

聚醚型聚脲基甲酸酯增强增韧环氧树脂的研究

杨亚辉 刘竞超 傅万里 伍海滨 文泉根

(湘潭大学化学化工学院, 湖南湘潭, 411105)

摘要 用原位多相聚合合法合成了聚醚型聚脲基甲酸酯环氧树脂互穿网络聚合物(IPN), 得到了环氧树脂准分子复合材料, 测定了产物的力学性能和热性能, 探讨了聚醚分子量和聚脲基甲酸酯加入量对环氧树脂增强增韧过程的形响。结果表明分子量为 1000 的聚醚所合成的聚脲基甲酸酯的改性效果较好, 加入量为 12.0phr 可使环氧树脂冲击强度提高 70%, 拉伸强度提高 45%。

关键词 聚脲基甲酸酯; 增强; 增韧; 环氧树脂

环氧树脂具有优异的粘接性、机械强度、电绝缘性、固化收缩小等特性, 被广泛应用于涂料、粘合剂和电子电气等方面。由于环氧树脂固化物质脆, 抗冲击性能差和容易开裂限制了其进一步扩大应用, 所以提高环氧树脂的韧性是人们研究得较多的课题之一。从六十年代后期人们就开始对其进行改性, 最早应用的是聚苯乙烯、ABS 和聚乙烯, 但效果不甚理想。以后的研究扩展到羧基封端的丁腈橡胶(CTBN)时, 改性工作开始取得实效, 随后研究领域又进一步扩展到羧基封端的聚异丁烯、聚硅氧烷、丙烯酸丁酯橡胶和含氟弹性体等方面。然而, 以上述物质来增韧是以牺牲环氧树脂的刚性强度和耐热性为代价的^[1,2]。八十年代, 人们用聚砜醚、聚砜、聚酰亚胺醚等热塑性材料改性环氧树脂取得了一定成果。九十年代, 国内外开始用工程塑料和热致性液晶改性环氧树脂^[3], 并取得了较为满意的效果, 但因成本问题及热致性液晶高熔点造成的加工困难使其推广应用受到限制。因此, 如何在环氧树脂增韧的同时又不降低其刚性和耐热性, 并且生产成本较低、加工简单一直是人们关注的研究课题。本文以聚醚和二异氰酸酯为聚合单体, 合成端异氰酸酯基聚醚, 采用原位多相聚合技术^[6], 用芳香二胺将其扩链生成聚醚型聚脲基甲酸酯以增强增韧环氧树脂, 试图使环氧树脂在增韧的同时不降低刚性强度和耐热性, 试验结果证实了上述设想的可行性, 且文献中未见类似报道。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

1.1.1 原料 环氧树脂(E-51), 环氧值 0.48-0.54, 岳阳石油化工总厂生产; 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI), AR, 上海试剂一厂; N,N'-二甲基苄胺(BDMA), CP, 上海试剂三厂; 4,4'-二氨基二苯砜(DDS), CP, 上海试剂三厂; 一缩二乙二醇(106), AR, 军事医学科学院药材供应站; 聚乙二醇(400), AR, 上海浦东高南化工厂; 聚乙二醇(800, 1000), CP, 天津天泰精细化学品有限公司;

1.1.2 仪器 LJ-250A 型拉力试验机(广州试验机厂); CHARPY X CJ-40 型冲击试验机(承德试验机厂); PERKIN-ELMER DSC-7 型差示扫描量热仪。

1.2 端异氰酸酯基聚醚(ITPE)的制备^[7] 在三口烧瓶中加入聚乙二醇(PEG), 首先加热抽空脱水气, 冷却后充氮气保护, 按 MDI/mol PEG/mol = 2:1 加入 MDI, 于 40-70 °C 下反应 1h, 自然冷却至室温后即得 ITPE。

1.3 IPN 产物的制备 将环氧树脂于 80 左右抽空脱水气后放入锥形瓶中,冷却至 50 左右按比例加入 ITPE、DDS、BDMA,混合均匀抽空脱气后浇入涂有脱模剂并预热好的钢模中,经程序升温固化,冷却后脱模。将所得板材测定力学性能和热性能。

1.4 性能测试方法 拉伸试验按 GB 1040-79 标准测试,拉伸速度为 100mm/min;冲击试验按 GB 1043-79(无缺口试样);差热分析条件为 N₂ 氛围,升温速率为 10 /min,温度扫描范围为 50 - 240 。

2 结果与讨论

2.1 聚脲基甲酸酯/环氧树脂体系的力学性能

表 1 为几种聚醚型聚脲基甲酸酯增韧环氧树脂体系的力学性能。从表中可以看出在所研究的范围内,产物的拉伸强度随 ITPE 加入量的增加而增加达到峰值后降下来。对聚醚分子量 106 和 400 的聚脲基甲酸酯/环氧树脂体系,其冲击强度随 ITPE 加入量增加达到峰值后降下来,而对聚醚分子量 800 和 1000 的聚脲基甲酸酯/环氧树脂体系,其冲击强度则一直增加。综合考虑拉伸强度和冲击强度的改性效果,当聚醚分子量为 1000、聚脲基甲酸酯加入量为 12.0phr 时,能使环氧树脂获得较为满意的增强增韧效果,这时拉伸强度提高 45%,冲击强度提高 70%。

表 1 聚醚型聚脲基甲酸酯增韧环氧树脂的力学性能

| No | ITPE/g | DDS/g | 拉伸强度/MPa | 冲击强度/KJ·m ⁻² |
|------|--------|-------|----------|-------------------------|
| 1- 1 | 0 | 0 | 55.6 | 7.4 |
| 1- 2 | 3.0 | 1.228 | 62.9 | 8.9 |
| 1- 3 | 6.0 | 2.455 | 82.1 | 9.2 |
| 1- 4 | 9.0 | 3.683 | 59.5 | 7.6 |
| 1- 5 | 12.0 | 4.911 | 56.0 | 7.4 |
| 2- 1 | 3.0 | 0.827 | 56.8 | 7.6 |
| 2- 2 | 6.0 | 1.653 | 58.6 | 8.0 |
| 2- 3 | 9.0 | 2.480 | 78.2 | 10.3 |
| 2- 4 | 12.0 | 3.307 | 76.1 | 8.2 |
| 2- 5 | 15.0 | 4.133 | 58.9 | 7.9 |
| 2- 6 | 18.0 | 4.960 | 55.0 | 7.0 |
| 3- 1 | 3.0 | 0.572 | 73.3 | 7.9 |
| 3- 2 | 6.0 | 1.145 | 75.9 | 9.9 |
| 3- 3 | 9.0 | 1.717 | 76.2 | 10.3 |
| 3- 4 | 12.0 | 2.289 | 77.5 | 11.5 |
| 3- 5 | 15.0 | 2.862 | 76.6 | 12.1 |
| 3- 6 | 18.0 | 3.434 | 74.1 | 12.8 |
| 4- 1 | 3.0 | 0.496 | 74.8 | 9.7 |
| 4- 2 | 6.0 | 0.992 | 78.8 | 10.6 |
| 4- 2 | 9.0 | 1.488 | 79.9 | 11.3 |
| 4- 4 | 12.0 | 1.984 | 80.7 | 12.6 |
| 4- 5 | 15.0 | 2.480 | 71.5 | 13.5 |
| 4- 6 | 18.0 | 2.967 | 67.6 | 14.1 |

注: 表中环氧树脂用量为 100g, BDMA 用量为 8.0g, 固化条件依次为 80 , 1hr; 120 , 1hr, 1- n, 2- n, 3- n, 4- n 依次表示所用聚醚分子量为 106, 400, 800, 1000

形成这种增强增韧的原因是体系内存在四种反应, 其一是 ITPE 与芳香二元胺的活泼氢反应生成聚脲基甲酸酯交联网络; 其二是环氧树脂被 BDMA 催化自聚成以醚键为主的交联网络; 其三是芳香二元胺的活泼氢与环氧基的反应; 其四是聚脲基甲酸酯分子链上的氨基甲酸酯基、酯基等基团与环氧树脂上的羟基形成一定程度的氢键^[8]。芳香二元胺为 ITPE 扩链剂和环氧树脂固化剂的同时还是两者的交联剂, 聚脲基甲酸酯网络和环氧树脂网络互相穿插, 互相贯通, 形成共混互穿聚合物网络(IPN)。聚脲基甲酸酯分子链的硬段在 IPN 中起到了类似微纤增强作用, 实现了准分子水平上的复合增韧^[9], 使环氧树脂改性效果比较明显。至于聚醚分子量为 800 和 1000 的聚脲基甲酸酯/环氧树脂互穿网络体系, 产物的冲击强度随 ITPE 的增加而不断提高, 拉伸强度开始有增加, 达到峰值后降下来, 这是因为随着 ITPE 的增加, 聚脲基甲酸酯/环氧树脂互穿网络体系中聚醚柔性链增多, 软段比率加大, 所以产物的冲击强度不断提高而拉伸强度达到峰值后降下来。而聚醚分子量为 106 和 400 的聚脲基甲酸酯/环氧树脂互穿网

络体系,随着加入量的增加,聚脲基甲酸的硬段发生集聚,聚脲基甲酸酯和基体分子发生相分离,致使产物的力学性能下降。

在聚脲基甲酸酯加入量一定(12.0phr)的情况下不同分子量的聚醚对体系力学性能影响的实验结果如表2所示。在研究不同分子量的聚醚对聚脲基甲酸酯/环氧树脂网络体系的影响时,聚脲基甲酸酯中MDI和DDS为聚合物分子的硬段,聚醚为软段。聚醚分子量越小,软段比例越小,聚合物完全接近刚性分子,随着加入量的增加,硬段发生集聚,不再以单个分子分散于基体中,聚脲基甲酸酯和基体分子发生相分离^[10],不能达到改性环氧树脂的目的,

甚至性能比未改性的还差。当聚醚分子量增大时,聚脲基甲酸酯软段比例增加,分子柔性增大,硬段发生集聚趋势减小,聚脲基甲酸酯和基体分子发生相分离的趋势相应减小直至不发生相分离,此时可达到较为理想的增韧增强效果。

表2 不同分子量的聚醚对体系力学性能的影响

| 聚醚分子量 | 105 | 400 | 800 | 1000 |
|-------------------------|------|------|------|------|
| 拉伸强度/MPa | 56.1 | 76.1 | 77.5 | 80.7 |
| 冲击强度/KJ·M ⁻² | 7.4 | 8.2 | 11.5 | 12.6 |

2.2 聚脲基甲酸酯/环氧树脂互穿网络体系的热性能 为了表征上述四种聚脲基甲酸酯/环氧树脂互穿网络体系的热性能,对四种不同体系选样进行了DSC分析,研究结果如表3所示。从表3玻璃化温度可以看出,对不同的聚脲基甲酸酯/环氧树脂互穿网络体系,聚脲基甲酸酯增强增韧环氧树脂并不降低其热稳定性,相反还有一定程度的提高。这是由于聚脲基甲酸酯分子中含有刚性硬段结构,并且还能和环氧树脂形成不同程度的交联网络,所以产物的热稳定性有所提高。

表3 不同互穿网络体系的玻璃化温度(T_g)

| No | 1- 1 | 1- 3 | 2- 3 | 3- 4 | 4- 4 |
|-------------------|------|------|------|------|------|
| T _g /K | 381 | 386 | 385 | 385 | 383 |

3 结论

3.1 不同分子量的聚醚合成的聚脲基甲酸酯增强增韧环氧树脂互穿网络体系中,以分子量为1000时效果最好,加入量为12.0phr,可使拉伸强度提高70%,冲击强度提高45%。

3.2 不同的聚脲基甲酸酯/环氧树脂互穿网络体系对环氧树脂的热变形性有所提高。

参考文献

- 1 Buchnall C. B., et al Bri Polym. J., 1983, 15: 17
- 2 Joram Diamant, et al SAM PE Quar Oct, 1984: 13- 21
- 3 Carfagna C, et al ANTEC, 1991: 1004- 1007
- 4 Park S B, et al M acromol, 1993, 26: 1627
- 5 王惠平, 益小苏. 材料科学与工程, 1990, 3: 16
- 6 王建国等. 功能高分子. 上海: 同济大学出版社, 1996: 392
- 7 刘竞超. 聚醚/环氧树脂/胺体系力学性能的研究, 高分子材料, 1993, 3: 6- 10
- 8 江明. 含氢键相互作用的IPN体系(V), 高等学校化学学报, 1991, 12(1): 127- 132
- 9 Stein R. S, Sethumadhaven M, Gendiana R. A. et al J. M acromol Sci Chem., 1992, 29(7): 517
- 10 Miyazawa T, Bout ER. J. Am. Chem. Soc., 1981, 83: 784

Study on Epoxy Resin Toughened and Reinforced by Polyurea (formic- ester) of Polyether

Yang Yahui, Liu Jinchao, Fu W anii, Wu Haibin, Wen Q iangeng

(College of Chemical and Engineering, Xiangtan University, Hunan Xiangtan, 411105, China)

(下转 42 页)

泡 2- 15 天时, 其剪切强度也基本无变化。15 天后开始逐渐减低。浸水 60 天 PP- PP 粘接件剪切强度在 2.7MPa 以上, A1- A1 粘接件在 2.8MPa 以上(能满足一般粘接所需要的强度要求), 说明三元共聚物 CSB 用于粘接 PP 及金属铝具有较好的耐水性能。

表 3 在水中浸泡后剪切强度的影响

| 浸水时间/d | 0 | 1 | 2 | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 | 18 | 21 | 30 |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| PP- PP/MPa | 4.12 | 4.05 | 4.0 | 3.95 | 3.82 | 3.79 | 3.75 | 3.72 | 3.70 | 3.60 | 3.26 |
| A1- A1/MPa | 8.20 | 8.18 | 8.15 | 8.15 | 8.13 | 8.12 | 8.10 | 8.07 | 7.80 | 7.65 | 6.85 |

3 结论

使用一定用量的聚甲基氢硅氧烷、丙烯酸丁酯与氯化聚丙烯进行共聚, 得到氯化聚丙烯(CPP)- 聚硅氧烷(PMS)- 丙烯酸丁酯(BA)三元共聚物(CSB)胶粘剂, 其对聚丙烯材料及金属铝材料有良好的粘接性能和较好的耐水性。

参考文献

- 1 Noll, W. Chemistry and Technology of Silicones Academic Press: New York, 1968
- 2 黄世强, 杨自善, 陈诗煌等, 化学世界, 1992, 6: 259
- 3 连青, 翁志学, 黄志明等, 高分子材料科学与工程, 1994, 3: 55

Study on Organosilicone Modifying CPP Adhesive

Huang Guangfo, Sun Zhengguang, Li Shengbiao, Huang Shiqiang

(Faculty of Chemistry & Material Science, Hubei University, Wuhan, 430062)

Abstract CPP- PMS- BA copolymer was synthesized using chlorinated polypropylene (CPP), polymethylhydrogensiloxane (PMHS) and butyl acrylate (BA) in the presence of free radical initiator. The particle morphology was investigated and the factors on adhesion property were discussed. The results showed the dispersing situations of the ternary copolymer particle were "sea-island" structure. CSB adhesive had the higher adhesion strength and the better water-resistant to PP-PP and A1-A1. Adding proper amount crosslinking agent would increase the adhesion strength.

Key words Organosilicone, Chlorinated polypropylene (CPP), Adhesive, Adhesion property
e-mail: szg@dns.hubu.edu.cn

(上接 23 页)

Abstract Polyurea (formic ester)/epoxy resin interpenetration polymer network and quasi-molecular composite have been synthesised by in-situ multiphase polymerization. Mechanical and thermal properties have been measured, the influence of molecular weight of polyether and the effect of the content of polyurea (formic-ester) have been studied. The results show that the addition of 12.0phr polyurea (formic-ester) synthesised from polyether of 1000 molecular weight into epoxy-resin have improved the impact strength 70% and tensile strength 45%, at the same time the thermal property doesn't decrease.

Key words Polyurea (formic-ester); Toughen; Reinforce; Epoxy-resin