

聚氨酯增韧改性 PISOX 树脂及其复合材料的性能

王成忠^{1,2} 付晓琦¹ 王连毅¹ 黄丽^{1,2}

(1 北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

(2 北京市水性聚合物合成与应用工程技术研究中心,北京 100029)

文 摘 利用 MDI 与 PTMG-2000 制备聚氨酯预聚体,对聚(异氰脲酸酯-噁唑烷酮)树脂(PISOX)进行增韧改性;考察不同 I/E、不同预聚体添加量的树脂浇铸体力学性能的变化;并对最优配方进行复合材料力学性能测试和 DMTA 测试,比较改性前后复合材料力学性能和耐热性能的变化;利用 SEM 观察改性前后微观形态的变化,推测增韧机理。结果表明,I/E=1.8、添加 15% 预聚体时树脂浇铸体综合力学性能最优,弯曲强度、弯曲模量、冲击强度分别为 60.92 MPa、2 295 MPa、6.40 kJ/m²;利用该基体制备复合材料,具有比未改性体系更优异的力学性能和界面性能,且聚氨酯预聚体的引入对树脂在高温下的耐热性能没有明显影响,其玻璃化转变温度均在 258℃ 左右;对比改性前后体系固化物的微观结构,改性后的体系呈两相结构,橡胶相起到吸收冲击能和终止裂纹的作用,有效地提高了材料的韧性。

关键词 聚氨酯增韧,聚(异氰脲酸酯-噁唑烷酮)树脂,复合材料,力学性能,耐热性能

中图分类号:TB332

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.01.010

Properties of PISOX Resin Toughened by Polyurethane and Its Composite Material

WANG Chengzhong^{1,2} FU Xiaoqi¹ WANG Lianyi¹ HUANG Li^{1,2}

(1 College of Materials Sciences and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(2 Beijing Engineering Research Center of Syntheses and Applications of Waterborne Polymers, Beijing 100029)

Abstract PISOX was modified by polyurethane prepolymer which was synthesized by MDI and PTMG-2000 to strengthen toughness. The variation of resin mechanical properties with different I/E ratio and content of prepolymer were characterized. The composite mechanical properties and the heat resistant property of modified resin and unmodified resin investigated by universal testing machine and DMTA, were compared. The variation of micromorphology was observed by SEM to speculate toughening mechanisms. The results suggested that the composite material had the best mechanics performance when I/E ratio is 1.8 and the content of prepolymer is 15%. The bending strength, bending modulus, impact strength is 60.92 MPa, 2 295 MPa, 6.40 kJ/m², respectively. The DMTA showed that the addition of prepolymer had little effect on the heat resistance of the resin at high temperature. The glass transition temperature is 258℃. Composite material prepared by this resin had better mechanical properties and interfacial properties. By comparing the microstructure of the cured material, we can conclude that the modified system is two phase structure, rubber phase played the role of absorbing impact energy and terminating crack, which can improve the toughness of the material effectively.

Key words Polyurethane toughness, Poly (isocyanurate-oxazolidone) resin, Composite materials, Mechanical property, Heat resistant

0 引言

聚(异氰酸酯-噁唑烷酮)树脂(PISOX)是由二元异氰酸酯和环氧树脂在一定的 I/E 比($n_{\text{异氰酸酯}}:n_{\text{环氧树脂}}$)和特定的反应条件下得到的一种热固性树脂^[1-3]。其结构中的异氰酸酯环(IS)和噁唑烷酮环(OX)赋予了树脂优异的耐热性能,研究表明,PISOX 的玻璃化转变温度最高可达 305℃,可满足航空航天等领域对热固性树脂耐热性的需求^[4-6]。但是高度交联的结构使树脂的力学性能表现为脆性,限制了它的应用,需对其进行增韧改性^[1,6]。

聚氨酯预聚体常被应用于环氧树脂体系增韧^[7-10],以聚氨酯预聚体增韧 PISOX 树脂是一种行之有效的方法。聚氨酯预聚体中具有 C—C 链和 C—O—C 链,使其具有柔韧性,在固化过程中预聚体析出产生相分离,以橡胶粒子的形式增韧环氧树脂体系。

本文将预先合成的聚氨酯预聚体引入到 MDI/E-51 环氧树脂体系中,考察体系力学性能的变化,研究预聚物的引入对 PISOX 树脂基复合材料力学性能的影响,利用 DMTA 探究聚氨酯预聚体的引入对 PISOX 树脂耐热性能的影响,通过 SEM 观察微观结构,探究其增韧机理。

1 实验

1.1 原料与试剂

双酚 A 型环氧树脂, E-51 (WSR-618), 环氧值 0.51, 南通星辰合成材料有限公司; 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI), 烟台万华化学集团股份有限公司; 无碱玻璃纤维, 南京玻璃纤维研究设计院; 聚四氢呋喃二醇 (PTMG-2000), 台湾大连(江苏)化学工业股份有限公司。

1.2 试样的制备

预聚体的制备: 将 PTMG-2000 在真空烘箱里 100℃ 真空脱水 2 h, 冷却备用。将 PTMG-2000 与 MDI 按照摩尔比 2:3 混合, 油浴加热, 反应条件为 50℃/1 h+80℃/2 h。

PISOX 树脂及其复合材料的制备: 将 E-51 树脂在 100℃ 下真空脱水备用, 将 MDI 在 80℃ 下熔融, 按比例将 MDI 聚氨酯预聚体与脱水环氧树脂混合均匀, 并加入总物质量 0.3% 的 2,4-EMI 作为促进剂, 真空脱泡。所采用的 I/E 比为 1.6、1.8、2.0, 加入 MDI 预聚体的质量分数为 0、5%、10%、15%、20%。将上述液体分别倒入模具中按 100℃/3 h+120℃/2 h+160℃/2 h+200℃/2 h+220℃/1 h 的固化工艺固化, 制备树脂浇铸体; 将 I/E=1.8 的混合物在给予一定张力的单向玻璃纤维丝束上涂胶, 在层压模具中, 采用与浇铸体相同的固化工艺加压固化(其中玻璃纤维质量分数为 60%), 制备单向纤维增强复合材料。

1.3 测试与表征

红外光谱测试: 利用 Nicolet 6700 型红外分析仪(美国 Nicolet 公司)对固化好的树脂进行全分析红外光谱分析, 其中, 分辨率为 4 cm^{-1} , 波数范围为 500 ~ 4 000 cm^{-1} , 10 次扫描的平均值为每个频谱。

力学性能测试: 在万能材料试验机(深圳三思纵横科技有限公司)上按照 GB/T 2567—2008 测试树脂浇铸体的弯曲性能, 按照 GB3356—1999 和 JC/T773—2010 测试复合材料的弯曲和层间剪切性能; 在 HIT 复合型冲击试验机上按照 GB/T 1043.1—2008 测试树脂浇铸体的冲击强度。

DMTA 测试: 采用 V 型动态热机械分析仪(DMTA, Rheometric Scientific 公司)测试试样的热力学性能, 频率为 1 Hz, 升温速率为 5℃/min。

扫描电镜分析(SEM): 采用 LEO1530VP 型场发射扫描电镜观察其拉伸断面的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 表征

图 1 为 MDI/E-51 环氧树脂体系(I/E=1.8)固化后的红外光谱图。

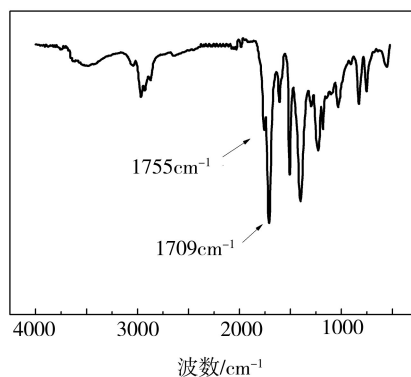
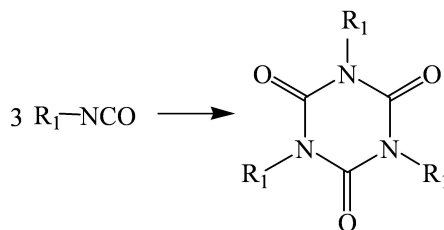


图 1 PISOX 树脂的红外光谱图

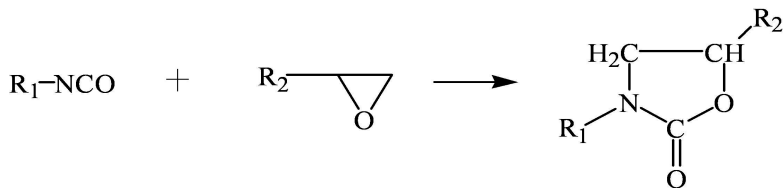
Fig. 1 The FTIR spectra of PISOX resin

可以看出环氧基团、异氰酸酯基团的特征峰消失, 在 1 709、1 755 cm^{-1} 处出现 IS 环、OX 环的特征峰。表明 MDI 和 E-51 按照文献[11-12]的报道进行了反应, 得到 PISOX 树脂, 按反应温度从低到高将其主要反应分为以下三步。

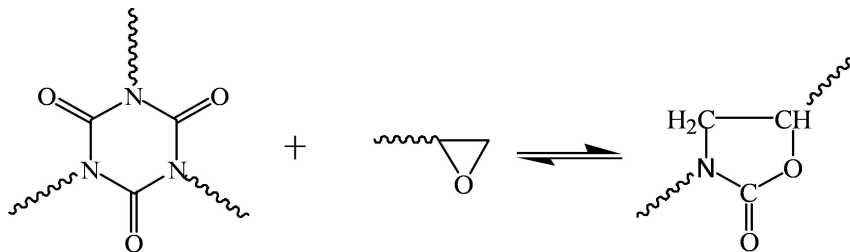
第一步: 异氰酸酯三聚反应生成异氰脲酸酯



第二步: 环氧基团与异氰酸酯生成噁唑烷酮



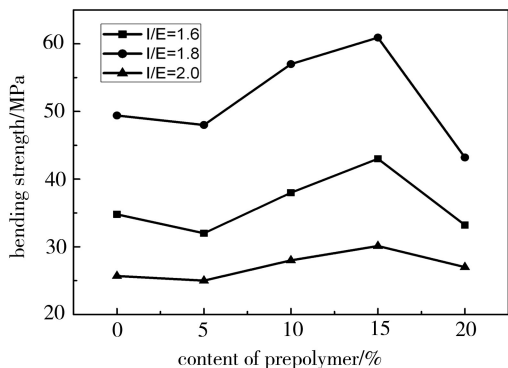
第三步:异氰酸酯开环与环氧基团生成噁唑烷酮



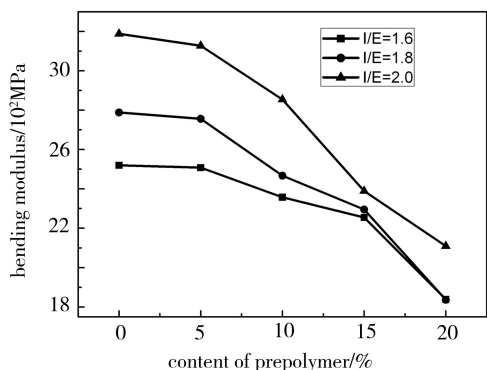
以异氰酸酯基团封端的预聚体与 MDI/E-51 树脂体系相容性好,并且预聚体中的异氰酸酯基活性较低,在较低温度下不发生反应,随着 MDI 与 E-51 反应的进行,预聚体析出产生微观相分离,形成“海岛结构”,起到吸收冲击能、阻止裂纹生长的作用;随着反应温度的升高,预聚体的异氰酸酯基将与体系中的环氧基、羟基发生反应,使微观相界面结合良好,有利于其增韧效果的实现。

2.2 力学性能

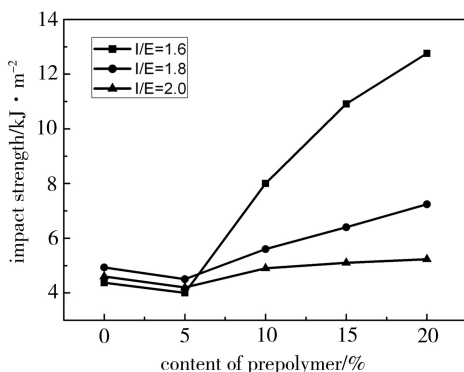
加入不同预聚体的 PISOX 树脂浇铸体的力学性能如图 2 所示。



(a) 弯曲强度



(b) 弯曲模量



(c) 冲击强度

图 2 不同预聚体添加量的 PISOX 树脂的力学性能

Fig. 2 Mechanical properties of PISOX resin with different contents of prepolymer

从图 2(a)可看出,在相同的 I/E 比下,随着预聚体的加入弯曲强度呈现先升高后减少的趋势,在加入 $W=15\%$ 的预聚体时,弯曲强度达到最大:当 $I/E=1.6$ 时弯曲强度为 43.02 MPa,相比改性($I/E=1.6$)前提高了 23.6%;当 $I/E=1.8$ 时弯曲强度为 60.91 MPa,相比改性($I/E=1.8$)之前提高了 23.5%;当 $I/E=2.0$ 时弯曲强度为 30.12 MPa,相比改性($I/E=2.0$)之前提高了 17.3%。其中,以 $I/E=1.8$ 时加入 15% 的预聚体的改性环氧树脂体系弯曲强度最优。

从图 2(b)可看出,在相同的 I/E 下,随着预聚体的加入,弯曲模量呈现下降的趋势。在弯曲强度提高的同时,弯曲模量下降,可以表明树脂浇铸体的韧性提高。

从图 2(c)可看出,随着预聚体的加入,冲击强度持续增长,其中, $I/E=1.6$ 时,冲击强度由 4.37 提高到 7.24 kJ/m^2 ; $I/E=1.8$ 时,冲击强度由 4.93 提高到 12.76 kJ/m^2 ; $I/E=2.0$ 时,冲击强度由 4.60 提高到 5.23 kJ/m^2 。冲击强度的增加表明树脂的韧性提高,其中 $I/E=1.6$ 的树脂体系改性效果优于 $I/E=1.8$ 、

$L/E=2.0$,这是由于 $L/E=1.8$ 、 $L/E=2.0$ 的树脂体系刚性较大,橡胶粒子对刚性小的体系的改性效果优于刚性大的。

对比不同 L/E 比、不同聚氨酯预聚体添加量的 PISOX 树脂,其浇铸体的力学性能在 $L/E=1.8$ 、添加 15% 的聚氨酯预聚体时表现最为优良:弯曲强度、弯曲模量、冲击强度分别为 60.92 MPa、2 295 MPa、6.40 kJ/m²。与未改性的环氧树脂体系对比,加入聚氨酯预聚体可以明显改善 PISOX 树脂的韧性,提高树脂的力学性能。

利用 PISOX 树脂($L/E=1.8$)制备复合材料,与加入 15% 聚氨酯预聚体的体系对比,其结果列于表 1。含有预聚体的体系弯曲强度、弯曲模量和层间剪切强度均有提高,改性体系具有更优异的力学性能和界面性能。这是因为含有预聚体的体系具有较好的韧性,可以和增强纤维更好的匹配,有利于复合材料力学性能的优化。

表 1 PISOX 树脂基复合材料的力学性能

Tab.1 Mechanical properties of PISOX resin matrix composite materials

预聚体含量/wt%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	层剪强度/MPa
0	935	15.726	41.29
15	1102	16.603	45.34

2.3 DMTA 测试

对 $L/E=1.8$ 的树脂浇铸体进行 DMTA 测试,比较添加 15% 预聚体的树脂与未改性树脂,结果如图 3 所示。比较发现,改性树脂具有较低的储能模量,表明引入预聚体的树脂刚性减弱,这与力学性能的表现

是一致的。

由两树脂体系的 $\tan\theta-T$ 曲线可知,两树脂体系在 210℃ 以后具有相似的曲线, T_g 均在 258℃ 左右。结果表明,聚氨酯预聚体的引入对其 T_g 没有影响。另外,对比两树脂体系的 $\tan\theta-T$ 曲线可知,改性树脂体系在 150~200℃ 有一个小峰,且与高温下(200~320℃)的峰分割不明显,意味着改性树脂具有两相结构,且两相相容性较好。

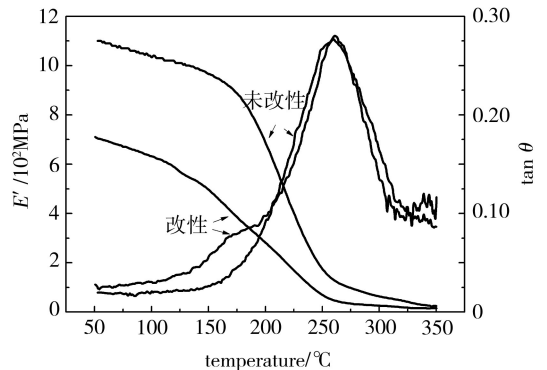
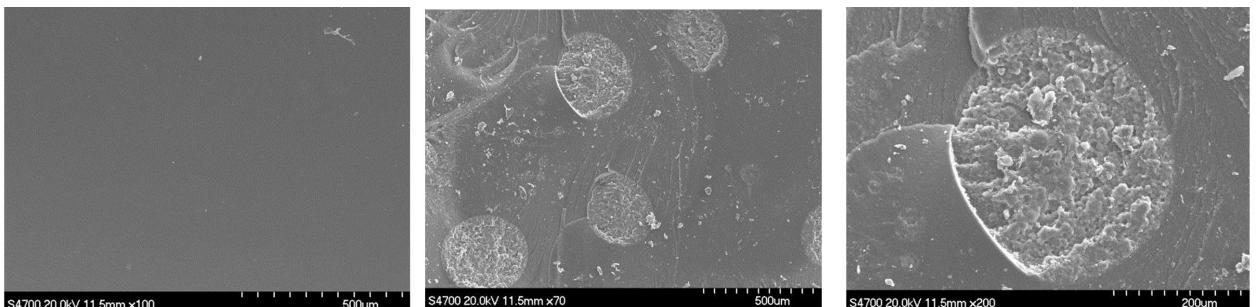


图 3 PISOX 树脂的 DMTA 曲线

Fig. 3 The DMTA curves of PISOX resin

2.4 SEM 分析

对 $L/E=1.8$ 时的树脂浇铸体的冲击断面进行扫描电镜测试,比较添加 15% 预聚体的体系与未改性体系,结果如图 4 所示。未改性的环氧树脂体系的冲击断面是平滑的,没有明显的裂纹,是典型的脆性断裂。改性后的体系呈两相结构,相界面明显,与通过 DMTA 得到的推论一致。比较橡胶相和树脂相,橡胶相的断面粗糙,起到吸收冲击能和终止裂纹的作用,有效地提高了材料的韧性。



(a) 未改性

(b) 改性

图 4 改性前后 PISOX 树脂的冲击断面

Fig. 4 Impact fracture surface morphology of unmodified and modified PISOX resin

3 结论

以聚氨酯预聚体增韧 PISOX 树脂,在 $L/E=1.8$ 、添加 15% 的聚氨酯预聚体时树脂体系表现最为优良:其浇铸体的弯曲强度、弯曲模量、冲击强度分别为 60.92 MPa、2 295 MPa、6.40 kJ/m²。利用该基体制备的复合材料,具有比未改性体系更优异的力学性能

和界面性能。与未改性的 PISOX 树脂对比,加入聚氨酯预聚体可以明显改善 PISOX 树脂的韧性,提高体系的力学性能。

对比未改性 PISOX 树脂($L/E=1.8$)与加入 15% 聚氨酯预聚体的树脂($L/E=1.8$),结果表明改性树脂

在高温下的耐热性能没有明显变化, T_g 均在 258℃ 左右。对比改性前后体系固化物的微观结构, 改性后的体系呈两相结构, 橡胶相的断面粗糙, 起到吸收冲击能和终止裂纹的作用, 有效地提高了材料的韧性。

参考文献

[1] CHIAN K S, YI S. Synthesis and characterization of an isocyanurate-oxazolidone polymer: effect of stoichiometry [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82 (4) : 879-888. DOI: 10. 1002/app. 1919. abs

[2] MARIA J G, ROBERTO J J W. Polymer networks based on the diepoxide-diisocyanate reaction catalyzed by tertiary amines[J]. Applied Polymer Science, 1995, 55 (1) : 89-98. DOI: 10. 1002/jtcb. 5010050709

[3] CAILLE D, PASCAULT J P, TIGHZERT L. Reaction of a diepoxide with a diisocyanate in bulk[J]. Polymer Bulletin, 1990, 24 (1) : 31-38.

[4] 王成忠, 王连毅, 付晓琦, 等. 耐高温异氰酸酯/环氧树脂固化历程与性能[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45 (3) : 28-33. DOI: 10. 3969/j. issn. 1007-2330. 2015. 03. 007

[5] FLORES M, FERNANDEZ F X, MORANCHO J M, et al. Curing and characterization of oxazolidone-isocyanurate-ether

networks [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125 (4) : 2779-2789. DOI: 10. 1002/app. 35504

[6] 左浚茹. 异氰酸酯/环氧树脂固化反应与性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2012.

[7] 崔佳, 曲敏杰, 刘伟, 等. 聚氨酯改性环氧树脂的研究 [J]. 工程塑料应用, 2009, 37 (2) : 24-27.

[8] 谢海安, 王伟. 聚氨酯改性环氧树脂的研究 [J]. 应用化工, 2007, 36 (8) : 779-781.

[9] 吕红映, 陈立新, 王建宇, 等. 电子封装料用聚氨酯改性环氧树脂的研究 [J]. 绝缘材料, 2010, 43 (1) : 23-27.

[10] 孙明明, 张斌, 张绪刚, 等. 聚氨酯改性环氧树脂光学结构胶的研制 [J]. 化学与黏合, 2005 (2) : 78-81.

[11] CHATTOPADHYAY D K, WEBSTER D C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes [J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34 (10) : 1068-1133. DOI: 10. 1016/j. proppoly-Msci. 2009. 06. 002

[12] AMBROSE D, NAIR R, GOURI C. Poly(urethaneoxazolidone): synthesis, characterization and shape memory properties [J]. European Polymer Journal, 2007, 43 (8) : 3629-3637. DOI: 10. 1016/j. eurpolymj. 2007. 05. 032.

(上接第 51 页)

[40] 许承海, 徐凯, 宋乐颖, 等. 多向轴编碳/碳材料碳基体微结构 Micro-CT 原位扫描及其等效力 [J]. 复合材料学报, 2013, 30 (S1) : 193-198.

[41] 许承海, 徐德昇, 宋乐颖, 等. 多向轴编 C/C 复合材料微结构 Micro-CT 原位扫描与拉伸破坏机理 [J]. 固体火箭技术, 2013, 36 (6) : 811-815.

[42] SHARMA R, DESHPANDE V V, BHAGAT A R, et al. X-ray tomographical observations of cracks and voids in 3D carbon/carbon composites [J]. Carbon, 2013, 60 (3) : 335-345.

[43] 梁军, 方国东. 三维编织复合材料力学性能分析方法 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2014: 97.

[44] ALI J, BERRE C, MUMMERY P M. Image based modelling of stress-strain behavior in carbon/carbon composites [J]. Energy Materials, 2006, 1 (3) : 179-186.

[45] ALI J, FAROOQI J K, BUCKTHORPE D, et al. Comparative study of predictive FE methods for mechanical properties of nuclear composites [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 383 (3) : 247-253.

[46] SHARMA R, MAHAJAN P, MITTAL R K. Image based finite element analysis of 3D-orthononal carbon-carbon (C/C) composite [C]. London: Proceedings of the World Congress on Engineering, 2010, II: 1597-1601.

[47] SHARMA R, MAHAJAN P, MITTAL R K. Elastic modulus of 3D carbon/carbon composite using image-based finite element simulations and experiments [J]. Composite Structure, 2013, 98: 69-78.

[48] RAO M V, MAHAJAN P, MITTAL R K. Effect of architecture on mechanical properties of carbon/carbon composites [J]. Composite structure, 2008, 83 (2) : 131-142.

[49] SHARMA R, MAHAJAN P, MITTAL R K. Fiber bundle push-out test image-based finite element simulation for 3D carbon/carbon composites [J]. Carbon, 2012, 50 (8) : 2717-2725.

[50] DRACH B, TSUKROV I, GROSS T, et al. Numerical modeling of carbon/carbon composites with nanotextured matrix and 3D pores of irregular shapes [J]. International Journal of Solid and Structures, 2011, 48 (18) : 2447-2457.

[51] DRACH B, DRACH A, TSUKROV I. Characterization and statistical modeling of irregular porosity in carbon/carbon composites based on X-ray microtomography data [J]. Journal of Applied Mathematics and Mechanics, 2013, 93 (5) : 346-366.

[52] GEBERT J M, MANNER A, PIAT R, et al. Application of the micro-computed tomography for analyses of the mechanical behavior of brittle porous materials [J]. Mechanics of Advanced Materials and Structures, 2008, 15 (6/7) : 467-473.