

聚氨酯改性 TDE-85/ MeTHPA 体系的固化反应

李芝华¹, 任冬燕¹, 郑子樵¹, 朱永明², 王伟²

1. 中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083;
2. 南京电子技术研究所, 江苏 南京, 210013)

摘要: 采用聚氨酯预聚体、扩链剂和交联剂对 TDE-85/甲基四氢邻苯二甲酸酐(MeTHPA)树脂进行改性, 通过红外光谱和示差扫描量热法(DSC)分析, 探讨聚氨酯(PU)改性 TDE-85/ MeTHPA 树脂体系固化反应。研究表明: 固化反应的表观活化能由 TDE-85/ MeTHPA 树脂体系的 83.14 kJ/mol 降至 PU 改性 TDE-85/ MeTHPA 树脂体系的 67.91 kJ/mol。确定的 PU 改性 TDE-85/ MeTHPA 树脂体系合适的固化工艺条件为: 120 °C, 2 h+140 °C, 2 h+160 °C, 2 h。在该固化工艺制度条件下, PU 改性 TDE-85/ MeTHPA 体系固化反应完全, 能满足固化工艺要求。

关键词: 聚氨酯; 环氧树脂; 互穿聚合物网络; 固化反应

中图分类号: O643.12

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2007)02-0213-05

Curing reaction of TDE-85/MeTHPA resin modified by polyurethane

LI Zhi-hua¹, REN Dong-yan¹, ZHENG Zi-qiao¹, ZHU Yong-ming², WANG Wei²

1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Nanjing Research Institute Electronics Technology, Nanjing 210013, China)

Abstract: The TDE-85/MeTHPA resin was modified by chain-extended reagent, crosslink agent and polyurethane prepolymer. The curing reaction of the TDE-85/MeTHPA resin modified by polyurethane was discussed by DSC and FT-IR. The results show that the apparent activation energy of the curing reaction is reduced from 83.14 kJ/mol for the TDE-85/ MeTHPA system to 67.91 kJ/mol for the PU modified TDE-85/MeTHPA system. The appropriate curing technology of TDE-85/MeTHPA resin modified by polyurethane is determined as 120 °C, 2 h+140 °C, 2 h+160 °C, 2 h. The TDE-85/MeTHPA resin is modified by polyurethane cures perfectly under this curing condition.

Key words: polyurethane; epoxy resin; interpenetrating polymer network; curing reaction

高性能 1,2-环氧环己烷-4,5-二甲酸二缩水甘油酯 (TDE-85)环氧树脂, 具有粘度小、活性高、耐高温性和高强度等特点, 在耐高温涂料、耐高温复合材料及耐高温胶粘剂等领域具有优势^[1], 但耐低温开裂性和抗冲击韧性等不能满足对材料性能的更高要求。改善 TDE-85 的韧性、强度和耐热性是该材料改性的努力方向。通常的增韧环氧树脂的改性方法都是以降低环氧树脂的刚性和耐热性为代价的。互穿聚合物网络技术

(IPN)自问世以来, 因 IPN 的协同效应可使聚合物的冲击强度、模量、断裂伸长、硬度和耐热性等同时比每一组分的高而引起广泛重视^[2-5]。聚氨酯(PU)改性 TDE-85/甲基四氢邻苯二甲酸酐(MeTHPA)互穿聚合物网络体系能同时具有耐高低温、高强度、高韧性等特点, 具有广阔的应用前景。因此, 开展 TDE-85/甲基四氢邻苯二甲酸酐(MeTHPA)树脂的聚氨酯(PU)改性研究工作, 能够为 PU 改性 TDE-85/甲基四氢邻苯

收稿日期: 2006-12-14

基金项目: 国家新材料攻关项目

作者简介: 李芝华(1963-), 男, 湖南邵东人, 副教授, 从事功能高分子材料研究

通讯作者: 李芝华, 男, 电话: +86-731-8830838; E-mail: ligfz@mail.csu.edu.cn

二甲酸酐(MeTHPA)互穿聚合物网络体系的设计获得理论依据具有很重要的意义。

固化工艺会对环氧树脂固化物的性能产生重要影响。PU 改性 TDE-85/ MeTHPA 体系固化反应的研究对材料性能的提高与固化工艺的设计十分关键,而相关的 PU 改性 TDE-85/ MeTHPA 体系研究的文献报道甚少。为此,本研究选用聚醚二元醇(PPG)和甲苯二异氰酸酯(TDI)作为原料,合成了聚醚型聚氨酯预聚体。采用该预聚体、扩链剂(1,4-BDO)和交联剂(TMP)对 TDE-85/甲基四氢邻苯二甲酸酐(MeTHPA)环氧树脂体系进行了改性,探讨 PU 改性 TDE-85/ MeTHPA 体系的固化反应动力学特点、固化工艺参数及样品固化反应的结果。

1 实 验

1.1 原料

甲苯二异氰酸酯(TDI),上海试一化学试剂有限公司生产;聚醚二元醇(PPG210),天津市石油化工三厂生产;1,4-丁二醇(1,4-BDO)及三羟甲基丙烷(TMP),中国医药上海化学试剂有限公司生产;1,2-环氧环己烷-4,5-二甲酸二缩水甘油酯(TDE-85),天津津东化工厂生产;甲基四氢邻苯二甲酸酐(MeTHPA),温州清明化工厂生产;2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP30),长沙市化工研究所生产。

1.2 实验过程

1.2.1 模具预处理

首先用干净的布蘸取适量丙酮将模具清洗干净,用脱模剂在模具内侧均匀地涂上一层,要求脱模剂层薄而均匀,再把模具放在 80 °C 左右的烘箱中加热备用。

1.2.2 PU 预聚体的制备

将称量好的聚醚二元醇(PPG210)加入 1 个洁净干燥的四口烧瓶中,搅拌、加热至 120 °C 左右回流脱水 1 h,降温至 50 °C 左右加入化学计量的 TDI,再缓慢升温至 80 °C 左右,保温并匀速搅拌,至所需时间后停止反应,即得到端异氰酸酯基的 PU 预聚体,冷却至室温待用。

1.2.3 真空灌注

把涂过脱模剂的模具放在 80 °C 左右的烘箱中加热备用。将 TDE-85 和 MeTHPA 置于 1 个洁净干燥的容器内,放在 80 °C 左右的真空干燥箱中,抽真空脱水 2 h(真空度保持在 -9 kPa),冷却至 60 °C 左右取出备用。按比例在 TDE-85 中加入前面制备的端异氰

酸酯基的 PU 预聚体、扩链剂(1,4 丁二醇)、交联剂(三羟甲基丙烷)、固化剂(MeTHPA)以及固化促进剂(DMP30)倒入真空环氧自动灌注机内,升温并搅拌一定时间后,进行真空灌注。经程序升温固化(120 °C, 2 h+140 °C, 2 h+160 °C, 2 h)、炉冷,打开模具取出样品即可。

1.3 性能检测

本研究采用美国 SDT Q600 型同步热分析仪对改性环氧树脂材料的固化过程情况进行 DSC 测定。测定固化过程 DSC 的实验参数为:未固化样品,空气气氛,升温速率分别为 5, 10 和 20 °C/min。

采用美国 Nicolet 公司生产的 AVATAR360 型傅里叶变换红外光谱仪对聚合物固化反应进行表征。PU 改性 TDE-85/ MeTHPA 固化物样品采用溴化钾压片法进行检测。

2 结果与讨论

2.1 固化反应动力学特征研究

根据 Kissinger 的理论^[6],环氧树脂体系在固化过程中,反应活化能 E 、升温速率 β 及峰值温度 T_p 间的关系如下:

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E) - E/(RT_p) \quad (1)$$

式中: β 为升温速率; T_p 为对应的峰顶温度; E 为固化表观活化能; A 为表观反应频率因子; R 为气体常数。根据式(1),以 T_p^{-1} 为横坐标, $\ln(\beta/T_p^2)$ 为纵坐标作图,其斜率为 $-E/R$,截距为 $\ln(AR/E)$,可求得反应活化能 E 和频率因子 A 。

为此,本研究通过测定 TDE-85/ MeTHPA 树脂体系和聚氨酯(PU)改性 TDE-85/ MeTHPA 树脂体系的固化过程 DSC 曲线,研究两体系的固化反应动力学,测定其表观活化能等参数。

图 1 和 2 所示分别为升温速率为 5, 10 和 20 °C/min 时 TDE-85/MeTHPA 树脂体系和聚氨酯改性 TDE-85/MeTHPA 树脂体系(聚氨酯预聚体含量为 15%)固化时的 DSC 曲线。从图 1 和 2 均可看出,随着升温速率的加快,峰顶温度向高温方向移动,温度滞后现象越严重;在不同升温速率下,固化的 PU 改性 TDE-85/MeTHPA 树脂体系的峰顶温度较 TDE-85/ MeTHPA 树脂体系固化的峰顶温度低 5~10 °C,说明聚氨酯的加入提高了固化反应速率,促进了环氧树脂的固化^[6]。

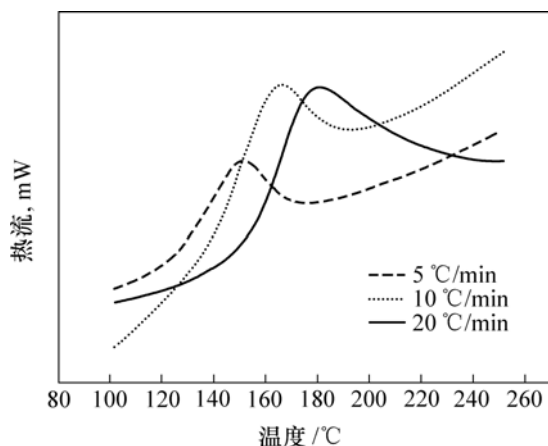


图1 不同升温速率的 TDE-85/ MeTHPA 树脂体系 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of TDE-85/ MeTHPA resin system with different velocities of heating-up

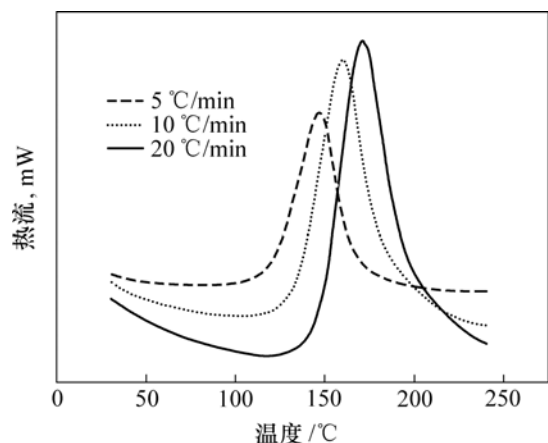


图2 不同升温速率的聚氨酯(PU)改性 TDE-85/ MeTHPA 树脂体系 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of TDE-85/ MeTHPA modified by PU with different velocities of heating-up

表1和2所示分别为据图1和2得到的相关数据。以 T_p^{-1} 为横坐标, $\ln(\beta/T_p^2)$ 为纵坐标作图, 分别得到图3和4。从图3和4可以看出, $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 T^{-1} 在图中呈现良好的直线关系, 表明可以用 Kissinger 方程进行动力学计算^[7]。

由图3可知, 直线斜率为-10, 截距为 13.155, 代入式(1)中可求得 TDE-85/MeTHPA 树脂体系固化反应的动力学参数: $E=83.14 \text{ kJ/mol}$, $\ln A=15.46$ 。由图4可知, 直线斜率为-8.168, 截距为 9.366, 可求得聚氨酯改性 TDE-85/ MeTHPA 树脂体系固化反应的动力学参数: $E=67.91 \text{ kJ/mol}$, $\ln A=11.47$ 。

从获得的动力学数据可以看出: 固化反应的表现活化能由 TDE-85/MeTHPA 树脂体系的 83.14 kJ/mol 降至聚氨酯改性 TDE-85/ MeTHPA 树脂体系的 67.91 kJ/mol , 表明加入聚氨酯明显降低了环氧树脂固化反应的活化能。

表1 TDE-85/ MeTHPA 树脂体系的升温速率及峰顶温度的数据

Table 1 Data of velocities of heating-up and peak temperatures of TDE-85/ MeTHPA resin

$\beta/(\text{°C}\cdot\text{min}^{-1})$	T_p/K	$10^3 \text{ K}/T_p$	$\ln(\beta/T_p^2)$
5	423	2.364	-10.485
10	439	2.278	-9.866
20	452	2.212	-9.232

表2 聚氨酯(PU)改性 TDE-85/ MeTHPA 树脂体系的升温速率及峰顶温度等数据

Table 2 Data of velocities of heating-up and peak temperatures of TDE-85/ MeTHPA modified by PU

$\beta/(\text{°C}\cdot\text{min}^{-1})$	T_p/K	$10^3 \text{ K}/T_p$	$\ln(\beta/T_p^2)$
5	419	2.428	-10.466
10	431	2.320	-9.830
20	443	2.257	-9.191

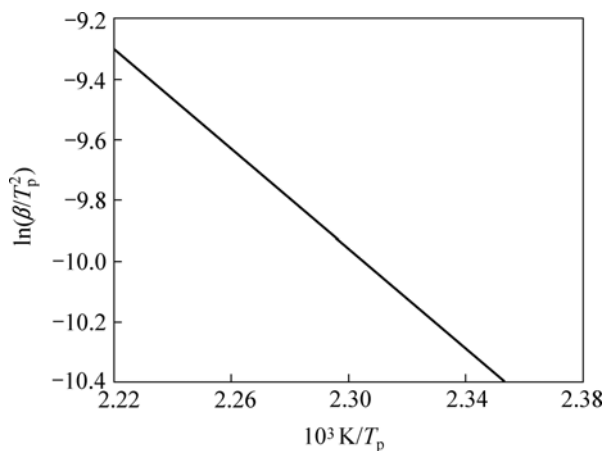


图3 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 T_p^{-1} 的关系 (TDE-85/ MeTHPA 树脂体系)

Fig.3 Relationship between $\ln(\beta/T_p^2)$ and T_p^{-1} (TDE-85/ MeTHPA resin)

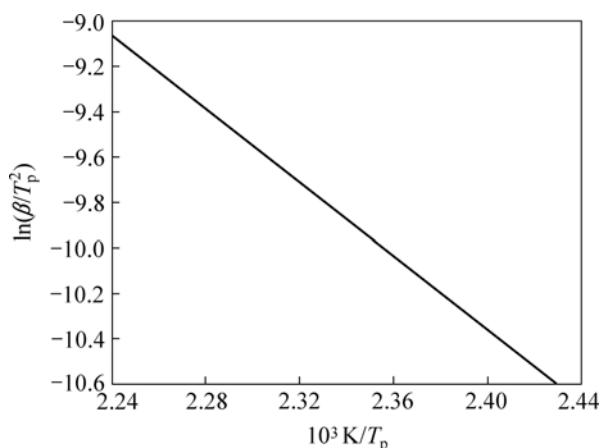


图 4 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 与 T_p^{-1} 的关系

(聚氨酯改性 TDE-85/ MeTHPA 树脂体系)

Fig.4 Relationship between $-\ln(\beta/T_p^2)$ and T_p^{-1}
(TDE-85/ MeTHPA modified by PU)

2.2 固化温度的确定

本研究通过升温速率分别为 5, 10 和 20 °C/min 对聚氨酯改性 TDE-85/ MeTHPA 树脂体系(每 100 g 改性环氧材料中聚氨酯预聚体组分含量为 15 g)固化过程进行考察, 得到一系列 DSC 曲线, 以升温速率作为横坐标、温度为纵坐标(包括放热峰的起始温度、峰值温度、终止温度), 然后对升温速率进行线性回归拟合曲线后, 由外推法得到固化过程中升温速率为零时的温度, 结果如图 5 所示^[6]。

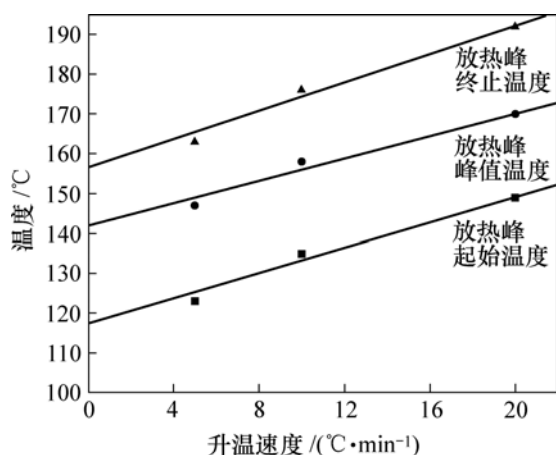


图 5 聚氨酯改性 TDE-85/MeTHPA 树脂体系的温度与升温速度关系曲线

Fig.5 Relationship between temperature and velocity heating-up of TDE-85/MeTHPA

从图 5 可知, 开始固化温度、固化温度及后固化温度分别为 120, 140 和 160 °C, 因此, 聚氨酯(PU)

改性 TDE-85/MeTHPA 树脂体系的固化温度采用阶梯形固化, 其固化温度点定为: 120, 140 和 160 °C。先采用较低的温度固化, 再采用高温固化, 这样有利于反应放出的热量均匀散发, 不会产生局部过热的现象。

2.3 固化时间的确定

本文作者采用聚氨酯改性 TDE-85/MeTHPA 树脂体系(每 100 g 聚氨酯改性 TDE-85/MeTHPA 树脂中聚氨酯预聚体组分质量为 15 g)分别在 120 °C 和 140 °C 等温 2 h 进行固化, 用 DSC 静态监测。从图 6 可看出, 温度为 120 °C 时, 样品完全固化需要 50 min, 而在 140 °C 时, 样品完全固化需要 35 min, 同时固化温度点的停留时间长短还必须根据样品尺寸、厚薄情况进行相应地改变。综合以上各种因素, 确定在本研究过程中 PU 改性 TDE-85/MeTHPA 树脂体系的固化制度(包括固化温度及固化时间)为: 采用阶梯型固化方式, 首先把样品放在 120 °C 的烘箱内保温 2 h, 然后匀速升温至 140 °C, 继续保温 2 h, 再匀速升温至 160 °C 保温 2 h。该固化工艺可简单表示为: 120 °C, 2 h+140 °C, 2 h+160 °C, 2 h。

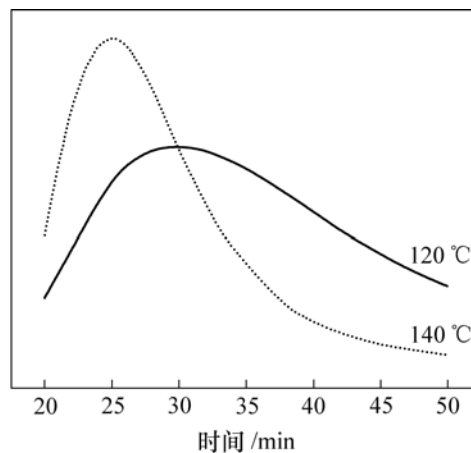


图 6 聚氨酯改性 TDE-85/MeTHPA 树脂体系等温固化的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of TDE-85/MeTHPA modified by PU

2.4 固化物的红外光谱表征

红外光谱分析是研究聚合物固化反应和结构表征的重要手段^[8-11]。在上述研究确定的固化工艺制度条件下, 研究测定的 TDE-85, PU 预聚体及 PU 改性 TDE-85/MeTHPA 固化物(即 PU 改性 EP)的红外图谱如图 7 所示。比较 PU 改性 TDE-85/MeTHPA 树脂固化物样品及 TDE-85 和 PU 预聚体的红外图谱可以发现: PU 预聚体在 2 270 cm^{-1} 左右处, 异氰酸酯基—NCO 的特征峰在 PU 改性 TDE-85/MeTHPA 样品中已完全消失; TDE-85 中的 908 cm^{-1} 左右处的环氧基特征峰

在 PU 改性 TDE-85/MeTHPA 样品中也基本消失。这说明在 PU 改性 TDE-85/MeTHPA 样品中, 异氰酸酯基已经反应完全, 环氧基也基本反应完全, 说明上述设计的固化工艺制度能满足材料性能与工艺的要求。

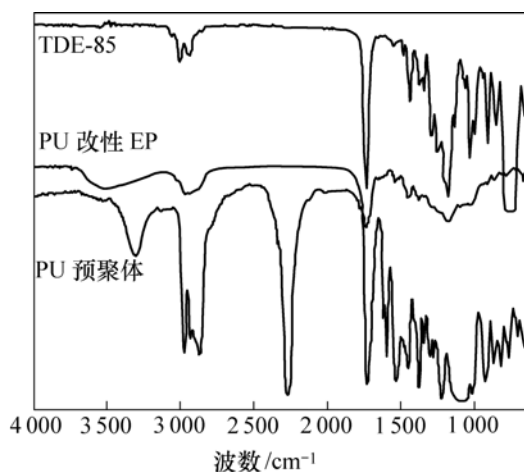


图7 TDE-85、PU 预聚体、PU 改性 TDE-85/MeTHPA 样品的红外光谱

Fig.7 IR spectra of TDE-85, PU prepolymer and TDE-85/MeTHPA resin modified by polyurethane

3 结论

a. 聚氨酯改性可明显降低环氧树脂固化反应的表观活化能, 活化能由 TDE-85/ MeTHPA 树脂体系的 83.14 kJ/mol 降至聚氨酯改性 TDE-85/ MeTHPA 树脂体系的 67.91 kJ/mol。

b. 聚氨酯(PU)改性 TDE-85/MeTHPA 树脂固化工艺制度为: 采用阶梯升温, 分段固化工艺; 固化工艺参数为: 120 °C, 2 h+140 °C, 2 h+160 °C, 2 h。在该固化工艺制度条件下, 聚氨酯(PU)改性 TDE-85/MeTHPA 树脂固化反应完全, 能满足固化工艺要求。

参考文献:

[1] 李桂林. 环氧树脂与环氧涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 73-75.
LI Gui-lin. Epoxy resin and epoxy coatings[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 137-144.

[2] HE Shang-jin, SHI Ke-yu, BAI Jie, et al. Studies on the

properties of epoxy resins modified with chain-extended ureas[J]. Polymer, 2001, 42(23): 9641-9647.

- [3] Rosu L, Cascaval C N, Ciobanu C. Effect of UV radiation on the semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and epoxy maleate of bisphenol A[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, 169: 177-185.
- [4] XIE Hong-quan, GUO Jun-shi. Room temperature synthesis and mechanical properties of two kinds of elastomeric interpenetrating polymer networks based on castor oil[J]. European Polymer Journal, 2002, 38(11): 2271-2277.
- [5] CHEN Chin-hsing, CHEN Menq-huei. Synthesis, thermal properties, and morphology of blocked polyurethane/epoxy full-interpenetrating polymer network[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(1): 323-328.
- [6] 王 斌, 杨建奎, 丘哲明. 湿法缠绕用环氧树脂固化反应研究[J]. 固体火箭技术, 1998, 21(3): 64-67.
WANG Bin, YANG Jian-kui, QIU Zhe-ming. Study of curing reaction of high performance epoxy Formula for wet filament winding[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 1998, 21(3): 64-67.
- [7] 张春华, 韩 冰, 黄玉东, 等. TDE-85/芳香胺树脂基体及碳纤维复合材料性能[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2000, 5(5): 60-63.
ZHANG Chun-hua, HAN Bing, HUANG Yu-dong, et al. Study on properties of TDE-85/aromatic diamine matrix and carbon fiber composites[J]. Journal of Harbin University Science & Technology, 2000, 5(5): 60-63.
- [8] 杨亚辉, 刘竞超. 聚氨酯脲增强增韧环氧树脂的研究[J]. 中国塑料, 2000, 14(6): 30-33.
YANG Ya-hui, LIU Jin-chao. Study on epoxy resin toughened and reinforced by poly (urethaneureas)[J]. China Plastics, 2000, 14(6): 30-33.
- [9] 王恩清. 无溶剂环氧聚氨酯涂料的研制[J]. 涂料工业, 2004, 34(4): 28-31.
WANG En-qing. Study on solvent-free epoxy/polyurethane coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2004, 34(4): 28-31.
- [10] 文庆珍, 朱金华, 王源升, 等. 扩链剂对 TDI 封端聚醚预聚物反应速度的影响[J]. 海军工程大学学报, 2003, 15(1): 23-26.
WEN Qing-zhen, ZHU Jin-hua, WANG Yuan-sheng, et al. The influence of chain extenders on the reaction rate of polyether-urethane prepolymers[J]. Journal of Naval University of Engineering, 2003, 15(1): 23-26.
- [11] 李芝华, 任冬燕, 丑纪能, 等. 聚氨酯改性环氧树脂的制备及红外光谱分析[J]. 热固性树脂, 2006, 21(1): 8-11.
LI Zhi-hua, REN Dong-yan, CHOU Ji-neng, et al. Preparation and FT-IR analysis of the epoxy modified by polyurethane[J]. Thermosetting Resin, 2006, 21(1): 8-11.