

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.04.006

DCPDE/PUR 互穿聚合物网络的制备与表征

禹欣涛,王欢欢,李新法,陈金周,牛明军,郭凯

(郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450001)

摘要:以聚氨酯(PUR)预聚体、二氧化双环戊二烯环氧树脂(DCPDE)为基体,分别以顺丁烯二酸酐(MA)和甘油为固化剂和促进剂,制备了新型 DCPDE/PUR 互穿聚合物网络(IPNs)复合材料。采用红外光谱法、热重分析法和差示扫描量热法等手段对该 IPNs 材料的化学结构、热性能和力学性能进行了表征。结果表明, PUR 加入 DCPDE 固化体系,形成了 IPNs 结构,提高了复合材料的韧性,降低了刚性。PUR 质量分数为 30% 时,复合材料的拉伸强度相对稳定,冲击强度提高了 16.4 kJ/m²,断裂伸长率提高了 12.4%,弯曲强度略微降低;复合材料的热分解温度在 360℃ 以上,热稳定性良好。

关键词: 二氧化双环戊二烯环氧树脂; 聚氨酯; 互穿网络

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)04-0024-03

Preparation and Characterization of DCPDE/PUR IPNs

Yu Xintao, Wang Huanhuan, Li Xinfu, Chen Jinzhou, Niu Mingjun, Guo Kai

(College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The interpenetrating polymer networks (IPNs) of polyurethane / dicyclopentadiene dioxide epoxy (DCPDE / PUR) were prepared with PUR prepolymer and DCPDE as base resins, and maleic anhydride (MA) as curing agent, glycerol as accelerant. The chemical structures, the thermal properties and mechanical properties of the IPNs were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Thermo Gravimetric Analyzer and Differential Scanning Calorimeter. The result showed that the IPNs was formed after polyurethane added into curing system of dicyclopentadiene dioxide epoxy resin, and the tenacity of the IPNs was remarkably promoted. When the mass fraction of PUR was 30%, the tensile strength of the IPNs was relatively stable, the impact strength was increased by 16.4 kJ/m², the elongation was increased by 12.4%, and the flexural strength was little decreased. It was also showed that the IPNs had good thermal stability with high decomposition temperatures ($T_d > 360^\circ\text{C}$).

Keywords: dicyclopentadiene dioxide epoxy; polyurethane; interpenetrating polymer networks

二氧化双环戊二烯环氧树脂(DCPDE)是一种脂环族环氧树脂,固化产物刚性大,耐热性好,广泛用于耐高温互感器、浇铸胶、玻璃钢及干法成型的层压制件等领域^[1-2]。但其力学强度较双酚 A 型环氧树脂低,因此应用受到了限制^[3]。

聚氨酯(PUR)具有良好的弹性、力学稳定性,与 DCPDE 混合,能形成性能优良的 DCPDE/PUR 互穿聚合物网络(IPNs)^[4]。目前,IPNs 的研究主要集中在 PUR 与双酚 A 型环氧树脂的互穿聚合物网络^[5],而对 PUR 与 DCPDE 的互穿聚合物网络研究主要集中在涂料领域^[2],在工程应用方向研究较少。

笔者通过物理共混和化学交联制备了 DCPDE/PUR 互穿聚合物网络材料,该材料具有优异的韧性和耐热性,扩大了 DCPDE 在耐高温复合材料方

面的应用范围,为新的高性能复合材料设计、制备及其应用提供科学依据。

1 实验部分

1.1 原材料

DCPDE: 207[#], 天津晶东化学复合材料公司;

PUR: NR9240 型预聚体, 洛阳黎明化工研究院;

顺丁烯二酸酐(MAH): 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司;

丙三醇(甘油): 分析纯, 天津市江天化工技术有限公司;

二月桂酸二丁基锡: 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂。

联系人: 李新法, 教授, 主要从事高分子材料改性研究

收稿日期: 2012-01-19

1.2 设备和仪器

磁力搅拌器: 85-1 型, 金坛市恒丰仪器厂;

电热鼓风干燥箱: 101-A1 型, 北京中兴伟业仪器有限公司;

万能制样机: ZHY-W 型, 河北承德实验机厂;

悬臂梁冲击试验机: XJU-22 型, 河北承德实验机厂;

电子万能试验机: CMT-5104 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet Protege 460 型, 美国 Nicolet 公司;

热重分析 (TGA) 仪: TG209 型, 德国 NETZSCH 公司;

示差扫描量热 (DSC) 仪: TG204 型, 德国 NETZSCH 公司。

1.3 试样制备

将 PUR 预聚体按不同质量比加入以 MAH 为固化剂、甘油为促进剂的 DCPDE 混合体系, 滴加催化剂二月桂酸二丁基锡, 60℃ 恒温, 机械搅拌 30 min 形成均匀混合体系后, 倒入涂有脱模剂的模具中, 按一定升温程序固化, 制备互穿网络, 参照相关标准制备试样。

1.4 性能测试

用 TGA 仪, 将样品以 10℃/min 的速率升温, 在 N₂ 气氛下, 记录从 25~600℃ 的热重曲线;

用 FTIR 仪, 将样品用 KBr 压片后, 在 400~4000 cm⁻¹ 波数范围记录红外光谱;

用 DSC 仪, 以 10℃/min 的速率升温, 在 N₂ 气氛下记录样品 25~400℃ 的热量变化曲线;

用电子万能试验机, 以 5 mm/min 的拉伸速率, 在 23℃, 相对湿度 50% 的环境下测试样品的拉伸强度 (σ_b), 断裂伸长率 (δ), 参照标准 GB/T 1040.2-2006;

用电子万能试验机, 以 2 mm/min 的弯曲速度, 固定挠度为 5 mm, 跨距为 80 mm, 在 23℃, 相对湿度 50% 的环境下测试样品的弯曲强度 (σ_f), 参照标准 GB/T 9341-2008;

用悬臂梁冲击试验机, 在 23℃, 相对湿度 50% 的环境下测试样品的冲击强度 (a_k), 参照标准 GB/T 1043.1-2008。

2 结果与讨论

2.1 DCPDE/PUR IPNs 的力学性能

图 1 和图 2 分别给出了 DCPDE/PUR 复合材

料的冲击强度、断裂伸长率、拉伸强度、弯曲强度与 PUR 质量分数的关系。

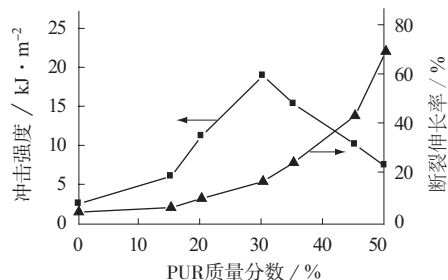


图 1 DCPDE / PUR IPNs 的冲击强度、断裂伸长率与 PUR 含量关系

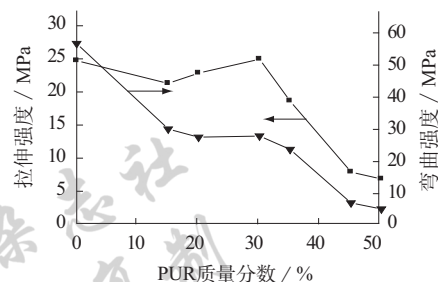


图 2 DCPDE / PUR IPNs 的拉伸及弯曲强度与 PUR 含量的关系

由图 1 和图 2 可见, PUR 质量分数在 0~30% 内, 复合材料的冲击强度增加了 16.4 kJ/m², 拉伸强度呈现先下降再上升的趋势, 这可能是因为 DCPDE 与 PUR 两相之间相互穿插, 形成了互穿网络, 提高了应力传递的能力, 增强了复合材料的韧性。

当 PUR 组分含量较少时, 复合材料的冲击强度、断裂伸长率只有较少提高, 弯曲强度呈下降趋势。这可能是因为加入的 PUR 较少, PUR 只能以分散相分散在 DCPDE 的连续相中, 两相之间不能很好地形成网络结构, 当受到外力的单轴拉伸时, 连续相与分散相相容性较弱的界面容易发生宏观破坏。

而随着 PUR 含量的继续增加, 材料的冲击强度和拉伸强度逐渐增加, 弯曲强度相对稳定, 说明 PUR 与 DCPDE 相互穿插, 两相强迫互容, 形成了很好的 IPNs, 提高了 DCPDE 的韧性, 体现出 IPNs 的协同效应^[5]。

当加入 PUR 超过 30% 时, 冲击强度、拉伸强度开始降低, 原因可能是 PUR 含量过多, 破坏了 DCPDE 的连续相, 两者之间相容性变差, 虽然整个体系的断裂伸长率继续上升, 但拉伸和冲击强度开始降低, 综合力学性能变差。

综合上述分析, 以 PUR 质量分数为 30% 制备

的IPNs,其拉伸强度与纯DCPDE相差不大,而冲击强度较纯DCPDE增加了 16.4 kJ/m^2 ,断裂伸长率提高了12.4%,弯曲强度降低了28.7 MPa,综合力学性能优异,因此按此配比制备IPNs,对其分析研究。

2.2 DCPDE/PUR IPNs的红外谱图分析

将PUR预聚体、未改性的DCPDE和DCPDE/PUR IPNs分别做FTIR分析,曲线如图3所示。

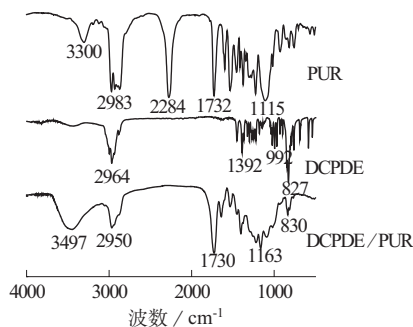


图3 PUR,DCPDE和DCPDE/PUR IPNs的红外谱图

由图3可知,当DCPDE和PUR形成IPNs后,对应 827 cm^{-1} 处的环氧特征峰减弱, 2284 cm^{-1} 处的一NCO消失,可以推测在互穿网络形成中,包含:(1)DCPDE中的环氧基在丙三醇的促进作用下,与MAH发生开环反应,固化交联;(2)PUR分子中的一NCO基团与羰基反应生成氨酯结构;(3)PUR分子中的一NCO基团与相邻PUR分子中氨基甲酸酯基、脲基等含有活泼氢的基团在加热时可以发生交联反应;而反应体系中没有出现环氧基与一NCO基团生成的恶唑烷酮对应的峰值,可见两组分间未发生化学结合,是典型的IPNs结构。

2.3 DCPDE/PUR IPNs的热失重分析

分别对未改性的DCPDE和DCPDE/PUR IPNs做TG测试,曲线如图4所示。

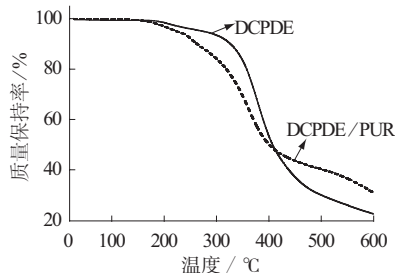


图4 DCPDE与DCPDE/PUR IPNs的热失重分析曲线

由图4可以看出,在 $25\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,PUR的加入对IPNs材料的热降解有一定干扰作用,IPNs的分解温度(T_d)为 $364.9\text{ }^{\circ}\text{C}$,比纯DCPDE T_d ($379.4\text{ }^{\circ}\text{C}$)低了3.8%,这可能是由于PUR中存在的

氨基甲酸酯基团,其热稳定性较差,影响到复合材料的 T_d 。

但IPNs与纯DCPDE的TG曲线变化趋势相似,这说明DCPDE/PUR IPNs材料的热分解过程主要发生在DCPDE的主化学键上,PUR的存在并没有改变IPNs的热降解机理。

2.4 DCPDE/PUR IPNs的差热分析

分别对未改性DCPDE和DCPDE/PUR IPNs进行DSC分析,其曲线见图5。

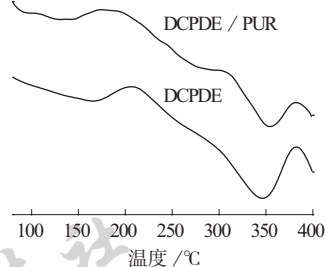


图5 DCPDE与DCPDE/PUR IPNs的DSC曲线

PUR的加入使得DCPDE/PUR复合材料的玻璃化转变温度(T_g , $151.7\text{ }^{\circ}\text{C}$)比纯DCPDE T_g ($183.7\text{ }^{\circ}\text{C}$)低17%,这可能是由于PUR中柔性链段的存在导致 T_g 有所降低。

3 结论

用物理共混和化学交联方法制备了DCPDE/PUR IPNs复合材料。在研究的范围内,复合材料的 T_d 和 T_g 均随PUR含量的增加而有所降低,当PUR质量分数为30%时, T_d 在 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。

PUR的加入提高了复合材料的柔性,降低了DCPDE本身的刚性;PUR的质量分数为30%时,复合材料的综合性能优异,其拉伸强度为24.8 MPa,断裂伸长率为14.7%,弯曲强度为26.4 MPa,冲击强度为 18.71 kJ/m^2 。

参考文献:

- [1] 李丽,阎丽静,彭军,等.高性能环氧树脂二氧化双环戊二烯的制备[J].精细石油化工,2007,24(3):24-27.
- [2] 宋文生,蔡俊青,韩冰冰.二氧化双环戊二烯环氧树脂固化工艺研究[J].中国胶粘剂,2010,19(1):12-16.
- [3] 王德中.环氧树脂生产与应用[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [4] 李瑛,茅素芬.环氧树脂/聚氨酯半互穿网络聚合物的研究[J].高分子材料科学与工程,1997,13(2):21-24.
- [5] Mahesh K P O, Alagar M, Jothibasu S.A comparative study on the preparation and characterization of aromatic and aliphatic bismaleimide modified polyurethane-epoxy interpenetrating polymer network matrices[J].Appl Polym Sci,2006,(99):3592-3602.