聚氨酯泡沫材料的粘接性能研究

王康[1]，黄红军[1]，万国顺[2]，蒋磊[1]
（1. 军械工程学院，石家庄 050003；2. 解放军驻743厂军代室，太原 030027）

摘要： 介绍了常规聚氨酯泡沫材料的原料及合成；探讨了主要原料的选择，发泡剂、交联剂、催化剂等助剂的选择及化学改性聚氨酯泡沫三方面因素对聚氨酯泡沫粘接性能的变化规律的影响，并介绍了常用的几种提高聚氨酯泡沫粘接强度的方法；提出了改善聚氨酯泡沫粘接过程中存在的问题和未来的研究方向。

关键词： 聚氨酯泡沫；粘接强度；改性聚氨酯泡沫
中图分类号： TQ0；TG492　　**文献标识码：** A
文章编号： 1672－9242(2012)05－0122－04

Study of Bonding Performance of Polyurethane Foam

WANG Kang[1], *HUANG Hong-jun*[1], *WAN Guo-shun*[2], *JIANG Lei*[1]
(1. Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China;
2. Military Representative Office in No.743 Factory, Taiyuan 030027, China)

Abstract: Raw materials and the synthesis of conventional polyurethane foam were introduced. Three influencing factors on bonding performance of polyurethane foam were discussed, including choices of main materials, foaming agent, cross-linking agent and catalyst, and chemical modification of PU foam. Several common methods to improve the bonding strength of polyurethane foam were also introduced. Problems existed in improving bonding performance and the future application direction was put forward.

Key words: polyurethane foam; bonding strength; modified polyurethane foam

聚氨酯泡沫塑料(PUF)是以异氰酸酯、聚醚/聚酯多元醇、发泡剂为主要原料,辅以催化剂、交联剂等其它助剂合成的一种多泡孔材料。其中硬质的聚氨酯泡沫具有十分良好的粘接性能[1],在发泡成型过程中可直接粘接于板材上,它与板材的粘接强度直接影响结构件的正常使用,所以需提高聚氨酯泡沫的粘接性能,确保器件的正常使用。影响聚氨酯泡沫粘接强度的因素很多,如以聚醚多元醇为原料的泡沫粘接性能小于聚酯多元醇型泡沫,聚醚多元醇的羟值、官能度及其所用起始剂的影响,异氰酸酯指数也会影响泡沫的粘接强度;作为助剂的发泡剂、交联剂和催化剂通过与异氰酸酯基或羟基的反应,进而影响泡沫的粘接性能;通过共混改性或聚氨酯与环氧树脂的互穿网络结构的形成来提高聚氨酯泡沫

收稿日期： 2012-05-26
作者简介： 王康(1988—),男,河北宣化人,硕士研究生,主要从事新型功能材料的研究。

的粘接强度。

1　聚氨酯泡沫材料

聚氨酯(PU)材料主要包括聚氨酯弹性体、涂料、胶粘剂、硬质和软质聚氨酯泡沫等,聚氨酯具有较好的硬度、耐磨耗、耐溶剂和抗曲绕等性能[2],但其耐热性、防水性、防黏性等较差[3]。其中聚氨酯泡沫材料具有多孔性、相对密度小、比强度高等特点。在聚氨酯的泡沫产品中,硬质聚氨酯泡沫材料以其优良的力学性能、声学性能、电学性能、耐化学性能等,在保温行业、包装行业、造船工业等领域得到了广泛应用[4]。聚氨酯泡沫塑料的主要原料有有机异氰酸酯、多元醇化合物和其它助剂。有机异氰酸酯通常有甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)等,以及少量的其它脂肪族和芳香族的有机异氰酸酯;多元醇主要包括聚酯和聚醚两大类,其中聚醚多元醇的用量最大。聚酯多元醇是二元酸和二元或多元醇的缩聚产物,聚醚一般是以多元醇、多元胺或其它含有活泼氢的有机化合物为起始剂与氧化烯烃开环聚合而成;助剂主要包括:发泡剂、催化剂、泡沫稳定剂、交联剂、扩链剂、阻燃剂、防老剂、颜料等[5]。在聚氨酯泡沫塑料的形成过程中,基本的化学反应主要包括含羟基化合物或者胺类与异氰酸酯的扩链反应,异氰酸酯与水生成CO_2的发泡反应,异氰酸酯的自聚和交联反应等。在聚氨酯泡沫制造过程中,这些反应都是以较快的速度同时进行着,在催化剂的存在下,有的反应甚至在几分钟内就能基本完成,最后形成高分子量和具有一定交联度的聚氨酯泡沫体。聚氨酯泡沫具有良好的粘接性。硬质聚氨酯泡沫塑料对钢、铝、不锈钢等金属,对混凝土、石棉、木材、沥青、纸以及除聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯等以外的大多数塑料材料,都具有良好的粘接强度。原料和各种助剂的选择会影响所得聚氨酯泡沫的粘合性能,而且通过改性研究也可提高聚氨酯泡沫的粘接强度。

2　主要原料的影响

聚氨酯是一种嵌段聚合物,分为软段和硬段。软段由聚醚或者聚醇的长链提供,硬段由多异氰酸酯和扩链剂提供,因此聚氨酯产品的性能和形态很大程度上取决于硬段与软段的种类、比例[6]。软段占聚氨酯结构中的大部分,对其粘合性和力学性能影响最大。多元醇分为聚酯多元醇和聚醚多元醇两类,聚酯多元醇具有较高的内聚能,泡体强度大、粘接性好,而耐水解性不及聚醚型泡沫,且聚醚多元醇原料来源丰富,价格较低廉,所以聚醚多元醇在聚氨酯泡沫中占主体地位。

对于聚醚型泡沫体系,聚醚多元醇的官能度、羟值及制备聚醚多元醇所用的起始剂种类对泡沫粘接性能都有直接影响。一般来讲,在一定范围内,聚醚多元醇的官能度越小,羟值越低,所制得的泡沫粘接性能越好,但压缩强度等工艺性能相对越差[7]。高官能度、高羟值的聚醚多用于硬泡中,因为相对于高官能度而言,低官能度和低羟值体系形成交联速度较慢,使得发泡物料具有较好的流动性,进而提高体系的粘接性能。而聚醚多元醇的官能度又取决于合成所选择的起始剂种类及活泼氢数目,所以为了得到高黏度和低官能度的聚醚多元醇需要适当的起始剂。用于聚醚多元醇合成的起始剂主要分为含羟基和含胺基化合物两大类,其中以含胺基化合物为起始剂的聚醚多元醇与多异氰酸酯反应活性较高,发泡后固化速度快,生成泡沫强度高,具有自催化作用;而以含羟基化合物为起始剂的聚醚多元醇具有较高的黏性,例如以含五个羟基的木糖醇为起始剂的五羟基聚醚黏度可达100 Pa·s。也可采用多元醇和多元胺共混体系为起始剂,得到适宜官能度的聚醚多元醇。孔新平等[8]采用高官能度脂肪族多元醇与芳香族多胺等为起始剂得到含有苯环及链状交联结构的聚醚多元醇505,羟值为420 mg(KOH)/g左右,官能度f为4.0~5.0,改善了泡沫表皮酥脆的缺点,使粘接强度(与ABS板)提高至283.4 kPa。

异氰酸酯指数$R=n_{-NCO}/n_{-OH}$也是影响聚氨酯泡沫粘接性能的主要因素。田春蓉等[9]研究了泡沫体系中异氰酸指数为0.80~1.20时对RPUR泡沫塑料/铝板粘接强度的影响趋势,如图1所示。

当增加异氰酸指数时,RPUR泡沫塑料与铝板之间的粘接强度呈降低趋势。随着异氰酸酯含量的增加,降低了发泡时间、表干时间及固化时间,这是因为合成的树脂相对分子质量减小、黏度下降,与水反

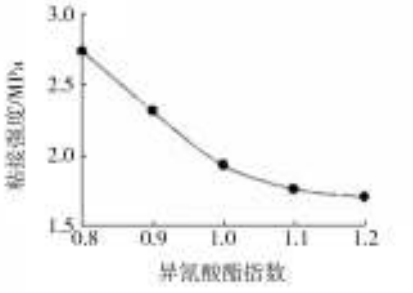


图1　异氰酸指数与RPUR泡沫塑料/铝板粘接强度的关系

Fig. 1　Relation between bonding strength of RPUR foam/aluminum and cyanate index

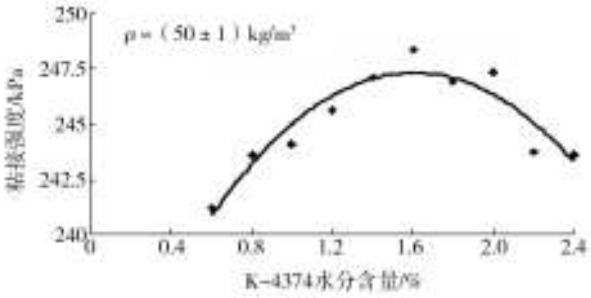


图2　水分与粘接强度关系

Fig. 2　Relation between bonding strength and water content

应增多，产生的CO_2气体量增加，使泡体脆性增加，粘接强度下降。

3　发泡剂、扩链剂及催化剂的影响

制备聚氨酯泡沫所用的发泡剂主要分为两类，一种是化学发泡剂，通常是利用水与异氰酸酯反应放出CO_2；另一种是物理发泡剂，选用低沸点化合物，利用泡沫体系生成的热量使之汽化发泡[10]，主要指第一代的氟氯烃（CFCs）类低沸点烃类化合物，由于破坏臭氧层已被禁用，第二代的氢氟烃（HCFCs）类发泡剂，一般情况下，常将物理发泡剂与调节水共同作用。在泡沫自由发泡芯密度保持不变的情况下，适当调节水的用量可调节组合聚醚的反应特性，水用量较高时，可有效提高泡沫的反应活性，水的用量将改变泡沫的粘接性能。图2中是以HCFC-141b和水为发泡剂测得的泡沫与铝板的粘接强度，显示了水分与粘接强度的关系[11]，可以看出无论水量过少或过多都会使泡沫表皮酥脆，粘接强度下降。若水分用量较少，物理发泡剂用量较多时，随着物理发泡剂的汽化将带走大量的反应热，泡沫的固化将不充分；而水量过多时，水与异氰酸酯反应产生的脲基甲酸酯结构就会增多，脲基甲酸酯的大量形成将导致泡沫表面的脆性增加。所以需将两种发泡剂的用量控制在一个适宜的比例范围内，使所配组合聚醚的黏度适中，水与异氰酸酯反应产生的脲基酸酯量释放的热量来弥补物理发泡剂汽化所带走的热量，达到提高泡沫粘接强度的效果。

含二异氰酸酯基的脂肪族和芳香族单体与含有二元或多元醇的聚酯或聚醚反应形成的聚氨酯预聚物，应用时加入扩链剂和交联剂使树脂成型。常用的是含二元或多元羟基的小分子醇或醚类醇。由于扩链剂和交联剂的分子量小、链节短，所以增加它们的用量，聚合物的玻璃化温度、硬度、拉伸强度都有所提高，但回弹性、柔软性下降。为了提高泡沫的粘接性能，扩链剂的选择也是很重要的。以高官能度聚醚作扩链剂，虽生产工艺能满足要求，但泡沫表皮酥脆且粘接强度低。采用低官能度聚醚作扩链剂，虽表皮酥脆性有所改善，粘接强度有所提高，但压缩强度偏低，生产工艺不能满足实际生产要求。需采用复合扩链剂将低官能度和高官能度的聚醚扩链剂进行混合得到具有合适分子量和交联密度的扩链剂，从而使聚氨酯泡沫既满足生产要求，又有较高的粘接强度。

若泡沫中自由异氰酸酯组分较高，泡沫表皮酥脆性越高，相应的粘接性能越差。发泡过程中所用催化剂为叔胺类、有机金属盐类、复合催化剂以及延迟催化剂、低散发催化剂。叔胺类催化剂的催化机理为：C^+离子被碱性的叔胺化合物亲核性进攻，形成具有活性的过渡化合物，这个过渡化合物很容易与活泼的氢化物反应，碱性催化剂从过渡化合物上脱离，继续与另一个异氰酸酯分子形成活性过渡化合物。催化剂的选择既要求保持反应中期发泡反应与凝胶反应的平衡，又要求在反应后期能促进聚醚多元醇与异氰酸的反应及异氰酸酯自身的聚化反应，从而达到促进泡沫后固化反应，减少自由异氰酸酯组分含量，提高泡沫粘接强度的目的。

4　改性聚氨酯泡沫研究

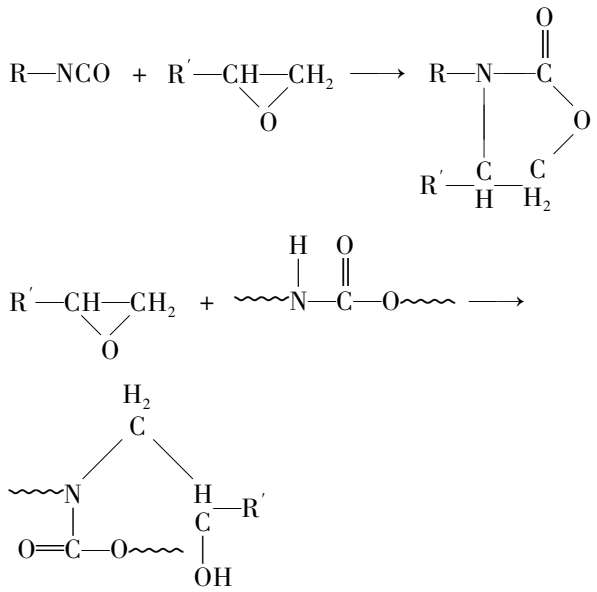
硬质聚氨酯泡沫虽然具有良好的粘接性能，但为了达到更好的粘接强度，可通过对合成聚氨酯所

用的聚醚或聚酯进行改性,添加纳米粒子,与环氧树脂形成互穿网络体系等。

对原料中的聚醚多元醇进行共混改性。如由苯酐与二乙二醇及其它多元醇类经催化缩合而成的端羟基聚酯、苯酐聚酯多元醇[12]。同聚醚多元醇相比,由于在分子结构中引入了苯环,而使合成的聚氨酯分子链中增加了若干个苯环结构,大大提高了聚氨酯树脂本身的硬度,与聚醚多元醇混合使用,可提高泡沫对材料的粘接强度。在原料中混入羟值为164 mg(KOH)/g的蓖麻油[13],可赋予聚氨酯良好的发泡性、较高的粘接强度等。

采用微粒改性聚氨酯,虽然会使体系黏度增加,但是发泡困难。秦桑路等[14]用纳米级和微米级的二氧化硅填充聚氨酯泡沫塑料,虽然两者成分一致,但是对泡沫性能的影响却完全不同。采用微米级二氧化硅做填充物在发泡时,其黏度比纳米级的小得多,明显影响了泡沫的生长速度。

由于聚氨酯泡沫初黏性小,所以可以用环氧树脂来提高其粘接强度,因此采用了聚氨酯、环氧树酯互穿网络组合。所谓互穿网络高分子是由多种交联物相互贯穿,存在永久性不能解脱的缠结,使聚合物产生协同作用。环氧树脂中的羟基与聚氨酯中的过量异氰酸基在催化剂的作用下接枝反应生成具有协同作用的聚合物[15],如下所示:



在该反应体系中同时存在着聚氨酯交联发泡反应以及环氧树脂与异氰酸酯的交联反应,两个交联反应相互贯穿,有利于提高两相的相容性。通过合适的共混比例,环氧树脂对聚氨酯泡沫的粘接强度起到改善作用。

5　结语

随着聚氨酯泡沫材料在填缝剂、胶粘剂中越来越广泛地应用,如何提高它的粘接强度显得尤为重要,在常用提高聚氨酯泡沫材料粘接性能的方法中,总存在一些弊端,比如聚氨酯泡沫发泡效果不理想(泡沫膨胀倍率低、泡沫回缩严重)、聚氨酯泡沫强度下降(泡沫酥脆、泡孔开裂)等,如何在提高聚氨酯泡沫材料粘接性能的同时避免这些问题或者尽量减少这些因素的影响就成为了问题关键所在。

参考文献:

[1] 刘际伟,胡贵生,姚伟. 硬质聚氨酯泡沫塑料表面等离子体改性研究[J]. 表面技术,2001,30(3):54—56.

[2] 叶秀革. 聚氨酯漆施工工艺研究[J]. 表面技术,2006,35(3): 84—86.

[3] 殷锦捷,周华利. 有机硅和环氧树脂复合改性聚氨酯涂料的研制[J]. 表面技术,2010,39(6):93—96.

[4] 朱吕民,刘益军. 聚氨酯泡沫塑料[M]. 北京:化学工业出版社,2004:1—13.

[5] 李俊贤. 塑料工业手册——聚氨酯[M]. 北京:化学工业出版社,1999:2—6.

[6] BARREIRO M F,DIASR C S,COSTA M R N. Experimental Determination of Sequence Length Distribution of Hard Segments in Polyester-polyurethanes[J]. Macromolecules,1994,27:7650—7653.

[7] 李绍雁,朱吕民. 聚氨酯树脂[M]. 南京:江苏科学出版社,1993:45—50.

[8] 孔新平,徐艳春,杨艳俊,等.HFC-245fa聚氨酯硬泡的粘接性能研究[J]. 塑料工业,2000,28(4):48—50.

[9] 田春蓉,周秋明,刘静,等.RPUR泡沫塑料/铝板粘接性能的影响因素探讨[J]. 工程塑料应用,2004,32(3):38—41.

[10] 王强. 聚氨酯制品的应用现状及发展趋势[J]. 辽宁化工,2003,23(7):2.

[11] 孔新平,徐标,黄林. 保温复合卷帘门窗用聚氨酯泡沫粘接性的研究[C]// 中国聚氨酯工业协会第十五次年会论文集. 2010:203—206.

[12] 陈元武. 苯酐聚酯多元醇的合成及其在泡沫结构胶粘剂上的应用[J]. 中国胶粘剂,2007,16(4):44—47.

[13] 从赫雷,林中祥. 蓖麻油型单组分聚氨酯发泡胶制备[J]. 粘接,2009,6(5):55—59.

[14] 秦桑路,杨振国,赵斌. 增强聚氨酯硬泡塑料的冲击性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2004(1):15—18.

[15] 詹中贤,曹祺风. 环氧树脂改性聚氨酯热溶胶粘剂力学性能的研究[J]. 化学与粘合,2007,29(4):244—247.