

EP/PUR 梯度互穿网络聚合物的制备及其拉伸性能研究

穆中国 王源升

(海军工程大学, 武汉 430033)

摘要 提出一种新的方法对梯度互穿网络聚合物(IPNs)中梯度组分的分布进行设计,并采用逐层浇注的方法制备了不同层数的环氧树脂/聚氨酯(EP/PUR)IPNs,对其拉伸性能进行了研究。研究表明,EP/PUR 梯度IPNs的拉伸性能受梯度层数的影响,梯度层数越多,拉伸弹性模量越小,拉伸强度高,但当梯度层数超过7层后,拉伸强度有所降低;EP/PUR 梯度IPNs的拉伸性能优于EP和EP/PUR普通IPNs。

关键词 环氧树脂 聚氨酯 互穿网络聚合物 梯度 拉伸性能

互穿网络聚合物(IPNs)是指2种或2种以上交联聚合物相互贯穿而形成的交织聚合物网络,由于其可以提高材料性能的协同效应、来源广泛、成本低、性能优异而被广泛应用于电子、汽车、医疗器械、防震等领域。梯度IPNs作为IPNs的一个分支,其性能往往比相同组成的IPNs更为优越,更具研究价值^[1]。环氧树脂/聚氨酯(EP/PUR)IPNs体系是近年来的研究热点,研究人员已研究了不同种类的EP/PUR的IPNs体系^[2-6]。然而有关EP/PUR梯度IPNs的设计制备和力学性能的研究尚未见文献报道。笔者对此进行了初步研究,首先提出一种新的方法对梯度IPNs中梯度组分的分布进行设计,并采用逐层浇注法分别制备了3、5、7、9、11层的EP/PUR梯度IPNs,对其拉伸性能进行了研究。

1 梯度组分分布的设计

目前有关浇注型梯度IPNs组分分布的数学模型的研究报道很少。针对这种情况,笔者提出一种新的方法对梯度组分的分布进行设计,其具体推导过程如下:

假设梯度组分的质量分数沿材料的中心层到材料的两个表面层呈对称性阶梯递增,梯度材料的层数为奇数,中心层为纯基体层,并且每一层材料的厚度相同。由于梯度组分呈现对称分布,故取中心层及其上方的梯度层为研究对象。如求得其上方梯度层中梯度组分分布情况,即可求得所有层中梯度组分的分布情况。

另中心层的底面为XOY平面,Z轴垂直于板面,设所制备的梯度材料为 n (n 为奇数)层,以 z_1 为中心层上表面坐标,依次向上以 $z_2, z_3, \dots, z_i, \dots, z_{\frac{n+1}{2}}$ ($z_1 < z_2 < \dots < z_i < \dots < z_{\frac{n+1}{2}}$)表示其上方其它梯度层的上表面坐标,令 ϕ 为梯度材料外表面层中梯度组分的体积分数,将梯度组分在所有层中的体积分布情况

拟合为 ϕ 和 z_i 的连续函数,其表达式为:

$$\phi_i = \phi \frac{z_i - z_1}{z_{\frac{n+1}{2}} - z_1}^k \quad (1)$$

式中: ϕ —— z_i 层梯度组分的体积分数;

k ——梯度因子。

另 $z_1 = \frac{h}{n}$, $z_i = \frac{ih}{n}$, $z_{\frac{n+1}{2}} = \frac{n+1}{2n}h$ (h 为梯度材料的总厚度),代入(1)式可得:

$$\phi_i = \phi \left(2 \frac{i-1}{n-1} \right)^k, (i = 1, 2, \dots, \frac{n+1}{2}) \quad (2)$$

下面由梯度材料两组分的质量比来确定 ϕ 。

设梯度组分的总质量为 m_1 ,基体组分的总质量为 m_2 , $m_2/m_1 = A$;设中心层质量为 m_0 ,体积为 V_0 ,梯度组分的密度为 ρ ,基体组分的密度为 ρ ,由于所有层的厚度相同,故梯度材料中每一单层的体积 $V_i = V_0 = m_0/\rho$;在中心层及其上方任意梯度单层中,梯度组分的质量 m_i 为:

$$m_i = V_i \phi_i \rho = \frac{m_0}{\rho} \rho \phi \left(2 \frac{i-1}{n-1} \right)^k \quad (3)$$

由于梯度组分呈现对称分布,所以梯度组分的总质量 m_1 为:

$$m_1 = 2 \sum_{i=1}^{\frac{n+1}{2}} \frac{m_0}{\rho} \rho \phi \left(2 \frac{i-1}{n-1} \right)^k \quad (4)$$

同理可求得基体组分的总质量 m_2 为:

$$m_2 = 2 \sum_{i=1}^{\frac{n+1}{2}} m_0 [1 - \phi \left(2 \frac{i-1}{n-1} \right)^k] - m_0 \quad (5)$$

由 $m_2/m_1 = A$,联解(4)、(5)式,可求得 ϕ 为:

$$\phi = \frac{n}{2(A \frac{\rho}{\rho} + 1) \sum_{i=1}^{\frac{n+1}{2}} \left(2 \frac{i-1}{n-1} \right)^k} \quad (6)$$

由此可知, 在 A 、 m_0 、 ρ 、 ρ 、 n 、 k 确定的情况下, 通过 (3) 式和 (6) 式便可求得梯度材料任意单层中梯度组分和基体的质量, 从而获得梯度组分的分布情况。

2 实验部分

2.1 原材料

EP: E-44, 环氧值为 0.44 eq/100 g, 岳阳石化厂;

N,N -二甲基苄胺 (BDMA): 化学纯, 上海博达化工有限公司;

乙二醇、丙三醇: 分析纯, 上海医药公司;
2,4-甲苯二异氰酯 (TDI): 化学纯, 天津医药公司;

聚醚: N303, 工业品, 金陵石化公司塑料厂, 脱水处理。

2.2 仪器、设备

自动拉力测试仪: Instron IX 型, 英国 Instron 公司。

2.3 试样制备

(1) 梯度 IPNs 配方设计

由文献^[7]可知, 当 EP/PUR 质量比为 5~7 时, IPNs 体系的拉伸性能最优, 因此我们选择质量比为 5 的 EP/PUR 制备普通 IPNs 和梯度 IPNs, 所有材料的 EP 和 PUR 总用量为 59 g, 选择梯度因子 $k=1$, 采用 (6) 式和 (3) 式求得所设计的梯度 IPNs 中 EP 和 PUR 的质量分布情况, 结果如表 1 所示。

表 1 不同层数梯度 IPNs 中 EP 和 PUR 的质量分布情况												
层数	材料	EP、PUR 在各层中的质量分布 /g										
		下5	下4	下3	下2	下1	0	上1	上2	上3	上4	上5
3 层	EP PUR					14.6 4.9	20 0	14.6 4.9				
5 层	EP PUR				8.4 3.3	10.2 1.6	12 0	10.2 1.6	8.4 3.3			
7 层	EP PUR			6.0 2.5	6.8 1.6	7.7 0.8	8.7 0	7.7 0.8	6.8 1.6	6.0 2.5		
9 层	EP PUR		4.5 2.0	5.1 1.5	5.6 1.0	6.2 0.5	6.7 0	6.2 0.5	5.6 1.0	5.1 1.5	4.5 2.0	
11 层	EP PUR	3.6 1.7	3.9 1.4	4.4 1.0	4.7 0.7	5.1 0.4	5.5 0	5.1 0.4	4.7 0.7	4.4 1.0	3.9 1.4	3.6 1.7

(2) PUR 预聚物的制备

将一定量的 TDI 加入插有温度计的三口烧瓶中, 在恒温油浴中保持 45~54℃。在搅拌下滴加计量的聚醚, 2 h 滴加完毕。然后将油浴温度升到约 80℃, 继续反应 2.5~4.5 h, 即可制得 PUR 预聚物,

密封保存待用。

(3) 普通 IPNs 及梯度 IPNs 试样制备

按配比称取 EP、PUR 预聚物、乙二醇、丙三醇, 将其混合均匀后在 80℃ 条件下进行真空脱气。然后将混合体系的温度升高到 100~110℃, 加入质量分数约 3% 的 BDMA, 混合均匀后将其迅速浇铸到预热的聚四氟乙烯模具中, 在 100℃ 固化 24 h, 120℃ 固化 4 h, 即可制得 EP/PUR 普通 IPNs。

梯度 IPNs 的制备与普通 IPNs 类似, 根据梯度 IPNs 的配方设计将 EP、PUR 预聚物逐层浇铸到模具中, 每浇铸一层材料的时间间隔是 1 h, 待全部浇铸完毕后, 在 100℃ 固化 24 h, 120℃ 固化 4 h, 即可制得 EP/PUR 梯度 IPNs。

将普通 IPNs 及梯度 IPNs 制成标准试样。

2.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1447-1983 测试, 拉伸速率为 2 mm/min。

3 结果与讨论

3.1 梯度层数对材料拉伸性能的影响

图 1 示出梯度层数对材料拉伸性能的影响。由图 1 可知, 层数越多, EP/PUR 梯度 IPNs 的拉伸弹性模量越小。这是由于梯度 IPNs 的拉伸弹性模量是由所有梯度层的弹性模量决定的, 梯度层数越多, PUR 在梯度材料中的分布情况越为复杂, 接近表面层的 PUR 质量分数越高, 导致 EP 对于弹性模量的影响有所减弱, PUR 对弹性模量的影响有所增强。

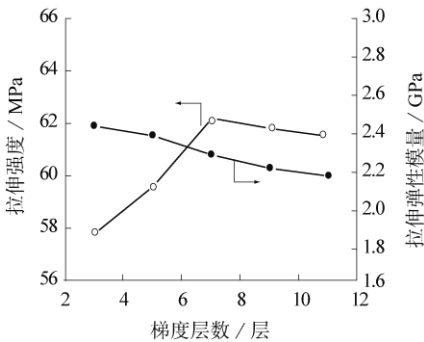


图 1 梯度层数对材料拉伸性能的影响

从图 1 还可以看出, 从 3 层到 7 层 EP/PUR 梯度 IPNs, 随着梯度层数的增加, 材料的拉伸强度逐渐提高, 当梯度层数超过 7 层后, 其拉伸强度有所降低。这是因为此时梯度组分在梯度 IPNs 中的分布越趋向渐变, 梯度组分的作用越为突出^[1]。梯度层数的增多有利于梯度组分 PUR 的分布趋于渐变, 因而可以使 PUR 能更好地发挥其性能。PUR 虽使拉

伸弹性模量有所降低,但能促进塑性变形,使梯度IPNs具有更大的拉伸应变,缓解了弹性模量降低引起的负面影响,因而在一定的层数范围内层数较多的梯度IPNs具有更高的拉伸强度。超过一定层数后,材料的拉伸弹性模量降低引起的负面影响加大,从而使拉伸强度有所降低。

3.2 梯度IPNs的拉伸性能

EP/PUR 梯度IPNs与EP/PUR 普通IPNs、EP的拉伸性能对比如表2所示。

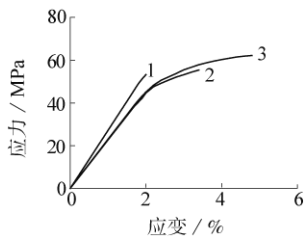
表2 梯度IPNs与普通IPNs、EP的拉伸性能对比

材料	拉伸弹性模量/GPa	拉伸强度/MPa
EP	2.72	53.2
普通IPNs	2.27	55.4
3层梯度IPNs	2.42	57.8
5层梯度IPNs	2.38	59.6
7层梯度IPNs	2.29	62.2
9层梯度IPNs	2.22	61.8
11层梯度IPNs	2.17	61.3

从表2可以看出,3层、5层EP/PUR 梯度IPNs的弹性模量高于EP/PUR 普通IPNs,7层梯度IPNs与普通IPNs接近,9层梯度IPNs的弹性模量略低于普通IPNs。所有梯度IPNs的拉伸强度均高于普通IPNs和EP。这是因为所制备的梯度IPNs中间层是高模量的EP。当梯度层数较少时,由于PUR的弹性作用未能得到充分发挥,对弹性模量的影响不大,并且高模量EP层的存在有利于弹性模量的提高,因而3层、5层梯度IPNs的弹性模量高于普通IPNs。随着梯度层数的增多,PUR的作用增强,对弹性模量的影响进一步增大,使高模量EP层的作用有所削弱,因此弹性模量出现下降趋势。另外,在PUR总用量相同的情况下,梯度IPNs表面层的PUR质量分数要高于普通IPNs,表面层的高质量分数弹性体可在一定程度上抑制裂纹的引发和扩展^[1],因而使得梯度IPNs的拉伸性能均优于普通IPNs。

3.3 梯度IPNs的应力-应变行为

EP/PUR 梯度IPNs与EP/PUR 普通IPNs、EP的应力-应变对比情况如图2所示。从图2可以看出,EP展现了“硬而脆”的应力-应变行为,普通IPNs和梯度IPNs展现出“硬而强”的应力-应变行



1—EP; 2—普通IPNs; 3—7层梯度IPNs

图2 梯度IPNs、普通IPNs和EP的应力-应变曲线

为,梯度IPNs的断裂伸长率比普通IPNs要高一些,这表明梯度结构会使IPNs材料的力学性能得到进一步改善。

4 结论

(1) 梯度层数对EP/PUR 梯度IPNs的拉伸性能有影响,梯度层数越多,梯度IPNs的拉伸弹性模量越小。在一定范围内,层数越多,拉伸强度越高,当梯度层数超过7层后,拉伸强度有所降低。

(2) EP/PUR 梯度IPNs的拉伸性能优于EP/PUR 普通IPNs和EP,其应力-应变曲线展现出明显的“硬而强”的应力-应变行为,其拉伸强度和断裂伸长率明显高于普通IPNs。在原料用量相同的情况下,梯度结构可以使IPNs的力学性能得到进一步改善。

参考文献

1 Lipatov Yu S, Karabanova L V. Gradient interpenetrating polymer networks. Journal of Material Science, 1995, 30: 2475

2 Jia Q M, Zheng M, Chen H X. Sythesis and characterization of polyurethane/epoxy interpenetrating network nanocomposites with organoclays. Polymer Bulletin, 2005, 54: 65

3 Cascayal C, Rou D, Rosu L. Advanced materials based on epoxy resins-2 interpenetrating polymer networks. Material Plastics, 2005, 42 (1): 41

4 Harani H, Fellahi S, Bakar M. Toughening of epoxy resin synthesized polyurethane prepolymer based on hydroxy-terminated polyesters. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 70: 2603

5 Zhang Y, Hourston D J. Rigid interpenetrating polymer networks foams prepared from a ros in-based polyurethane and an epoxy resin. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69: 271

6 Hslen K H. Graft interpenetrating polymer networks of polyurethane and epoxy (II): Toughening mechanism. Polymer Sci(Part B): Polym Phy, 1990, 28: 783

7 刘竞超,刘明生,曾大桥.聚氨酯/双酚A环氧树脂互穿网络体系力学性能的研究.湘潭大学自然科学学报,1997,19(3): 62

PREPARATION AND TENSILE PROPERTY STUDY OF EP/PUR GRADIENT IPNs

Mu Zhongguo, Wang Yuansheng

(Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

ABSTRACT A new method was advocated to design distribution of gradient component in gradient interpenetrating polymer net-

works(IPNs), gradient IPNs of different number of layers were prepared by means of casting layer by layer, and their tensile properties were studied. The results indicated that the number of gradient layers had an effect on tensile properties of EP/PUR gradient IPNs. The more layers gradient IPNs had, the lower the tensile elastic modulus of gradient IPNs was. The tensile strength improved with increase of number of gradient layers. When number of graded layers was more than 7, the tensile strength decreased rarely. The tensile properties of EP/PUR gradient IPNs were better than those of ordinary EP/PUR IPNs and EP.

KEYWORDS epoxy resin, polyurethane, interpenetrating polymer networks, gradient, tensile property

聚乙烯站稳包装市场开拓全新领域

聚乙烯(PE)是通用合成树脂中产量最大的品种。由于价格相对较低、物理性能较好,如今已广泛应用于工业、农业、包装及日常生活中。近年来,PE在稳居包装材料看家品种的基础上,快速向农用膜、管材、电缆料等应用领域扩展,具有巨大的增长空间。

在我国,包装至今仍是塑料用量最大的领域,其发展大大超过其它传统包装材料。PE是世界上产量最大的合成树脂,也是消耗量最大的塑料包装材料。

PE大量应用在软包装膜、包装容器、泡沫塑料、包装片材等领域。我国是果蔬生产和销售大国,PE薄膜是新鲜水果、蔬菜应用最多的包装材料。在复合软包装膜领域,PE作为主要基础材料广泛应用于奶制品包装、软饮料包装、保护膜等产品;在中空容器领域,PE在水、食用油、化工溶剂包装上应用广泛;PE泡沫材料在家电、玻璃器皿、精密仪器等产品包装上具有优势;在真空吸塑、PE改性透明板片材、木塑制品等方面应用前景广阔。近年来,随着PE专用料、双峰PE及PE改性材料逐渐进入市场,PE制品的应用领域有扩大之势。

PE在塑料板片材市场占有一定份额,市场前景广阔。塑料板片材在国内的应用范围日益扩大,品种不断增加,特别是透明板片材在我国建筑业、国防军工以及日用塑料制品等领域获得了广泛的应用,近期需求量以年均12%以上的速度持续增长,市场广阔,产量的增长率也相当可观,预计2006年产量有望达到100万t。

PE发泡材料是使用范围广、经济实惠的保护性包装材料。产品涵盖轻型低密度发泡到专用厚板高密度发泡复合材料等各个品种。PE泡沫材料年消费量近20万t,主要集中在珠三角和长三角地区。

农用薄膜是塑料工业中最重要的产品之一,用量大致相当于世界其它国家总和的1.6倍。据不完全统计,目前有农膜生产企业近1000家,生产能力200万t以上。棚膜年用量已达70万t,覆盖面积达333万公顷;地膜年销量约45万t,覆盖面积在1467万公顷以上。

塑料节水器材。近年来,世界喷滴灌面积发展很快,年平均增长率高达63%。我国以低压塑料管道输水为重要特征的节水灌溉面积,平均每年增加67万多公顷,目前已达533万多公顷。

在输水方面,加强防渗漏建设,积极开拓农用防水材料市场,开发农用大口径塑料管材和管件;在节水灌溉方面,推

广使用喷灌、滴灌、微灌技术,开发中小口径塑料管材和管件,这些都是塑料节水灌溉器材的巨大需求潜力和发展方向。(巴网)

成都大型乙烯项目开工建设

为改善西南地区大宗石化产品长期依赖沿海调入和海外进口的被动局面,降低下游加工业的生产成本和消费成本,3月1日,投资总额约为210亿元的中国石油四川80万t/a乙烯工程项目奠基仪式在成都市举行。

中国石油四川80万t/a乙烯工程项目由中国石油天然气股份有限公司与成都石油化工有限公司合作建设,是西南地区历史上第一套大型乙烯项目,实现了西南地区以乙烯为龙头的石化工业零的突破,预计将于“十一五”期间建成。中国石油四川80万t/a乙烯工程项目主要建设内容包括:80万t/a乙烯、35万t/a芳烃抽提、15万t/a丁二烯抽提、36万t/a乙二醇、15万t/a顺丁橡胶等生产装置及公用工程等辅助配套设施。(沈镇平)

阿根廷PET需求增速将逾10%

据预测,今年阿根廷聚对苯二甲酸乙二酯(PET)需求量将较2005年增长10%~11%,这主要归功于软饮和矿泉水瓶的订单大量增加。业界人士表示,阿根廷今年经济增长率预计为7%,将连续第四年增长。伊士曼一部门负责人认为,经济连续增长,正驱动来自容器市场对PET需求的订单增加,其中饮料瓶市场增长最强劲,其次是用于化妆品和食品的容器。作为阿根廷最大的PET容器生产商,伊士曼对其位于阿根廷Zarate的16.5万t/aPET装置进行了耗资600万美元的扩能,此前该装置一直满负荷运行,约一半产品供阿根廷国内,其余出口。据阿根廷政府近日发布的报告显示,出口正推动PET和其它聚合物产量提升。目前,出口约占阿根廷聚合物销售总量的50%,巴西和中美洲国家已增加了从阿根廷进口的订单,因为阿根廷的能源成本较低,其产品价格更具竞争力。(塑工)

德国拉姆夫推出新型PUR注塑级专用树脂

德国拉姆夫公司(RAMPF)新近推出一种新型聚氨酯(PUR)注塑级树脂。其加工性能类似于目前使用的环氧树脂。该注塑树脂可应用于加工运输系统的机械部件或是攀岩用鞋的鞋底。它还适用于制造冷藏柜保温泡沫、包装容器等。这种PUR具有良好的绝缘性能,以及较好的力学性能和高达160℃的热稳定性。除此之外,它更大的优点在于减少了脱模时间、降低能耗、加工成本也较低,使材料价格更具竞争力。(芳)