

高分子译丛

聚氨酯泡沫塑料

上海市轻工业研究所
上海合成树脂研究所

主编

上海市科学技术编译馆

高分子译丛
聚氨酯泡沫塑料

上海市轻工业研究所 主编
上海合成树脂研究所

*

上海市科学技术编译馆出版
(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店经售
商务印书馆上海厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 7 8/32 字数 232,000
1965年4月第1版 1965年4月第1次印刷
印数 1—4,500

编 号：15 · 258
定 价：(科七)1.00元

目 录

| | |
|--|-------|
| 聚氨酯泡沫的形成..... | (1) |
| 聚氨酯泡沫..... | (39) |
| 聚氨酯泡沫塑料..... | (45) |
| 一步法生产聚氨酯泡沫中的配方和操作因素..... | (64) |
| 甲苯二异氰酸酯中 2, 6-异构体含量对氨基 甲酸酯聚合物性能的影响..... | (75) |
| 催化剂对聚氨酯泡沫性能的影响..... | (81) |
| 聚氨酯泡沫的模制..... | (89) |
| 硬聚氨酯泡沫塑料的应用和技术的进展 | (101) |
| 硬聚氨基甲酸酯泡沫塑料用于低温絕緣 | (119) |
| 一步法硬聚氨酯泡沫的模制 | (136) |
| 硬聚氨基甲酸酯泡沫塑料的沫状噴射法 | (151) |
| 聚丙二醇的制备 | (163) |
| 三羟基聚醚及多羟基聚醚的制备 | (177) |
| 聚丙二醇預中型試驗 | (188) |
| 聚丙二醇的端基不饱和性 | (204) |
| 甲苯二胺的光气化反应 | (218) |
| 由低温光气化制造甲苯二异氰酸酯 | (226) |

聚氨酯泡沫的形成

J. H. Saunders, K. C. Frisch

一、概述

聚氨酯泡沫的形成，是一种比任何其他聚氨酯的应用都远为复杂的現象。在聚合系統中的化学和物理状况之外，泡沫的形成又增加了胶体系統的特点。因此，对聚氨酯泡沫的形成，在定量方面的知識，还是比较少的。但是，聚氨酯在工业上的重要性，也促使人們作了不少研究工作，它們都有助于在比較简单的关系中提供尚为可靠的知識。

要了解聚氨酯泡沫的形成，須涉及气体发生和分子增长的有机化学、核晶过程和稳定泡沫的胶体化学，以及聚合体系統熟化时的流变学。近來，Saunders 在一篇^[32]論著中試圖描出这样的內容，而本文再以最新材料予以充实。

Buist 及其同事，近來也有一篇有关論著^[12]，它所述的是泡沫的生产、性能和应用。对泡沫形成有影响的因素不少，其有用的结果和觀察支持了 Saunders 的某些論点^[32]。

本文目的在于提供泡沫的形成知識。在試圖提出所需的知識时，对實驗觀察的結果和合理的推究应作区别。当然可以設想，从这样众多的事例上所作出的解釋，将随着研究的不断深入会有所修改。

二、泡沫形成及熟化的化学

1. 异氰酸酯反应

关于异氰酸酯和諸类示范性化合物的反应，有不少論著。对泡沫形成有特別重要意义的化学反应，指出于下。

在泡沫系統中，反应物一般是一种异氰酸酯，一种端基为羟基的树脂和水。异氰酸酯与羟基化合物反应，产生胺基甲酸酯：

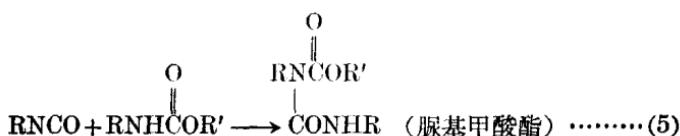
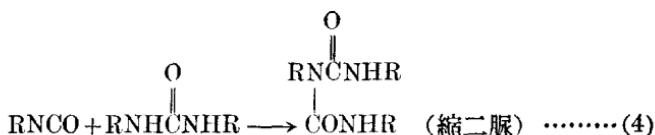


它与水反应，经过一种胺的中间产物而生成脲：

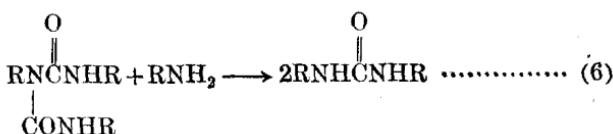


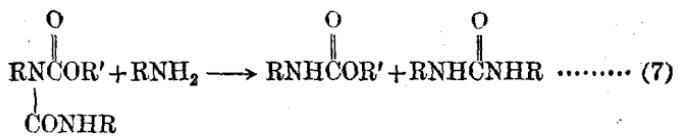
沒有催化剂存在下,它与胺的反应比較快,因之异氰酸酯与大量过剩的水混合,会产生高得量的二代脲。虽然水的反应比反应式所示的要复杂一些,但假設方程式(2)和(3)是正确的,則至少在某些系統中,泡沫的密度和計算出的数值很接近^[29, 30]。

异氰酸酯也能与脲及胺基甲酸酯反应，相应地产生缩二脲及脲基甲酸酯：



加热到 110~130°C 左右时, 反应(4)、(5)会缓慢地朝着相反的方向进行, 其速度随温度的增高而加速。縮二脲及脲基甲酸酯稳定性比較差的另一証明, 是它們在高温下容易和胺起反应(4):





在未加催化剂的稀释系统中，异氰酸酯反应的大约相对速度，如表1所示^[32]。几种催化剂的相对效果，也定性地列在一起，其中三乙撑二胺（DABCO）的行为与其他叔胺的一般行为不同，它可加速预聚体的凝胶化作用^[32]。此结果意味着，这一催化剂能促进下列诸反应中之一或几个，即双聚作用、三聚作用、或脲基甲酸酯的形成。表中的“硷类”，指氢氧化钠及烷氧基钠等化合物，“錫类”指辛酸亚錫及二辛酸二丁基錫。表中的问号，表示结果只限于定性的，未经动力学研究来证明。

表1 异氰酸酯与含有活性氢的化合物反应的相对速度

| 含有活性氢的化合物 | 无接触剂时的相对速度 | 催化剂的影响 | | |
|-----------|------------|--------|----|-----|
| | | 叔胺类 | 硷类 | 錫类 |
| 胺基甲酸酯 | 1 | 无 | 强? | 无? |
| 脲 | 100 | 无 | 强? | 弱 |
| 水 | 400* | 强 | 强 | 弱 |
| 醇 | 400 | 强 | 强 | 很 强 |

*有一个资料指出，二苯脲的相对速度为80，水为98，正丁醇为460^[33]。在我们及Bayer的实验中，多次观察结果是，水及伯醇的反应速度相似。

正如我们所想象的一样，反应速度受到反应物的电子结构和位阻的影响。作为后一情况的例子是，伯醇的反应速度比仲醇要快。作为一个更明显的例子是，可以比较一下两种异氰酸酯和两种胺的反应情况，如表2所示的那样^[3, 13]。

在没有催化剂存在下，对邻甲苯异氰酸酯和邻甲苯胺与其他化合物的反应作过比较，认为其速度比甲苯二异氰酸酯-羟基或水的初期无催化剂的反应为慢。如80:20甲苯二异氰酸酯和一缩乙二醇己二酸酯聚酯的

表 2 异氰酸酯与胺反应中位阻的影响
(在二氯六氟溶液中, 31°C)

| 异 氰 酸 酯 | 胺 | 反应到 50% 的时间, 分 |
|--|-------------------------|----------------|
| <chem>Cc1ccc(NC(=O)c2ccccc2)cc1</chem> | <chem>c1ccccc1N</chem> | 25~30 |
| <chem>Cc1ccc(NC(=O)c2ccccc2)cc1</chem> | <chem>c1ccccc1N</chem> | 202 |
| <chem>Cc1ccc(NC(=O)c2ccccc2)cc1</chem> | <chem>Cc1ccccc1N</chem> | > 1000 |

反应, 于 28°C 在苯溶剂中达到 50% 的时间, 为 700 分钟; 而 60/40 TDI 与 2-乙基己醇的相应时间为 200 分钟^[6]。表 1 所示, 醇的羟基与水几乎有相同程度的活性。此外, 异氰酸酯-羟基及异氰酸酯-水的反应, 可使用催化剂来急剧提高其速度; 而催化剂对异氰酸酯-胺的反应, 只观察到有很缓和的催化作用^[13]。Axelrood 及其共同工作者指出^[8], 制泡沫常用的锡催化剂对 NCO-聚乙二醇起的作用, 远较异氰酸酯与某种芳基胺的作用为高。三乙烯二胺是例外的, 因它对胺的催化作用与对二醇几乎是相同的。

用甲苯二异氰酸酯制造泡沫时, 邻位有取代物的异氰酸酯和邻位有取代物的胺之间的反应, 在熟化后期中也有极重要的意义。这一缓慢的反应速度, 很为重要, 这在后面讨论最终熟化机理时, 要加以说明的。

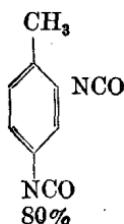
这里应当注意这样的可能性, 即如果在泡沫形成中, 反应介质的变化是相当显著的, 那么在稀释溶液中所获得的相对速度数据不一定能作为无溶剂系统中的可靠参考。此外, 在发泡系统中, 催化剂的选择也可能改变反应的相对速度。有了这些限制, 几种示范性化合物的反应, 只能作为一个起点, 从此来建立一套论据, 以此解释泡沫形成的化学。

在泡沫系统中, 也可能存在此时不是主要的异氰酸酯的其他反应。它和羧基的反应, 可以略去不谈, 因在制泡沫用的树脂中, 羧基是比较罕见的。双聚作用、三聚作用及碳化二亚胺的生成等, 都可能存在; 但在著

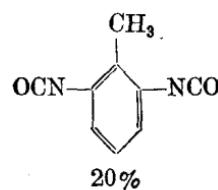
者注意所及，它們似並不參與發泡過程。

2. 异氰酸酯在发泡中的作用

发泡所用的异氰酸酯，常为 2, 4-(結構式 I) 及 2, 6-甲苯二异氰酸酯(結構式 II) 的 80:20 混合物，它有几种作用。



(I)



(II)

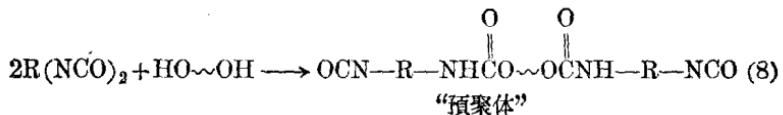
它可以与水反应产生适宜于发泡的二氧化碳气体(在有些系統中，使用低沸点气体如三氟氯甲烷来达到部分或全部发泡)。二异氰酸酯也和树脂中的官能团反应，保証树脂可結合在最后的高分子中。

整个系統的配比，要使在聚合作用的后期，聚合物的大部分端基是很活泼的异氰酸基。这样，可保証最大多数鏈端能和其他鏈端連接，形成比較接近于理論的网状结构。

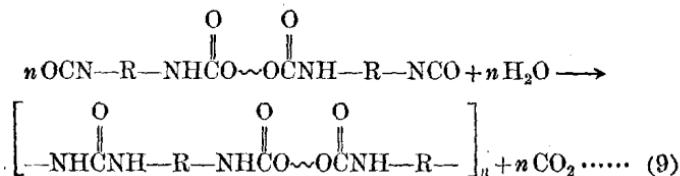
用于做軟泡沫的树脂，常为綫状或支鏈很少的；用于做硬泡沫的，则有很多支鏈。两种泡沫的成泡化学是相似的，除了硬泡沫中交联数要比軟泡沫中多得多。为方便起見，此处主要說明軟泡沫的形成情况。

泡沫生产通常采用两种方法。在一步成形法中，二异氰酸酯、树脂及水与其他組成原料如催化剂、稳定剂、泡孔調節剂等，如需要时还有輔助发泡剂等同时混合，反应立刻开始。混合十秒钟后，泡沫即开始上升，一两分钟发泡結束。泡沫再繼續經過熟化几小时到一天。整个过程中包含的化学反应，和預聚体方法相同，后面叙述这一工艺时，将引作例子比較易于說明。

第二种常用的方法，是預聚体发泡方法。在此方法中，异氰酸酯首先和树脂完成如下反应：

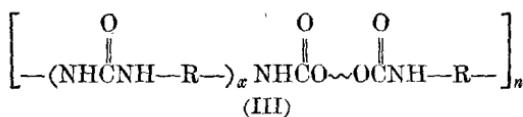


預聚体后来与水反应发泡，分子结构也同时长成：

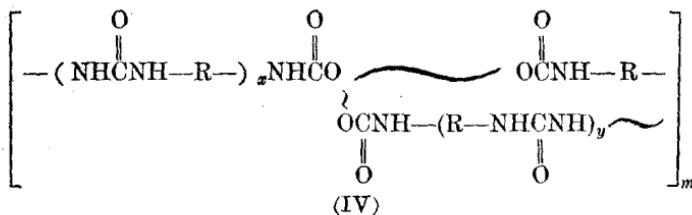


配方中可以加入少量惰性发泡剂，以增加发泡。

要制备低密度的泡沫，二异氰酸酯和树脂的分子当量比，通常高于 2:1，使更多脲结构(结构 III)结合在高分子中。



要得交联作用最好的方法，是使用有支链的树脂，下面方程式代表用三官能团树脂的理想结构(结构 IV)。



一个单位的平均重量，也就是說，每一支鏈点的平均重量在硬泡沫情况下證明为 400~700，軟泡沫情况下为 2500~20000 或以上^[10]，而在半硬或半軟泡沫中，每一支鏈点的平均重量則介乎两者之間，大約从

2500~700。

也可以用加热預聚体的方法，强制形成脲基甲酸酯或縮二脲的方法，来增加預聚体的支鏈。如需要促进縮二脲的形成，可在聚醚中加入一些水。这种支鏈点多不为人喜用，因为它们的热稳定性不够好。

在有些情况下，也采用“半預聚体”方法。在此方法中，一部分树脂和全部异氰酸酯反应，生成一种含有大量过剩未反应异氰酸酯的預聚体。这种預聚体再和其余树脂混合发泡，树脂中可以含有水、催化剂及硅油等。此方法特别适用于制硬泡沫。许多商业用硬泡沫，就是采用这一方法生产的，但发泡时以三氟氯甲烷作唯一的发泡剂，配方中并不用水。

配方中反应物的化学計算配比是这样的：异氰酸酯总当量和活性氨基总当量的比接近于1。在“預聚体”发泡法中，树脂先經完全反应，最后的 $\text{NCO}/\text{H}_2\text{O}$ 比，可以低到1.6/1，即为理論数的80%。由于有关的反应动力學，这样配比并不严重影响分子量。第一阶段水反应一般是緩慢的反应(10)，而反应(11)则要快得多：



因之，如水的用量略为多些，发泡速度将增加，但对分子量增长的关系，并不大得足以使泡沫性能受到影响。

可以看到在一步法中，树脂的羟基反应效力比預聚体法的要低一些。一步法的异氰酸酯指数（即异氰酸酯的当量需要百分率），常接近于100，一般不低于95。这是适宜的，因为树脂中的羟基，其活性和水接近，它定会和水及胺争夺异氰酸基。

在預聚体法及一步法中，一部分异氰酸酯也許会消耗于形成縮二脲及脲基甲酸酯。示范化合物的反应指出，形成縮二脲比形成脲基甲酸酯更为有利，但两者都不能形成过多，除非用过量的异氰酸酯（指数大于100）。至少在某种叔胺催化系中，这一情形看来是真实的^[30]。如 Sandridge 及其共同工作者指出，采用一步法发泡，用 TDI、分子量为3000 的三羟基聚醚为原料，以四（羟丙基）乙烯二胺加二甲基哌嗪为催化剂，异

氰酸酯指数为 90~100，所制得的泡沫在 140°C 温度下用苯胺处理 5 分钟，只有輕度侵蝕。而在同一情况下，用异氰酸酯指数为 120 所制得的泡沫，则侵蝕情况要严重得多^[30]，这說明其中大量含有的是縮二脲，而不会是脲基甲酸酯^[4]。

当反应基团有足够的移动性时，它們相互碰撞的机会相当多，因之产生了上述情况。但在发泡后期，鏈端的移动比較困难，它和活性端基碰撞的速度繼續降低。我們可以想見，这样的時間一定会来到：配方中过剩的水分子或从空气中来的水分子，会渗透进去，有机会和少数剩余异氰酸酯基团反应。此时有些端基，将无疑变成胺端基，沒有机会再和异氰酸酯基相碰撞。这样可以想見，泡沫中是含有胺的端基的。此外，如异氰酸基和胺基都有邻位的甲基阻碍，则它們的反应速度将較异氰酸酯-水反应为低。若水和胺端基的有效濃度是相似的，那末水的反应将占上风。又由于催化剂的存在，促进异氰酸酯-水反应，比促进异氰酸酯-胺反应更有效^[31]，因而对水的反应有利（关于催化剂的作用，在下一节中有較詳細的說明）。异氰酸酯用比色法作半定量試驗，証明仍有芳基胺端基存在。如配方中的水用量，按当量需要数由 80% 提高到 120%，胺基的濃度也随之增加^[32]。

用預聚体方法制出的泡沫，应不含羟基端基，因为它們在預聚过程中已全部反应完了。在一步法或半預聚体方法制出的泡沫中，由于发泡之前加入一些树脂，所以泡沫中将含有很少量的羟基。

表 3^[32]表示，在預聚体方法发泡中，树脂中全部支鏈点轉变为泡沫的

表 3 預聚体方法及一步法泡沫的比較

| 发泡方法 | 聚 鏈 树 脂 | 在二甲基乙酰胺中溶入的泡沫体积, % | 可溶性部分, % |
|--------------------|------------------------------------|--------------------|----------|
| 預聚体法 (胺类催化剂) | 三羟基(40)分子量 3000 二羟基(60)分子量 2000 | 440 | 7.5 |
| 一 步 法 (錫及胺类催化剂) | 三羟基(100)分子量 3000 | 480 | 15.5 |

交联，效果較高，也就是說，鏈的端基反應效率較高。該兩種泡沫的密度，都是每立方呎 2.0 磅。

以每支鏈點平均重量較大的樹脂(7500)用預聚法制成的泡沫，和以每支鏈點平均重量低得多的樹脂(3000)用一步法制成的泡沫相比，一步法制成的泡沫顯而易見含有較多的游離端基。此外，一步法制成泡沫中的可溶性聚合體含量也較高。

3. 配方中催化劑的作用

泡沫配方中除了主要成分之外，還含有一種或幾種催化劑，它們對發泡化學具有重要影響。催化劑用於促進預聚體和水的反應，或異氰酸酯、樹脂和水的反應，使泡沫升起及熟化的速度可足夠迅速地阻止泡沫的崩塌。在任何泡沫系統中，都包括幾種不同化學反應，例如甲苯二異氰酸酯中 2 位及 4 位的異氰酸基的反應。要使各種反應平衡進行，必須選擇適當的催化劑及其用量。氣體的發生和聚合物的長成應配合好，使氣體能有效地為聚合物所留住。在氣體發生末期，聚合物應有恰為所需的機械強度，維持一定體積，而不崩塌或大量收縮。聚合物強度變化的重要意義，將在後面關於泡沫的流變性一節中再作討論。

最常用的催化劑，是叔胺類及錫化合物，如辛酸亞錫、二辛酸二丁基錫及二月桂酸二丁基錫。樹脂中或者含有的少量礦類或金屬雜質，有時也起催化作用。樹脂或異氰酸酯中的酸類雜質，可能中和一部分催化劑，因之將會略略降低催化劑的作用。

(一) 叔胺類催化劑

叔胺是水反應及羥基反應的非常有效的催化劑。用含有伯羥基的聚酯，以一步法制取軟泡沫時，及用聚酯或聚醚以預聚體方法發泡時，叔胺類化合物事實上是唯一需要的催化劑。在硬泡沫發泡中，交聯度大，聚合物強度增加得相當快，使叔胺在聚酯或聚醚用一步法或預聚體法發泡，成為一種很適宜的催化劑。

叔胺化合物的分子結構，對接觸作用有相當大的影響，同時對所制得泡沫的用途也具有意義^[2, 18]。對催化劑要考慮的因素，一般是催化效能、氣味、蒸汽壓、溶解度及價格。胺的礦性增加及胺基中氮原子的位阻減

少，能使胺类的催化效能提高^[7]。二烷基芳基胺类因空間效应关系^[7]，一般不适于作为发泡的催化剂^[21]。分子量較低的二甲基烷基胺类，是强催化剂。它是水溶性的，并具有較高的蒸汽压，故其气味能迅速从泡沫中除去。因它們是强催化剂，故用量很低，为树脂重量的0.1~0.4%。单用这种胺类作为催化剂所制成的泡沫，其压缩变定性能差，或者說泡沫熟化迟慢，停留在这种低性能的状态。这种行为或許是由于初期催化剂濃度低及蒸汽压高的結果。換句話說，它或許在泡沫中停留得不够长久，因而对良好的压缩变化所需的熟化，不能起到适度的催化作用。因此未得到足够的压缩变定值。

較高分子量的胺类，如二甲基十六胺，并不是一种早期反应(即泡沫上升反应)的强催化剂；因此用量可达树脂重量的1~2%。在如此濃度下，而且它的本身蒸汽压又低，所以留在泡沫中的時間較长，有利于提高泡沫的压缩变定性能，不过胺的气味在泡沫中久留不去。

一种分子量及效应都是中等的催化剂，如乙基嗎啡啉^[21]，虽然有气味，但应用也很广，这就証明了它的价值。它的活性适中，用量常为树脂重量的0.5~1%。它的催化效用适能平衡两种化学反应，用量及蒸汽压也适中，一般能保証泡沫有优良的压缩变定性能，同时其气味留存于泡沫中的时间，沒有象二甲基十六胺那么久长。

不論一步法聚脂或聚醚預聚体的发泡，叔胺类均是适宜的催化剂。两种方法系統的初期粘度，都是比較高的。此外，聚酯中的羟基属伯羟基，和异氰酸酯的反应时，其活性較仲羟基为高。但在一步法聚醚軟泡沫配方中，叔胺催化剂的作用就覺得不够，主要是由于聚醚的粘度相当低（25°时約為300厘泊，而聚酯的粘度則为10000~20000厘泊），部分也由于最适合于制泡沫用的商品聚醚中含的是仲羟基（即使有的含有較多伯羟基的聚醚，也不能用叔胺催化剂順利地发泡，这或許是由于粘度低的关系）。所以，在用叔胺为催化剂的一步法聚醚泡沫成形中，在聚合体的粘度还没有增长到高得能留住气泡之前，气体已发生了，因而不能形成泡沫。有一种叔胺、三乙烯二胺(DABCO)(V)，它的催化活性足够强，以致使它适用于一步法聚醚发泡^[15, 16]，但加工困难太大，不能在工厂中实际应用。



适当的叔胺类催化剂还没有找到，而一步法聚醚泡沫具有較大經濟意义，因此导致錫催化剂的发展。

(二) 錫催化剂

Britain、Gemeinhardt^[1] 及 Hostettler Cox^[2] 两个实验室的研究人員，在用不同方法評定催化剂的效能时，独立地同时觀察到許多金属化合物有惊人的强催化效能。关于金属催化剂的資料很多，但直到 1958 年的末期，对錫催化剂的价值才完全肯定，并在工厂中得到实际应用^[1]。

錫催化剂如二辛酸二丁基錫、二月桂酸二丁基錫、油酸亚錫及辛酸亚錫等对异氰酸酯-羟基反应的催化作用，要比叔胺类强好多倍，但对异氰酸酯-水反应的催化作用，并不强烈。因此，錫催化剂能促使异氰酸酯与聚醚的反应有足够的速度，使粘度迅速增大，把气体及时留住。

錫催化剂不象叔胺类易于揮发，它永久留存在泡沫中，虽然它也会随时间而发生一些化学变化，如辛酸亚錫被氧化成高錫盐，或受到水解。在选用催化剂时，必須注意到它留存在泡沫中，对使用应无不良作用。广泛的試驗，已証明錫催化剂不会促进泡沫的水解^[3]。一般用于海綿橡胶的氧化試驗方法，对抗氧性能未显示出有何不利影响。但当氧化条件提得更严格时，如在 140°C 处理 24 小时，那末羧酸的二丁基盐，将促进氧化降解作用。亚錫盐，如辛酸亚錫及油酸亚錫，使用得当，即使在 140°C 也没有分解影响^[3]。

實驗表明，在高真空或氮气氛中，并不发生錫催化的降解，并能被許多抗氧剂所延阻。因此，降解可以假定是属于氧化性质的。此外，用二辛酸二丁基錫为催化剂制成的聚酯泡沫，并不发生降解。所以，降解必定和分子中聚醚部分有联系，也可能与醚鍵中氧原子邻近的叔氢有直接关系。表 4 是典型結果，以分子量为 3000 的三羟基聚醚用一步法所制成的泡沫，其密度为 2 磅/呎³。表中以胺类为催化剂，用預聚方法制成的聚醚泡沫作为比較的标准（作为比較的海綿橡胶，在 140°C、2~4 小时后已变成无

用)。括弧中的数字,表示每一百份树脂所用的催化剂量^[82]。

試驗过不少催化剂,結果證明,绝大部分但并非全部都能促进泡沫形成的有烷基直接連接在錫原子上的錫化合物,也促进泡沫的热降解。有人认为,在降解过程中,烷基起激发作用。

表 4

| 泡 沫 系 統 | 催 化 剂 | 140°C, 24 小时后 保留載重力的 %* |
|---------|--------------|----------------------------|
| 聚醚,預聚合法 | 胺, 2% | 82 |
| 聚醚,一步法 | 二丁基錫盐, 0.2% | 0 |
| 聚醚,一步法 | 二丁基錫盐, 0.15% | 96 |
| | 另加抗氧剂, 0.05% | |
| 聚醚,一步法 | 辛酸亚錫, 0.5% | 100 |
| 聚酯,一步法 | 二丁基錫盐, 0.2% | 100 |

* 测定在压入 25% 的 RMA 值, 静放时间为 1 分钟, 試样尺寸为 $15 \times 15 \times 4$ 毫米。試样薄时,效果常常不显明。

用 140°C 作降解試驗是否反映出实际使用寿命,还是一个疑問,因为試驗温度要比实际使用温度高出許多。但这一試驗結果对泡沫生产者倒有实际意义,在生产过程中,泡沫块中心的温度可能达到 120~140°C。若做出后就进仓,这样高的温度有可能延续許多小时。在这种情况下,泡沫会发生严重降解。由于这一原因,泡沫制造者都以稳定过的催化剂配方,用亚錫型催化剂二烷基錫盐之外,另加一种稳定剂。

近来, Mack^[26] 对所用催化剂也有相似的評述。

(三) 混合催化剂系統

一步法聚醚泡沫生产者,常采用混合催化剂系統,即一种錫催化剂及一种或几种叔胺催化剂混合使用。这样的配合,使异氰酸酯-羟基和异氰酸酯-水两个反应,得到适当的平衡。錫催化剂主要控制前一个反应,而胺类催化剂则控制后一个反应。胺类催化剂又能大力协助保証全部聚合体性能的迅速发展,包括低的压缩变定值。

混合催化剂又为消除泡沫的收缩和空陷等困难提供极有利的机会,

这些困难是在气体发生量最大时，气体发生和聚合物性质两者并未得到适当平衡所造成。关于泡沫的控制問題，叙述于下面“发泡时粘彈性的变化”一节中。

4. 聚氨酯泡沫的最后熟化

泡沫經熟化而达到最終机械性能的发展，应与聚合体的分子量变化、交联程度、彈性及粘度有关的。最常测定的泡沫性能之中，压缩变定一般最晚达到最高值。表 5 有一个例子，它是对以 Mobay C-16 催化剂（一种叔胺）催化的一种密度为每立方呎 2.3 磅的聚醚預聚体泡沫 (Mondur PG-50)，經几个不同熟化時間測得的結果^[32]。

表 5 熟化時間对預聚体泡沫性能的影响

| | | | | |
|------------------------|------|------|------|------|
| 烘箱处理时间 (120°C), 小时 | 2 | 2 | 2 | 5 |
| 室温处理时间, 日 | 2 | 3 | 9 | 2 |
| 抗張强度, 磅/吋 ² | 21.2 | 20.6 | 19.8 | 21.4 |
| 延伸率, % | 820 | 310 | 320 | 360 |
| 压缩变定, %* | 51 | 48 | 9.4 | 7.3 |
| 压缩变形, 磅/吋 ² | | | | |
| 25% | 0.35 | 0.35 | 0.37 | 0.36 |
| 50% | 0.51 | 0.52 | 0.55 | 0.51 |
| 75% | 1.39 | 1.45 | 1.65 | 1.41 |

* 压入 90%，70°C 下 3 小时

泡沫性能中如張力模量、延伸率及柔軟度等，都受到交联度变化影响，但如每一支鏈点的重量为 1500~15000 間，压缩变定值似乎和交聯沒有关系^[10, 80]。下面的实验更进一步証明，只要存在一些中等程度的交联，压缩变定值就并不受到交联变化的影响。

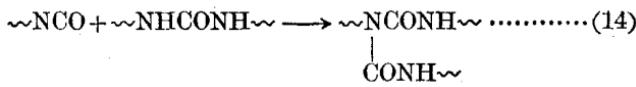
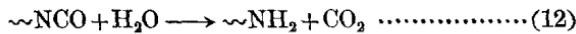
用聚醚預聚体制成的泡沫，經過不同熟化时间，对其压缩变定值及在丙酮中膨胀情况作过测定（压缩变定值指 70°C、22 小时 50% 的形变数）。从表 6 中可以看到，溶剂膨胀情况在 15 小时半之后并无显著变化，但需要一个很长時間使压缩变定达到一个低值^[32]。

表 6 膨脹指数、熟化与压缩变定的关系
(用 Mondur F. 76, 水 2.24 份)

| 催 化 剂 | 熟化时间, 小时 | 熟化温度, °C | 压缩变定, % | 丙酮膨胀, 体积% |
|--------------|-------------|-------------|------------|--------------|
| 乙基吗啡啉及催化剂 16 | 0.5 | 25 | 50 | 135 |
| | 16 | 72 | 9.7 | 135 |
| 催化剂 16 | 0.25 | 25 | 50 | 172 |
| | 16 | 72 | <10 | 170 |

有人认为,达到最低变定值的速度,主要是和异氰酸酯端基的消失速度有关。新制泡沫所以有較大的压缩变定值,可能是試驗时(70°C, 22小时)泡沫受压状态下异氰酸基反应的結果。这种情况下所生成的鍵,是和受压状态平衡的。泡沫放松时,这些鍵有一种力量抑制泡沫的完全恢复倾向。抑制的力量,也就是变形的程度,是和試驗初期游离异氰酸基的含量成比例的。

如何使剩余游离异氰酸基在熟化时间消失的方法，引起了人们的注意，反应(12)到反应(14)是值得一提的：



反应(12)中的水，来自空气中或配方中过量的水。这一反应能改变分子的端基，但不能改变分子量、交联度或聚合体中凝胶体的百分率。

反应(13)在一个时期中是重要的,但随着时间的进展,由于键的活动愈来愈困难和位阻,速度不断变慢。这一反应能降低可溶性聚合物的含量,及在一定程度上把链端连接起来增加有效的交联,就是改进把原料中的支链点变为泡沫的交联的效果。

反应(14)是比较迟慢的,因反应本身的速度原是慢的,在没有强催化