

网间交联型增韧环氧树脂/蓖麻油聚氨酯互穿网络聚合物的动态力学性能和形态结构*

王颖 韩孝族** 范世霞 张庆余

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

摘 要

以增韧环氧树脂 (TEP) 和蓖麻油聚氨酯 [PU(CO)] 形成的互穿网络聚合物 (IPN), 两网络间具有一定数量的交联点, 在一定组成下, 该 IPN 的 $\tan \delta-T$ 曲线半峰宽达 100°C , $\tan \delta$ 最大值接近 1, 阻尼性能良好。形态研究表明, 该 IPN 既有增韧环氧树脂本身的两相结构, 又有 IPN 的两相结构。

关键词 增韧环氧树脂、蓖麻油、聚氨酯、互穿网络聚合物 (IPN)

由环氧树脂与聚氨酯组成的互穿网络聚合物 (IPN) 已有广泛研究^[1-3], 但在 IPN 中应用液体橡胶增韧环氧树脂的却很少^[4]。我们在环氧树脂/蓖麻油聚氨酯 IPN 体系中, 加入一定量端羧基丁二烯-丙烯腈共聚物 (CTBN), 一方面提高环氧树脂网络的韧性, 另一方面改善 IPN 中两相的相容性。CTBN 的加入, 使环氧树脂的溶解度参数由 $9.7 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ 降至 $9.3 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, 接近蓖麻油聚氨酯的溶解度参数值 $9.2 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ 。在 IPN 形成过程中, 环氧树脂相容易进入聚氨酯相中, 环氧树脂的羟基参与氨酯反应, 形成网间交联的 TEP/PU (CO) IPN, 本文对该种 IPN 体系的动态力学性能和形态结构进行了研究。

实 验 部 分

1. 原料

E-51 环氧树脂为上海树脂厂产品。蓖麻油、2,4-甲苯二异氰酸酯 (TDI)、2,4,6-三(二氨基甲基)苯酚 (DMP-30) 均为化学纯试剂。CTBN 是本实验室合成的。

2. 合成

(1) 蓖麻油预聚物制备^[5]: 将 TDI 与蓖麻油按 NCO/OH 比为 2.3 混合, 在氮气保护下室温反应 1 小时, 80°C 下再反应 2 小时, 就得到端异氰酸酯基预聚物。

(2) 端环氧基丁腈预聚物制备: 按重量比 20:80 称取 CTBN 和 E-51 环氧树脂, 在 120°C 下反应 3 小时, 得到端环氧基丁腈预聚物, 其反应式如下:

* 1990年2月4日收到; 部分内容曾在1990年广州“中日双边高分子科学与材料学术讨论会上宣读; 国家自然科学基金资助项目; **通讯联系人。

仲羟基,与 NCO 反应的活性相差不大,因此,环氧树脂上的羟基也部分与 NCO 基发生了反应,造成接枝,交联效果,环氧树脂开环固化时,就固定到蓖麻油聚氨酯软相中,两组分达到很好地混溶,因此在 $\tan\delta-T$ 曲线上,PU 相的 T_g 大幅度的向高温移动并加宽。但是,由于 TEP 网络的形成速度比 PU 相慢,在反应后期存在着一定程度的相分离,因而在高温区存在着一个近乎纯 TEP 的小转变峰。有关反应速度问题,已在红外光谱研究 IPN 形成动力学中得到证实^[4]。

由图 1 还可以看到,高温区的转变峰值随 TEP 含量的增加而下降,说明随着 IPN 中 TEP 含量增加,进入 PU 相的量增加,NCO 基与环氧树脂上的羟基反应几率增加,即接枝量增加。与此同时,NCO 基与蓖麻油上的羟基反应几率降低,PU 相形成速度相对减慢,相分离趋势减小,大量的 TEP 组分有可能进入 PU 相,结果造成在 $\tan\delta-T$ 曲线上出现了随 TEP 含量增加,高温区 $\tan\delta$ 反而下降的趋势。从低温转变区的宽度也说明相容性是随 IPN 中 TEP 含量增加而增加的。当 IPN 组成比 TEP/PU(CO)=70/30 时,半峰宽为 70℃, $\tan\delta$ 最大值 0.846; 组成比为 50/50 时,半峰宽为 80℃, $\tan\delta$ 最大值 0.897; 而组成比为 30/70 时,半峰宽达 100℃, $\tan\delta$ 最大值仍有 0.890,这也说明这种 IPN 是一类很好的阻尼材料。

(2) 交联密度对动态力学行为的影响: 改变 PU 组分中 NCO/OH 的比(即 R 值),可以改变 PU 相的交联密度,图 2 是不同 R 值下 TEP/PU(CO) IPN 的 $\tan\delta-T$ 曲线。

由图 2 可以看出,随 R 值的增加, $\tan\delta$ 最大值几乎不受影响,但转变峰的位置向高温方向移动。主要是由于 R 值增大, NCO 基含量增加,更易与环氧树脂 OH 反应,使 TEP 组分进入到 PU 相中,此外,交联密度随 R 值增大而提高,从而使玻璃化转变温度提高。

2. 形态结构

由 TEP 与 PU(CO) 组成的 IPN 体系,具有特殊的形态结构(图 3)。TEP 本身就是一个两相体系,橡胶相呈球状(黑色)分散到环氧树脂连续相中(图 3-a)。当 TEP/PU(CO) 组成比为 70/30 时,形态很特殊(图 3-b),主要显示聚氨酯的两相结构,虽然可以看到球形结构的边缘,但两相间无明显界面,说明相间发生了相互渗透,这与动态力学性能的结果是一致的,即 TEP/PU(CO) 比值为 70/30 时,化学接枝最多,混溶性最好。图 3-c 是 TEP/PU(CO) 比为 50/50 时的透射电镜照片,明显地看到增韧环氧树脂中 CTBN 形成的橡胶微区,但仔细观察,可看到微区内仍具有两相结构,说明微区内外发生了相互渗透。橡胶微区外,是一双相连续的结构,蓖麻油中的双键可以染色,表现为黑色条纹。当 PU(CO) 相增加到 70 份时,仍可看到 CTBN 橡胶微区(图 3-d),但微区外的双相结构则不易观察到。这也和动态力学谱的结果相一致,TEP/PU(CO) 比为 30/70 时,环氧树脂与聚氨酯相分离程度较大,CTBN 橡胶微区边缘渗透的不严重,界面较清晰。

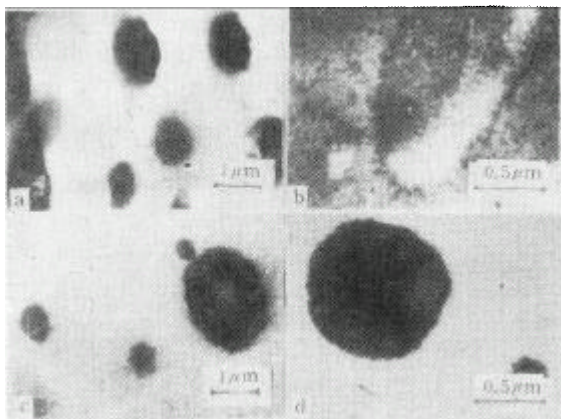


图 3 TEP/PU(CO) IPN 的透射电镜照片 TEP/PU(CO) 比值: (a)100/0; (b)70/30; (c) 50/50; (d) 30/70

致谢 刘景江,金桂萍同志协助测试,特此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Cassidy, E. F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1984, 22, 1839.
- [2] Cassidy, E. F., Frisch, K. C., Frisch, H. L., *ibid.*, 1984, 22, 2667.
- [3] Klempner, D. K., Frisch, K. C., Xiao, H. X., Cassidy, E. F. and Frisch, H. L., *Adv. Chem. Ser.*, 1985, 211, 211.
- [4] Bian, X., Han, X., Wang, X., and Zhang, Q., *Chinese J. Polym. Sci.*, 1987, 5(3), 191.
- [5] Sperling, L. H., Manson, J. A., Yenno, G. M., *Polym. Prepr.*, 1975, 16, 604.
- [6] 景退斌、王英、王颖、韩孝族, *高分子材料科学与工程*, 1989, 5(2), 81.

A STUDY ON DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES AND MORPHOLOGY OF TOUGHENED EPOXY RESIN/ CASTOR OIL POLYURETHANE CROS- SLINKED IPN

WANG Ying, HAN Xiaozu, FAN Shixia and ZHANG Qingyu
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

The toughened epoxy resin/castor oil polyurethane IPN (TEP/PU(CO) IPN) having some crosslinked points between the two networks possesses excellent damping properties. The half width of the $\tan \delta$ -T curve at TEP/PU(CO) ratio being 30/70 reaches to about 100°C and the maximum value of $\tan \delta$ is about 1. The morphology of the IPN shows that it has two-phase structure of toughened epoxy resin within the IPN.

Key words Toughened epoxy resin, Castor oil, Polyurethane, IPN