聚氨酯增韧环氧树脂的研究

韦 春 成冬来
(桂林工学院材料工程系 541004)

摘 要 研究了以含柔性链的多元醇及甘油、蓖麻油等与多异氰酸酯(TDI)合成的聚氨酯预聚体对环氧树脂的改性。结果表明: 当环氧树脂经过加入 5%的聚氨酯(Ⅰ)和 5%的聚氨酯(Ⅱ)、或加入 20%的聚氨酯(Ⅱ)进行改性后,漆膜的耐冲击性能由未加改性剂时的 10.5kg·cm提高至 43.5kg·cm和 42.0kg·cm,同时柔韧性和硬度均达到使用要求。

关键词 环氧树脂;聚氨酯;增韧
分类号 O633.13⁽²⁰⁾

利用聚氨酯作为环氧树脂增韧改性剂的研究现已逐渐增多[1],但将其制成室温下固化的清漆方面的研究并不多见,本文采用端异氰酸酯预聚体与双酚 A型环氧树脂制成改性的环氧树脂,并从预聚体加入量、合成工艺以及固化剂种类和用量等方面对改性环氧树脂漆膜机械性能的影响进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

P-E pacagon 500红外光谱仪, QCJ漆膜冲击器, QHQ漆膜铅笔硬度计, QFZ漆膜附着力试验仪。

一缩二乙二醇, M= 106; 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI);环氧树脂 E-44;二甲苯;正丁醇。

1.2 聚氨酯预聚体的制备

在三颈瓶中加入一定比例的 TDI和溶剂,搅拌、升温至 80℃,用分液漏斗缓慢滴加一定用量的一缩二乙二醇,滴加完毕,保温 30min,出料,此为聚氨酯(Ⅰ)。

1.3 改性环氧树脂的制备

将一定比例的聚氧酯预聚体、环氧树脂、溶剂加入三颈瓶中,搅拌、升温,保持温度 80℃,反应 2~3h出料。

1.4 固化剂的制备

将一定配比的环氧树脂、乙二胺、溶剂加入三颈瓶中,升温、冷凝回流,回流 3h后抽真空去除游离的乙二胺和溶剂,待温度下降后又回升到 96℃时出料。制得胺加成物固化剂。

1.5 固化剂种类和用量的选择

将环氧树脂分别与胺加成物固化剂和乙二胺按照一定的比例配成清漆、涂膜、测表干时间。

⑵⁰ 1997年 7月 3日收稿, 10月 20日改回。
第一作者简介: 韦 春,女, 1959年出生,副教授,绝缘材料专业。

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

1.6 改性清漆的配制及涂膜

将各组改性环氧树脂分别与胺加成物固化剂按一定的质量比配成清漆,涂于按 GB1727-92准备好的马口铁上,制成各种漆膜,待其室温下存放 7d后,测其各种机械性能。

1.7 漆膜机械性能测试

抗冲击性能按 GB/T 1727-93方法测定,漆膜柔韧性按 GB/T1731-93方法测定。漆膜铅笔硬度按 GB6739-86方法测定,漆膜耐水性按 GB/T1733-93方法测定。

1.8 光谱测定

将未改性环氧树脂与改性的环氧树脂分别加入一定量的固化剂,配成清漆后涂于载波片上制成薄膜,直接用于红外光谱测定。

2 结果与讨论

2.1 固化剂的种类和用量选择

为了进行室温下固化剂的种类和用量的选择,而做了选择试验,结果表明,当使用乙二胺作固化剂时,表干时间为 6h,存放时间为 8h,漆膜流平性差,发白;使用胺加成物作固化剂时,表干时间为 8h,存放时间为 10h,漆膜透明、光泽好。当使用固化剂含量为 50%时,表干时间为 8h,存放时间为 10h;固化剂含量 60%时,表干时间为 4h,存放时间为 5h。因此,用胺加成物固化剂固化的环氧漆膜光泽及固化时间都较乙二胺固化的要好,没有发白现象,所以在后面配制的环氧清漆时都是使用乙二胺加成物固化剂,用量以按环氧树脂用量的 60%为宜。

2.2 改性剂的配比对漆液的影响

使用端异氰酸基改性剂改性环氧树脂时,异氰酸基极易与环氧树脂中的羟基反应而产生部分交联,若改性剂用量过大,交联过多就会产生凝胶或贮存期很短,若用量太少,则改性就没有什么意义,为此试验了不同的改性剂用量对漆液存放时间和表干时间的影响,从而得到最佳的改性剂用量。从表 1可以看出,随着聚氨酯用量的增多,固化速度加快,漆液存放时间缩短。当预聚体用量增加至 20%时,当与环氧树脂进行改性反应完后就立即凝胶;而采用蓖麻油、甘油合成的聚氨酯 2加入量为 20%时漆液仍有良好的固化效果及较长的存放期,这主要是蓖麻油中脂肪酸碳链长使异氰酸酯与环氧的交联点少。

表 1 改性剂的配比对漆液存放时间和表干时间的影响

Table 1 The influence of different fomulas of modifying agent on storage time and surface drying time of paint

组号	改性剂加入量 /%		存放时间		表干时间 /h
	聚氨酯(Ⅰ)	聚氨酯(Ⅱ)	未加固化剂 /周	加固化剂 /h	
1	7.5	0	3	6	4
2	11.25	0	3	6	4
3	15	0	2	5.5	4
4	20	0	凝胶	/	/
5	5	5	3	6.5	3.5
6	7.5	7.5	2	凝胶	/
7	10	10	2	凝胶	/
8	0	20	> 4	5	3

表 2 漆膜性能测试

Table 2 The test of coating film property

组号	柔韧性 /mm	耐冲击性 /kg·cm	铅笔硬度	耐水性
0	2	10.5	3H	各种样品浸泡蒸馏水(室温)192h无异常
1	2	12.5	3H	
2	1	15.5	3H	
3	1	26.0	4H	
5	2	43.5	3H	
8	1	42.0	4H	

表 2中的各组号与表 1相同,组号为 0的为未加改性剂的环氧清漆。

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

2.3 漆膜性能测试

为了检验各种用量的改性树脂的增韧效果,进行了漆膜的性能测试。由表2可以看出,随着改性剂用量的增大,漆膜的抗冲性能得到较大提高,柔韧性和铅笔硬度也均有提高,说明以含有柔性链的多元醇制成的聚氨酯对环氧树脂有显著的增韧和增强作用。

2.4 红外光谱表征

对比未改性的及改性后的环氧树脂固化谱图(图1),图1b上1720~1630cm^{-1}区间出现了氨酯键的特征峰,表明在改性环氧树脂中引入了氨酯基团,这也是增韧与增强的原因。

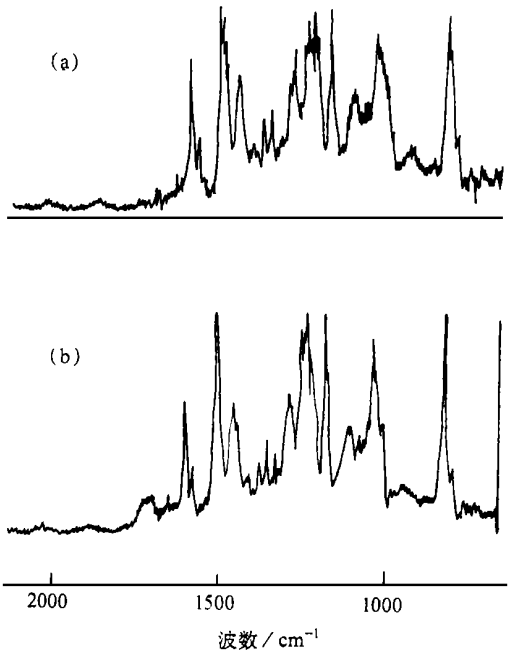


图1 未改性样(a)与改性样(b)红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of unmodified diagram (a) and modified diagram (b)

3 结 论

(1) 在环氧树脂体系中,引入聚氨酯类作为改性剂,增韧效果十分明显,从漆膜性能测试结果看出,加入20%的聚氨酯(II)作为环氧改性剂时,可以使漆膜的耐冲击性能提高至42.5kg·cm,同时其余性能也均有不同程度的提高;加入5%的聚氨酯(I)和5%的聚氨酯(II)作为混合改性剂时,耐冲击性能也提高至43.5kg·cm。

(2) 与普通的塑性增韧不同的是,聚氨酯不仅有增韧作用,还有增强作用,由漆膜的铅笔硬度测试结果也可看出,经改性后的环氧树脂铅笔硬度为4H。

参 考 文 献

1 金林生. 综述环氧树脂的增韧途径. 高分子材料, 1996, 1: 30~31
2 李 莉. 聚氨酯改性环氧树脂粘合剂. 化学与粘合, 1997, (2): 60~63
3 孙勤良. 推荐一种新型环氧树脂增韧剂. 热固性树脂, 1990, (2): 44~46

STUDY OF THE TOUGHENING EPOXY RESIN BY POLYURETHANE

Wei Chun Cheng Donglai

(*Department of Material Enginering, Guilin Institute of Technology*)

Abstract In this paper the epoxy resin modified by polyurethane synthesised by diethylene glycol and toluene-2,4-diisocyanate (TDI) or glycerol castor oil and TDI has been studied. The results show that after the epoxy resin was modified by adding 5% polyurethane (I) and 5% polyurethane (II) or 20% polyurethane (II), the impact strengh has been improved to 43.5kg·cm and 42.0kg·cm.

Key words epoxy resin; polyurethane; toughness

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c