

技术专论

环氧树脂共混改性聚氨酯泡沫材料粘附性能研究

黄红军, 杜志鸿, 胡建伟, 王晓梅, 万红敬, 王建江

(军械工程学院, 石家庄 050003)

摘要: **目的** 制备一种性能优良的黏性泡沫材料。 **方法** 采用分步法制备环氧树脂共混改性聚氨酯泡沫材料, 研究泡沫材料粘附性能变化规律及环氧树脂质量分数对材料粘附性能的影响。对共混改性的环氧树脂/聚氨酯泡沫材料进行粘附性能测定、内部结构以及热稳定性表征。 **结果** 环氧树脂的质量分数对聚氨酯泡沫材料的粘附性能有很大影响。 **结论** 在环氧质量分数为50%时, 泡沫材料具有较好粘附性能和热稳定性, 材料内部形成了互穿程度良好的互穿聚合物网络结构。

关键词: 环氧树脂; 共混改性; 聚氨酯泡沫; 粘附性能

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)13-0001-04

Adhesion Properties of Blend-modified Epoxy/Polyurethane Foam

HUANG Hong-jun, DU Zhi-hong, HU Jian-wei, WANG Xiao-mei, WAN Hong-jing,

WANG Jian-jiang

(Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

ABSTRACT: This research aimed to produce foams with properties of good adhesion. Blend-modified epoxy/polyurethane foam was synthesized by step-preparation method. The effect of epoxy mass fraction on the foam adhesion and the changing pattern of adhesion property were studied. The performance of adhesion, internal structure and thermal stability of the foam were characterized. The results showed that the mass fraction of epoxy had great effect on the adhesion property of the foam. The optimal adhesive property and the thermal stability were obtained when the mass fraction of epoxy was 50%, and the epoxy/polyurethane foam developed a structure of interpenetrating polymer networks.

KEY WORDS: epoxy resin; blend-modification; polyurethane foam; adhesion property

聚氨酯泡沫材料具有良好的膨胀性能和弹性, 被大量用于缓冲包装材料^[1-3], 但是对于某些贵重物品的缓冲包装, 仅靠缓冲还是不够的, 还需要材料具有一定的粘附性能, 才能与物品表面紧密贴合, 所以还需要适当提高聚氨酯泡沫材料的粘附性能, 探索实验发现利用具有良好粘接性能的环氧树脂改性聚氨酯泡沫材料, 可提高材料粘附性能。目前, 利用环氧树脂改性聚氨酯泡沫的热稳定性以及力学性能等方面的研究已经较为深入^[4-5], 但对于泡沫材料粘附性能方面的相关研究国内鲜有报道, 基础数据比较缺乏, 不能给进一步的应用研究提供有效指导。由于环氧树脂/聚氨酯泡沫材料的膨胀性能已可实现有效的可控

性^[6], 文中主要研究其粘附性能, 通过粘附力的测定、结构以及热性能表征, 对环氧共混改性聚氨酯泡沫材料的粘附性能、内部结构以及热稳定性进行分析和探讨, 以期探索获得更强粘附性能的改性方向。

1 实验

1.1 原料

原料: 聚醚三元醇(TMN3050), 分析纯, 天津西玛科技有限公司; 异氰酸酯(MDI-50), 分析纯, 烟台万华聚氨酯公司; 环氧树脂(E-44), 分析纯, 宜春卓越化工厂; 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚, 分析纯, 国药集团

收稿日期: 2014-10-27

基金项目: 国家自然科学基金(51103178)

作者简介: 黄红军(1972—), 男, 山西运城人, 军械工程学院教授, 主要研究方向为新型功能材料。

化学试剂有限公司;硅油 L580,分析纯,美国气体公司;蒸馏水,自制。

1.2 样品制备

实验准备阶段将环氧树脂和聚醚三元醇放入真空干燥箱中,设置温度为 100 ℃,放置 3~4 h 后,冷却至室温备用。将 120 g 聚醚三元醇放入四口烧瓶中,通入氮气保护,油浴加热,升温至 65 ℃,机械搅拌;将 30 g 异氰酸酯滴入烧瓶,10 min 左右滴加完毕,升温至 85 ℃开始预聚,电动搅拌速率维持 330 r/min,预聚 3 h 左右得到聚氨酯预聚体,冷却至室温备用。

将计量的环氧树脂混入聚氨酯预聚体中,并加入催化剂 DMP-30 和泡沫稳定剂 L580,搅拌混合均匀,再加入发泡剂 H_2O ,快速搅拌,10 s 左右开始发泡,20 s 内发泡完毕,即得到环氧树脂物理共混改性聚氨酯(以下简称 b-EP/PU)泡沫材料。将泡沫材料涂覆于测试接头的测试区域内,即制得测试样品。

1.3 测试与表征

粘附性能测试:参考文献[7]的方法,采用福州艾普仪器有限公司生产的 FGS-500TV-S 型电子拉力测试机,并用定制的探头对发泡材料进行粘附性能测试。将制备好的泡沫材料涂抹于试片上,再将试片固定于电子拉力机测试台上,调整探头匀速下降与胶层充分接触,然后匀速升起探头,测试胶接接头破坏时需要的拉力值,重复实验 3 次,取其平均值即为粘附力 F 。

扫描电子显微镜(SEM)测试:采用荷兰 Phenom-World 公司生产的 Phenom ProX Desktop 扫描电子显微镜进行测试。

热失重性能测试:采用梅特勒-托利多公司生产的 DSC822E 型号的热重分析仪(TGA)进行测试,升温速率为 10 ℃/min,扫描温度范围为 25~650 ℃。

2 结果与讨论

2.1 粘附性能讨论

2.1.1 环氧树脂含量对材料粘附性能的影响

不同环氧树脂质量分数对 b-EP/PU 泡沫材料粘附性能的影响见图 1,从图 1 可以看出,随着环氧树脂含量的增加,b-EP/PU 泡沫材料的初粘力以及最大粘附力都呈现上升趋势。在环氧树脂质量分数为 50% 时,材料的初粘力及最大粘附力都达到最大值,且远

高于纯 PU 泡沫材料。最大粘附力的不断增长表明环氧树脂在泡沫材料膨胀成型后的熟化阶段发生的固化反应有益于材料粘附性能的提高^[8],且其加入量对于本体系泡沫材料的粘附性能影响显著;初粘力不断增长表明环氧树脂的加入使得泡沫材料在可能膨胀过程中发生了更复杂的交联反应,并在环氧树脂与聚氨酯共混体系中形成互穿网络聚合物(IPNs)结构^[9],这会促进泡沫材料内聚力的不断增强,从而提升材料粘附性能。结果表明,在研究范围内,在环氧树脂质量分数为 50% 时,b-EP/PU 泡沫材料体系具有较好的粘附性能。

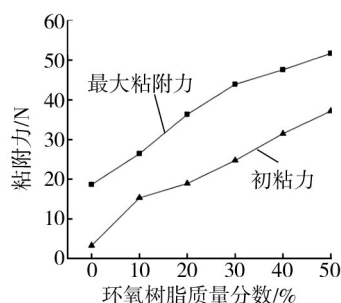


图1 环氧树脂质量分数对材料粘附性能的影响

Fig.1 Influence of various contents of EP on the adhesive property

2.1.2 材料粘附性能变化曲线

环氧树脂质量分数为 50% 时,共混改性环氧树脂/聚氨酯泡沫材料粘附性能的测试曲线见图 2。从图 2 可以看到,随着固化时间的延长,材料粘附性能呈先增长后降低的变化趋势,并在 60 min 左右达到峰值,即最大粘附力。在材料膨胀成型初期,IPNs 结构的形成导致材料具有较高的初粘力,使得发生强迫互容的 b-EP/PU 泡沫材料在内部产生了良好的协同作用。在泡沫材料进入熟化阶段后,体系中环氧基团将在催化剂 DMP-30 的作用下继续发生固化反应,导致泡沫材料粘附力的继续提升,随着固化反应的持续进行,固化产物使得泡沫材料的流动性大为下降,导致材料的刚性不断增加,这使得其无法更好地浸润被粘物表面^[10],导致粘附力达到峰值后不断降低直至粘附性能消失。

在粘附性能测试过程中,固化时间少于 90 min 时,胶接接头的断裂方式主要是胶层开裂,即泡沫材料大多均匀粘附于接头与试片两端,黏性材料本身发生断裂。这是由于材料的内聚强度小于粘接强度,也称之为内聚破坏。随着固化时间的延长,胶接接头断裂时,开始转变为黏性材料位于试片或接头上,而另一端表面直接露出,这是由于材料的粘接强度小于内聚强度,又称之为粘接表面破坏^[11]。

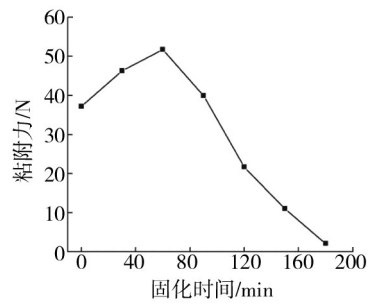


图2 泡沫材料粘附性能测试曲线
Fig.2 Curve of adhesive property of foam

2.2 扫描电子显微镜表征

对环氧树脂质量分数为50%时的b-EP/PU泡沫材料进行扫描电镜表征见图3。图3中显示泡沫材料为开孔状态,而泡沫材料呈现的多孔性使其具有较大面积且具有多向的接触面,使得泡沫材料在与被粘物接触过程中可以更好地浸润其表面,增强粘接力,有益于材料粘附性能的提升^[12]。此外,材料泡孔壁之间相互连接且不断外延,呈现较复杂的互穿网络结构,这构成了材料具有较强内聚力的结构基础,也可能是b-EP/PU泡沫材料在环氧树脂质量分数为50%时具有最佳粘附性能的主要因素。从图3可以发现,泡体壁之间的连接处存在较多的损伤,这种损伤会造成泡沫材料力学性能的下降^[13],也会影响材料的内聚强度,进而导致粘附性能的下降。

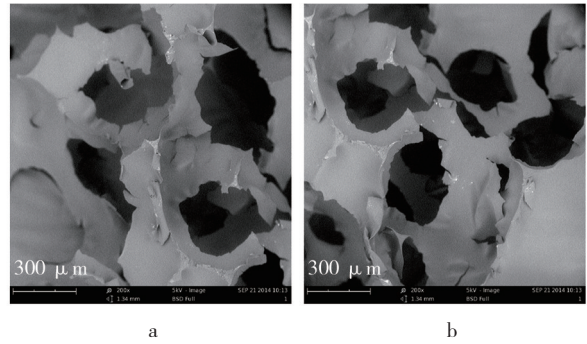


图3 泡沫材料扫描电子显微镜照片
Fig.3 SEM of flexible foams

由于b-EP/PU泡沫材料在最大粘附力值附近的粘附破坏方式主要为内聚破坏,结合材料微观结构特征,可以预测,需要通过进一步提升材料的内聚强度以获得更强的粘附性能。

2.3 热性能表征

不同环氧树脂质量分数下b-EP/PU泡沫材料TG

图谱见图4。由图4可以看出,在所研究的温度区域内,以环氧树脂质量分数为30%的曲线为例,曲线的失重阶段大致可以分为3个阶段:第1阶段主要是室温至150℃的范围内,此范围失重率较小,主要是由测试样品中的残留水分挥发造成的;第2阶段主要在150~210℃范围内,此阶段中失重率有所增加,主要是残留在体系中的低聚物所致;第3阶段是主要失重阶段,主要处于210~600℃之间,一般在80%左右,这主要是泡沫材料主链发生了降解所致^[14]。在300℃之后,材料的热失重率明显减缓。

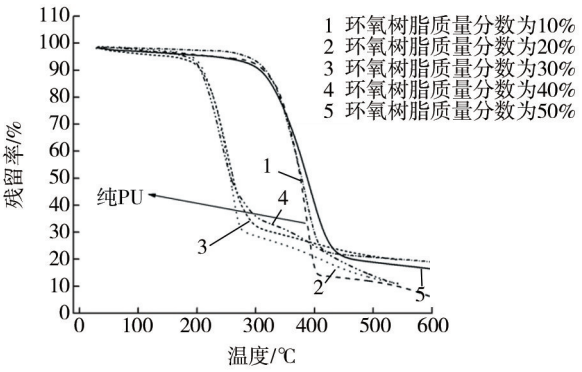


图4 不同环氧树脂质量分数下b-EP/PU泡沫材料的TG曲线
Fig.4 TG of b-EP/PU foam with various contents of EP

进一步观察图4中各曲线可以发现,环氧树脂质量分数为10%和50%的曲线与纯PU泡沫材料热性能相当,其余3条曲线的热稳定性均远低于PU泡沫材料。这表明,环氧树脂质量分数为20%,30%和40%时,b-EP/PU泡沫材料中环氧树脂和聚氨酯之间相容性较差,材料内部无法形成较稳定的结构,在较低温度时会分解。环氧质量分数为10%的曲线与纯PU曲线变化趋势相当,在600℃时的分解重点比PU泡沫高,这表明在少量环氧树脂加入时,泡沫材料的固化过程以聚氨酯为主,且环氧树脂在预固化阶段的固化产物促进了材料内聚力的提高。在环氧树脂质量分数为50%时,b-EP/PU泡沫材料热稳定性最好,含量相当的两类树脂形成了良好的互穿聚合物网络结构,提升了泡沫材料的内聚力^[15],进而使材料粘附性能得到提升。

3 结语

粘附性能测试结果的分析表明,在文中研究范围内,环氧树脂质量分数为50%时,共混改性环氧树脂/聚氨酯泡沫材料具有较佳的粘附性能。随着固化时间的延长,材料粘附性能呈现先增长后降低的变

化趋势,且在最大粘附力值附近时胶接接头的主要破坏方式为内聚破坏。泡沫材料内部的结构表明材料内部形成了互穿程度良好的交联网络,这为材料粘附性能的提升提供了结构基础。泡沫材料网络结构上较高的损伤率限制了其内聚强度的提升,故可以通过提高材料内聚强度的方法进一步增强粘附性能。热稳定性研究表明,环氧树脂质量分数为10%和50%时,泡沫材料的热稳定性较好。此时b-EP/PU泡沫材料具备良好的互穿网络结构,但在其他含量时,环氧树脂的添加反而使得聚氨酯泡沫材料体系的热稳定性大为下降,这表明此时环氧树脂与聚氨酯之间相容性较差。

参考文献:

- [1] 宋元军,李娜. 聚氨酯泡沫材料的性能研究[J]. 化学与粘合,2010,20(2):23—25.
SONG Yuan-jun, LI Na. Researching Properties of Rigid Polyurethane Foams materials[J]. Chemistry and Adhesion, 2010,20(2):23—25.
- [2] LI Xiao-bin, CAO Hong-bin, ZHANG Hang-Yi. Structures and Physical Properties of Rigid Polyurethane Foams with Water as the Sole Blowing Agent[J]. Science in China (Series B: Chemistry), 2006,8(4):77—84.
- [3] 陈国伟,赫玉欣,刘秋菊,等. 功能聚氨酯泡沫的研究进展[J]. 塑料科技,2014,19(3):86—91.
CHEN Guo-wei, HE Yu-xin, LIU Qiu-ju. The Progress of Functional Polyurethane Foams material[J]. Plastic Technology, 2014,19(3):86—91.
- [4] 花兴艳,赵培仲,朱金华,等. 聚氨酯/环氧树脂互穿网络硬泡的热稳定性[J]. 建筑材料学报,2010,13(5):641—645.
HUA Xing-yan, ZHAO Pei-zhong, ZHU Jin-hua, et al. Polyurethane Rigid Foam/Epoxy IPN Thermal Stability[J]. Journal of Building Materials, 2010,13(5):641—645.
- [5] 花兴艳,赵培仲,王源升,等. 聚氨酯/环氧树脂互穿网络半硬泡沫的力学性能及吸能特性[J]. 复合材料学报,2010,27(4):118—123.
HUA Xing-yan, ZHAO Pei-zhong, WANG Yuan-sheng, et al. Epoxy Interpenetrating Network Semi-rigid Polyurethane Foam Mechanical Properties and Energy Absorption Characteristics[J]. Journal of Composite Materials, 2010,27(4):118—123.
- [6] 杜志鸿,黄红军,万红敬,等. 环氧树脂改性聚氨酯泡沫材料制备及其溶胀性能研究[J]. 化工新材料,2014,42(11):21—24.
DU Zhi-hong, HUANG Hong-jun, WAN Hong-jing, et al. The Epoxy Resin Modified Polyurethane Foam Materials Preparation and Swelling Performance Study[J]. Chemical New Materials, 2014,42(11):21—24.
- [7] 蒋磊,黄红军,万国顺,等. 制备及其粘附性能的聚丙烯酸酯钠吸附树脂[J]. 塑料,2012,32(2):15—17.
JIANG Lei, HUANG Hong-jun, WAN Guo-shun, et al. Preparation and Adhesion Properties of Polyacrylate Sodium Adsorption Resin[J]. Plastic, 2012,32(2):15—17.
- [8] MIMURA K I. Characteristics of Epoxy Resin Cured with the in Situ Polymerized Curing Agent[J]. Polymer, 2002,43(26):7559—7566.
- [9] 刘都宝,鲍俊杰,李莉,等. 互穿聚合物网络技术在聚氨酯中的应用[J]. 粘接,2007(3):48—51.
LIU Dou-bao, BAO Jun-jie, LI Li, et al. The Interpenetrating Polymer Network Technology Application in Polyurethane[J]. Adhesive, 2007(3):48—51.
- [10] NAGAYAMA M, SAKURAI N, WADA T, et al. The Adhesion Force Measurements of Polymer Particles by Detachment Field Method[J]. Journal of Instruments and Meters, 2004(S3):62—66.
- [11] 李红强. 胶粘剂原理、技术及应用[M]. 广州:华南理工大学出版社,2014.
LI Hong-qiang. Adhesive Principle, Technology and Application[M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 2014.
- [12] 潘慧明,黄素娟. 表面、界面的作用与粘接机理(一)[J]. 粘接,2003,24(2):40—45.
PAN Hui-ming, HUANG Su-juan. The Role of Surface, Interface and the Bonding Mechanism[J]. Adhesive, 2003,24(2):40—45.
- [13] 梁淑恩. 聚氨酯泡沫塑料泡孔结构与力学性能关系的研究[D]. 绵阳:中国工程物理研究所,2005.
LIANG Shu-en. Relationship between Cell Structure and Mechanical Properties of Polyurethane Foam[D]. Mianyang: Institute of Physics Chinese Academy of Engineering, 2005.
- [14] 成青. 热重分析技术及其在材料领域的应用[J]. 广东化工,2008,35(12):50—52.
CHENG Qing. Thermogravimetric Analysis Technology and Its Application in the Field of Polymer Material[J]. Journal of Chemical Industry in Guangdong, 2008,35(12):50—52.
- [15] 花兴艳,王源升,赵培仲,等. 聚氨酯/环氧树脂互穿网络半硬泡沫的热稳定性[J]. 高分子材料科学与工程,2009,25(10):113—116.
HUA Xing-yan, WANG Yuan-sheng, ZHAO Pei-zhong, et al. The Epoxy Interpenetrating Network Semi-rigid the Thermal Stability[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009,25(10):113—116.