

# Research for Epoxy Modified Polyurethane Resin Technology

Xiaogang Zhang, Xiaoming Wang, Gui'en Zhang

The 33rd Research of China Electronic Technology Group Corporation, Taiyuan Shanxi  
Email: 371380688@qq.com

Received: Jan. 3<sup>rd</sup>, 2017; accepted: Jan. 16<sup>th</sup>, 2017; published: Jan. 19<sup>th</sup>, 2017

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

The epoxy modified polyurethane resin can be prepared under the catalyst action of isocyanate monomer and linear thermoplastic polyurethane elastomer and bisphenola epoxy resin. Through the micrograph analysis: the preparation of resin membrane surface is glossiness higher and pore less. Through the adhesion testing analysis: the adhesion of prepared resin mold on the surface of metal matrix and polymer matrix is level 0; through the calculation of collected low boiling of chromatographic analysis reaction process, the grafting rate reaches 65%.

## Keywords

Bisphenola Epoxy Resin, Isocyanate, Grafting

---

# 环氧改性聚氨酯树脂技术研究

张小刚, 王晓明, 张贵恩

中国电子科技集团公司第三十三研究所, 山西 太原  
Email: 371380688@qq.com

收稿日期: 2017年1月3日; 录用日期: 2017年1月16日; 发布日期: 2017年1月19日

---

## 摘要

异氰酸酯单体、线型热塑性聚氨酯弹性体、双酚A型环氧树脂在催化剂的作用下, 可制备出环氧改性聚

氨酯树脂。通过显微照片分析：制备树脂膜表面的光泽度更高，孔隙更少。通过附着力测试分析：制备树脂膜在金属基、高分子基表面的附着力为0级；通过对色谱分析反应过程中收集到的低沸物进行计算，环氧改性聚氨酯树脂接枝率达到65%。

## 关键词

双酚A环氧，异氰酸酯，接枝

## 1. 引言

环氧改性聚氨酯树脂集环氧树脂和聚氨酯树脂[1]优良特性为一体，因具有良好的耐磨性能和优异的热稳定性、耐油性、耐高低温性、耐化学介质等性能而得到应用，成为特种功能涂料中的特种树脂品种之一。常规改性时，参与反应物的电子效应与位阻效应相差较大，通过物理搅拌混合在一起时，各相之间界面张力较大，呈多相分离结构，难以发生均质反应；当控制接枝改性量为65%左右时，制备稳定的均一树脂困难。本文研究采用异氰酸酯单体[2]、线型热塑性聚氨酯弹性体[3]、双酚A型环氧树脂反应来制备环氧改性聚氨酯树脂。通过对表面微观结构、附着力比对及接枝率测定分析了接枝反应的效果。

## 2. 实验

### 2.1. 主要设备与仪器

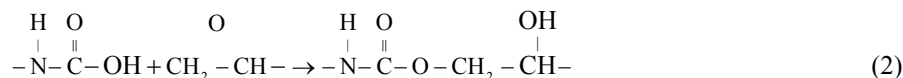
磁力搅拌反应釜：带有分水器和冷却系统；  
 铝板：自制；  
 酚醛树脂板：自制；  
 SEM 扫描电镜：蔡康公司；  
 Agilent GC1790 气相色谱仪：美国安捷伦科技公司。

### 2.2. 基本原理

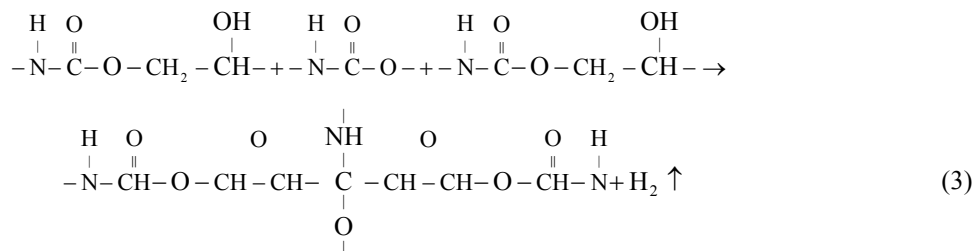
异氰酸酯水解形成中间体，反应式如式(1)所示：



中间体与双酚A环氧树脂发生反应生成预接枝体，反应式如式(2)所示：



预接枝体与弹性聚氨酯中的氨基甲酸酯基在碱性环境下发生接枝反应生成环氧改性聚氨酯，反应式如式(3)所示：



异氰酸酯在水解反应生成羟基后的热力学状态不稳定，60℃以上即会分解为二氧化碳和氨基酯，因此应控制反应温度，并设计异氰酸酯单体与环氧基的摩尔比，使水解产物迅速转化为预接枝体。在碱性环境下，采用叔胺类催化剂可促进接枝反应的进行，并设计聚氨酯的摩尔含量使之彻底反应。

异氰酸酯应采用 2,4-甲苯异氰酸酯，对位上的-NCO 基团远离-CH<sub>3</sub> 基团，几乎无位阻，可使反应彻底。工艺的关键控制点是：控制一定的反应条件，使水解反应生成的羟基与环氧基迅速预接枝，从而实现聚氨酯与环氧树脂成功的化学接枝。

## 2.3. 实验过程

### 2.3.1. 预接枝体的制备

制备环氧树脂预接枝体时用到的原料名称及规格见表 1。

工艺：反应釜应带有搅拌、回流、升温、冷却装置，在洁净、干燥的 1#反应釜中加入 3 和 4 物料，在搅拌状态下从加料口逐渐加入 1、2 的混合液，保持 30℃~50℃之间 2 小时。然后升温到 130℃，保持 2 小时。降温到 40℃以下，出料。得到环氧基含量 11%、固含量 48%的环氧树脂预接枝体。

### 2.3.2. 环氧改性聚氨酯树脂的制备

制备环氧改性聚氨酯树脂，采用的原材料名称及规格见表 2。

工艺：将 3，4，5 物料投入到 2#反应釜中，搅拌 20 分钟，投入 1，2 物料，慢慢升温至 160℃，开始保温并不断蒸出胶状物料，保温 3 小时后取样测定树脂的固化时间，50℃时固化时间小于 10 min 时，降温至 50℃，投入物料 6，搅拌均匀，降温至 30℃以下，出料，计量产物总质量。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 表面结构分析

采用扫描电镜来分析复合改性树脂膜的表面结构。树脂膜层表面结构通过对表面微观形态表征。

**Table 1.** The raw material and specifications of prepared epoxy resin grafting  
**表 1.** 制备环氧树脂预接枝体的原料及规格

序号	原材料名称	规格
1	2,4-甲苯异氰酸酯	≥99%
2	双酚 A 型环氧树脂	≥99%
3	乙酸丁酯	分析纯
4	水	蒸馏水

**Table 2.** The raw material and specifications of prepared epoxy modified polyurethane resin  
**表 2.** 制备环氧改性聚氨酯树脂的原料及规格

序号	原材料名称	规格
1	环氧改性聚氨酯树脂	自制，48%
2	弹性热塑性聚氨酯	≥99%
3	三乙胺	≥99%
4	氢氧化钠	≥99%
5	正丁醇	分析纯
6	乙酸丁酯	分析纯

图 1(a)是未进行接枝改性的聚氨酯涂层微观表面形貌；图 1(b)是复合改性树脂膜的微观表面形貌。与图 1(a)相比，图 1(b)中的膜层表面均匀度更好，无孔隙，而且光滑度更高。这是因为环氧基团接枝到聚氨酯链上后，键能提高，增加了涂料流动性，改性过程本身也增加了除泡的效果，并且加大了网络的密度，致密度更高，孔隙减少。

### 3.2. 附着力测试分析

按照 GB/T9286-1998 测定接枝反应前后的附着力，判断纯聚氨酯树脂与环氧改性聚氨酯树脂分别在金属基基材与高分子基基材表面的附着力变化。

由表 3、表 4 及图 2~5 可以得出，环氧接枝改性后树脂的附着力等级得到了提高，这是由于在聚氨酯大分子链中形成了醚基，醚基中氧原子的孤电子对易形成氢键，从而提高树脂的附着力；改性前后的树脂膜与金属基的结合强度都高于与高分子基的结合强度，这是由于聚氨酯树脂在固化反应中都伴随着氢原子的转移，易于金属基表面的羧基形成化学键，还可能形成络合物，可以大大改善粘结性能。

### 3.3. 气相色谱分析

图 6 为环氧改性聚氨酯树脂收集的低沸物气相色谱图。

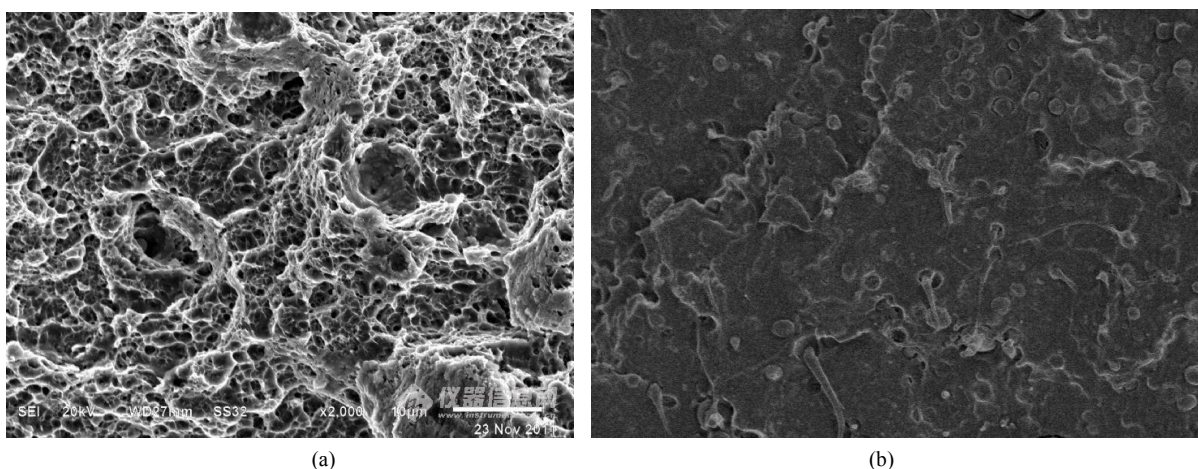


Figure 1. The film scanning electron microscopy figure before the modification and after the modification

图 1. 未改性与改性后的涂膜扫描电镜图

Table 3. The adhesion testing data table before the grafting reaction

表 3. 接枝反应前附着力测试数据表

样品编号	喷涂基材	脱落面积	附着力等级
1#	高分子基(酚醛树脂)	≤20%	2 级
2#	金属基(铝合金)	≤15%	1 级

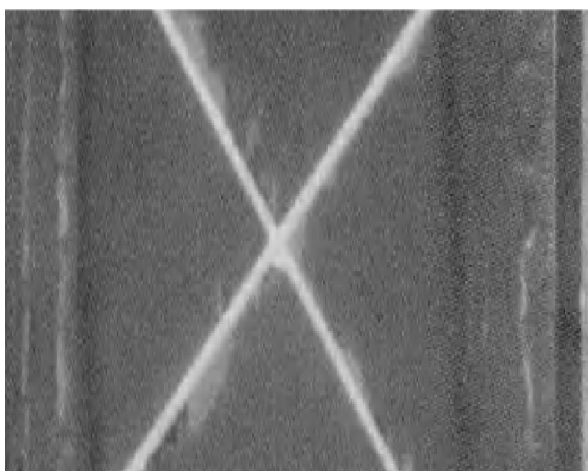
Table 4. The adhesion testing data table after the grafting reaction

表 4. 接枝反应后附着力测试数据表

样品编号	喷涂基材	脱落面积	附着力等级
3#	高分子基(酚醛树脂)	≤10%	1 级
4#	金属基(铝合金)	≤5%	0 级



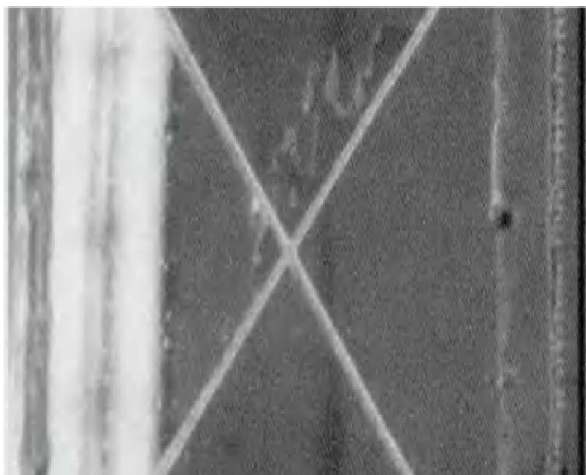
**Figure 2.** The row lattice method test pattern of 1 sample  
**图 2.** 1#样品划格法测试图



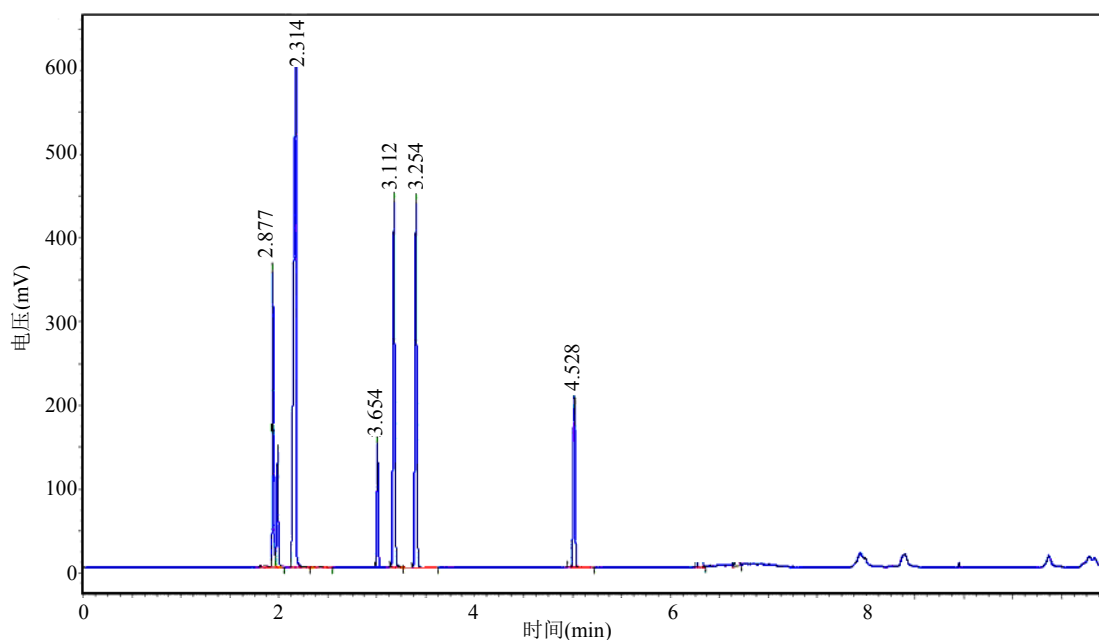
**Figure 3.** The row lattice method test pattern of 2 sample  
**图 3.** 2#样品划格法测试图



**Figure 4.** The row lattice method test pattern of 3 sample  
**图 4.** 3#样品划格法测试图



**Figure 5.** The row lattice method test pattern of 4 sample  
**图 5.** 4#样品划格法测试图



**Figure 6.** The collected gas chromatography of epoxy modified polyurethane resin reaction  
**图 6.** 环氧改性聚氨酯树脂反应收集的气相色谱

从2#反应釜中收集环氧改性聚氨酯树脂的副产物中取样，采用气相色谱分析仪对其定量分析，测量其中含有5%左右的氢气，这只能是环氧树脂的羟基与异氰酸酯基反应的产物。从而证明了这两种树脂之间进行了共缩聚反应。通过计算可知，收集到的氢气量约为理论量的65%，从而说明了本实验的接枝率达到65%左右。

#### 4. 结语

双酚A型环氧树脂改性弹性聚氨酯可制备出性能良好的环氧改性聚氨酯，通过微观结构分析、附着力测试得出，改性后的复合树脂成膜后膜层表面无孔隙，致密度更高、均匀度更好，而且光泽度更高，附着力也相应提高。通过气相色谱定量分析计算得出，环氧基团的接枝率可达到65%。

---

## 参考文献 (References)

- [1] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 475-476.
- [2] 王晓文, 周正发, 等. 水溶性封闭异氰酸酯单体的解封动力学[J]. 物理化学学报, 2009, 25(11): 2181-2185.
- [3] 赵雨花, 张永成. 用混合扩链剂合成聚氨酯弹性体[J]. 弹性体, 2003, 13(5): 28-31.

### 期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)