

环氧树脂/封闭型聚氨酯的微波固化及其力学性能研究

刘学清¹, 刘继延², 王源升³

(1. 江汉大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056; 2. 武汉大学化学及分子科学学院, 湖北 武汉 430072;

3. 海军工程大学高分子材料研究室, 湖北 武汉 430056)

摘要: 研究了环氧树脂(EP)/苯酚封端异氰酸酯预聚物(PU)体系在交联剂二苯甲烷二胺(DDM)存在下的微波固化过程以及微波功率对固化试样的弹性模量和拉伸强度的影响。研究表明, 在 420W 微波照射 30min, 体系的弹性模量为 975MPa, 拉伸强度 25.7MPa, 而同样体系在 120℃ 加热固化 6h, 弹性模量为 952MPa, 拉伸强度 23.9MPa。由此可见, 微波固化不但大大缩短了体系的固化时间, 而且具有较高的强度、模量。

关键词: 环氧树脂; 聚氨酯; 微波固化; 热行为; 力学性能

中图分类号: TQ323.5; TQ323.8; TQ025.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-9239(2005)01-0027-03

Study of microwave curing and mechanic properties of epoxy resin/phenol blocked polyurethane composite

LIU Xue-qing¹, LIU Ji-yan², WANG Yuan-sheng³

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering,

Jiangnan University, Wuhan 430056, China;

2. College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

3. Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

Abstract: In this paper, detail studies are given to microwave curing of the system consisting of epoxy resin(EP), 4, 4'-diamino-diphenyl-methane (DDM) and phenol-blocked urethane prepolymer (PU), curing behavior and the mechanic properties such as modulus and tensile strength are investigated. Discussion is emphasis on the effects of microwave power and curing time on modulus and strength of the system. The results show that the Modulus and tensile strength of samples irradiated by microwave at 420W for 30 min are 975 and 25.7MPa, Modulus and tensile strength of the system having same composition cured by conventional heating at 120℃ for 6 hour are 952 and 23.9MPa. It is obvious that microwave not only enhances the curing rate but improve the modulus and tensile strength of the sample.

Key words: epoxy resin; polyurethane; microwave curing; thermal behavior; mechanical property

1 前言

微波以其加热速度快、温度可控、方便、无污染等优点在分子合成及加工中有着广泛的应用, 并成为近年来的研究热点。微波加工高分子材料研究主要针对环氧树脂、聚酯、聚氨酯等热固性树脂及其复合材

料^[1-4]。这是因为这些体系介电损耗因数较大, 具有微波加工的可行性, 另外交联过程中没有挥发性物质存在, 保证了微波加工的安全性。

聚氨酯用作涂料、胶粘剂弹性密封材料时, 为了避免常温下水、醇等与异氰酸酯基(-NCO)的反应, 通常先利用酚类化合物封闭-NCO基团, 但封闭型聚氨酯必须在高温下才能固化, 使其应用受到限制。本文首次利用微波固化环氧树脂(EP)和酚封端异氰酸酯预聚物(PU)体系, 详细研究在脉冲式微波固化条件下, EP/PU体系的固化过程以及共聚物的物理

收稿日期: 2004-09-06

作者简介: 刘学清, 女, 四川大学高分子材料专业博士, 讲师。现在江汉大学化学与环境工程学院从事高分子教学和研究工作。已发表论文 10 余篇(Tel: 027-82939301 E-mail: Liuxueqing2000@163.com)。

机械性能(包括弹性模量、强度),着重讨论微波功率对力学性能的影响。

2 实验部分

2.1 主要原料及设备

环氧树脂 E-51, 环氧值为 0.51eq/100g, 岳阳石化厂生产; 甲苯二异氰酸酯(TDI), 2,4-TDI/2,6-TDI=80:20, 天津化学试剂三厂; 三官能团聚丙醇(PPG 330), $M_n=3000$, 天津石化公司; 苯酚, 分析纯, 上海试剂三厂; p,p'-二氨基-二苯基甲烷(DDM): 化学纯, 上海试剂三厂; 脉冲式微波炉, 工作频率 2.45GHz, 输出功率范围 0~700W。

2.2 苯酚封端的异氰酸酯预聚物(PU)的合成

先将 PPG 330 在 100℃、10mmHg 下减压蒸馏 3h 脱去水分。称取定量的 TDI 加入到装有 $CaCl_2$ 干燥管、冷凝管、氮气导管、机械搅拌器的三口烧瓶中, 然后将除去水份的 PPG 330(NCO:OH=2:1)滴加到烧瓶中, 在 80℃下保温 3h, 然后按计量比加入苯酚(OH:NCO=1:1), 体系升温至 110℃继续反应 6h 得到苯酚封端的异氰酸酯预聚物(PU)。

2.3 EP/PU 的固化

不同质量比的 EP、PU 和交联剂 DDM 在 80℃混合后倒入聚四氟乙烯(PTFE)的模具中。微波固化在 2.45GHz 的脉冲式微波炉中进行, 热电偶置于模具中心固定位置。热固化的温度为 120℃。

2.4 性能测试

拉伸强度、弹性模量测试在 Instron-1122 拉力试验机上测定, 拉伸速度 2mm/min, 每次测试 5 个样品, 取其平均值作为实验值。

3 结果与分析

3.1 微波固化 EP/PU 的热行为

在脉冲式的微波炉中分别以在 140W、280W、420W 的功率照射 EP/PU, 考察其固化过程, 并且与 120℃的热固化过程进行比较。

图 1 为样品固化过程中温度变化, 各种曲线温度变化趋势相同, 即样品温度先是升高到最高值 T_{max} 后再下降。其原因在于反应前期有大量的极性基团未反应, 使得样品微波吸收能力很强, 加上反应过程放热, 使得温度上升较快。随着反应的进行, 极性基团逐渐被消耗, 体系介电常数降低, 对微波的吸收减少, 因此温度也随之降低。微波功率增加, 样品温度随之增加, 固化时间缩短, 在 140W、280W 和 420W 的功率

下, 达到 T_{max} /时间分别为 130℃/12min, 176℃/7min, 205℃/5min。在 140W (曲线 D) 的微波功率下, 体系的温度变化可分为 4 个阶段: 第一阶段 0~4min, 从室温到升 115℃, 样品因吸收微波而升温, 该阶段升温速度较快。第二阶段 4~13min, 从温度 115℃升至 143℃, 升温速度逐渐降低, 该阶段主要是环氧树脂及预聚物与氨基的反应。第三阶段 13~16min, 约在 143℃恒温, 在此阶段 PU 解离吸收了一部分热量, 同时体系已部分交联, 介电常数降低, 对微波吸收减少, 热效应下降, 当吸热和放热相等时, 温度不随时间变化。第四阶段 16~24min, 是体系的降温过程, 在此阶段, 反应已结束后, 体系完全固化, 介电常数很低, 吸收微波的能力很弱, 因此体系温度随之降低。

随着微波功率增加, 体系的升温 and 降温速度变化都很快, 过程缩短。在 420W (曲线 B) 的微波功率下, 只有明显的升温 and 降温过程, 而且接近直线, 其它变化阶段差别不明显。微波功率为 280W (曲线 C) 时, 还可以观察到四个温度变化区, 但时间范围缩短。在 120℃ (曲线 E) 热固化条件下, 体系升温 and 降温速度均很慢, 温度波动比微波固化小。

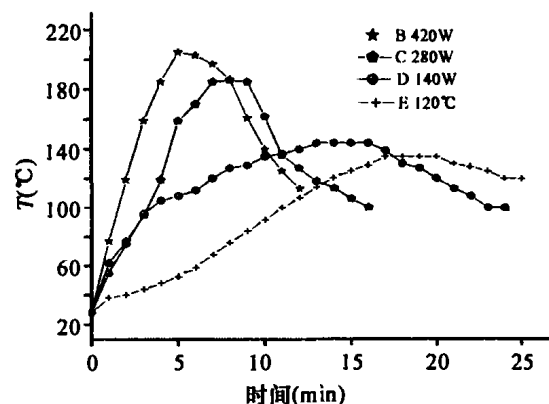


图 1 EP/PU 体系在微波照射和热固化过程中温度变化

3.2 微波照射下 EP/PU 体系的强度和弹性模量研究

图 2 为微波固化过程中微波功率和体系弹性模量之间的关系, 当微波功率固定时, E 随时间延长而提高到最大值 E_{max} 后不再发生变化。微波功率越高, E_{max} 越高, 时间越短, 微波功率/ E_{max} /时间分别是 140W/820MPa/60min、280W/930MPa/40min、420W/975MPa/20min。 E_{max} 随微波功率增加是因为高的微波功率可使体系的交联密度增加, 固化更完全。微波功率 420W 时发现体系内部因温度太高而有局部发黑现象。

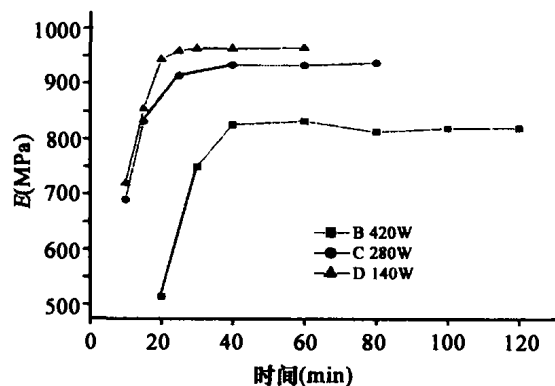


图2 微波固化过程中 EP/PU 的弹性模量(E)与时间的关系

图3为微波固化过程中微波功率和体系拉伸强度之间的关系。从图中可看出,强度的变化与模量变化规律相似。相同固化时间下,微波功率越高,强度越大,但固化一定时间后不再增大。微波功率/最大拉伸强度分别是 140W/ 19.7MPa、280W/ 23.6MPa、420W/ 25.7MPa。这是因为相同时间下微波功率越高,体系固化越完全,导致强度增加。在 420W 的微波功率下,延长时间却强度下降。这是因为微波功率高使体系内部积聚热量过高,短时间难以散发,温度上升过高导致了材料损伤。

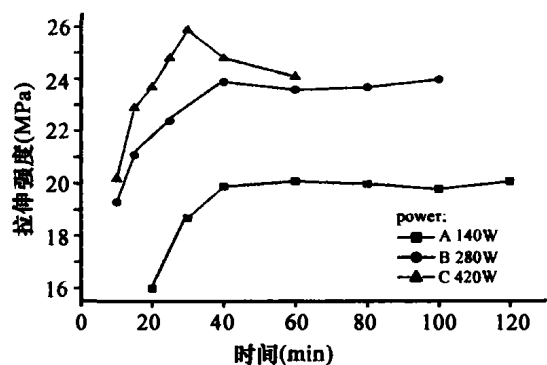


图3 微波固化过程中 EP/PU 的拉伸强度与时间的关系

3.3 微波照射下不同组成的 EP/PU 的弹性模量和强度

图4为体系的组成与弹性模量 E 之间的关系, E 值的大小从左至右可划分为三个区域, EP/PU (W_{EP}/W_{PU}) 在区域内部的变化为: 区域 I: EP/PU = 10/0~10/4; 区域 II: EP/PU = 10/6~6/10; 区域 III: EP/PU = 4/10~0/10。在同一区域内部, E 值变化较小, 但区域之间, E 的变化较大。这是因为同一区域具有相同的相结构, 不同区域的相结构是不同^[5]。在区域 I 中 EP 为连续相, PU 为分散相, 体系的 E 值较大。在区域 III 中 PU 为连续相, EP 为分散相, 体系 E 值较小。在区域 II 中 EP 和 PU 均为连续相, E 值介于区域 I 和区域 III 之间。

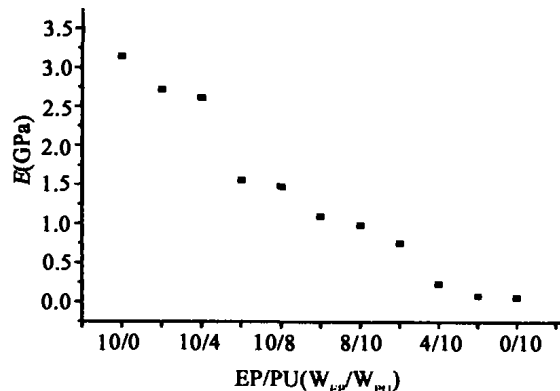


图4 EP/PU 的组成和弹性模量(E)之间的关系

图5是体系的组成和拉伸强度之间的关系。从图中可看出, 当 PU 的含量比较少时, 强度随 PU 的增加而增加, 其中 EP/PU = 10/2 的强度最高, 但随后随 PU 含量的增加强度下降。

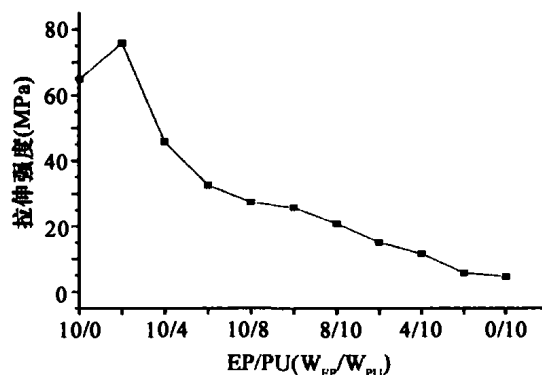


图5 EP/PU 的组成和强度之间的关系

120℃热固化 6h 体系的 E 为 952MPa, 拉伸强度 23.9MPa, 相比在 420W 微波照射 30min, E 为 975MPa, 拉伸强度 25.7MPa, 可见, 微波固化不但大大缩短了体系的固化时间, 而且具有较高的强度、模量。

4 结论

微波固化能增加 EP/PU 体系的交联反应速度, 体系的模量和拉伸强度随微波功率增大而提高, 照射一定时间后达到稳定值。微波固化比加热固化的试样相比, 在较短的时间内具有更高的强度和模量。

参考文献

- [1] Bai S L, Djafari V, Andreani M, Francois D. A comparative study of the mechanical behavior of an epoxy resin cured by microwaves with one cured thermally[J]. European Polymer Journal, 1995; 31(9): 875~884.
- [2] Mijovic J, Wijaya J. Comparative calorimetric study of epoxy cure by microwave vs. thermal energy [J]. Macromolecules, 1990, 23(15): 3671~3674.
- [3] 金钦汉. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000. 144~147.
- [4] Jullien H, Volat H. polyurethane curing by a pulsed microwave field [J]. Polymer, 1985, (26): 506~510.
- [5] 刘学清. 采用微波辐照技术制备热膨胀及玻璃化温度渐变的梯度聚合物材料的研究[D]. 成都: 四川大学, 2004.