

# 聚氨酯改性环氧树脂的研究

崔佳<sup>1</sup> 曲敏杰<sup>1</sup> 刘伟<sup>2</sup> 李晶<sup>1</sup> 张美玲<sup>1</sup> 代新英<sup>1</sup> 胡那<sup>1</sup>

(1. 大连工业大学化工与材料学院,大连 116034; 2. 大连大诺印刷包装有限公司,大连 116039)

**摘要** 用分子量分别为 600、1000、1500、2000 的聚乙二醇 (PEG) 与甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI) 反应,合成了不同种类的聚氨酯 (PUR) 预聚物,用来改性环氧树脂 (EP),考察了由不同分子量 PEG 合成的 PUR 预聚物用量对改性 EP 力学性能、耐热性能的影响。结果表明,采用分子量为 1500 的 PEG 与 TDI 合成的 PUR 且其含量为 10% 时,改性 EP 材料的弯曲强度达到 108.02 MPa,拉伸强度达到 78.25 MPa,综合力学性能较好。

**关键词** 聚氨酯预聚物 环氧树脂 增韧 改性

牌号为 DYD-128 的环氧树脂 (EP) 是一种热固性工程塑料,以其优异的粘结性、透明性、力学强度、电绝缘性,以及优良的工艺性等特性而被广泛地应用到了发光二极管 (LED)、数码管、PC 等灌封料中。但是,其质脆、耐热性、耐冲击性差等缺点限制了其更广泛的用途。因此对它进行改性是一个非常活跃的研究领域。目前已有很多人采用聚硫橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、尼龙等来改性 EP。而聚氨酯 (PUR) 是一类常用的高分子材料,被广泛应用于各个领域,特别是以甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI) 和多元醇为原料合成的 PUR 结构中,既含有柔性的 C—C 链和 C—O—C 链,又有活性的酰胺基团,且与 EP 相容性好,这些是 PUR 改性 EP 的有利因素<sup>[1-3]</sup>。笔者采用不同分子量的聚乙二醇 (PEG) 与 TDI 合成的 PUR 预聚物来改性 EP。试验结果表明,PUR 可以改善 EP 的力学性能,使其得到更广泛的应用。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

EP: DYD-128, 化学纯, 大连齐化化工有限公司;

聚乙二醇 (PEG): 化学纯,  $M_n = 600、1000、1500、2000$ , 天津市科密欧化学试剂开发中心;

TDI 化学纯, 天津市大茂化学试剂厂;

二月桂酸二丁基锡: 化学纯, 天津市广成化学试剂有限公司;

丙酮: 分析纯, 天津市广成化学试剂有限公司;

对甲基六氢苯酐 (MeHHPA): 化学纯, 浙江嘉兴嘉化集团有限公司;

外脱模剂 (7501)、高真空硅脂 (JR 润滑脂)、四丁基溴化铵: 分析纯, 北京西中化工厂;

抗氧化剂 1076、-(4-羟基苯基-3,5-二叔丁基)丙酸正十八碳醇酯: 化学纯, 南京米兰化工有限公司;

二正丁胺: 分析纯, 天津市博迪化工有限公司;

1,4-丁二醇: 化学纯, 江苏海企国际有限公司;

三羟甲基丙烷: 化学纯, 南京冠华贸易有限公司。

### 1.2 仪器

电子万能试验机: CMT5105 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DZ3335 型, 南京大展机电技术研究所;

傅立叶红外光谱 (FTIR) 仪: 750 型, 美国 Nicolet 公司。

### 1.3 试样制备

#### (1) PUR 预聚物的合成

将称量好的分子量分别为 600、1000、1500、2000 的 PEG 加入到一个洁净、干燥的四口烧瓶中, 搅拌、加热至 120℃, 回流脱水 1.5 h, 再降温到 50℃, 然后缓慢地滴加适量经真空干燥的 TDI, 在 40~65℃ 于干燥氮气的保护下不断搅拌 2 h, 用二正丁胺法测定 —NCO 含量至为恒定值 (6%~7%) 时停止反应, 得到无色透明的 PUR 预聚体, 分别记为 PUR1、PUR2、PUR3、PUR4, 冷却到室温后在干燥的氮气氛围中贮存。

#### (2) PUR 改性 EP 试样制备

把涂过脱模剂的模具放在约 75℃ 的烘箱中加热备用。将 EP、固化剂 MeHHPA 置于一个洁净干燥的容器内, 放在约 75℃ 的真空干燥箱中真空脱水 2 h, 冷却至 60℃ 取出备用。按比例在 EP 中分别加入前面制备的 PUR 预聚物、扩链剂 1,4-丁二醇、交联剂三羟甲基丙烷、固化剂及四丁基溴化铵, 倒入真空环氧自动灌注机内, 升温至一定温度并搅拌一定

收稿日期: 2008-11-16

时间后进行真空灌注。在 95 /0.5 h + 130 /1.5 h 条件下固化,冷却后打开模具,取出试样。

#### 1.4 性能测试

弯曲强度按 ASTM D 5045 - 99 测试;拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试;耐热性采用 DSC 法测定,升温速度为 5 /min;改性前后材料结构采用 FTIR 谱图表征。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 PUR 改性 EP 配方优化

为优化改性 EP 的配方,表 1 列出正交实验<sup>[4]</sup>因素水平。表 2 列出正交实验结果。

表 1 正交实验因素水平

水平数	因素			
	固化剂用量 /g	促进剂用量 /g	固化温度 /	抗氧剂用量 /g
1	86.9	0.7	125	0.09
2	91.6	1.17	130	0.19
3	96.3	1.68	140	0.28

表 2 正交实验结果<sup>1)</sup>

序号	固化剂用量 /g	促进剂用量 /g	固化温度 /	抗氧剂用量 /g	弯曲强度 /MPa	玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) /
1	86.9	0.7	125	0.09	22.65	132.02
2	86.9	1.17	130	0.19	21.47	126.56
3	86.9	1.68	140	0.28	27.23	133.24
4	91.6	0.7	130	0.09	24.24	132.39
5	91.6	1.17	140	0.28	20.66	134.26
6	91.6	1.68	125	0.19	22.60	133.74
7	96.3	0.7	140	0.19	26.59	135.72
8	96.3	1.17	125	0.28	22.75	133.35
9	96.3	1.68	130	0.09	23.07	132.84

注:1) EP 用量均为 100 g

由表 1、表 2 可见,最优的配方为第 7 组。以下 PUR 改性 EP 的基础配方均采用第 7 组。

#### 2.2 不同 PUR 预聚物对改性 EP 力学性能的影响

当加入 11 g PUR 时,不同 PUR 对改性 EP 材料弯曲强度、拉伸强度的影响如图 1 所示。由于 PEG 分子量的不同,使得改性 EP 材料的力学性能不同。PUR1 的分子链段很短,柔软性差,链段运动相对比较困难,网络互穿程度小,使得用其改性的 EP 材料的弯曲强度和拉伸强度较低;而 PUR3 的软段较长,分子链的柔性增加,链段运动较容易,有利于提高两网络互穿的程度,力学性能的协同效应较明显,其弯曲强度和拉伸强度相对于 PUR1 有了明显提高;而使用 PUR4 改性的 EP,因为 PEG 的分子量过高而形成直链,这些直链间产生相互的排斥作用,使材料强度有所下降。由此表明,PEG 分子量并非越大越好,分子量过大时,使得改性 EP 的交联密度降低。

综合考察,PUR3 改性 EP 的综合力学性能较好。

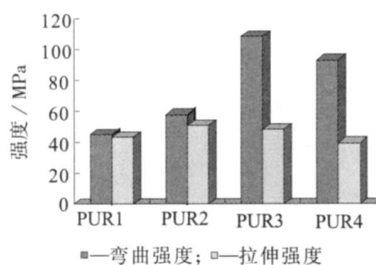


图 1 不同 PUR 对改性 EP 力学性能的影响

#### 2.3 不同 PUR 改性 EP 的耐热性比较

表 3 为不同 PUR 改性 EP 的耐热性比较。

表 3 不同 PUR 改性 EP 的耐热性比较

项目	PUR 种类			
	PUR1	PUR2	PUR3	PUR4
$T_g$ /	134.98	132.94	135.02	133.86

从表 3 可以看出,PUR3 对改性 EP 材料耐热性的影响不大。而当 PUR 的分子量过大时,造成网络结构相分离严重,析出的弹性体颗粒过多,相邻粒子靠得太近,外力作用下引发的裂纹容易超过临界点,使应变能变为热能,从而降低了耐热性,造成材料的热应力开裂<sup>[5]</sup>。只有当采用的 PEG 分子量和 PUR 含量适中才能提高改性 EP 的使用性能。

综上所述,由分子量为 1500 的 PEG 合成的 PUR3 改性 EP 的综合性能较好。

#### 2.4 PUR3 含量对改性 EP 力学性能的影响

图 2、图 3 分别示出 PUR3 含量对改性 EP 拉伸强度和弯曲强度的影响。由图 2、图 3 可知,随着 PUR3 用量的增加,改性 EP 的拉伸强度和弯曲强度先有明显的提高而后下降。当 PUR3 的质量分数为 10% 时,改性 EP 的拉伸强度为 78.25 MPa,弯曲强度为 108.02 MPa,同 EP (加入 MeTHPA) 相比,拉伸强度提高了 50.9%,弯曲强度提高了 306.24%;当 PUR3 的质量分数为 15% 时,改性 EP 的弯曲强度为 95.43 MPa,拉伸强度为 64.34 MPa,这表明材料的拉伸强度和弯曲强度有所下降。

材料的结构决定了其性能,当未改性的 EP 受到弯曲压力和拉力时,只是 EP 网络受力的作用发生形变,而不存在网络间的应力传递。而 PUR 改性 EP 体系中,PUR 和 EP 相互的贯穿形成了互穿网络的聚合物结构。随着 PUR 含量的增加,PUR 网络可以均匀分散于 EP 网络之中,使得两个网络间的永久缠结数量增多,相互贯穿的程度增加。在材料受到外力时,内部形成裂纹和剪切带而消耗能量,使材料的韧性增强,弯曲强度提高<sup>[6]</sup>。从图 3 可以看

出,当 PUR3的含量达到一定值后,再增加 PUR3的含量会使得弯曲强度变差,这是因为相间的缠结已经达到了饱和的状态,继续增加 PUR3含量反而降低了永久缠结在整个聚合物体系中的密度,韧性提高不是很明显。当 PUR3的含量较多时,相分离趋势增强,使得拉伸强度和弯曲强度都有所下降。

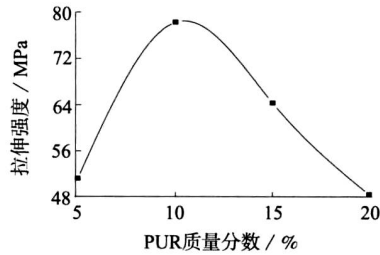


图2 PUR3含量对改性EP拉伸强度的影响

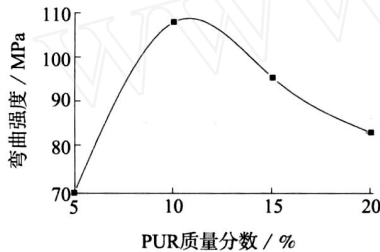


图3 PUR3含量对改性EP弯曲强度的影响

## 2.5 PUR3含量对改性EP耐热性能的影响

表4为不同含量 PUR3改性 EP的耐热性能。从表4可以看出,不同含量 PUR3改性 EP都只有单一的  $T_g$ ,说明体系中两相间的相容性好,达到的互穿程度高,这是相分离和网络间产生的“强迫互容”的结果<sup>[7]</sup>;随着 PUR3含量的增加,其  $T_g$ 整体呈下降趋势,但降幅不是很明显。PUR的柔性分子贯穿于EP的交联网络中,使EP的主链运动位阻减小,这种减小的程度比分子链相互作用而引起的位阻增大程度大,使  $T_g$ 下降。

表4 不同含量 PUR3改性 EP体系耐热性比较

项目	PUR3质量分数 / %				
	0	5	10	15	20
$T_g /$	135.42	135.02	134.65	134.13	134.25

## 2.6 改性EP的表征

图4为纯 PUR、PUR预聚物及其改性 EP的 FT-R谱图。由图4a看出,纯 EP反应前后在 830、1249  $\text{cm}^{-1}$ 处的环氧基特征峰没有变化,说明环氧基没有参加反应;PUR预聚物在 1729  $\text{cm}^{-1}$ 和 1537  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰为 PUR基的吸收峰,反应后变大,说明有新的

氨基甲酸酯生成,见图4b。改性 EP在 2270  $\text{cm}^{-1}$ 处的 NCO特征峰基本消失,仲羟基特征峰减弱,说明 PUR预聚物中的 NCO与 EP的仲羟基完全反应<sup>[8]</sup>,见图4c。

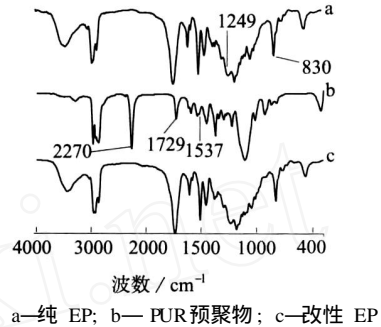


图4 纯 EP、PUR预聚物及其改性 EP的 FTIR谱图

## 3 结论

(1)采用分子量为 1500的 PEG与 TD I合成的 PUR3及其含量为 10%时,对 EP改性效果最好,改性 EP的拉伸强度达 78.25 MPa,弯曲强度达 108.2 MPa。

(2) FTIR谱图表征显示,改性 EP在 2270  $\text{cm}^{-1}$ 处的 NCO特征峰消失,仲羟基特征峰减弱,这说明 PUR预聚物中的 NCO与 EP的仲羟基完全反应。

### 参考文献

- [1] Chen Jinhao, Chen Mohan. Synthesis, thermal properties, and morphology of blocked polyurethane/epoxy full-interpenetrating polymer network [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(1): 323 - 328.
- [2] He Shangjin, Shi keyu, Bai Jie, et al. Studies on the properties of epoxy resins modified with chain-extended ureas [J]. Polymer, 2001, 42(23): 9641 - 9647.
- [3] Bhuniya S, Adhikari B. Toughening of epoxy resins by hydroxy-terminated, silicon modified polyurethane oligomers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(6): 1497 - 1506.
- [4] 李云雁,胡传荣. 试验设计与数据统计 [M]. 北京:化学工业出版社, 2005: 326.
- [5] Jeanmichel Maier, Lexandra Nilly, Jeanmarc Chenal, et al. Dependence of the phase separation process on the relative set of network formation in simultaneous interpenetrating polymer networks [J]. Polymer, 2005, 46(10): 3318 - 3322.
- [6] 黄先威,刘竞超,王金涛,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): 3 - 4.
- [7] 李莉,郭旭虹. 聚氨酯改性环氧树脂粘合剂 [J]. 化学与粘合, 1997, 1(2): 12 - 16.
- [8] 李祥新,祁争健,王艳,等. 聚氨酯改性室温固化环氧结构胶粘剂的研究 [J]. 研究报告及专论, 2006, 27(6): 9 - 11.

## STUDY ON EPOXY RESIN MODIFIED BY POLYURETHANE

Cui Jia<sup>1</sup>, Qu Minjie<sup>1</sup>, Liu Wei<sup>2</sup>, Li Jing<sup>1</sup>, Zhang Meiling<sup>1</sup>, Dai Xinying<sup>1</sup>, Hu Na<sup>1</sup>

(1. Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China; 2. Dalian Danor Printing Packing Co. Ltd., Dalian 116039, China)

**ABSTRACT** Polyurethane (PUR) was synthesized with polyethyleneglycol (PEG) of  $M_n = 600, 1\ 000, 1\ 500, 2\ 000$  and toluene diisocyanates (TDI), which was used to modify epoxy (EP) resin. The effects of different molecular weight PEG and different materials ratio of PUR on the mechanical properties and heat resistance of modified EP were studied. The results showed that when PEG molecular weight was 1 500 and the mass fraction of PUR was 10%, the integrity mechanical property of the modified material was improved obviously. Its tensile strength was 108.02 MPa, and bend strength was 78.25 MPa.

**KEYWORDS** polyurethane prepolymer, epoxy resin, toughening, modifying

## 欢迎订阅 2009年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24 - 42, 24 - 138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大16开本,每月10日出版。本刊为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等23项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2009年定价12元/期,全年144元。1986年以来的期刊价目见表1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大16开本,单月20日出版。本刊荣获5项省部级优秀期刊奖,被美国化学文摘(CA)收录。2009年定价12元/期,全年72元。创刊号以来的期刊价目见表2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973年)至2008年底共36卷230期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992年)至2008年底共17卷65期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价500元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价150元。

### 邮局汇款:

收款单位:山东省济南市108信箱杂志社

邮编:250031 传真:(0531)85947355 85878057

电话:(0531)85878057 85878223 85878278

### 银行汇款:

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐号:1602001229014425546

表1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986~1989	16	0.825	13.2	19
1990~1992	12	1.4	16.8	23
1993,1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	144(单册)
合计	201		900(优惠)	1000(优惠)

表2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号~1998	9	3	27	33
1999	4	3.5	14	
2000	4	4	16	60
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	72(单册)
合计	71		400(优惠)	450(优惠)