

聚氨酯制备对环氧体系性能的影响研究

张勇明 毛琼华 马建飞 周自先
浙江闽锋化学有限公司 浙江 丽水 323000

摘要: 聚氨酯因独特结构被广泛用于改性环氧体系。本文先阐述聚氨酯合成,包括多元醇与异氰酸酯反应机理、预聚体法工艺参数、软硬段比例调控及交联度与分子量控制。接着介绍聚氨酯改性环氧体系的复合方法,如物理共混、化学接枝等。还探讨聚氨酯对环氧体系固化行为的影响,涵盖固化反应动力学、凝胶时间等方面。最后分析聚氨酯对环氧体系宏观性能的改性作用,涉及力学性能、热稳定性等。研究为聚氨酯改性环氧体系提供理论依据。

关键词: 聚氨酯;环氧体系;合成工艺;复合方法;宏观性能

引言: 环氧树脂凭借优异性能在诸多领域广泛应用,但脆性大限制了其进一步发展。聚氨酯具有良好柔韧性、耐磨性等,将其引入环氧体系可有效改善性能。聚氨酯合成是改性基础,多元醇与异氰酸酯反应生成氨基甲酸酯键,反应速率受多元醇结构等影响。预聚体法合成聚氨酯时,反应温度、时间等工艺参数影响产物性能。软硬段比例调控微相分离程度,交联度与分子量控制决定材料性能。深入研究聚氨酯合成及改性方法,对提升环氧体系性能意义重大。

1 聚氨酯的合成与结构设计

1.1 多元醇与异氰酸酯的反应机理

多元醇与异氰酸酯的反应是聚氨酯合成的核心步骤。异氰酸酯基团(-NCO)具有高度反应活性,可与多元醇中的羟基(-OH)发生加成反应,生成氨基甲酸酯键(-NH-COO-)。这一反应属于亲核加成反应,羟基中的氧原子作为亲核试剂攻击异氰酸酯基团中的碳原子,形成四面体中间体,随后质子转移完成键合^[1]。反应速率受多元醇分子结构影响显著,伯羟基反应活性高于仲羟基,因伯羟基空间位阻较小,更易接近异氰酸酯基团。此外,反应体系中微量水分会与异氰酸酯反应生成二氧化碳与脲键,这一副反应需严格控制,否则会导致体系发泡或分子量分布变宽。

1.2 预聚体法合成聚氨酯的工艺参数

预聚体法是聚氨酯合成的常用工艺,通过控制反应条件可精准调控产物性能。反应温度是关键参数之一,低温(40-60℃)下反应速率较慢,但可减少副反应发生;高温(80-100℃)虽能加速反应,却可能引发异氰酸酯自聚或多元醇热降解。反应时间需根据异氰酸酯指数(NCO/OH摩尔比)调整,指数较高时,预聚体中残留异氰酸酯基团较多,需延长反应时间以确保转化率;指数较低时,反应体系黏度上升较快,需缩短时间防止凝胶。搅拌速

度对反应均匀性影响显著,高速搅拌可强化传质,减少局部浓度差异,但过度搅拌可能引入空气,导致体系含泡量增加。

1.3 软硬段比例对聚氨酯微相分离的调控

聚氨酯的微相分离结构源于软段与硬段的不相容性。软段通常由聚醚或聚酯多元醇构成,具有柔性链段与低玻璃化转变温度;硬段则由异氰酸酯与小分子扩链剂反应生成,含有氨基甲酸酯键或脲键,具有刚性结构与高极性。调整软硬段比例可精准调控微相分离程度:软段含量较高时,柔性链段形成连续相,硬段分散其中,材料韧性提升但强度下降;硬段含量增加时,硬段微区尺寸增大,形成更完善的物理交联网络,材料强度与模量显著提高,但过度增加可能导致微相分离过度,引发应力集中。

1.4 交联度与分子量的控制途径

交联度与分子量是决定聚氨酯性能的重要指标。交联度可通过引入多官能度原料调控,如采用三官能度异氰酸酯或多元醇可增加交联点密度,提升材料硬度与耐热性,但过量交联会导致材料脆性增加。分子量控制则依赖反应条件与链终止剂的使用,低温反应与低异氰酸酯指数可生成高分子量预聚体;加入单官能度醇或胺作为链终止剂,可限制分子链增长,获得低分子量产物^[2]。此外,催化剂种类与用量对分子量分布影响显著,有机锡类催化剂可加速反应,但可能导致分子量分布变宽;胺类催化剂反应选择性更高,更适用于制备窄分布聚氨酯。

2 聚氨酯改性环氧体系的复合方法

2.1 聚氨酯与环氧树脂的物理共混方式

物理共混是聚氨酯改性环氧树脂最直接的方法,通过机械搅拌或溶液共混将两种组分混合,利用聚氨酯的柔性链段与环氧树脂的刚性网络形成互补结构。共混过程中,聚氨酯以分散相形式存在于环氧基体中,当材料

受外力作用时,聚氨酯相通过塑性变形吸收能量,阻止裂纹扩展,从而提升材料韧性。共混效果受工艺参数影响显著,高速搅拌可强化两相界面结合,但过度剪切可能破坏聚氨酯分子链结构;低温共混可减少环氧树脂的过早固化,但需控制黏度以避免混合不均。此外,共混体系中聚氨酯的分子量与分布对性能影响突出,低分子量聚氨酯更易分散,但增韧效果有限;高分子量聚氨酯虽增韧效果显著,却易导致相分离尺寸过大,反而降低材料强度。

2.2 聚氨酯预聚体与环氧树脂的化学接枝反应

化学接枝通过聚氨酯预聚体中的异氰酸酯基团与环氧树脂中的羟基或氨基反应,形成共价键连接,显著增强两相界面结合力。接枝反应需精确控制反应条件,低温(60-80℃)下反应速率较慢,但可避免环氧树脂过早固化;加入催化剂(如有机锡或胺类)可加速反应,但需筛选催化剂种类以防止副反应。接枝程度受预聚体中异氰酸酯基团含量与环氧树脂活性基团数量的匹配关系影响,异氰酸酯基团过量时,残留基团可能引发副反应;环氧树脂活性基团不足时,接枝效率降低,导致改性效果不均。通过调整接枝密度,可平衡材料韧性与强度,高接枝密度下,聚氨酯链段与环氧网络形成更紧密的化学连接,增韧效果更持久。

2.3 互穿聚合物网络结构的构建

互穿聚合物网络(IPN)通过两步法或同步法将聚氨酯与环氧树脂交联形成三维互穿结构,实现两相性能的协同优化。两步法中,先合成聚氨酯网络,再引入环氧树脂单体进行原位聚合;同步法则通过控制反应速率使两网络同时形成。IPN结构中,聚氨酯的柔性链段与环氧树脂的刚性网络相互贯穿,形成独特的“强迫互容”效应,显著提升材料抗冲击性与耐热性。构建IPN的关键在于控制两网络的形成速率与交联密度,速率匹配不当会导致相分离或结构缺陷;交联密度过高会限制链段运动,降低增韧效果;密度过低则无法形成有效互穿,导致性能提升有限。

2.4 端氨基或端羟基聚氨酯对环氧体系的增韧引入

端功能化聚氨酯(如端氨基或端羟基)通过与环氧树脂中的环氧基团或固化剂反应,将柔性链段引入环氧网络,实现增韧目的。这种引入方式能够有效地将聚氨酯的柔韧性赋予环氧体系,提高其抗冲击性能。端氨基聚氨酯反应活性较高,可与环氧基团快速开环反应,形成化学键连接;端羟基聚氨酯则需与固化剂竞争反应,需调整固化剂用量以控制反应进程。端氨基和端羟基聚氨酯的反应特性不同,在实际应用中需要根据具体情况进

行选择和调整。功能化聚氨酯的分子结构对增韧效果影响显著,星形结构因支化点可分散应力,增韧效果优于线形结构;硬段含量较高的聚氨酯可在提升韧性的同时维持较高模量,适用于对强度要求较高的场景^[3]。

3 聚氨酯对环氧体系固化行为的影响

3.1 固化反应动力学参数的变化

聚氨酯的引入会显著改变环氧体系的固化反应动力学特征。异氰酸酯基与环氧树脂中羟基或胺基的反应活性较高,可加速固化初期反应速率,使活化能降低。这一变化源于聚氨酯分子链中柔性链段的运动能力,其链段运动可促进反应基团的碰撞频率,从而缩短诱导期。然而,随着反应进行,聚氨酯形成的交联网络会限制分子链运动,导致后期反应速率下降,整体固化过程呈现非线性特征。此外,聚氨酯的分子量分布对动力学参数影响显著,窄分布聚氨酯可提升反应均匀性,而宽分布可能导致局部固化速率差异,引发内应力集中。

3.2 凝胶时间与固化温度窗口的偏移

聚氨酯的加入会改变环氧体系的凝胶时间与适宜固化温度范围。由于异氰酸酯基与环氧基团的反应活性较高,低含量聚氨酯可缩短凝胶时间,但过量添加会导致体系黏度过早上升,反而延长凝胶时间。这一矛盾现象源于聚氨酯的双重作用:少量添加时,其活性基团作为反应催化剂加速交联;过量时,分子链缠结阻碍基团扩散,延缓凝胶形成。固化温度窗口方面,聚氨酯的引入会拓宽低温固化区间,但缩小高温固化上限。

3.3 固化剂选择与匹配性的约束条件

聚氨酯改性环氧体系对固化剂选择提出更高要求。传统胺类固化剂与聚氨酯的异氰酸酯基可能发生副反应,生成脲键或缩二脲结构,消耗有效反应基团,降低固化度。副反应的发生会影响固化反应的进行和固化度的提高,从而影响材料的性能。因此,需选用空间位阻较大的芳香胺类固化剂,其刚性结构可减少副反应发生概率。空间位阻较大的固化剂能够降低与异氰酸酯基发生副反应的可能性,提高固化效果。酸酐类固化剂虽与聚氨酯相容性较好,但需配合促进剂使用,且固化周期较长,可能影响生产效率。酸酐类固化剂的使用需要综合考虑相容性和固化周期等因素,以满足生产需求。

3.4 体系黏度及流变特性的演变

聚氨酯的引入会显著改变环氧体系的流变行为。未固化时,聚氨酯的柔性链段可降低体系黏度,提升加工流动性,尤其适用于复杂形状制品的成型。良好的加工流动性对于复杂形状制品的成型至关重要,能够提高生产效率和产品质量。但随着固化进行,聚氨酯与环氧树脂

形成的交联网络逐渐密集,体系黏度呈指数级增长,流变特性由牛顿流体转变为非牛顿流体。交联网络的形成导致体系黏度急剧增加,流变特性发生改变,影响材料的加工性能。这一转变过程中,剪切变稀效应增强,材料在加工压力下黏度降低,有利于充模;但卸压后黏度迅速恢复,可有效防止流延。

4 聚氨酯对环氧体系宏观性能的影响

4.1 力学性能的改性作用

聚氨酯的引入对环氧体系的力学性能产生显著影响。由于聚氨酯分子链中存在柔性链段,这些链段在受力时可通过链段运动与氢键断裂吸收能量,有效阻止裂纹扩展,从而提升材料韧性^[4]。当聚氨酯含量较低时,改性效果以增韧为主,断裂伸长率显著提高,但拉伸强度下降幅度较小;随着含量增加,柔性链段逐渐形成连续相,材料韧性进一步提升,但过量添加会导致刚性网络被过度稀释,拉伸强度与模量明显降低。此外,聚氨酯的分子结构对力学性能改性效果影响显著,星形聚氨酯因支化结构可形成更均匀的应力分散网络,增韧效果优于线形聚氨酯;而硬段占比偏高的聚氨酯可在提升材料韧性的同时保障较高模量,适配对强度有较高要求的应用场景。

4.2 热稳定性与玻璃化转变温度的升降

聚氨酯改性对环氧体系的热稳定性呈现双重影响。一方面,聚氨酯分子链中的氨基甲酸酯键热分解温度较高,可提升材料初始分解温度;另一方面,柔性链段在高温下易发生热运动,导致材料热稳定性下降。这种矛盾现象与聚氨酯含量密切相关:低含量时,氨基甲酸酯键的贡献占主导,材料热稳定性提升;高含量时,柔性链段的热运动成为主要因素,热稳定性反而降低。玻璃化转变温度方面,聚氨酯的引入通常会导致环氧体系玻璃化转变温度下降,这是由于柔性链段降低了分子链的刚性,使链段运动能力增强。

4.3 耐化学腐蚀及吸水性的变化

聚氨酯改性环氧体系的耐化学腐蚀性能与吸水性呈现相关性变化。环氧树脂本身具有优异的耐化学腐蚀性,但聚氨酯的引入可能改变这一特性。聚氨酯分子链中的酯键或醚键在强酸或强碱环境中易发生水解,导致材料

性能劣化,因此改性后材料的耐化学腐蚀性对介质类型更为敏感。在吸水性方面,聚氨酯的柔性链段可形成微相分离结构,部分链段具有亲水性,导致材料吸水率上升;但通过引入疏水性基团或调整聚氨酯分子结构,可有效降低吸水率。

4.4 电绝缘性能与抗冲击性能的调整

聚氨酯改性对环氧体系的电绝缘性能与抗冲击性能产生差异化影响。电绝缘性能方面,聚氨酯的引入通常会导致材料体积电阻率下降,这是由于柔性链段增加了分子链间的自由体积,为电荷迁移提供了更多通道。但通过控制聚氨酯含量与分子结构,可将电阻率下降幅度控制在可接受范围内,同时显著提升抗冲击性能。抗冲击性能的提升源于聚氨酯的能量耗散机制,受冲击时,柔性链段通过链段运动与氢键断裂吸收能量,阻止裂纹扩展,使材料从脆性断裂转变为韧性断裂。

结束语

聚氨酯改性环氧体系在多方面展现出显著优势。通过合理设计聚氨酯结构与合成工艺,结合适宜的复合方法,可有效调控环氧体系的固化行为与宏观性能。在力学性能上实现增韧,热稳定性、耐化学腐蚀性等也得到改善,同时电绝缘与抗冲击性能取得平衡。这些成果为开发高性能环氧基复合材料提供了有效途径,有助于拓展环氧树脂在更多领域的应用,满足不同场景对材料性能的多样化需求。

参考文献

- [1]孙嘉俊,张宇,冯腾宇,等.硅改性聚氨酯增韧环氧树脂的制备及性能研究[J].哈尔滨工程大学学报,2025,46(7):1466-1474.
- [2]陈荣源,潘其营,万耀辉,等.石墨添加量对聚氨酯增韧环氧树脂复合体系的流变与阻燃性能影响[J].塑料工业,2022,50(7):142-149.
- [3]李焯,孙海峰,朱连连,等.基于动态亚胺键的聚氨酯制备及自愈合性能[J].高分子材料科学与工程,2025,41(9):17-23.
- [4]谢昊圃,武浩浩,田新欣,等.高性能自修复水性聚氨酯制备及性能[J].工程塑料应用,2022,50(1):1-5,59.