

聚氨酯/矽石混成膜之製備及與環氧樹脂之摻合研究

Synthesis, characteristics of Polyurethane/silica hybrids and blends with Epoxy Resin

陳偉銜、黃世梁*
W-H Chen, S-L Huang*

國立勤益科技大學化工與材料工程系
Department of Chemical and Materials Engineering,
National Chin-Yi University of Technology
E-mail : huangsl@ncut.edu.tw

摘要

以預聚合程序的方式，合成一系列當量比為 toluene diisocyanate(TDI)/ poly(oxypropylene) glycol (PPG) /(1,4-butane diol (1,4-BD) +3-aminopropyltrimethoxysilane(APrTMOS) =2/1/1 含 siloxne(-OCH₃) 之 PU 聚合物，接著再以 2~10 phr 之含量與環氧樹脂摻合。含 silica 之聚氨酯可與環氧樹脂中的環氧基團進行反應而硬化可同時作為增韌劑兼交聯劑。且該摻合物與純的環氧樹脂相比，耐衝擊強度增加，但 Tg 點隨著 PU 含量而降低也隨著 APrTMOS 之含量的增加而增加。

關鍵字詞：聚氨酯、矽石、混成材、環氧樹脂、摻合物

Abstract

Siloxne(-OCH₃)containing polyurethane(PU) prepolymers were synthesized with equivalent ratios oftoluene diisocyanate(TDI)/ poly(oxypropylene) glycol (PPG) /(1,4-butane diol (1,4-BD) +3-aminopropyltrimethoxysilane(APrTMOS) = 2/1/1by using pre-polymers process. Then 2~10 phr PU polymer purethane was blend with epoxy resin. The PU prepolymers are used as both toughening agent and cross-linking agent for epoxy resin. It can be reacted with the epoxy group in epoxy resin and curing. After reacting, the epoxy-polymer demonstrated enhanced impact strength compared to the neat epoxy. However, the glass transition temperature (Tg) was decreased with the PU content and increases with the APrTMOS content.

Keywords: polyurethane、silica、hybrids、epoxy、blends

1. 前言

聚氨酯(polyurethane)具有良好的抗拉強度、耐衝擊性、耐磨性、抗撕裂強度、耐水解性、耐候性、耐油性等優點。聚胺酯的開發最初是由 Otto Bayer 與他的同事合開始的，主要原料為異氰酸鹽、多元醇、鏈延長劑，改變這三者間的組成比例，可製備出不同性質的聚氨酯。

環氧樹脂(Epoxy resin)具有極佳的機械強度、耐化學性、熱安定性、優異的接著特性及強度，以及交聯硬化後的低收縮率等優點。因此被

廣泛的應用如於塗料及黏合劑、模鑄各種電子器件、土木建築、防蝕塗料、接著劑等工業、民生用途等皆可看到環氧樹脂的應用。然而因為環氧樹脂與硬化劑交聯硬化後所形成的網狀交聯結構造成環氧樹脂的分子主鏈的運動困難；雖然有極佳的機械性質與高耐熱特性的優點，但缺乏耐衝擊度，因此大大限制了環氧樹脂的應用。為了使環氧樹脂有更廣泛的應用空間，如何增韌環氧樹脂，將是不斷被探討的議題。

2. 實驗步驟

(1) 聚氨基酯之合成

首先以 2 當量的 TDI(Toluene diisocyanate)與 1 當量的 PPG(Polypropylene glycol)加熱至 85°C 反應 3 小時，稀釋至聚氨基酯固型份為 30wt% 接著冷卻至室溫，合成含 -NCO 官能基的 Prepolymer，然後再加入不同當量比 1,4-BD 與 AprTMOS 合成聚氨基酯，塗佈於離型紙上形成聚氨基酯薄膜。

(2) 聚氨基酯與環氧樹脂的混合

以適量含 amine(-NH₂)官能基之交聯劑加入環氧樹脂，再分別加入 2、5、8、10phr 聚氨基酯，均勻攪拌後真空脫泡 4 小時，灌入模具後放入循環烘箱，硬化條件為 110°C 硬化 10 小時，再以 110°C 後硬化 12 小時。

3. 結果與討論

由圖 2，FTIR 光譜圖可以觀察出在 2270 cm⁻¹ 並沒有出現 -NCO 官能基的訊號波峰，表示異氰酸鹽已經反應完全，於 1000~1100 為 Si-O-Si 波峰訊號，再 1670 cm⁻¹ ~1732 cm⁻¹ 有 urethane group 之羰基(C=O)波峰訊號，隨 AprTMOS 含量增加，於 1600 cm⁻¹ ~1670 cm⁻¹ 的範圍的訊號，為 urea group 的羰基(C=O)特徵吸收峰添，隨 AprTMOS 含量增加而增加，證實 -NH₂ 成功與 -NCO 反應形成鍵結。

由圖 3 及圖 7 中觀察到，添加 AprTMOS 對熱穩定性有相當大的幫助，聚氨基酯薄膜隨者 AprTMOS 含量增加，在 PUs 材料內有 Si-O-Si 的化學鍵結之交聯結構形成，並使得硬質鏈段分子間之吸引力增加，使得 T_d 上升。隨著 AprTMOS 含量的增加，提高了交聯程度以及分子鏈之間之作用力，加入相同 5phr 聚氨基酯之環氧樹脂 T_d 由 340.25 °C 提升至 350.47 °C，添加聚氨基酯，T_d 則微微下降。

當 AprTMOS 含量提升，儲存模數會逐漸增加；添加 0.2、0.5、0.8、1.0 當量 AprTMOS 之聚氨基酯薄膜，儲存模數由 1510 MPa 上升至 1723 MPa、2513 MPa、2923 MPa、3063 MPa。由相同加入 2phr 聚氨基酯可得知，當添加 0.2、0.5、0.8、1.0 當量的 AprTMOS 時儲存模數為 1431.36

MPa、1610.56 MPa、1825.46 MPa、2068.63 MPa 呈現上升的趨勢，PUs 材料隨著分子間作用力以及化學交聯程度的增加，限制分子鏈的移動及轉動，Si-O-Si 的鍵結形成交聯結構以及本身硬質鏈段與硬質鏈段之間的氫鍵所形成的物理交聯，提升了儲存模數，使 PUs 材料具有剛性特質。

圖 5 為聚氨基酯薄膜 TMA 圖，添加 AprTMOS 對熱穩定性有顯著的提伸，當添加 0.2、0.5、0.8、1.0 當量的 AprTMOS 時，熱膨脹係數為 88.90、84.99、83.87、92.38 相比於未添加 AprTMOS 熱膨脹係數為 142.50，大大提升了熱穩定性，而 AprTMOS 增加至 1.0 當量時，提高了交聯程度以及分子鏈之間之作用力，因硬質鏈段更易集聚而形成硬質相區，使得軟、硬質鏈段相分離較為明顯，整體的自由體積增加，使得尺寸安定性有稍稍的下降。

圖 6 為聚氨基酯薄膜拉伸試驗圖，添加 AprTMOS 對拉伸強度有顯著的提伸，當添加 0.2、0.5、0.8、1.0 當量的 AprTMOS 時，拉伸強度為 1.43、2.35、3.23、3.93 相比於未添加 AprTMOS 拉伸強度為 1.52，大大提升了機械性質，斷裂伸長率則大幅下降。

4. 結論

添加 AprTMOS 顯著提升交聯程度及分子鏈之間作用力，加入聚氨基酯之環氧樹脂熱性質微微下降，可有效增韌環氧樹脂。

FTIR 光譜圖證實 -NCO 官能基能與末端含有 -NH₂ 官能基的 AprTMOS 進行反應，由 TGA 結果得知，添加 AprTMOS 對可提高熱穩定性，DMA 結果顯示，隨著 AprTMOS 含量的增加，聚氨基酯薄膜儲存模數顯著上升，PU/epoxy 會呈現較為剛硬的性質，由 TMA 結果顯示，添加 AprTMOS 對其尺寸安定性有很大的幫助，能有效降低熱膨脹係數，PU/epoxy 隨者聚氨基酯含量增加，則微微降低熱穩定性，拉伸試驗結果顯示，拉伸強度隨著交聯程度的增加而提升，斷裂伸長率隨著 AprTMOS 增加而下降。

5. 參考文獻

1. Takahiro Okamatsu, Mitsukazu Ochi, "Effect on the toughness and adhesion properties of epoxy resin modified with silyl-crosslinked urethane microsphere," polymer, Vol. 43, P 721-730, (2002).
2. 林汝潔，矽偶合劑存在下環氧樹脂/二氧化

矽混成體之研究，國立中央大學化學工程與材料工程研究所碩士論文，(2006)。

- 3.S. Premkumar, C. Karikal Chozhan, M. Alagar, "Studies on thermal, mechanical and morphological behaviour of caprolactam blocked methylenediphenyl diisocyanate toughened bismaleimide modified epoxy matrices," European Polymer Journal, Vol. 44,P2599–2607, (2008) .
- 4.A. Anand Prabu, M. Alagar, "Mechanical and thermal studies of intercross-linked networks based on siliconized polyurethane-epoxy/unsaturated polyester coatings", Progress in Organic Coatings, vol.49, P236~243, (2004).
- 5.B.J.P. Jansen, K.Y. Tamminga, H.E.H. Meijer, P.J. Lemstra, "Preparation of thermoset rubbery epoxy particles as novel toughening modifiers for glassy epoxy resins", Polymer, vol.40, P5601–5607, (1999).
6. Vale'ria D. Ramos, Helson M. da Costa, Vera L.P. Soares, Regina S.V. Nascimento, "Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer ", Polymer Testing, vol.24, P387–394, (2005).
- 7.R.J. Spontaka, R.L. Robergea, M.S. Vratsanos, W.E. Starner , "Model acrylate-terminated urethane blends in toughened epoxies:a morphology and stress relaxation study", Polymer, vol.41, P6341–6349, (2000).

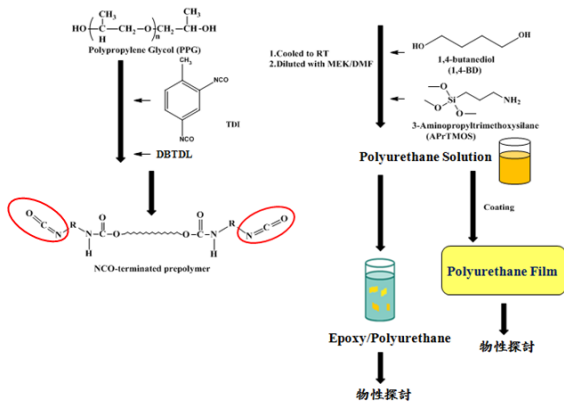


圖 1. PU/Silica、PU/Epoxy 混成製備流程圖

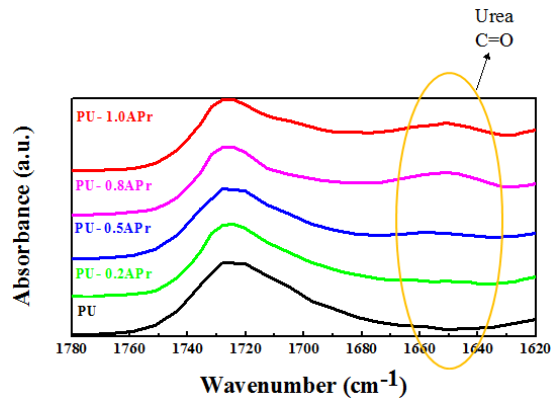
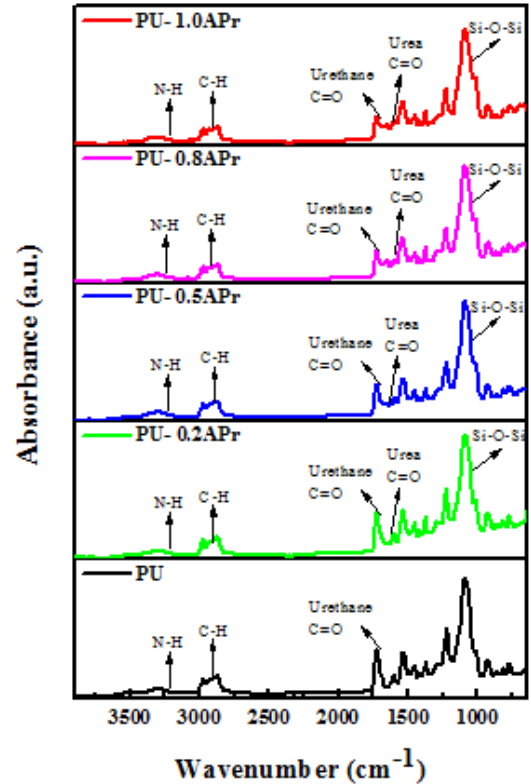


圖 2. 聚氨酯薄膜 FTIR 光譜圖

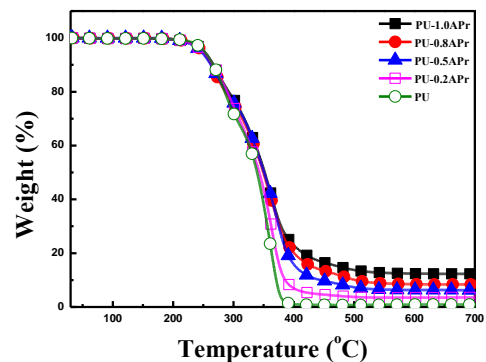


圖 3. 聚氨酯薄膜之 TGA 圖

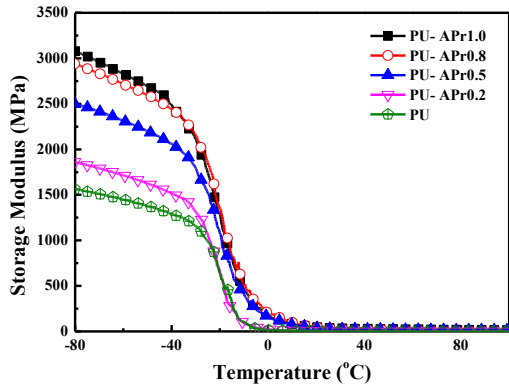


圖 4. 聚氨酯薄膜之 DMA 圖

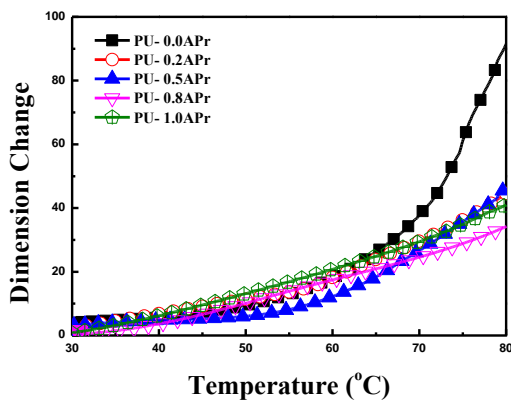


圖 5. 聚氨酯薄膜之 TMA 圖

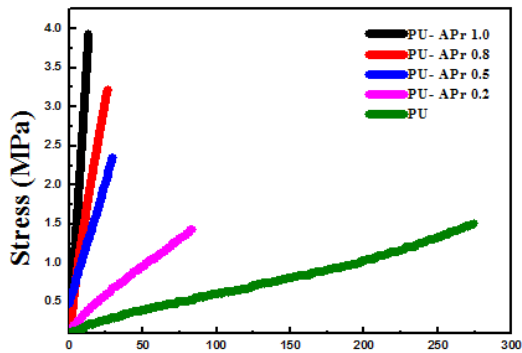


圖 6. 聚氨酯薄膜之拉伸試驗圖

表 1. 聚氨酯薄膜 TGA 及 DMA 數據列表

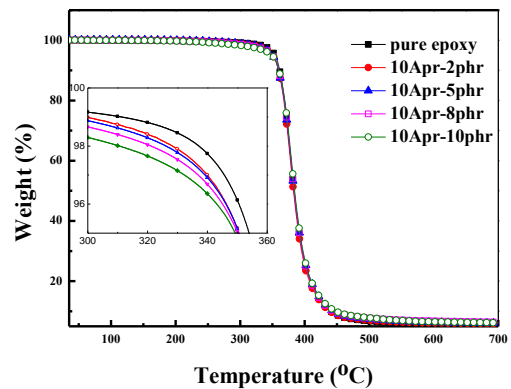
樣品	TGA	DMA
	T _d (°C)	Storage Modulus (MPa)
PU	245.98	1510
PU-0.2Apr	248.52	1723
PU-0.5Apr	250.22	2512
PU-0.8Apr	250.97	2923
PU-1.0Apr	251.66	3064

表 2. 聚氨酯薄膜 TMA 數據列表

Sample Name	C.T.E. (ppm/°C)
PU	142.50
PU-0.2Apr	88.90
PU-0.5Apr	84.99
PU-0.8Apr	83.87
PU-1.0Apr	92.38

表 3. 聚氨酯薄膜拉伸試驗數據列表

Sample Name	Tensile strength	Elongation at break (%)
	(MPa)	
PU	1.52	274.00
PU-02Apr	1.43	83.33
PU-05Apr	2.35	29.53
PU-08Apr	3.23	26.13
PU-10Apr	3.93	13.33



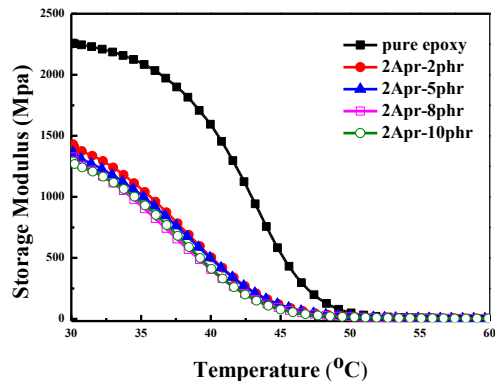
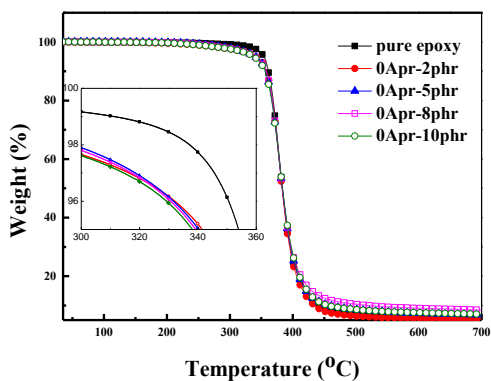
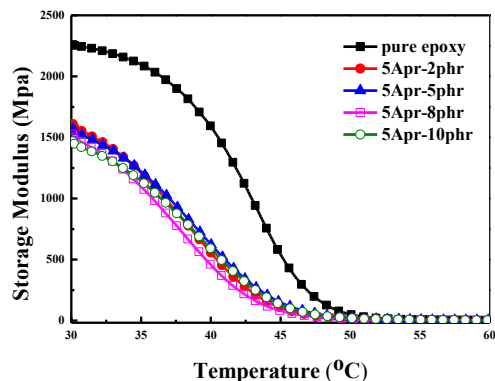
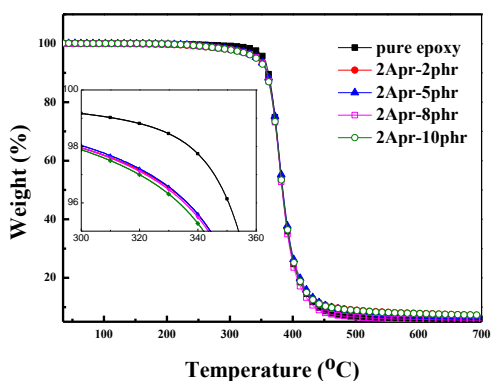
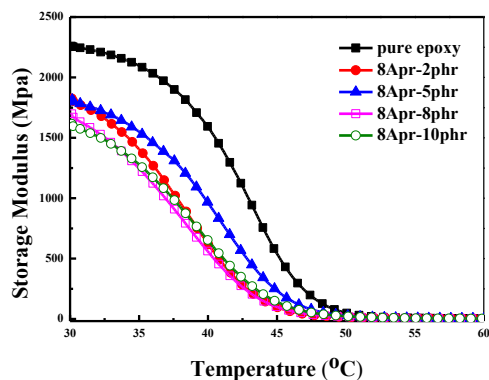
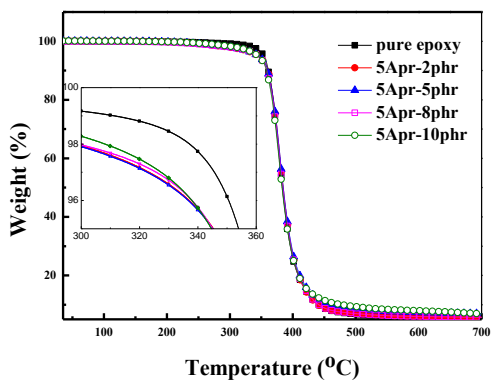
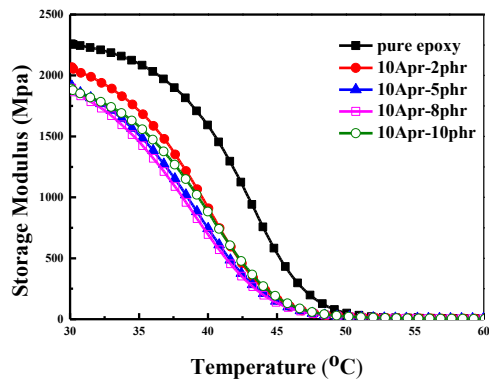
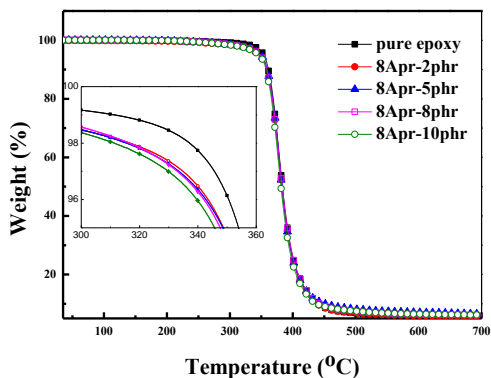


圖 7. PU/Silica 與 Epoxy 摻合之 TGA 圖

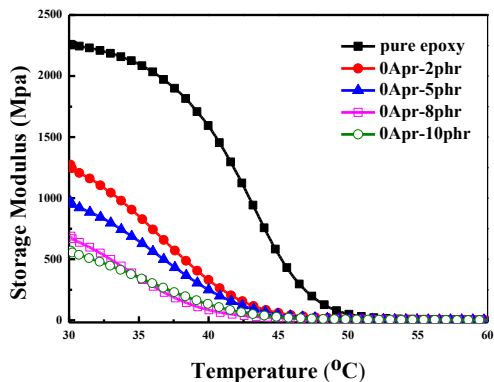


圖 8. PU/Silica 與 Epoxy 摻合之 DMA 圖

表 4. PU/Silica 與 Epoxy 之摻合 TGA 及 DMA 數據

樣品	TGA	DMA
	T _d (°C)	Storage Modulus (MPa)
Pure epoxy	353.94	2259.81
10Apr-2phr	350.55	2068.63
10Apr-5phr	350.47	1922.22
10Apr-8phr	350.21	1896.51
10Apr-10phr	349.32	1892.45

樣品	TGA	DMA
	T _d (°C)	Storage Modulus (MPa)
Pure epoxy	353.94	2259.81
8Apr-2phr	348.74	1825.46
8Apr-5phr	348.57	1815.50
8Apr-8phr	347.64	1699.43
8Apr-10phr	345.72	1617.35

樣品	TGA	DMA
	T _d (°C)	Storage Modulus (MPa)
Pure epoxy	353.94	2259.81
5Apr-2phr	345.30	1610.56
5Apr-5phr	345.09	1572.31
5Apr-8phr	344.99	1527.06
5Apr-10phr	344.65	1469.70

樣品	TGA	DMA
	T _d (°C)	Storage Modulus (MPa)
Pure epoxy	353.94	2259.81
2Apr-2phr	344.29	1431.36
2Apr-5phr	344.26	1365.02
2Apr-8phr	343.40	1327.00
2Apr-10phr	341.95	1290.08

樣品	TGA	DMA
	T _d (°C)	Storage Modulus (MPa)
Pure epoxy	353.94	2259.81
0Apr-2phr	341.48	1217.90
0Apr-5phr	340.25	968.22
0Apr-8phr	339.23	688.69
0Apr-10phr	358.07	569.35