

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.11.004

缩水甘油封端聚氨酯的合成及其增韧改性环氧树脂的研究

陈庚^{1,2,3}, 李镇江^{1,2,3}, 梁玮^{1,2,3}, 张林^{1,3}

(1. 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川绵阳 621900; 2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川绵阳 621010;

3. 西南科技大学-中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 极端条件物质特性联合实验室, 四川绵阳 621010)

摘要:以甲苯二异氰酸酯、聚丙二醇为主要原料, 制得异氰酸酯基(—NCO)封端的聚氨酯预聚体(NCOPUR), 然后利用缩水甘油进行再封端, 制得缩水甘油封端聚氨酯(GAPUR)。采用FTIR对GAPUR的结构进行表征, 用DSC分析GAPUR的微相分离, 并研究了以间苯二甲胺作为固化剂固化GAPUR/环氧树脂(EP)复合体系的力学性能, 利用在线FTIR监测复合体系的固化过程, 用SEM观察固化体系拉伸断面的表面微观形貌。结果表明, 间苯二甲胺在60℃固化2 h, 体系可完全固化; GAPUR的加入显著提高了EP的韧性。

关键词:缩水甘油; 聚氨酯; 环氧树脂; 增韧改性

中图分类号: TQ322.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)11-0016-03

Synthesis of Glycidol-terminated Polyurethane and Its Modified Epoxy Resin

Chen Geng^{1,2,3}, Li Zhenjiang^{1,2,3}, Liang Wei^{1,2,3}, Zhang Lin^{1,3}

(1. Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 2. School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 3. Joint Laboratory for Extreme Condition Matter properties, Southwest University of Science and Technology and Research Center of Laser Fusion, CAEP, Mianyang 621010, China)

Abstract: Isocyanate-terminated polyurethane prepolymer (NCOPUR) was prepared through the reaction of tolylene-2, 4-diisocyanate (TDI) and poly(propylene glycol) (PPG). With glycidol as end capping agent of NCOPUR, glycidol-terminated polyurethane (GAPUR) was prepared. The structure of GAPUR was characterized by FTIR and phase separation was confirmed by DSC. GAPUR/EP were cured by m-xylylenediamine (m-XDA), their mechanical properties were studied. The curing process of GAPUR/EP was monitoring with on-line FTIR. The morphology of the fractured surface of the tensile strength test specimen was investigated by SEM. The results showed that GAPUR/EP could be cured completely in two hours at 60℃, the toughness of EP were improved remarkably by adding GAPUR.

Keywords: glycidol; polyurethane; epoxy resin; toughening

环氧树脂(EP)具有粘接强度高、力学强度好、电气性能和耐酸碱性能好等优点, 被广泛用作粘合剂、电气材料和绝缘材料。但其固化产物交联密度高、脆性大、冲击性能及耐酸碱性能差等缺点限制了其在某些高端技术领域的发展和应用^[1-2]。近年来, 通过聚氨酯(PUR)对EP增韧成为研究热点^[3-5]。

PUR具有耐低温、抗振动疲劳性能佳、冲击强度和剥离强度高等特点, 但异氰酸酯基(—NCO)封端的PUR预聚体(NCOPUR)对潮气敏感, 固化时易与潮气作用释放出CO₂, 致使材料呈多孔状结构, 从而影响其应用^[6-7]。将EP与PUR进行复合, 可制备出兼具两者优点的高强度、高韧性和耐高低温性能的聚合物体系, EP/PUR已在航空航天等领域的结构材料中得到广泛应用, 但EP/PUR存在固化剂与环氧基团、—NCO基团的反应速率不匹配

等问题。为了解决上述问题, 笔者所在课题组相继合成出了二缩水甘油乙醇胺、二缩水甘油二甘醇胺封端的PUR, 并以此与EP复合, 研制出性能优良的EP/PUR胶粘剂^[8-9]。

笔者首先以甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚丙二醇(PPG)为原料, 制得NCOPUR, 再通过缩水甘油进行封端, 制得缩水甘油封端聚氨酯(GAPUR)。由于该GAPUR与EP含有相同的环氧基团, 故其相容性较好且固化速率匹配, 通过其对EP进行增韧改性, 可显著提高EP的韧性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPG(相对分子量分别为1 000和2 000)、缩水

联系人: 张林, 研究员, 从事特种功能材料的开发、应用研究工作

收稿日期: 2012-08-18

甘油、间苯二甲胺(m-XDA):分析纯,阿拉丁试剂有限公司;

TDI、二月桂酸二丁基锡(DBTDL):分析纯,成都市科龙试剂厂;

己二醇二缩水甘油醚、环氧丁基醚:工业级,深圳佳迪达化工有限公司;

EP:E-44,工业级,中昊晨光研究所。

1.2 仪器、设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 6700型,美国 Nicolet 公司;

冲击试验机:CHARPY X CJ-40型,承德实验仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM):HITACHIS-570型,日本日立公司;

微机控制电子万能材料试验机:HY-1080型,上海衡仪精密仪器有限公司。

1.3 GAPUR 的合成^[10]

将在110℃脱水2 h的PPG加入装有搅拌装置、回流冷管、恒压滴液漏斗和通干燥氮气的250 mL四口烧瓶中,再加入TDI,升温至80℃,待体系中异氰酸酯含量达到理论值后,停止反应,降温至40℃。接着缓慢滴加一定量的缩水甘油,滴加完成后,升温至60℃继续反应2 h,加入0.2%(质量比,相对于PPG)的DBTDL,继续反应,直至—NCO消失为止,停止反应。GAPUR的合成反应示意图如图1所示。

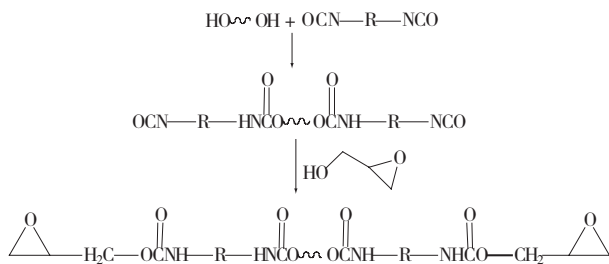


图1 GAPUR的合成反应示意图

1.4 GAPUR/EP 的制备

向GAPUR中加入EP、活性稀释剂、固化剂m-XDA(固化剂胺值:基体树脂环氧值=1.05:1),然后在60℃下固化2 h,制得GAPUR/EP。

1.5 性能测试

(1)滴定分析:中间体及产物的环氧值及异氰酸酯值采用化学滴定分析法测试,环氧值采用盐酸丙酮法,异氰酸酯值采用二正丁基胺法。

(2)FTIR分析:用KBr压片法制样,分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数为32次。

拉伸强度按GB 1040-1979测试。

冲击强度按GB 1043-1979测试,无缺口试样。

断面形貌分析:采用SEM对经m-XDA固化的GAPUR/EP拉伸断面的形貌进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 GAPUR 的 FTIR 分析

图2为NCOPUR与GAPUR的FTIR谱图。其中3311 cm⁻¹处为NCOPUR的氨基键中N—H的伸缩振动峰,2273 cm⁻¹处为NCOPUR的氨基键中—NCO的伸缩振动峰。缩水甘油对NCOPUR封端的过程中,缩水甘油中的羟基与NCOPUR中的一NCO反应,最终生成GAPUR的氨基键,因此2273 cm⁻¹处的一NCO峰消失,同时出现了1014, 973, 902 cm⁻¹处环氧基团的特征峰^[6]。上述信息表明,GAPUR已被成功合成。

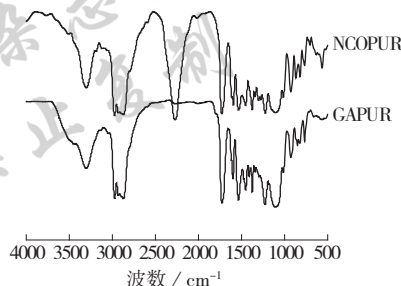


图2 NCOPUR与GAPUR的FTIR谱图(PPG相对分子质量为2000)

图3为GAPUR/EP固化过程的在线FTIR谱图。由图3可知,环氧基团的特征吸收峰(1014, 973, 902 cm⁻¹处)随着固化过程的进行逐渐消失,同时生成醇羟基(3311 cm⁻¹处的吸收峰向3436 cm⁻¹处移动且变强)。GAPUR/EP在60℃固化120 min和135 min时基本上完全相同,因此可以认为GAPUR/EP固化2 h可实现完全固化。

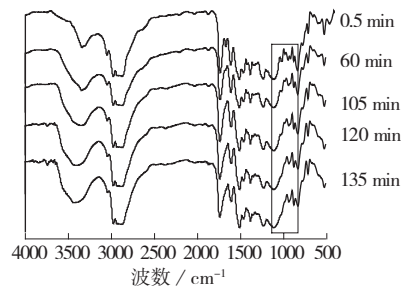


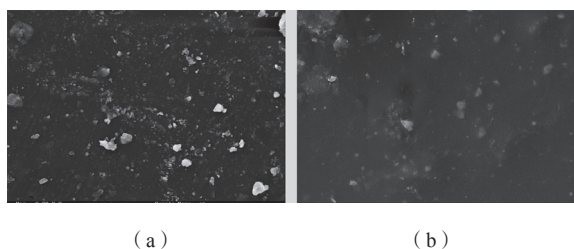
图3 GAPUR/EP固化过程的在线FTIR谱图(PPG的相对分子质量为2000)

2.2 GAPUR 拉伸断面的 SEM 分析

图4示出经m-XDA固化的GAPUR拉伸断面

的 SEM 照片(PPG 的相对分子质量分别为 1 000, 2 000)。

从图 4 可知,两种 GAPUR 固化物的网络结构中均分离出一些小颗粒,这表明在网络结构中存在异质结构^[10]。对比图 4a、图 4b 发现,图 4a 中颗粒相对较多,说明硬段和软段的混合相增加,图 4b 的断面相对较为粗糙,说明硬段与软段的相分离更明显,表明采用相对分子质量为 2 000 的 PPG 制得的 GAPUR 的韧性优于采用相对分子质量为 1 000 的 PPG 制得的 GAPUR,故笔者采用相对分子质量为 2 000 的 PPG 制备 GAPUR。



a—PPG 的相对分子质量为 1 000 ; b—PPG 的相对分子质量为 2 000

图 4 经 m-XDA 固化的 GAPUR 的断面 SEM 照片

2.3 GAPUR/EP 的力学性能

表 1 示出 GAPUR 含量对 GAPUR/EP 力学性能的影响。从表 1 可以看出,随着 GAPUR 含量的增加, GAPUR/EP 的拉伸强度呈现出先增大后降低的趋势;而冲击强度和断裂伸长率却逐渐增加,以至于当 GAPUR 含量大于 50% 以后,试样不能被冲断。

表 1 GAPUR 含量对 GAPUR/EP 力学性能的影响

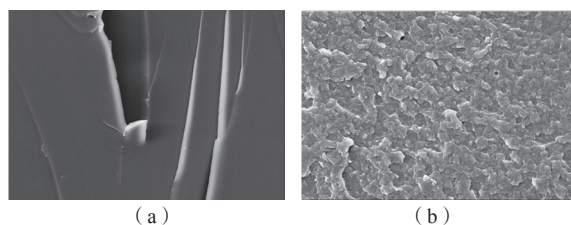
项目	GAPUR 的质量分数 / %					
	0	10	20	30	40	50
拉伸强度 / MPa	59	61	46	40	34	30
断裂伸长率 / %	5	9	14	17	19	20
冲击强度 / kJ·m ⁻²	11	17	25	29	34	40

2.4 GAPUR/EP 拉伸断面的 SEM 分析

图 5 为纯 EP 与 GAPUR/EP (GAPUR 的质量分数为 50%) 固化物拉伸断面的 SEM 照片。

从图 5 可以看出,纯 EP 固化物的拉伸断面裂口较为尖锐,非常光滑,且断裂方向集中,说明裂纹扩展的阻力很小,几乎没有塑性变形,其断裂行为属于典型的脆性断裂;而 GAPUR/EP 的拉伸断面较为圆滑,断面界限模糊,断裂方向趋向分散,有的甚至出现明显的树枝状结构,有的为手指指纹状结构,并带有凹凸不平的凹坑,显示出韧性断裂特征。综

上所述, GAPUR 的加入增加了 EP 的韧性。



a—纯 EP ; b—GAPUR/EP (GAPUR 的质量分数为 50%)

图 5 纯 EP 与 GAPUR/EP 固化物拉伸断面的 SEM 照片

3 结论

(1) 成功制备了 GAPUR, 利用 FTIR 验证了其结构。

(2) 采用 m-XDA 对 GAPUR/EP 进行固化, 通过在线 FTIR 监测固化过程, 确定了其最佳固化时间为 2 h。

(3) 由于 GAPUR, EP 中均含有羟基, 故其相容性好。

(4) GAPUR 的加入显著提高了 EP 的韧性。

参考文献

- [1] 陈平, 刘胜平. 环氧树脂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [2] 钱军民, 李旭祥. 环氧树脂改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2001, 29 (10): 50-53.
- [3] 郭红红, 单国荣, 翁志学. 聚醚型聚氨酯增强增韧环氧树脂的研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 2007, 23 (3): 253-258.
- [4] 孙涛, 官建国, 余剑英, 等. 端氨基聚氨酯的合成及增韧环氧树脂的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21 (1): 117-124.
- [5] 黄先威, 刘竞超, 万金涛, 等. 刚性聚氨酯增韧改性环氧树脂的研究 [J]. 工程塑料应用, 2005, 33 (2): 19-22.
- [6] Chen Der-Shyang, Ma Chen-Chim, Hsia Hung-Chung, et al. Preparation and characterization of cryogenic adhesives (I): Glycidyl-terminated polyurethane resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 51 (7): 1 199-1 206.
- [7] Ma Chen-Chim, Hsia Hung-Chung, Chen Der-Shyang, et al. Synthesis and characterization of cryogenic adhesives based on epoxy-modified polyurethane resin systems [J]. Polymer International, 1994, 35 (4): 361-370.
- [8] 罗健军, 梁玮, 李镇江, 等. 二缩水甘油乙醇胺封端聚氨酯/环氧树脂胶粘剂的研制 [J]. 中国胶粘剂, 2011, 20 (3): 25-29.
- [9] 罗健军, 刘强, 李镇江, 等. 二缩水甘油二甘醇胺封端聚氨酯型深冷胶粘剂的合成、表征及其性能研究 [J]. 化学与黏合, 2011 (4): 4-8.
- [10] 罗健军, 扎西, 梁玮, 等. 缩水甘油胺型聚氨酯胶粘剂的性能研究 [J]. 强激光与粒子束, 2011, 23 (10): 2 673-2 677.

欢迎订阅, 欢迎投稿, 欢迎刊登广告