

以乙烯基酯树脂为多元醇制备聚氨酯硬质泡沫塑料的研究^{*}

窦东友^{**}, 金建锋, 胡春圃^{***}

(华东理工大学材料科学与工程研究所, 上海 200237)

摘 要: 研究了用乙烯基酯树脂(VER)直接代替通常的聚醚或聚酯型多元醇制备聚氨酯(PU)硬质泡沫塑料的可能性。实验结果表明,发泡配方中促进氨酯化反应的催化剂 N,N-二甲基环己胺能与 BPO 复合形成室温引发体系,加速 VER 的共聚合反应,影响了 PU 硬质泡沫塑料形成过程中的发泡与凝胶反应,导致泡孔骨架基材的交联密度较低,泡孔结构不规整,并显示出较差的物理性能。以 AIBN 为引发剂时,反应初期主要进行氨酯化反应;仅当体系温度较高时才引起 VER 的自由基共聚合反应,后者在聚氨酯泡沫骨架已初步形成的条件下进行,因而材料的泡孔结构较为均匀和规整。上述泡孔结构和基材交联密度上的差异导致两种材料具有不同的物理性能。

关键词: 乙烯基酯树脂;聚氨酯;自由基引发剂;硬质泡沫塑料

中图分类号: O63

文献标识码: A

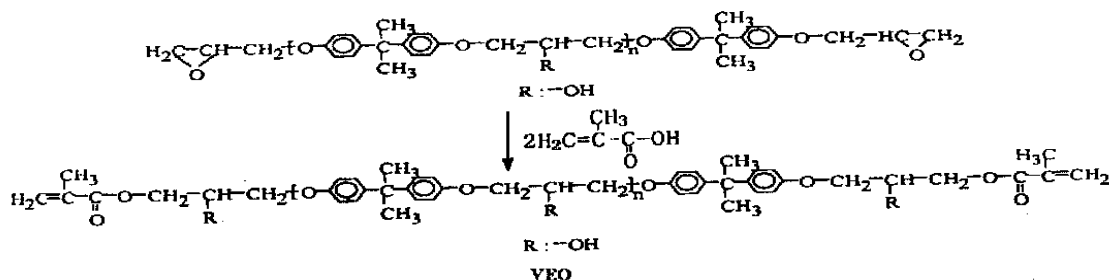
文章编号: 1008-9357(2000)03-0255-06

乙烯基酯树脂(VER)通常指含有共聚单体的环氧树脂和丙烯酸类化合物的加成物,可以通过自由基共聚合反应形成交联网络,已被广泛用于制备具有较高力学强度和较好耐化学腐蚀性能的玻璃纤维增强塑料^[1]。我们实验室已较深入地研究了适用于反应注射成型(RIM)的聚氨酯(PU)与 VER 的互穿网络(IPN),以制备增强 RIM PU/VER IPN^[2-5]。众所周知,硬质聚氨酯泡沫塑料可以通过聚醚或聚酯多元醇与异氰酸酯等反应制备。Frisch 等^[6]已将不饱和聚酯树脂或 VER 和聚醚多元醇混合,然后加入玻璃纤维,制备用于替代木材的增强聚醚型高密度 PU 硬质泡沫塑料。由于 VER 中的仲羟基可以与异氰酸酯反应形成 PU 网络并发泡,而 VER 本身也可以通过共聚合反应形成交联网络,因此本文探索了用 VER 代替聚醚或聚酯多元醇直接制备硬质 PU 泡沫塑料的可能性,并初步研究了其结构与性能间的关系。

1 实验部分

1.1 乙烯基酯树脂的合成

双酚 A 型环氧树脂(E-51)由上海树脂厂生产,其它原料均为化学纯。将甲基丙烯酸与 E-51 环氧树脂反应可制得乙烯基酯齐聚物(VEO),其反应式如下:



实验测得 VEO 的羟值为 220 mg KOH/g,酸值为 0.6 mg KOH/g。将 VEO 与共聚单体苯乙烯混合

^{*} 收稿日期: 2000-05-12

^{**} 作者简介: 窦东友(1971-),男,云南省师宗县人,博士研究生,从事聚氨酯材料研究。

^{***} 通讯联系人: 胡春圃(1939-),男,江苏无锡人,教授,博士生导师,研究方向: 高分子材料的分子设计及聚氨酯材料等, E-mail 地址: cphu@guomai.sh.cn.

(质量比为 4/ 1) 后即得到 VER , 具体的合成与表征已在前文报道^[3]。

1.2 PU 硬质泡沫塑料的制备

引发剂偶氮二异丁氰(AIBN)和过氧化二苯甲酰(BPO)由上海试剂四厂生产(化学纯),AIBN 用乙醇重结晶精制,BPO 先用氯仿溶解,再用甲醇重结晶精制。多异氰酸酯 Sup 5005 (官能度 2. 7, NCO 含量 30. 7 %) 由 Huntsman ICI Polyurethanes 公司提供,其它原料均为工业产品。表 1 列出 PU 硬质泡沫塑料的配方。发泡操作过程如下:在塑料杯中将 VER 与引发剂(AIBN 或 BPO)、泡沫稳定剂 B8462、三聚催化剂 LB、阻燃剂 TCPP、水、发泡剂 141b 混匀,然后再加入 N,N 二甲基环己胺(DMCHA)和异氰酸酯,以 3 500 r/ min 的转速搅拌 7 s,然后立即测定发泡行为。制备块泡时将物料迅速倒入模具(200 mm ×200 mm ×300 mm),所制样品室温下放置四天测试物理性能。

1.3 PU 硬质泡沫塑料的表征与物理性能测试

VEO 的羟值和酸值分别按 GB7193. 2 - 87 和 GB2895 - 82 测定。PU 发泡过程中的绝热温升曲线用 EB22005 型温度记录仪测定。PU 硬质泡沫塑料的红外光谱分析用 Nicolet 5SXC FT - IR 仪测试。其断面的泡孔结构用 Steroscan 250 MK3 型扫描电镜观察,断面先经喷金处理。PU 硬质泡沫塑料的密度、压缩强度和尺寸稳定性分别按 ISO 845、ISO 844 和 ISO 2796 测定,导热系数用 Heat flow instrument HCO 74(EKO)测定,闭孔率用 Accupyc 1330 仪测定。

2 结果与讨论

2.1 引发剂对 PU 硬质泡沫塑料的物理性能的影响

表 2 列出了用两种不同引发剂所制得的 PU 硬质泡沫塑料的物理性能,其中以 AIBN 为引发剂制备的泡沫塑料的物理性能较好。由表 2 可见,除两种材料的尺寸稳定性较为接近外,其绝热性能和力学性能有较大差异。虽然以 AIBN 为引发剂所制得的泡沫塑料密度较高,但其导热系数远低于以 BPO 为引发剂所制得的泡沫塑料。

Table 2 Physical properties of rigid PU foams prepared with different initiators

Type of initiator	Core density (kg/ m ³)	10 % Compression strength (KPa) ^{a)}		Thermal conductivity (mW/ mK)	Dimensional stability ^{b)}								
					100			70 , RH100 ^{c)}			- 30		
		Parallel	vertical		W	L	T	W	L	T	W	L	T
AIBN	34. 5	156. 8	71. 3	23. 7	1. 29	1. 22	- 0. 05	1. 39	1. 31	- 0. 01	0. 14	0. 16	0. 46
BPO	30. 7	94. 7	43. 1	37. 2	0. 88	0. 68	- 2. 36	2. 71	2. 72	- 1. 61	0. 18	0. 36	0. 07

a) Parallel and vertical mean parallel or vertical to foam rise direction , respectively ; b) W , L and T mean wide , long and thick direction of foam , respectively ; c) RH means relative humidity

众所周知,硬质泡沫塑料的压缩强度与它们的密度有关,因此必须将表 2 中两种 PU 硬质泡沫塑料的压缩强度按下式换算成相同密度(30 kg/ m³) 条件下的数据进行对比^[7]:

$$\sigma_{ys} = 0. 079(0. 417 + \frac{\sigma_s}{\rho_s}) \cdot \frac{\rho_s}{\rho_{ys}} \tag{1}$$

式中, σ_{ys} 为硬泡的压缩强度(kPa), σ_s 为硬泡基材的压缩屈服强度(kPa), ρ_{ys} 为硬泡密度(kg/ m³), ρ_s 为基材密度(kg/ m³)。

Table 1 Chemical systems and formula for preparing rigid PU foams

Raw material	Trade name	Weight ratio
Polyol	a)	100. 00
surfactant	B8462	1. 33
catalyst of trimerization	LB	1. 40
flame retardant	TCPP	6. 65
foaming agent	water	0. 67
Foaming agent	141b	17. 98
initiator	b)	1. 01
foaming catalyst	SFC c)	2. 02
isocyanate	Sup 5005	107. 30 d)

a) Vinyl ester resin (VER) ; b) AIBN or BPO ; c) SFC is a trade name of DMCHA ; d) [NCO]/ [OH] = 2. 25

由公式(1)可以推导出：
$$\sigma_0 = \frac{0.417 + (\sigma_0/\sigma_s) \sigma_0}{0.417 + (\sigma_1/\sigma_s) \sigma_1} \cdot \sigma_1 \tag{2}$$

其中 σ_0 系密度为 30 kg/m³ 时的压缩强度 (kPa), σ_0 为参考密度 30 kg/m³, σ_1 为实测的硬泡压缩强度 (kPa), σ_1 为实测的硬泡密度 (kg/m³), 硬泡基材密度 $\sigma_s = 1\,050\text{ kg/m}^3$ (用 BPO/ 二甲基苯胺为引发剂制备 VER/ 多异氰酸酯浇铸体), $\sigma_0 = 30\text{ kg/m}^3$ 是参考密度。按(2)式可将表 2 中的压缩强度换算成在相同密度下的压缩强度值 σ_0 , 如表 3 所示。

Table 3 Compression strength of the rigid PU foams at a same density of 30 kg·m⁻³

Type of initiator	10 % Compression strength (KPa)	
	Parallel to foam rise direction	Vertical to foam rise direction
AIBN	135.0	61.4
BPO	92.5	42.1

Table 4 Foaming behavior of the two PU foaming systems using different initiators

Initiator	Cream time (s)	String time (s)	Full cup time (s)	End of rise time (s)	Tack free time (s)
BPO	22	31	33	72	117
AIBN	25	42	38	78	101

表 3 指出,在相同密度下以 AIBN 为引发剂所制得的 PU 泡沫塑料的力学性能,明显优于以 BPO 为引发剂所制得的泡沫塑料。已知,PU 泡沫塑料的形成主要取决于发泡反应和凝胶反应^[8],因此仅仅由于不同的自由基聚合引发剂导致泡沫塑料的性能有显著的差异,显然与上述反应及其匹配程度有关,为此考察了它们的发泡行为,如表 4 所示。实验数据显示出,用 BPO 为引发剂时,表征发泡过程中发泡速率的乳白时间、满杯时间和最终上升时间,以及表征凝胶速率的拔丝时间均较短,而不粘时间则较长。换言之,以 BPO 为引发剂时发泡过程中的发泡速率和凝胶速率较快,但在最终形成网络结构的聚合速率较慢。

2.2 引发剂对聚合速率的影响

进一步测定了由不同引发剂组成的反应体系中形成 PU 以及 VER 共聚时的绝热温升曲线(按表 1 配方,但未加入发泡剂 141b 和泡沫稳定剂 B8462,以防止聚合物在热电偶表面积聚)。图 1 的绝热温升曲线表明, BPO 体系在反应前期所放出的反应热较高,但后期升温速率渐降;AIBN 体系的放热情况与此相反,即反应前期放热较少,后期的放热量较高,导致在反应前期的发泡和凝胶速率较慢。表 5 列出了 BPO 与 AIBN 分别引发 VER 共聚时体系的凝胶时间,发现两者差异并不大。

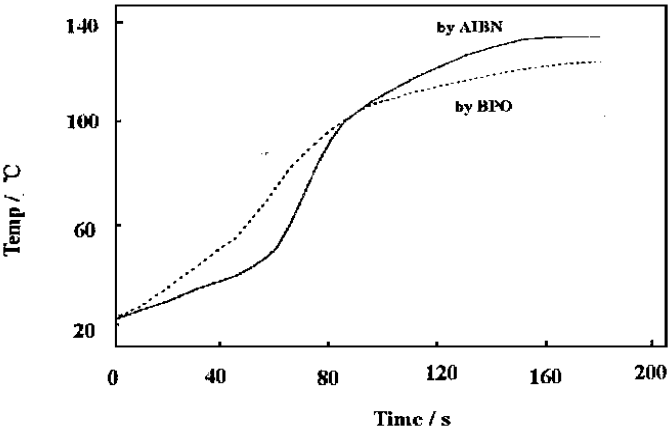


Fig. 1 Adiabatic temperature rising curves for PU systems with different initiators

Table 5 Gelling time of vinyl ester resin with different initiating systems^{a)}

Initiating system	Temperature (°)	Celling time
BPO/ DMA	30	74s
BPO/ DMCHA	30	8 min
BPO	60	19 min
AIBN	60	21min

a) VER/ BPO or AIBN (100/ 1 ,wt/ wt) , BPO/ DMA (1/ 2 ,wt/ wt) , BPO/ DMCHA (1/ 2 ,wt/ wt)

众所周知,BPO 与二甲基苯胺(DMA)可形成氧化-还原引发体系,使BPO在室温下即可分解生成自由基,并引发乙烯基单体的自由基聚合反应^[9]。在表1的发泡配方中,催化剂N,N二甲基环己基胺(DMCHA)与DMA的结构较为相似,也有可能和BPO形成氧化-还原引发体系,因此同时测定了BPO/DMA和BPO/DMCHA复合引发体系引发VER共聚反应的凝胶时间(见表5)。与BPO/DMA相比,虽然BPO/DMCHA的氧化-还原引发效率较差,但其引发VER聚合的凝胶速率比纯BPO或AIBN要快得多。由表5可见,BPO/DMCHA体系在30 s时引发VER共聚反应的速度,已经远超过BPO或AIBN在60 s时的引发速度,因此用BPO为引发剂的发泡体系从物料混合开始就不仅发生聚氨酯的生成反应,还同时进行VER的共聚合反应,导致这一体系在反应初期的热效应增大。以AIBN为引发剂的体系中,只有当形成聚氨酯的放热反应使体系温度超过60℃后,AIBN才能以较快速度引发自由基共聚合反应,使体系的温度迅速上升。范连华等^[4]通过FTIR跟踪研究了在RIM过程中形成PU/VER IPN时两个网络的生成动力学,发现在较高温度下用BPO/DMA为引发剂时,VER的后期共聚合速率反而下降,由于高温下这一氧化-还原引发体系的分解速率太快,伴随着在反应后期引发剂的快速消耗,使聚合速率下降。由于在制备PU泡沫塑料的配方中,BPO与DMCHA形成氧化-还原引发体系,它们随体系的温度升高(放热反应)分解速度增快,也导致共聚反应后期的速度下降,使发泡过程中的绝热升温速度降低。

2.3 PU泡沫塑料的红外图谱分析

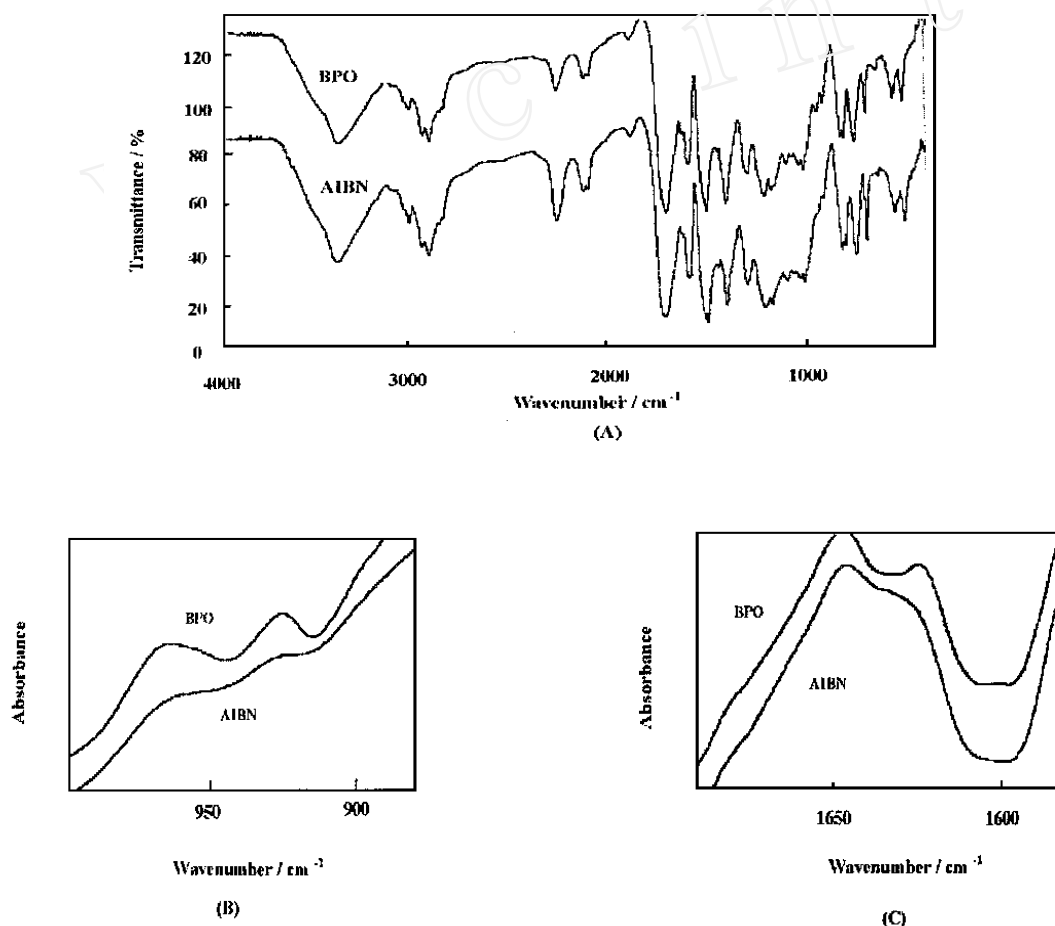


Fig. 2 FTIR spectra of rigid PU foams prepared with different initiators

图2列出了由不同引发剂所制备的PU泡沫塑料的红外图谱,其中图2(B)和图2(C)分别为在 $900\text{ cm}^{-1} \sim 950\text{ cm}^{-1}$ 和 $1600\text{ cm}^{-1} \sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 处吸收的局部放大图。从图2(B)和图2(C)中可以看出,用BPO为引发剂所制得的PU泡沫塑料在 942 cm^{-1} 处和 1640 cm^{-1} 处存在明显的双键吸收,而AIBN制备的泡沫塑料中这种不饱和双键吸收并不明显,说明由BPO制备的PU硬质泡沫塑料的交联密度较

低,导致材料的力学性能下降。FT-IR 的考察结果与 PU 发泡行为中的不粘时间,VER 的凝胶时间以及模拟发泡过程中的绝热温升曲线的测定结果吻合。图 2(A)中还同时显示出,在 1410 cm^{-1} 处有明显的异氰脲酸酯基团的吸收峰,说明体系中的异氰酸酯在三聚催化剂 LB 作用下形成了异氰脲酸酯,有利于提高 PU 硬质泡沫塑料的耐热性和力学强度^[10]。

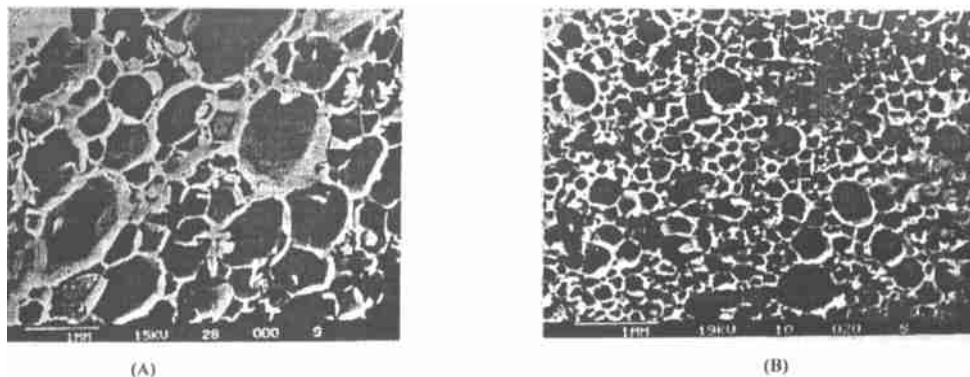


Fig. 3 SEM microphotographs for rigid PU foams prepared with BPO(A) or AIBN(B).

2.4 引发剂对 PU 泡沫塑料泡孔结构的影响

前已述及,PU 泡沫塑料形成主要取决于发泡反应与凝胶反应。换言之,这类材料的物理性能除与基材(泡孔骨架)有关外,在很大程度上还取决于泡孔结构,为此通过扫描电镜(SEM)观察了这类 PU 硬质泡沫塑料在垂直于发泡方向的泡孔结构,如图 3 所示。图 3 表明,以 BPO 为引发剂的 PU 泡沫塑料的泡孔较大,大小不均匀,形状也不规则;而用 AIBN 为引发剂的泡孔较小,大小比较均匀,泡孔截面形状接近六边形,显然后者应具有较好的力学性能。由不同的引发剂导致的这些泡孔结构的差异与前面所述发泡反应和凝胶反应有关。在以 BPO 为引发剂的情况下,它与催化 PU 形成反应的 DMCHA 复合后,可在较低温度时引发 VER 的自由基共聚合反应,但减慢了对生成 PU 的催化作用,然而体系中的泡沫稳定剂 B8462 仅有利于聚氨酯形成均匀规整的泡孔,故存在于 VER 交联网络中的泡孔可能并不规整。在 AIBN 体系中,温度较低时主要由 VEO 中的羟基与异氰酸酯反应,生成带有不饱和双键的聚氨酯,容易形成均匀规整的泡孔结构。仅当温度升高时,AIBN 才引发苯乙烯与聚氨酯大分子链中双键的共聚反应,此时体系的泡孔结构基本上已经定型,因此在已形成的聚氨酯泡沫塑料的框架上进行的共聚反应,并不对泡孔结构有明显的影

响。前已述及,由两种引发剂制备的 PU 硬质泡沫塑料的导热系数有显著的差异(见表 1),为此测定了其泡孔结构的闭孔率。实验结果表明,以 AIBN 为引发剂的泡沫塑料闭孔率高达 93.1%,而以 BPO 为引发剂的泡沫塑料闭孔率仅为 2.7%,这就导致了两种材料在导热系数方面的显著差异,与前面讨论的泡孔骨架强度(交联密度)以及泡孔的规整形状等因素有关。

致谢: 本文中所讨论的泡沫塑料的物理性能由 Huntsman ICI Polyurethanes 公司朱宗旻高工协助测定,在此深表感谢。

参考文献:

- [1] 上海化工学院玻璃钢教研室编. 合成树脂[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1979.
- [2] Chen N P, Chen Y L, Wang N, et al. Interpenetrating polymer networks of polyurethane and vinyl ester resin for reactive injection moulding process[J]. J Appl Polym Sci, 1992, 46(7): 2075 - 2080.
- [3] Fan L H, Hu C P, Pan Z Q, et al. Polymerization kinetics of polyurethane and vinyl ester resin interpenetrating polymer networks by using fourier infrared spectroscopy[J]. J Appl Polym Sci, 1996, 59(5): 1417 - 1426.
- [4] Fan L H, Hu C P, Pan Z Q, et al. Polymerization kinetics of polyurethane and vinyl ester resin interpenetrating polymer networks during reactive injection moulding process[J]. Polymer, 1997, 38(14): 3609 - 3616.
- [5] Wang G Y, Zhu M Q, Hu C P. Interpenetrating polymer networks of polyurethane and graft vinyl ester resin - polyurethane formed with

- diphenylmethane diisocyanate[J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38(1): 136 - 144.
- [6] K C Frisch, K Ashida, C F Hsu. Hybrid IPN foam composite[J]. Cellul. Polym., 1991, 10(2): 179 - 204.
- [7] Chen C P, Lakes R S. Analysis of the structure - property relations of foam materials[J]. Cellul Polym, 1995, 14(3): 186 - 202.
- [8] Yu J Q, Wang D N, Hu C P, et al. A modified method for developing gel/ rise profile of polyurethane foams[J]. J Cell Plast, 1990, 26(1): 39 - 47.
- [9] Odian G. Principles of polymerization[M]. second edition, New York: John Wiley and Sons, 1981. 201 - 202.
- [10] Ball G W, Haggis G A, Hund R. et al. New heat resistant rigid foam[J]. J Cell Plast, 1968, 4(7): 248 - 261.

Rigid Polyurethane Foams Prepared with Vinyl Ester Resin as Polyol

DOU Dong-you, JIN Jian-feng, HU Chun-pu

(Institute of Material Science and Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A new kind of rigid polyurethane(PU) foams were successfully prepared with vinyl ester resin containing hydroxyl groups as polyol directly. In this case, VER can not only react with isocyanate to form PU, but can also be copolymerized to form the network structure in the presence of free radical initiator, such as benzyl peroxide (BPO) or 2,2 - azobis - isobutyronitrile (AIBN). It was found that the PU foam prepared with AIBN exhibited much better mechanical properties and lower thermal conductivity than the foam prepared with BPO. Further study shows that the catalyst used for preparing PU, N,N - dimethyl cyclohexyl amine, can complex with BPO to form a redox system and cause a rapid decomposition of BPO. Thus, the radical copolymerization of VER and the PU formation reaction take place at nearly the same time, especially at the early stage of the foam formation, but the foam stabilizer used is only favorable for the formation of cells of PU foam, so the cells of PU foam prepared with BPO are large and irregular. Furthermore, the cross - linking density of such a backbone of cells is lower. When AIBN is used as initiator, PU forms first in the early time, only when the temperature is high enough for AIBN to begin its decomposition, and the copolymerization of VER takes place on the framework of the PU cells. Thus, the cells of PU foam prepared with AIBN are small and regular. All these experimental results could be correlated with the discrepancy between the physical properties of two kinds of rigid PU foams prepared with these different initiators.

Key words: vinyl ester resin; polyurethane; free radical initiator; rigid foam; physical property