

刚性聚氨酯增韧改性环氧树脂的研究^{*}

黄先威^{1,2} 刘竞超¹ 万金涛¹ 彭芝红¹

(1. 湘潭大学高分子材料研究所,湘潭 411105; 2. 湖南工程学院化学化工系,湘潭 411101)

摘要 在环氧树脂(EP)中加入以对苯二甲酸二甲酯为原料合成的端羟基芳香聚酯及2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI),采用原位聚合法制备了刚性聚氨酯(PUR)增韧改性EP。用红外光谱表征了其反应,探讨了端羟基芳香聚酯含量、端羟基芳香聚酯与TDI摩尔比和固化剂用量对改性EP力学性能的影响,并用扫描电子显微镜观察了改性EP的冲击断面。结果表明,在提高EP韧性的同时,改性EP的其它力学性能都得以提高。

关键词 环氧树脂 增韧 改性 聚氨酯 对苯二甲酸二甲酯

环氧树脂(EP)具有优良的力学、电气、化学、粘接等性能,被广泛应用于粘合剂、涂料、电绝缘材料及复合材料等方面。但EP作为一种传统的热固性树脂存有脆性大、韧性不足等缺陷,而在实际应用中对其性能的要求则越来越高,为此国内外学者对EP进行了大量的改性研究工作,以改善EP的韧性。自20世纪60年代开始,国外开展了用反应性液态聚合物增韧EP的研究并取得了显著效果,然而其韧性的改善是以牺牲EP的强度和耐热性为代价的^[1,2]。80年代人们开始用聚砜(PSU)、聚醚砜(PESU)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酰亚胺(PEI)等热塑性塑料对EP改性,也取得了一定成果。90年代国内外开始用工程塑料和热致性液晶聚合物改性热固性树脂^[3~5]。但对液晶聚合物而言,不仅合成和原料来源困难,价格昂贵,而且热致性液晶聚合物的熔点高,难以与EP熔融共混并均匀分散,造成加工成型困难。

笔者采用原位聚合技术,以合成的端羟基芳香聚酯为原料,在EP基体中再加入2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI),合成刚性聚氨酯(PUR)并使之均匀分散于EP基体中,固化成型后得到准分子水平复合增韧的EP,在提高EP韧性的同时,它的其它力学性能也得到提高。

1 实验部分

1.1 主要原材料

TDI:化学纯,中国医药集团上海化学试剂有限公司;

对苯二甲酸二甲酯(DMT):化学纯,中国医药集团上海化学试剂有限公司;

乙二醇(EG):分析纯,广东汕头西陇化工厂;

1,2-二氯乙烷:分析纯,汕头市光华化工厂;

三正丁胺:化学纯,上海业联联合化工有限责任

公司;

1,1,2,2-四氯乙烷:分析纯,上海精细化工科技有限公司;

4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM):化学纯,中国医药集团上海化学试剂有限公司;

EP:CYD-128型,岳阳石油化工总厂环氧树脂厂。

1.2 主要仪器、设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Specrum One B型,美国PE公司;

简支梁式冲击试验机:XJJ-5型,承德试验机厂;

万能拉伸试验机:RT-5型,深圳市瑞格尔仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-570型,日本日立公司。

1.3 试样制备

(1) 端羟基芳香聚酯的合成

对苯二甲酸双羟乙二醇酯(BHET):按文献[6]方法制备,产物用热水洗涤,重结晶。每100g BHET粗产品用400mL丙酮重结晶,50℃以下真空干燥即得BHET,熔点为109~110℃。

对苯二甲酸双羟乙二醇酯二聚体(BHET-D):按文献[7]方法制备,产物用70~80℃的热水洗涤以除去未参与反应的单体,再用二氯乙烷重结晶,真空干燥即得BHET-D,熔点为170~172℃。

对苯二甲酸双羟乙二醇酯三聚体(BHET-T):按文献[7]方法制备,产物用热的乙醇洗涤以除去未反应的单体、副产物二聚体,用沸腾的四氯乙烷重

^{*} 湖南省教育厅资助项目(02C579)

收稿日期:2004-11-12

结晶,最后在真空干燥箱中烘干,即得白色 BHET-T,熔点为 195 ~204℃。

(2) 改性 EP 试样的制备

取一定量的 EP 加热至 160 ~180℃抽水汽,降温至 100℃左右,分别加入三种端羟基芳香聚酯,升高温度待其溶解后,按化学计量的配比加入 TDI,在氮气保护下于恒温(约 80℃)搅拌 1 h,然后加入熔化的 DDM,充分混合均匀,在恒温 80℃左右抽去气泡,浇注入预热好的模具中,在标准固化条件(80℃/2 h,150℃/4 h)下固化,冷却、脱模后即制得改性 EP 试样。

1.4 性能测试

冲击性能按 GB/T 1043 - 1993 测试;拉伸、弯曲性能分别按 GB/T 1040 - 1992、GB/T 2570 - 1995 测试;冲击试样断面经喷金后进行 SEM 分析。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 EP 中加入端羟基芳香聚酯再加入 TDI 前、后的 FTIR 谱图。图 1 中曲线 1 为 EP/BHET 体系;曲线 2 为 EP/BHET/TDI 体系。从图 1 可看出,在 916 cm^{-1} 附近有明显的环氧峰且强度没有减弱,说明在 EP 中加入 TDI 后,TDI 与 EP 反应程度很小,因为对体系影响很小而可忽略不计;在 1718 cm^{-1} 附近出现了加强的 C=O 吸收峰,说明 BHET 和 TDI 在 EP 中发生了反应;在 2268 cm^{-1} 处异氰酸酯基的吸收峰仍存在,说明在 EP 中 BHET 和 TDI 生成的是端异氰酸酯基的预聚物。BHET-D 和 BHET-T 改性体系的 FTIR 谱图与上述大同小异,在此不再赘述。

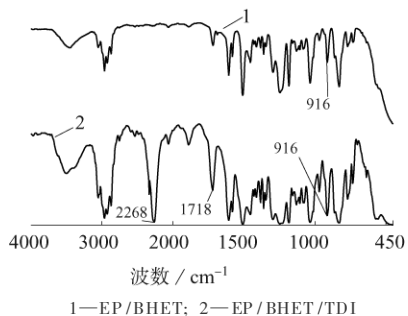


图 1 EP/BHET 及 EP/BHET/TDI 体系的 FTIR 谱图

2.2 端羟基芳香聚酯含量对改性 EP 力学性能的影响

图 2 为 EP/PUR 体系中端羟基芳香聚酯与 TDI 摩尔比为 1:2, DDM 用量为 35% 时,不同端羟基芳香聚酯含量对改性 EP 力学性能的影响。从图 2 可

看出,当分别加入质量分数为 5% 的 BHET、BHET-D、BHET-T 时,改性 EP 的冲击强度出现最大值,从原来的 15.7 kJ/m^2 分别增加到 42.8、44.1 kJ/m^2 和 71.1 kJ/m^2 ,相应分别提高了 172.6%、180.9% 和 352.9%,而后冲击强度均有不同程度的降低(见图 2a);而弯曲强度和拉伸强度随端羟基芳香聚酯含量的增加而呈上升趋势,其质量分数为 5% 时的弯曲强度由原来的 90.7 MPa 分别增加到 97.1、103.3 MPa 和 101.3 MPa,增幅分别为 7.1%、13.9% 和 11.7% (见图 2b);拉伸强度从原来的 59.5 MPa 分别提高到 76.1、64.6 MPa 和 80.3 MPa,增幅分别为 27.9%、8.6% 和 35.0% (见图 2c)。由以上结果可知,当这种刚性 PUR 含量不大时,它能以分子水平均匀分散于 EP 中而形成分子复合,对基体起到增强作用,又能阻止裂纹扩展而增加基体的韧性;当刚性 PUR 含量再增加时则产生相分离,刚性 PUR 在 EP 基体中成了应力集中点,对改性 EP 的力学性能产生负面影响而使力学性能降低。

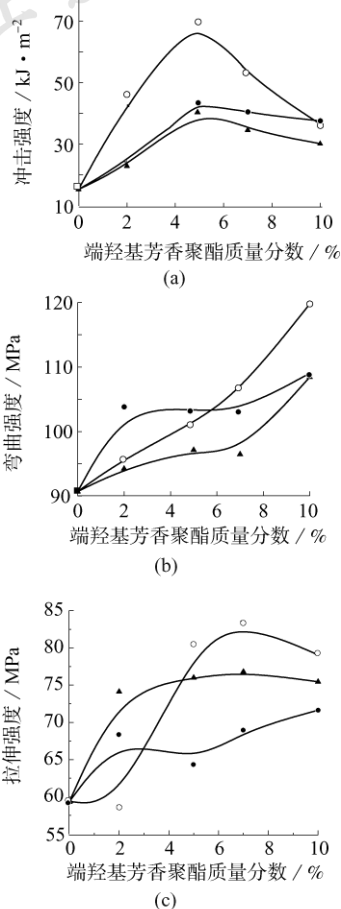


图 2 端羟基芳香聚酯含量对改性 EP 力学性能的影响
▲—BHET; ●—BHET-D; ○—BHET-T
a—冲击强度; b—弯曲强度; c—拉伸强度

图 2 端羟基芳香聚酯含量对改性 EP 力学性能的影响

2.3 端羟基芳香聚酯与 TDI 摩尔比对改性 EP 力学性能的影响

图 3 为 EP/PUR 体系中 DDM 用量为 30%, 不同端羟基芳香聚酯与 TDI 摩尔比对改性 EP 力学性能的影响。从图 3 可以看出,随着端羟基芳香聚酯与 TDI 的摩尔比的增大,改性 EP 的冲击强度逐渐提高,拉伸强度变化不大,而弯曲强度呈下降的趋势,但与纯 EP 的弯曲强度相比还有所提高。这是由于端羟基芳香聚酯在 EP 中的含量较小,很难生成刚直链状大分子,而随着两者摩尔比的增大,可在 EP 中生成端异氰酸酯基的低分子量预聚物,当加入固化剂 DDM 时,一部分 DDM 与 EP 进行固化反应,另一部分 DDM 充当扩链剂与端异氰酸酯基的预聚物反应,生成了刚性大分子所致。

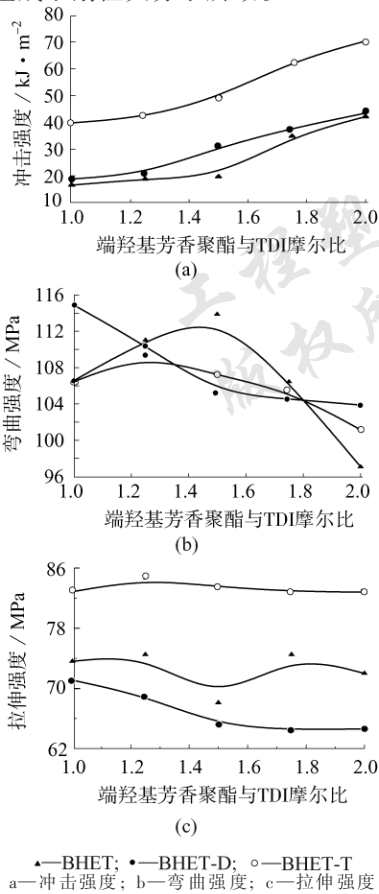


图 3 端羟基芳香聚酯与 TDI 摩尔比对改性 EP 力学性能的影响

2.4 DDM 用量对改性 EP 力学性能的影响

图 4 为加入质量分数 5% 的不同端羟基芳香聚酯,且端羟基芳香聚酯与 TDI 的摩尔比为 1 2 时不同 DDM 用量对改性 EP 力学性能的影响。从图 4 可以看出,随着固化剂 DDM 用量的增加,改性 EP 的冲击强度、弯曲强度和拉伸强度都有增加,当

DDM 的质量分数达到 35% 时冲击强度和拉伸强度最高;虽然弯曲强度在 DDM 质量分数为 32% 时开始下降,但总体比纯 EP 还有所增加,因此确定 DDM 用量仍为 35%。弯曲强度降低是因为 DDM 用量低时环氧基反应程度低,且所生成的 PUR 的扩链反应程度也低,导致固化物交联密度低,无法形成理想的网状结构;而 DDM 过量时,未反应的 DDM 则成为杂质而使改性 EP 产生缺陷,最终导致力学性能降低。

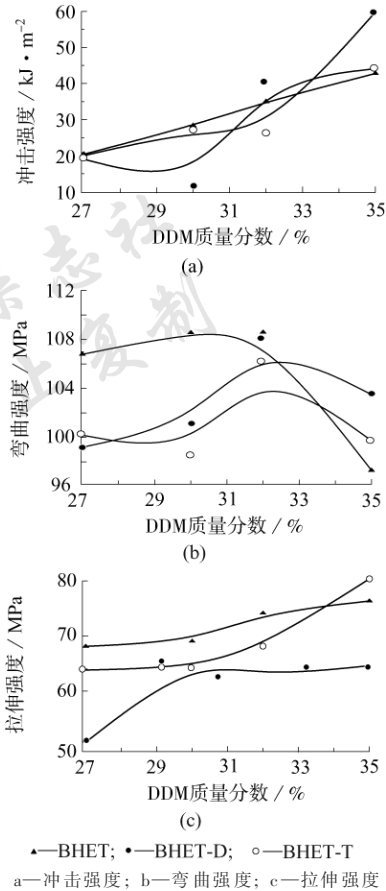
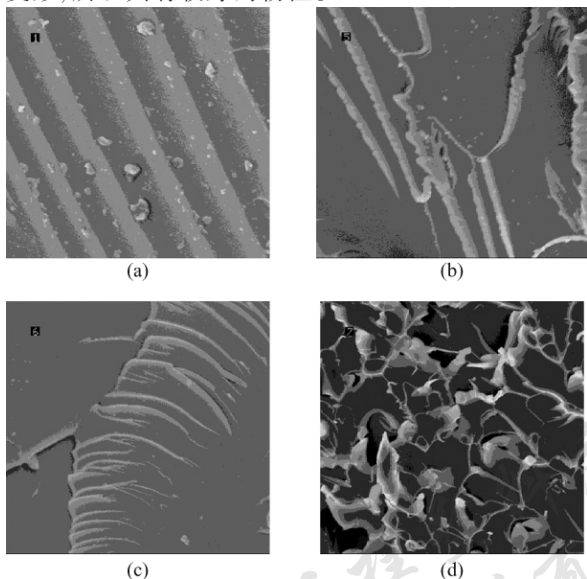


图 4 DDM 用量对改性 EP 力学性能的影响

2.5 改性 EP 断面形貌分析

图 5 为不同体系改性 EP 冲击断面的 SEM 照片。从图 5 可看出,纯 EP 的冲击断面非常平滑,裂纹方向单一,呈直线扩展,未出现应力分散现象,呈现明显的脆性断裂特征(见图 5a);而改性 EP 断面裂纹的分枝较密,应力分散程度高,韧性有所改善,说明改性 EP 受到冲击时吸收了大量的冲击能量,阻止了裂纹的进一步扩展,特别是 BHET-T 改性 EP 的断面呈花纹状(见图 5d),裂纹形成相互纠缠的裂纹网络,分布细密均匀,说明裂纹扩展吸收了很大的冲击能量而终止,出现明显的韧性断裂特征,这与

BHET-T 增韧效果最好相一致。这是因为刚性分子含量不大时能以准分子水平均匀分散于 EP 基体中而形成分子复合材料, 其增韧机理可能是由于所形成的固化物交联网的不均一性, 形成了微观上的非均匀连续结构^[8]。这种结构有利于材料产生塑性变形, 所以具有较好的韧性。



a—纯 EP; b—EP/含 BHET 的 PUR;

c—EP/含 BHET-D 的 PUR; d—EP/含 BHET-T 的 PUR

图 5 改性 EP 的冲击断面的 SEM 照片

3 结论

采用原位聚合法生成刚性聚氨酯来增韧改性环氧树脂, 在一定的配比范围内可提高改性环氧树脂的韧性, 并可同时提高改性环氧树脂的其它力学性

能。当环氧树脂/聚氨酯体系中, 端羟基芳香聚酯与 TDI 摩尔比为 1:2, DDM 用量为 35%, 分别加入质量分数为 5% 的 BHET、BHET-D、BHET-T 时, 改性 EP 的弯曲强度增幅分别为 7.1%、13.9% 和 11.7%; 冲击强度增幅分别为 172.6%、180.9% 和 352.9%; 拉伸强度增幅分别为 27.9%、8.6%、35.0%, 突破了传统法增韧时往往以降低其强度为代价的局限性, 可以说这是一种微观层次上的复合增强。

参考文献

- 1 Sangcheol K, Junkyung K, Lim S H. Effect of mixing temperatures on the morphology and epoxy/polyamide blends. *J Appl Polym Sci*, 1999, 72(8): 1055
- 2 Kemp J T, Wilford A, Howarth O W. Structural and materials properties of a polysulphide-modified epoxide resin. *Polymer*, 1992, 33(9): 1086
- 3 Heseh K H, Han J L. Graft interpenetrating polymer networks of polyurethane and epoxy. *J Polym Sci(Part B) : Polym Phys*, 1990, 28: 623
- 4 Lin M S, Liu C C, Lee C T. Toughened interpenetrating polymer network materials based on unsaturated polyester and epoxy. *J Appl Polym Sci*, 1999, 72(4): 585
- 5 Sang Bong Park, Heesub Kim, Wang Cheol Zin, et al. Synthesis and properties of polyazomethines having flexible (n-alkoxy) methyl side chains. *Macromolecules*, 1993, 26(7): 1627
- 6 Ludwig H (德). 聚酯纤维化学与工艺学. 天津市化学纤维试验厂译. 北京: 中国轻工业出版社, 1994. 99
- 7 桥本静信. エチレンテレフタレート線オリゴマ! とジイソシアナ! トとの反応. 高分子化学, 1967, 24: 391
- 8 石胜伟, 曹有名. 环氧树脂增韧改性新方法. 现代化工, 1999, 19(6): 15

STUDY OF EPOXY RESIN MODIFIED BY RIGID POLYURETHANE

Huang Xianwei^{1,2}, Liu Jingchao¹, Wan Jintao¹, Peng Zhihong¹

(1. Institute of Polymer Material, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411101, China)

ABSTRACT The modified epoxy resin toughened by rigid polyurethane was prepared by in-situ polymerization through adding hydroxy-terminated aromatic polyester synthesized by dimethyl terephthalate, and 2,4-tolylene diisocyanate(TDI) to epoxy resin. The product was characterized by FTIR. The effects of hydroxy-terminated aromatic polyester content, molar ratio of hydroxy-terminated aromatic polyester to TDI, and curing agent content on the mechanical properties of epoxy resin were studied. The impact fractures of modified epoxy resin were observed by SEM. The results showed that the other mechanical properties of modified epoxy resin could be improved while the toughness of epoxy resin was increased.

KEYWORDS epoxy resin, toughening, modification, polyurethane, dimethyl terephthalate

新龙桥公司引进发泡聚苯乙烯项目

天津新龙桥工程塑料有限公司引进的 20 万 t 发泡聚苯乙烯项目最近落户临港工业区, 正在进行工程建设。

据介绍, 发泡聚苯乙烯是近年来发展较快的聚苯乙烯品种。伴随工业水平的提高, 发泡聚苯乙烯的应用正在迅速扩

展, 由其制成的阻燃性发泡材料是轻质建材的主要材料, 需求量正在逐年增加。该项目的引进就是要利用国外的高端技术, 提高国内发泡聚苯乙烯的制造及加工水平, 推进我国发泡聚苯乙烯塑料的应用。(天华)