

# 端胺基聚氨酯增韧环氧树脂的研究

陈建君 姜志国 黄 丽 李效玉\*  
(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 以聚乙二醇(PEG)、甲苯二异氰酸酯(TDI)和间苯二甲胺(*m*-XDA)为原料合成了端胺基聚氨酯(ATPU), 并作为韧性固化剂形成了环氧胶粘剂体系。系统考察了该体系的固化过程、力学性能和断裂面形态结构。结果表明, 增韧后材料的断面形态明显不同于未改性体系的形态, 试样冲击断裂面形态具有明显的韧性断裂特征。当固化剂 ATPU 分子量为 1237 时, 改性体系的冲击强度最高(25.2 kJ/m<sup>2</sup>), 比未改性体系提高了 2 倍。

**关键词:** 端胺基聚氨酯; 增韧; 环氧树脂

**中图分类号:** O633.13

## 引 言

环氧树脂具有粘接强度高、粘接面广、收缩率低、电气性能和耐酸碱性能好等优点, 被广泛用作粘合剂、电气材料和绝缘材料。但由于环氧树脂的韧性差、易开裂、冲击强度低, 所以在使用时一般要对其进行增韧改性<sup>[1]</sup>。近几十年来, 国内外许多学者对于环氧树脂的改性做了大量卓有成效的研究工作, 其中热致液晶<sup>[2]</sup>、纳米粒子<sup>[3]</sup>、柔性链段固化剂<sup>[4]</sup>和互穿网络<sup>[5]</sup>等增韧技术是近来的研究热点。

端胺基聚氨酯是一种通过聚氨酯预聚体与普通脂肪胺或芳香胺反应而合成的含有聚醚柔性链段的胺类环氧树脂固化剂。采用端胺基聚氨酯作为环氧树脂的韧性固化剂, 通过它与环氧树脂的固化反应, 使环氧树脂分子之间用柔性较大的聚醚分子链接起来, 以达到增韧的目的。本文以聚乙二醇、甲苯二异氰酸酯和间苯二甲胺为原料, 通过 2 步反应制得了端胺基聚氨酯(ATPU), 该产物与双酚 A 型环氧树脂(E-44)混合固化后, 不仅可明显提高环氧树脂的韧性, 使固化产物具有较高的断裂伸长率和剪切强度; 而且也克服了用单一的间苯二甲胺作固化剂所带来的固化体系挥发性大、易吸收空气中的二氧化碳出现白化现象的弊端<sup>[6]</sup>。同其它增韧方法相比采用该固化剂固化环氧树脂还具有反应操作易控

制、成本相对低廉的优点。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

环氧树脂(E-44), 环氧值 0.4 ~ 0.476, 岳阳石油化工总厂生产; 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI 80/20), 德国 BASF 公司; 聚乙二醇(PEG), 数均分子量为 200、400、600, 北京试剂公司; 间苯二甲胺(*m*-XDA), 化学纯, 上海泰禾(集团)有限公司; 二甲亚砜(DMSO), 化学纯, 天津市博迪化工有限公司; 四氢呋喃(THF), 分析纯, 北京化学试剂公司。

### 1.2 分析测试

CDR-1 型示差量热扫描仪(DSC), 上海天平仪器厂, 在惰性气氛下进行测试, 升温速率为 10 / min, 测试温度范围是 40 ~ 200 。用日本岛津公司的 UV-3101 红外吸收光谱(IR)仪对样品进行定性分析。CharpyXCI-500 型冲击试验机, 河北承德市材料实验机厂, 按 GB-6328-86 标准测试冲击强度。日本日立公司的 HITACHI-650X 型扫描电子显微镜, 在冲击样条断裂面上喷金后用 SEM 观察形态结构。按 GB/T7124-1986 标准测试拉伸剪切强度, 拉伸速率为 10 mm/min。

### 1.3 端胺基聚氨酯(ATPU)的制备

**1.3.1 聚氨酯预聚体的合成** 将计量的聚乙二醇置于四口烧瓶中, 油浴加热至 120 , 在 665 Pa 的余压下真空脱水 3 h, 至含水量小于 0.3%, 然后缓慢降温至 20 , 充 N<sub>2</sub> 并加入计量的 TDI。在 N<sub>2</sub> 氛围保护下于 80 搅拌反应至 NCO 含量达理论值(测定方法见文献[7]), 得到端异氰酸酯基封端的聚氨

收稿日期: 2006-04-28

第一作者: 男, 1976 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: lixy@mail.buct.edu.cn

酯预聚体。

**1.3.2 端胺基聚氨酯(ATPU)的合成** 在四口烧瓶中加入计量的间苯二甲胺-THF 溶液,缓慢搅拌至均相后充入氮气同时将溶液冷却至  $(3 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,以 20~30 滴/min 的速度将 1.3.1 中制得的 PU 预聚体-THF 溶液由恒压滴液漏斗滴入上述溶液中,滴

加完毕后缓慢升温到  $40^\circ\text{C}$ ,搅拌,反应 3 h。真空脱除全部溶剂后即得端胺基聚氨酯 ATPU。通过改变聚氨酯预聚体中所含聚乙二醇的分子量以及  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  的值,合成了一系列不同分子结构的 ATPU,ATPU 分子结构如图 1 所示。

按文献[8]和[9]提供的方法测定数均分子量和

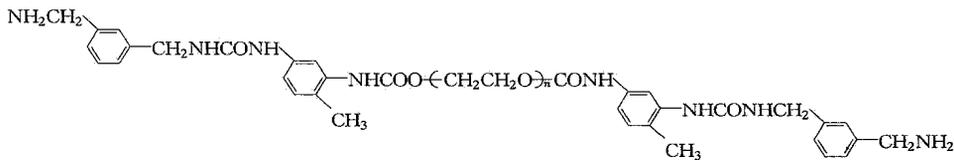


图 1 端胺基聚氨酯(ATPU)结构简式

Fig. 1 Structural formula of ATPU

胺值,具体测定值如表 1 所示。

表 1 样品配方及测试数据

Table 1 Formulation and properties of ATPU samples

样品	$\overline{M}_n$ (PEG)	$n(\text{TDI})$	$n(\text{PEG})$	$\overline{M}_n(\text{ATPU})$		胺值 <sup>a)</sup>		
				理论值	测定值	理论值	测定值	
ATPU-1	200	2	1	2	820	825	136.59	131.21
ATPU-2	400	2	1	2	1020	1024	109.80	104.58
ATPU-3	200	3	2	2	1195	1201	93.72	91.40
ATPU-4	600	2	1	2	1220	1237	91.80	85.28
ATPU-5	400	3	2	2	1595	1608	70.22	65.47
ATPU-6	600	3	2	2	1995	2013	56.14	50.49

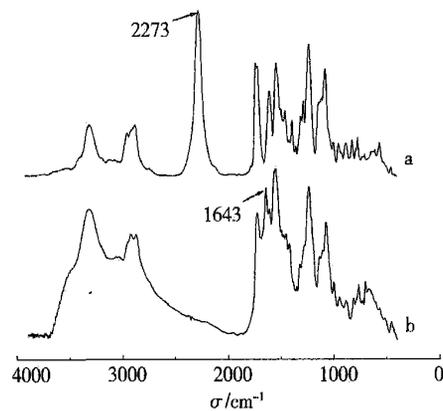
a) 每克样品所对应的 KOH 的质量,mg

**1.3.3 端胺基聚氨酯增韧环氧胶粘剂的制备** 将上述已制备好的端胺基聚氨酯与环氧树脂按一定比例(环氧基与 ATPU 中  $\text{NH}_2$  的摩尔比在 0.3~0.9 之间)混合,加入少量的稀释剂调节黏度,均匀混合后在不同温度下进行固化。按 1.2 节中的方法进行结构表征和力学性能测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ATPU 的 IR 分析

用 IR 对 ATPU 的分子结构进行了定性分析。图 2 给出了样品 PU 预聚体(a)和端胺基聚氨酯(ATPU-2)的红外谱图。将图 2 中的曲线(b)与上方的曲线(a)相比较可知,在(b)中  $2273\text{ cm}^{-1}$  处 NCO 的特征吸收峰已基本消失,新出现的在  $1643\text{ cm}^{-1}$  处的峰归属于 PU 预聚体与间苯二甲胺反应生成的脲基特征吸收,谱图中  $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰面积明显增大,这是预聚体中的 NCO 基团与  $\text{NH}_2$  发生反应,生成端氨基所致<sup>[10]</sup>。



a—PU 预聚体;b—ATPU-2

图 2 PU 预聚体与 ATPU 红外谱图

Fig. 2 IR spectra of PU pre-polymer and ATPU

### 2.2 ATPU/EP-44 固化物的 IR/DSC 分析

将环氧树脂(E-44)与 ATPU-2(环氧基和  $\text{NH}_2$  的摩尔比为 4:1)均匀混合后进行 DSC 分析,所得结果如图 3 所示。过量的双官能团环氧树脂 E-44 与 ATPU-2 的固化反应在 DSC 曲线上呈放热双峰。由于 ATPU 中伯胺基与环氧基的加成反应速度明显大于仲胺与环氧基的加成反应速度<sup>[8]</sup>,所以呈双

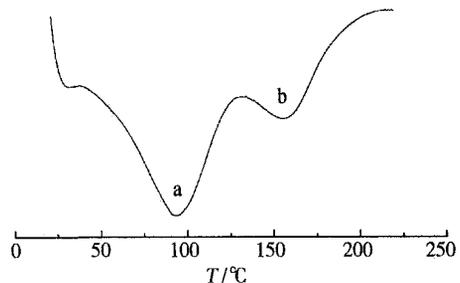


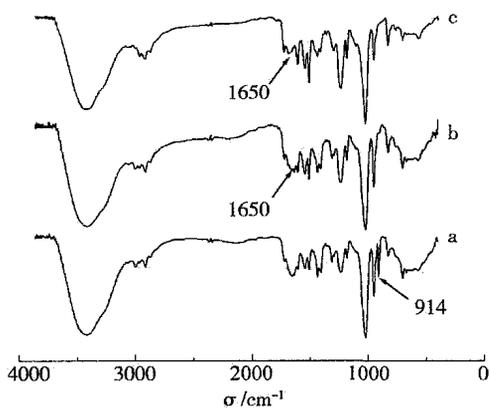
图 3 环氧/APU-1 固化物 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of cured epoxy ATPU-2/E-44

峰时峰顶温度为 93 附近出现的第一个放热峰(a)主要包含 ATPU 中的伯胺基上的活泼氢与环氧基的加成反应;随着反应的进行,体系的黏度增加,分子链段运动困难,只有再升高温度,环氧基方可与反应活性相对较低的仲胺基和脬基上的活泼氢继续发生反应。所以峰顶温度为 159 附近的第二个放热峰(b)可归结为仲胺基、脬基与环氧基的次级加成反应<sup>[11-12]</sup>。

在上述研究的基础上,选择 E-44/ATPU-2 体系,分别在 60 下固化 6 h、80 下固化 6 h、120 下后固化 3 h,将固化后的试样进行 IR 分析。从图 4 中可以看出,样品在 60 下经 6 h 固化后,在 914  $\text{cm}^{-1}$  处仍存在残余环氧基的吸收峰,而在 80 下固化 6 h 后此峰已基本消失,120 下后固化 3 h 后此峰已完全消失,这表明 ATPU/E-44 体系的固化反应温度应在 80 以上。

同时从图 4 还可以看出,与 80 下固化 6 h 的 IR 谱图相比,在 80 下固化 6 h、再经 120 后固化 3 h 的 IR 谱图中 1650  $\text{cm}^{-1}$  处的脬基吸收峰减弱,3300 ~ 3350  $\text{cm}^{-1}$  处的 N—H 伸缩振动吸收峰的有效面积减小,这进一步说明在 80 下固化 6 h 的基础上再经 120 后固化 3 h 生成的仲胺基以及脬基上的活泼氢都参与了固化反应。



(a) 60 ,6h; (b) 80 ,6h; (c) 80 ,6h,120 ,3h  
图 4 不同温度下固化的环氧/ATPU-2 红外谱图

Fig. 4 IR spectra of products cured at different temperatures

### 2.3 固化剂分子量对体系剪切强度和断裂伸长率的影响

韧性固化剂的分子量、反应活性、环氧树脂分子间的交联密度以及体系各组份间的相容性是影响力学性能的主要因素<sup>[13]</sup>。由图 5 可知,随着固化剂

ATPU 分子量的增加,固化体系的剪切强度逐渐降低而断裂伸长率增加,当  $\overline{M}_n$  1200 时,剪切强度下降不是很多。这可能是当固化剂的分子量增加较小时,体系的反应活性和相容性比较大,而体系的交联密度相对变化较小所致。

随着固化剂  $\overline{M}_n$  进一步增大,伸长率显著增加而剪切强度下降较快,这可能是由于随着固化剂中柔性链段长度的增加,使环氧树脂的交联密度随之降低,同时分子量的增加引起 ATPU 反应活性降低和胶粘剂各组份间的相容性变差,所以此时胶粘剂的断裂伸长率呈明显上升趋势。

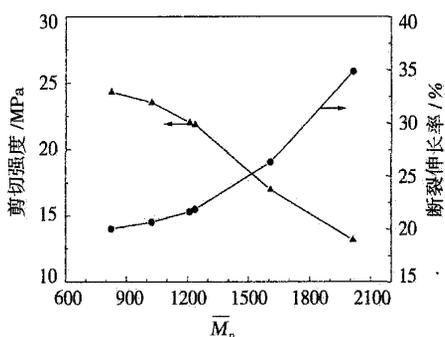


图 5 固化剂分子量对固化体系剪切强度和断裂伸长率的影响

Fig. 5 Effect of curing agents of different molecular weight on shear strength and breaking elongation rate

### 2.4 增韧体系的抗冲击性能

在 ATPU 增韧的 E-44 固化体系中,ATPU 分子量和结构对固化体系的冲击强度影响结果如表 2 所示。由表 2 中可知,在固化工艺和环氧树脂与固化剂的摩尔比相同的条件下,韧性固化剂 ATPU 的分子量和结构对增韧体系的冲击强度有较为显著的影响。其中固化剂分子量为 1237 的 ATPU-4 固化体系所测得的冲击强度最高,约为未经改性的 m-XDA/E-44(冲击强度为 7.1  $\text{kJ}/\text{m}^2$ ) 的冲击强度的 3 倍。固化剂分子量的大小决定了增韧体系的交联密度的疏密,适度交联的弹性网络具有较好的冲击性能,当固化剂中柔性链段分子量的增加较多时,固化体系交联网络趋于疏松,体系的冲击强度反而下降。

图 6 是纯间苯二甲胺/环氧 E-44 体系和 ATPU/E-44 固化体系的冲击断裂面的扫描电镜照片。由图 6(a)中可以看出,未改性体系的冲击断裂面断口棱角尖锐,断裂后产生的应力条纹很少,而且断裂方向集中,未出现明显的应力分散现象,呈典型的脆性断裂特征。而经韧性固化剂增韧的 E-44 体系,如

图 6(b)、6(c) 和 6(d) 中所示, 由于固化剂分子中引入大量的柔性链段, 有效的吸收了外界的冲击能量, 断面界限模糊, 断裂条纹趋于分散并产生大量的根

须状分枝, 同时随着固化剂中柔性链段分子量的增加, 应力条纹增多, 呈明显的韧性断裂特征。

表 2 6 种固化体系的冲击强度数据

Table 2 Impact strength of different cured systems

样品	$n$ (环氧基)	$n$ (NH <sub>2</sub> )	冲击强度/(kJ/m <sup>2</sup> )	样品	$n$ (环氧基)	$n$ (NH <sub>2</sub> )	冲击强度/(kJ/m <sup>2</sup> )
E-44/ATPU-1	1	0.7	13.9	E-44/ATPU-4	1	0.7	25.2
E-44/ATPU-2	1	0.7	16.3	E-44/ATPU-5	1	0.7	23.8
E-44/ATPU-3	1	0.7	22.8	E-44/ATPU-6	1	0.7	12.4

以上样品均在 80 °C 下固化 8 h 后再于 120 °C 后固化 3 h

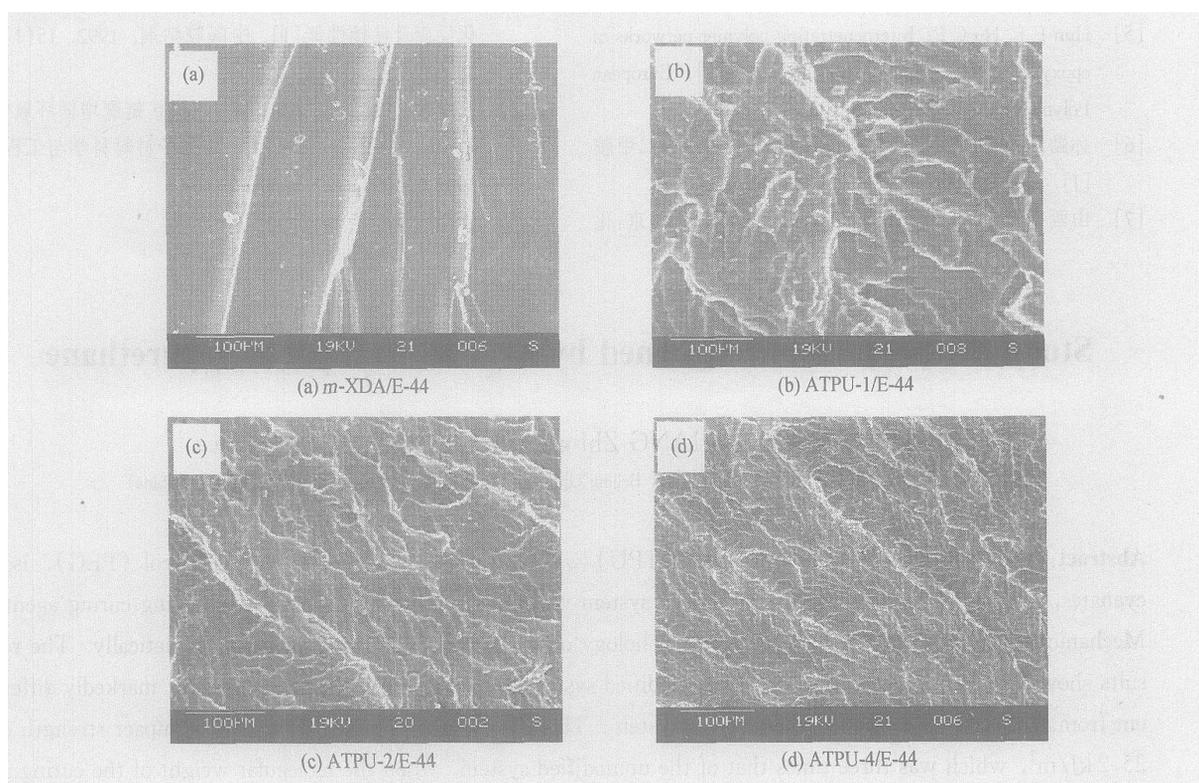


图 6 固化环氧树脂断裂扫描电镜照片

Fig. 6 SEM micrographs of fractured surfaces of cured epoxy resins

### 3 结论

(1) 通过 2 步反应合成了一系列含有柔性聚醚链段的端胺基韧性固化剂 ATPU, 利用低温聚合反应, 有效地控制了 NCO 与 NH<sub>2</sub> 之间的次级反应的发生。m-XDA 型 ATPU 的合成工艺简单, 是一种有一定应用价值的新型环氧树脂固化剂。

(2) ATPU 与 E-44 的固化反应分两步进行: 先是 ATPU 中的伯胺基和环氧基加成反应, 然后是环氧基与反应生成的仲胺基、脬基发生次级加成反应。ATPU/E-44 体系的固化反应温度在 80 ~ 120 °C 较

为适宜。

(3) 增韧后的环氧胶粘剂体系断裂伸长率 (20% ~ 36%) 和冲击强度 (13.9 ~ 25.2 kJ/m<sup>2</sup>) 有了较为明显的提高, 同时拉伸强度保持在 13 MPa 以上。

(4) 通过增韧体系断面形态观察可知, 该增韧体系冲击断面形貌呈现明显的韧性断裂特征。

### 参 考 文 献

- [1] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 4 - 5.

- [2] Zhang B L, Tang G L, Shi K Y, *et al.* Studies on the properties of epoxy resin toughened by a novel reactive toughening accelerator Investigation on the fracture surface of the modified curing system[J]. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71(1):177 - 184.
- [3] 傅万里,杨亚辉,张华林,等. 纳米二氧化硅增强增韧环氧树脂的研究[J]. *胶体与聚合物*, 2002, 18(4):15 - 18.
- [4] Bennett G S, Farris R J, Thomason S A. Amine-terminated PAEK epoxy/ amine resin systems as tough high performance materials[J]. *Polymer*, 1991, 32:1663 - 1641.
- [5] Hun F J, Hu C P. Interpenetrating polymer networks of epoxy resin and urethane acrylate resin[J]. *European Polymer Journal*, 1999, 35:103 - 112.
- [6] 孙勤良. 一种重要的环氧树脂胺类固化剂-间苯二甲胺[J]. *热固性树脂*, 1993, 32(1):40 - 45.
- [7] 山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2001:627 - 630.
- [8] 官建国, 王维, 龚荣洲. 环氧树脂用柔性固化剂的研究[J]. *中国胶粘剂*, 2000, 9(5):10 - 12.
- [9] 原燃料化学工业部涂料技术训练班组织编写. 涂料工艺:第五分册[M]. 北京:化学工业出版社, 1982:95 - 96.
- [10] 高潮, 邱少君, 甘孝贤, 等. 氨基改性的端氨基聚醚型柔性固化剂的合成及性能研究[J]. *西安交通大学学报*, 2003, 37(4):424 - 427.
- [11] 李桂林. 环氧树脂与环氧涂料[M]. 北京:化学工业出版社, 2003:125 - 126.
- [12] 林薇薇, 沈烈. 端氨基聚脲聚氨酯环氧树脂体系的固化反应及粘接性能[J]. *中国胶粘剂*, 1992, 15(1):30 - 32.
- [13] 石可喻, 候信, 张保龙, 等. 聚醚扩链脲增韧环氧树脂/双氰双胺固化体系[J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(5):127 - 130.

## Study of epoxy resin toughened by a amino-terminated polyurethane

CHEN Jian-jun JIANG Zhi-guo HUANG Li LI Xiao-yu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Amino-terminated polyurethane (ATPU) was synthesized from polyethylene glycol (PEG), isocyanates, and *m*-XDA and a cured epoxy resin system was formed using ATPU as a toughening curing agent. Mechanical properties and fracture surface morphology of the system were investigated systematically. The results showed that the fracture surface of the modified systems displayed tough fracture features, markedly different from that of the unmodified epoxy resin system. The modified system had a maximum impact strength of 25.2 kJ/m<sup>2</sup>, which was three times that of the unmodified system, when the molecular weight of the curing agent ATPU was 1237.

**Key words:** amino-terminated polyurethane; toughening; epoxy resin

## 本刊 2005 年综合计量指标统计

根据《中国学术期刊综合引证报告》2006 版的统计结果,本刊 2005 年各项计量指标如下:总被引频次 398,影响因子 0.338,5 年影响因子 0.365,即年指标 0.065,他引总引比 0.92,被引期刊数 236,被引半衰期 3.9,2005 年载文量 170 篇,基金论文比 0.58,Web 即年下载率 16.3。上述各项计量指标是根据《中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)》2005 年 6182 种统计刊源析出的 214 万条中国期刊引文数据及 CNKI“中国期刊网”中心网站 2005 年 1~12 月全文下载记录(1.5 亿篇次)的大样本数据统计分析得到。