧树脂进行元素分析。

TG 测试: 采用 TG 仪对固化后环氧树脂进行 TG 测试, 升温速率为 10℃/min, 测试气氛为 N_2 。

DSC 测试: 环氧树脂预聚物的固化过程在 DSC 仪上进行, 加入 4,4'-二氨基二苯甲烷作为固化剂,

升温速率为 10℃/min, 测试气氛为 N_2 。

环氧值测定: 按照 GB/T 1677-2008, 利用盐酸-丙酮滴定法测试环氧乙烷的环氧值。

力学性能测试: 按照 GB/T 1040-2006, 利用微机控制电子万能试验机对固化后环氧树脂的拉伸强度和断裂伸长率进行测试。

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂的合成

(1) 反应条件优化。

首先将第一步和第二步反应时间均设定为 2 h, 第二步反应温度设定为 60℃, 通过改变第一步反应温度来调节环氧树脂的环氧值, 实验结果如图 1 所示。

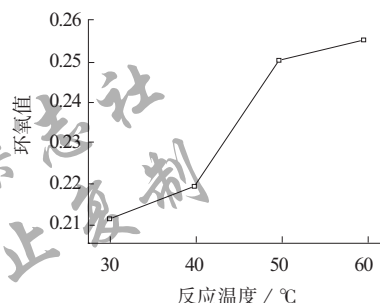


图2 第一步反应条件对环氧树脂环氧值的影响

如图 1 所示, 将第一步反应温度分别设定为 30, 40, 50, 60℃, 随着温度的升高, 反应产物的环氧值逐渐上升, 这说明提高反应温度有利于促进第一步反应的进行。环氧值的最大增幅出现在 40~50℃之间, 这说明较低温度不能够有效促使第一步反应发生, 而当温度大于 50℃以后, 温度对第一步的反应速率和反应程度的影响则不再明显。根据所得数据, 将第一步反应温度选定为 50℃。随后, 在第一步反应温度为 50℃, 第二步反应条件不变的情况下, 进一步研究了第一步反应时间对反应产物环氧值的影响, 如图 2 所示。

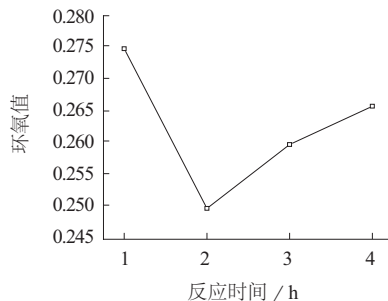


图2 第一步反应条件对环氧树脂环氧值的影响

由图 2 可知, 当第一步反应时间为 1 h 时, 反应产物的环氧值可高达 0.275, 这说明第一步反应比

较活泼,在较短时间内便发生较高等度的反应。随着反应时间延长,反应产物的环氧值先降低后升高。当反应时间为 2 h 时,反应产物的环氧值最低,为 0.25,这可能是由于分子链随反应时间延长而增长,所以导致环氧值有所降低;随后反应产物的环氧值继续升高,可能是由于长链的反应产物降解所导致的,但依然低于反应时间为 1 h 时的环氧值。根据以上结果,将第一步反应的反应条件选定为 50℃ 下反应 1 h。

将第一步反应的反应条件选定为 50℃ 下反应 1 h,第二步反应的时间设定为 2 h,对第二步反应的反应温度对反应产物环氧值的影响进行研究,实验结果如图 3 所示。

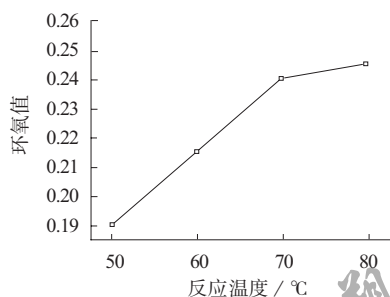


图 3 第二步反应条件对环氧树脂环氧值的影响

如图 3 所示,将第二步的反应温度分别设定为 50, 60, 70, 80℃,随着温度的升高,反应产物的环氧值逐渐上升,这说明提高反应温度也同样有利于促进第二步反应的进行。在 50~70℃ 之间,反应产物的环氧值几乎呈线性升高,当反应温度为 70℃ 时,反应产物的环氧值可达 0.24;随着反应温度继续升高至 80℃,最终产物的环氧值升高并不明显,所以将第二步反应的反应温度选定为 70℃。在确定了第一步反应条件和第二步反应温度后,同样对第二步反应的反应时间对最终产物环氧值的影响进行研究,如图 4 所示。

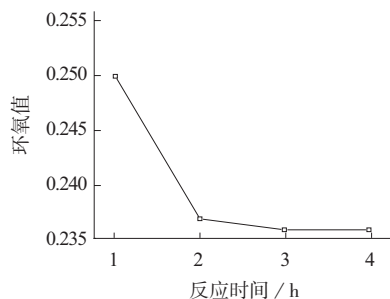


图 4 第二步反应条件对环氧树脂环氧值的影响

由图 4 可知,当第二步反应时间为 1 h 时,反应产物的环氧值可高达 0.25,这说明在 70℃ 下,较短

时间内便可以发生高程度的第二步反应。随着反应时间延长,反应产物的环氧值显著降低,当反应时间大于 2 h 后,最终产物的环氧值降低不再明显。这可能是由于随着反应时间的延长,部分反应产物的环氧基发生水解,从而导致了环氧值的降低。根据以上结果将第二步反应的反应条件选定为 70℃ 下反应 1 h。

(2) 环氧树脂结构分析。

利用 FTIR 仪对所得环氧树脂进行表征,结果如图 5 所示。

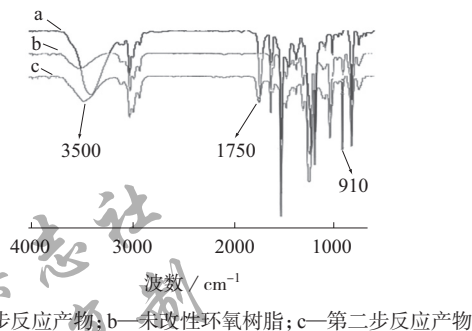


图 5 环氧树脂的 FTIR 谱图

图 5 中曲线 a 是第一步产物的红外谱图,其中在 3350 cm^{-1} 处为酚羟基的红外吸收峰,化学位移为 1710 cm^{-1} 处为酰胺键中的羰基信号峰。另外在 2270 cm^{-1} 左右没有发现异氰酸酯的红外吸收信号,这说明所加入的 1,6-己二异氰酸酯与双酚 A 完全发生反应。曲线 b 为第一步反应未加入 1,6-己二异氰酸酯条件下所得到的环氧树脂,在其红外谱图中可以观察到 1710 cm^{-1} 处为酰胺键中的羰基信号峰消失,但在 910 cm^{-1} 处出现了环氧键的信号峰,这说明在所采用的反应条件下第一步产物完全发生环氧化反应。曲线 c 为在第一步反应中加入了 60 mmol 的 1,6-己二异氰酸酯得到的环氧树脂,在其红外谱图中发现除了 910 cm^{-1} 处可以发现环氧键信号,同时在 1710 cm^{-1} 处也观察到了酰胺键中羰基的信号峰,这说明改性后环氧树脂中有聚氨酯链段的存在。另外经过第二步反应后,3350 cm^{-1} 处酚羟基信号峰明显减弱,这说明在氢氧化钠作用下,酚羟基与环氧氯丙烷发生了环氧化反应。

利用元素分析仪对五种环氧树脂产物进行表征,结果见表 1。表 1 结果表明,随着 1,6-己二异氰酸酯投料量的增加,所得环氧乙烷中 N 元素的比重明显升高,这也进一步说明在环氧乙烷的主链中成功引入了聚氨酯链段。

表1 环氧树脂的元素分析结果

试样编号	1,6-己二异氰酸酯 / mmol	C / %	H / %	N / %	O / %
1 [#]	0	68.73	6.93	0	18.18
2 [#]	60	63.57	6.82	1.05	15.44
3 [#]	70	64.77	6.91	1.26	17.02
4 [#]	80	64.62	6.91	1.47	16.15
5 [#]	90	64.36	6.82	1.98	16.44

2.2 环氧树脂固化过程的研究

环氧树脂预聚物的固化过程在 DSC 仪上进行,以 4,4'-二氨基二苯甲烷为固化剂,实验结果如图 6 所示。随着温度升高,环氧树脂的预聚物在 50℃时便开始出现固化现象,140℃放热热焓最大。随着温度继续升高,在 210℃时又出现较为微弱的固化现象。这说明环氧树脂的预聚物在 140℃时已完成大部分产物的固化,当温度继续提高后固化反应速率减弱。综合生产成本考量,将环氧树脂预聚物的固化条件选定为 110℃反应 1 h,升高至 140℃后反应 2 h,继续升高至 160℃后再反应 1 h。利用上述选用的固化条件,将环氧树脂与固化剂在模具中混合均匀,然后进行固化环氧树脂的制备。

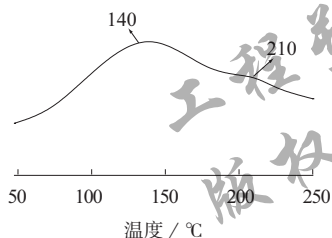


图6 环氧树脂预聚物固化过程的 DSC 曲线

2.3 固化环氧树脂的热稳定性

图 7 为固化后的环氧树脂样品的 TG 曲线。

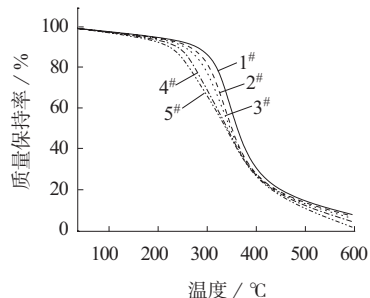


图7 固化环氧树脂的 TG 曲线

其中,1[#]试样为第一步反应不加入 1,6-己二异氰酸酯的固化环氧树脂试样,在这五种试样中,1[#]的环氧值最高,交联密度最大,所以其热稳定性相对其它试样来说较为优异。在 600℃时,试样的残炭率可达 8.3%。随着第一步反应中加入的 1,6-己二异氰酸酯的量逐渐增加,固化后环氧树脂的热稳定

性逐渐降低,这是因为在环氧树脂预聚物中引入酰胺键后,导致环氧键的密度降低,从而导致固化环氧树脂的交联密度相应降低。2[#]~5[#]试样在 600℃时残炭率分别为 7.5%,6.4%,4.8%,2.1%。

2.4 固化环氧树脂的拉伸性能

为了研究聚酰胺链段引入后对环氧树脂韧性的改善程度,对固化后的环氧树脂样品进行了拉伸性能测试,测试结果见表 2。

表2 环氧树脂样品的拉伸性能

试样编号	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
1 [#]	23.2	8.52
2 [#]	20.4	36.7
3 [#]	17.8	53.6
4 [#]	15.3	78.2
5 [#]	13.0	130.1

由表 2 可知,未改性环氧树脂的拉伸强度较高,可达 23.2 MPa,但断裂伸长率仅有 8.52%,这说明环氧树脂的力学强度较高,但是韧性较差,容易发生脆断。随着环氧树脂主链中聚氨酯链段含量的增加,所得固化环氧树脂的拉伸强度有所降低,但断裂伸长率显著增加,这说明聚氨酯链段的引入增加了环氧树脂链段的柔性,从而使其韧性得到了改善。当第一步反应中加入 1,6-己二异氰酸酯的摩尔数(60 mmol)为双酚 A(20 mmol)的 3 倍时(2[#]试样),所得固化环氧树脂的拉伸强度为 20.4 MPa,断裂伸长率则可达到 36.7%;当第一步反应中加入 1,6-己二异氰酸酯的物质的量为双酚 A 的 4.5 倍时(5[#]试样),所得固化环氧树脂的拉伸强度下降较多,为 13.0 MPa,断裂伸长率则可高达 130.1%。

3 结论

(1) 采用两步法合成了一系列聚氨酯改性的环氧树脂预聚物,通过反应条件优化将第一步反应条件确定为 50℃下反应 1 h,第二步反应条件确定为 70℃下反应 1 h,并通过 FTIR 和元素分析对环氧树脂预聚物的结构进行了表征。

(2) 利用 4,4'-二氨基二苯甲烷作为固化剂,通过 DSC 进行固化过程研究,将固化条件确定为 110℃反应 1 h,升高至 140℃后反应 2 h,继续升高至 160℃后再反应 1 h。

(3) 对固化环氧树脂的热稳定性和拉伸性能进行研究发现,聚氨酯链段的引入可以有效提高环氧树脂样品的韧性,但是会在一定程度上降低其拉伸强度和热稳定性。

参考文献

- [1] 刘恒昌. 新型环氧树脂的合成、结构和性能研究 [D]. 吉林: 吉林大学, 2014.
Liu Hengchang. Study on synthesis, structure and properties of new epoxy resins[D]. Jinlin: Jinlin University, 2014.
- [2] Zhan Jing, Song Lei, Nie Shibin, et al. Combustion properties and thermal degradation behavior of polylactide with an effective intumescent flame retardant[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(3):291-296.
- [3] Wang Deyi, Das A, Costa F R, et al. Synthesis of organo Co-Al layered double hydroxide via a novel single step self-assembling method and its use as flame retardant nanofiller in PP[J]. Langmuir, 2010, 26(17):14 162-14 169.
- [4] Yamauchi T, Yuuki A, Wei G, et al. Immobilization of flame retardant onto silica nanoparticle surface and properties of epoxy resin filled with the flame retardant-immobilized silica[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2009, 47(22):6 145-6 152.
- [5] 陈卓. 热可控降解含磷硅脂环族环氧树脂的合成和改性研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
Chen Zhuo. Synthesis and modification of thermo-degradable controllable phosphorus silicon-containing cycloaliphatic epoxy resins[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.
- [6] 康念军. 改性环氧树脂体系的设计合成及性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
Kang Nianjun. Design, synthesis and application of modifier for epoxy resins[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011.
- [7] 刘银玲. 联苯芳香酯类液晶环氧树脂的合成、固化及机械性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
Liu Yinling. Synthesis, curing and mechanical properties of a liquid crystalline epoxy with biphenol and aromatic ester group[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [8] 胡慧慧, 张瑜, 闫波, 等. 超支化聚酰胺酯 / 环氧树脂力学性能的研究 [J]. 化工新型材料, 2009, 37(5):85-88.
Hu huihui, Zhang Yu, Yan Bo, et al. Effect of hyperbranched polyamide ester on mechanical properties of epoxy resin[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(5):85-88.
- [9] Zhang Hui, Tang Longcheng, Zhang Zhong, et al. Fracture behaviours of in situ silica nanoparticle-filled epoxy at different temperatures[J]. Polymer, 2008, 49(17):3 816-3 825.
- [10] Sheng Jianguo, Zeng Ping, Shan Yudi. Study on the synthesis and properties of waterborne epoxy resin and curing agent[J]. Advanced Materials Research, 2013, 815:547-551.
- [11] Chang H L, Chen C M, Sun C H. The study on synthesis and impact properties of novel dual polymerization of epoxy composite materials to green production process[J]. Advanced Materials Research, 2014, 887-888:3-6.
- [12] Alhousami M H M, Al-Kamali A S N, Athawale A A. Synthesis and characterization of novel sulphanilamide / epoxy resin modified polyester for thermal stability and impact strength[J]. Open Journal of Polymer Chemistry, 2014, 4:115-127.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000 ~ 2016 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 17 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 2004 ~ 2016 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 400 元 / 套。

2. 2000 ~ 2016 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元 / 盘。本光盘除收录 2000 ~ 2016 年 17 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 3 300 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>