

专著 资助项目  
ZIZHU XIANGMU

ZHUANZHU

# 耐热性聚氨酯复合树脂及其IMD油墨应用技术

林 璟 著

ZHUANZHU

西北工业大学出版社

# 耐热性聚氨酯复合树脂及其 IMD 油墨应用技术

林 璟 著



西北工业大学出版社

**【内容简介】** 本书主要总结了耐热性聚氨酯复合树脂的制备及其在 IMD 特种油墨中的应用研究工作,系统介绍了高性能聚氨酯复合树脂设计合成思路和耐热性机制。本书是在作者多年来从事关于耐热性聚氨酯复合树脂的制备及其在 IMD 特种油墨中的应用的研究成果基础上,结合了国内外最新的研究成果,查阅了大量国内外资料编写而成的,旨在对 IMD 油墨的研究开发工作进行系统的介绍,弥补国内关于 IMD 用树脂研究的空缺,从而使该领域的科研和工程技术人员对 IMD 油墨开发的关键技术有比较全面的了解。

本书可作为高等院校或从事树脂合成和油墨研究科研技术工作者的参考用书,也可以作为相关职业培训班的读物。

### 图书在版编目(CIP)数据

耐热性聚氨酯复合树脂及其 IMD 油墨应用技术/林璟著. —西安:西北工业大学出版社,2014.10

ISBN 978-7-5612-4163-9

I. ①耐… II. ①林… III. ①抗热性—聚氨酯—合成树脂②表面装饰—油墨  
IV. ①TQ322

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 226207 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印 刷 者:陕西向阳印务有限公司

开 本:727 mm×960 mm 1/16

印 张:10.875

字 数:176 千字

版 次:2014 年 10 月第 1 版

2014 年 10 月第 1 次印刷

定 价:39.00 元

# 前 言

近年来,随着低碳低能耗环保要求标准的不断提高,油墨印刷行业已逐步进入技术转型的新阶段,低效率、高能耗、高污染的传统印刷工艺面临着被淘汰的趋势。新兴的模内装饰(In-Mould Decoration, IMD)技术给塑料印刷行业带来了新的机遇和挑战。IMD技术现已成为国际风行的塑料表面装饰技术。IMD技术可以取代许多传统的制造流程,如热转印、喷涂、印刷、电镀等外观装饰方法,使得塑料制品制造的流程产生了重大变革。IMD技术是一项工序较为简单并且环保,快速高效、成本相对较低的新技术,适用于手机外壳、家电、电子产品、电脑部件、仪表盘、汽车部件等塑料产品,具有高质量、耐久性、多样性等优点。由于IMD技术需经过塑料层的注塑成型工艺,作为印刷图案的中间油墨层需要满足以下几点要求:①具有耐高温(注塑温度约为 $300^{\circ}\text{C}$ )的特性,注塑时,油墨不会产生退色或扩散现象;②具有一定的柔韧性和可成型性;③表面硬度高;④具有优良的耐冲击性;⑤油墨与光油、接着剂具有良好的黏结性;⑥良好的耐水、耐酸碱性。单一的树脂无法满足以上要求,为此,开发出满足以上要求且性能优异的IMD油墨用复合型树脂就成为需要解决的关键性技术问题,也是国内外研究的热点。

本书为研究耐热性聚氨酯复合树脂的制备及其IMD特种油墨的应用方面的专著,系统介绍了高性能聚氨酯复合树脂设计合成和耐热性机制,弥补了国内关于IMD用树脂研究的空缺。本书是在笔者多年来从事关于耐热性聚氨酯复合树脂的制备及其在IMD特种油墨中的应用的研究成果基础上,结合了国内外最新的研究成果,查阅了大量国内外资料编写而成的,旨在对IMD油墨的研究开发工作进行系统的介绍,从而使该领域的科研和工程技术人员对IMD油墨开发的关键技术有比较全面的了解。本书共分为6章,第1章:绪论。第2章:耐热性酚醛环氧基聚氨酯(EPU)的制备与表征。第3章:耐热性环氧丙烯酸基聚氨酯(EPUA)的制备与表征。第4章:纳米改性 $\text{SiO}_2$ /环氧丙烯酸基聚氨酯(EPUA/ $\text{SiO}_2$ )的制备与表征。第5章:纳米改性石墨烯/环氧丙烯酸基

聚氨酯(EPUA/RMGEO)的制备与表征。第 6 章:IMD 油墨的制备及其固化动力学和性能的研究。

本书得到了华南理工大学杨卓如教授的指导和大力支持,并且获得了广州大学学术专著出版基金资助,在此表示衷心的感谢!在本书编写过程中,承蒙有关专家学者的审阅和建议,在此深表谢意。

限于水平,书中可能有疏漏之处,敬请广大读者批评指正。

广州大学 林璟

2014 年 5 月

# 目 录

第 1 章 绪论 .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 IMD 油墨的研究状况 .....	2
1.3 耐热性聚氨酯的研究状况 .....	5
1.4 纳米 SiO <sub>2</sub> /聚氨酯复合树脂的研究状况 .....	13
1.5 纳米石墨烯/高聚物复合材料的研究状况 .....	21
1.6 本书的研究背景、研究内容和创新性 .....	27
参考文献 .....	31
第 2 章 耐热性酚醛环氧基聚氨酯(EPU)的制备与表征 .....	45
2.1 引言 .....	45
2.2 实验部分 .....	46
2.3 性能测试与表征 .....	47
2.4 结果与讨论 .....	50
2.5 本章小结 .....	63
参考文献 .....	64
第 3 章 耐热性环氧丙烯酸基聚氨酯(EPUA)的制备与表征 .....	70
3.1 引言 .....	70
3.2 实验部分 .....	71
3.3 测试与表征 .....	74
3.4 结果与讨论 .....	74
3.5 本章小结 .....	80
参考文献 .....	81

<b>第 4 章 纳米改性 SiO<sub>2</sub>/环氧丙烯酸基聚氨酯 (EPUA/SiO<sub>2</sub>) 的制备与表征</b>	85
4.1 引言	85
4.2 实验部分	86
4.3 测试与表征	88
4.4 结果与讨论	90
4.5 本章小结	106
参考文献	107
<b>第 5 章 纳米改性石墨烯/环氧丙烯酸基聚氨酯 (EPUA/RMGEO) 的制备与表征</b>	112
5.1 引言	112
5.2 实验部分	113
5.3 测试与表征	116
5.4 结果与讨论	117
5.5 本章小结	131
参考文献	133
<b>第 6 章 IMD 油墨的制备及其固化动力学和性能的研究</b>	137
6.1 引言	137
6.2 IMD 产品工艺流程	137
6.3 IMD 油墨配方的研究	139
6.4 固化动力学研究	142
6.5 IMD 油墨性能分析	150
6.6 本章小结	158
参考文献	159
<b>结论</b>	163
<b>展望</b>	167

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 引 言

近年来,模内装饰技术(In-Mould Decoration, IMD)已成为国际风行的塑料表面装饰技术。模内装饰技术利用彩色印刷的方式,在涂覆了光油的透明薄膜上做油墨印刷和涂覆接着剂后,再放入塑料成型模具内做塑料射出成型,以产生塑料产品表面的彩色美观效果。其产品表面为硬化透明膜,中间为印刷图案的油墨层,背面为注塑成型材料层,可防止产品表面被刮花和摩擦,且能长期保持颜色鲜明而不退色。IMD 技术使得塑料产品表面装饰的制造流程产生了重大改变,可以取代许多传统的制程,如热转印、喷涂、印刷、电镀等外观装饰方法,尤其是需要多种色彩图像或背光效果等的相关产品。IMD 技术适合于手机外壳、家电、电子产品、电脑部件、仪表盘、汽车部件等塑料产品,由于 IMD 技术需经过塑料层的注塑成型工艺,作为印刷图案的中间油墨层需要满足以下几点要求:①具有耐高温(注塑温度约为 300℃)的特性,注塑时,油墨不会产生退色或扩散现象;②具有一定的柔韧性和可成型性;③具有一定的表面硬度;④具有优良的耐冲击性;⑤油墨与光油、接着剂具有良好的黏结性;⑥良好的耐水、耐酸碱性。单一的树脂无法满足以上要求,为此,开发出满足以上几点要求且性能优异的 IMD 油墨用复合型树脂就成为需要解决的关键性问题。

聚氨酯具备强柔韧性、高弹性、高抗冲击性、抗刮伤和耐摩擦、高光泽、高抗张强度等优异性能,能很好地满足 IMD 油墨主体树脂的大部分要求。但传统的聚氨酯只能耐约 200℃ 高温,且表面硬度一般。因此需要提高聚氨酯的表面硬度和耐高温至 300℃,且不降低其他性能,才能满足 IMD 油墨综合性能的要求。为此,采取一定的方式对聚氨酯进行改性且能够很好地平衡其综合性能成为了本书的难点。聚氨酯的热降解机理研究表明:引入高键能的环式有



机基团及较高键能的无机粒子至聚氨酯体系中,可以提高聚氨酯的耐热性;再者,增加聚氨酯的微相分离程度,增加氢键结合能力,增加聚氨酯的交联度,也能在一定程度上提高其耐热性。因酚醛环氧树脂具有高键能的苯环基团和刚性, $\text{SiO}_2$ 具有高键能的硅氧键和增韧增强作用,石墨烯具有高强度、高模量等特性,笔者尝试通过改性的方式引入酚醛环氧树脂、 $\text{SiO}_2$ 无机粒子和石墨烯至聚氨酯体系中,构造交联的空间网络结构,考察改性  $\text{SiO}_2$ 和改性石墨烯的微观形貌,及改性环氧树脂、改性  $\text{SiO}_2$ 和改性石墨烯在复合树脂中的分散均一性,研究三者对聚氨酯复合树脂和相应的 IMD 油墨的耐热性和涂膜性能等的影响,制备出能够满足综合性能要求的 IMD 油墨。

## 1.2 IMD 油墨的研究状况

### 1.2.1 IMD 技术研究

IMD 技术是一项快速、高效、成本相对较低且较为环保的模内装饰技术,能得到各种各样彩色表面的塑料零、部件,远优于已沿用很多年的油墨涂装技术。IMD 的投入只需要使用标准的热成型和注塑成型设备,远比涂漆生产线简易,而且可以避免汽车装饰制造过程中遇到的油墨涂装生产线有毒挥发性有机化合物带来的环境污染问题,从而能节省控制大量有毒挥发物的费用。IMD 产品制造流程如图 1-1 所示,第一步工序为印刷了油墨层的 IMD 用装饰片材的制备,首先油墨通过带有多色墨斗的印刷机涂覆在涂有一层脱模剂的 0.18 mm 厚度的 PC 或 PET 薄膜上,通过印刷后在  $70\sim 90^\circ\text{C}$  烘箱中进行表面干燥成膜,彩色图案可以通过多色墨斗的调节进行多层印刷,然后涂覆一层接着剂,成卷后放至堆积箱中,最后在  $40\sim 60^\circ\text{C}$  烘箱中彻底干燥,油墨通过 5 h 左右完全固化后成为 IMD 用的装饰片材;第二步工序为注塑成型工序,如图 1-2 所示,将已印刷成型好的装饰片材经裁剪后放入注塑模内,然后将塑料注射在成型片材的背面,使塑料与片材接合成型后剥离制成 IMD 产品。

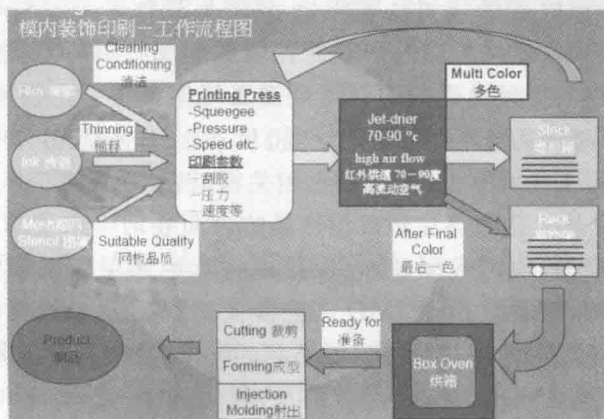


图 1-1 IMD 产品制造流程图

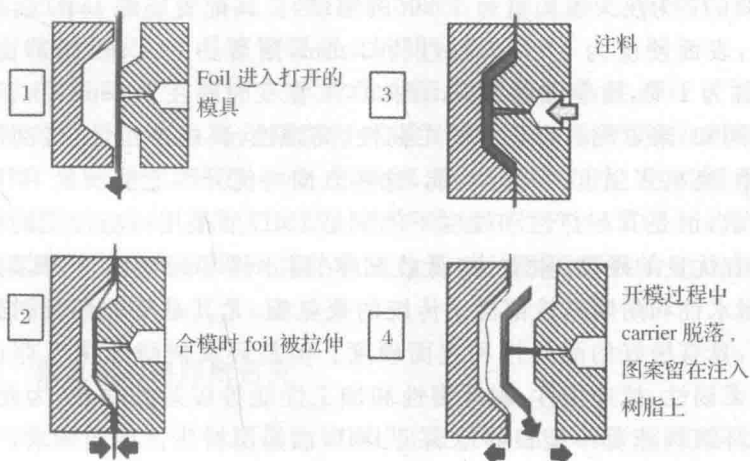


图 1-2 IMD 热注塑成型工艺流程图

### 1.2.2 IMD 油墨用树脂的研究

目前,关于 IMD 油墨用树脂的研究报道较少。近年来,国外学者发表了少数关于 IMD 油墨的专利,Kessel 等<sup>[1]</sup>报道了以芳香族或脂肪族聚碳酸酯为主体的聚氨酯丙烯酸低聚物加入颜料和填料后,通过引发剂紫外光热引发聚合得到聚氨酯油墨涂层,该油墨具有良好的黏结性能和高弹性,其工艺大大减少了溶剂的使用量。Fujimaki 等<sup>[2]</sup>研究了多种用于 IMD 油墨的树脂,包括聚酯

和聚酰亚胺中添加的有机硅和氟碳树脂,研究发现添加有机硅和氟碳树脂有助于提高聚酯和聚酰亚胺树脂的耐热性。但聚酰亚胺耐高温聚合物由于其生产成本太高,基材易受碱及强酸的作用及需要使用极性强的特殊溶剂等不足,限制了其发展。迄今为止,德国宝龙油墨、日本十条油墨、日本帝国油墨已经对 IMD 油墨进行了研究开发,国内尚无相关报道。

IMD 技术及其工艺为热注塑成型产品的表面装饰带来了革命性的技术进步,其生产工序简易,生产效率高,环保且能将彩色涂层印刷于常规方法较难印刷的不规则材料表面。由于 IMD 工艺涉及热注射及其他弯曲加工成型工序,因此,对 IMD 油墨用的树脂提出了更高的要求:树脂需要较好的耐温变性、柔韧性、附着力、表面硬度、抗冲击性、耐水、耐酸碱性、低收缩率等性能。用做 IMD 油墨用树脂的具体要求:固化温度为  $80^{\circ}\text{C}$  左右,表面硬度为 5 H,柔韧性为 3 mm,附着力为 1 级,耐冲击性为 40 cm,耐水性为 5 d,耐酸碱性为 3 d,  $T_5 > 320^{\circ}\text{C}$  ( $T_5$  为热失重质量为 5% 时的温度)。其配置成的 IMD 油墨的具体性能要求:表面硬度为 5 H,柔韧性为 3 mm,附着力为 1 级,耐冲击性为 40 cm,耐水性为 1 周,耐酸碱性为 5 d,耐  $300^{\circ}\text{C}$  温变时间在 1 min 以上。

众所周知,聚氨酯具有良好的柔韧性、高弹性、高抗冲击性、抗刮伤和耐摩擦、高光泽、高抗张强度等优异性能,这些方面的优异性能能满足 IMD 油墨用树脂的要求,但是其耐热性和硬度不能满足 IMD 油墨用树脂性能的要求。环氧树脂具有优良的硬度、附着力、低收缩率、耐水性和耐酸碱性,其耐热性、表面硬度、耐水性和耐酸碱性都优于传统的聚氨酯,尤其是特种环氧树脂如酚醛环氧树脂,具有极好的耐热性和表面硬度。但是环氧树脂固化后存在内应力大、质脆、柔韧性、抗冲击性、耐开裂性和加工性能等较差的缺点,为此,单一的聚氨酯或环氧树脂都不能很好地满足 IMD 油墨用树脂性能的要求。因此,开发出满足以上几点性能要求的综合性能优异的 IMD 油墨用复合型树脂就成为需要解决的关键性问题。

综上所述,聚氨酯和环氧树脂各具独特的性能,结合两者优异的性能,取长补短,理论上可以在一定程度上满足 IMD 油墨用树脂的要求。为此,环氧基聚氨酯复合树脂作为 IMD 油墨用树脂具有广泛的前景。当环氧树脂引入到聚氨酯体系中的量较小时,复合树脂的性能体现出的是聚氨酯的性能,随着环氧树脂引入到聚氨酯体系中的量增大,复合树脂则体现出更多的环氧树脂的性能,由于两者间存在着优点和缺点,故需要在两者间找到一个平衡点或通过第三种成分的引入来克服两者的缺点并强化复合树脂的综合性能,有机/无机纳

米杂化技术为后者的实现奠定了可行性基础。由于有机/无机纳米复合材料类似于高分子的互穿网络,这种无机纳米粒子在有机树脂相中的杂化网络使得杂化材料具有更优异的性能。无机纳米粒子在有机树脂相中能起到增韧、增强和提高耐热性等性能。为此,无机纳米粒子/环氧基聚氨酯复合树脂将会成为 IMD 油墨用树脂的研究热点。

### 1.3 耐热性聚氨酯的研究状况

聚氨酯具有高抗张强度、耐磨、高弹性、柔韧性、高抗冲性等优异的性能,被广泛应用于油墨、胶黏剂、涂料、弹性体等领域。但是,传统的纯聚氨酯耐热性较差,在环境温度到达  $80\sim 90^{\circ}\text{C}$  时,一些比较重要的力学性能如强度、模量等都会下降,当温度超过  $200^{\circ}\text{C}$  时,聚氨酯材料将会发生热降解<sup>[3]</sup>,这在一定程度上限制了它在高温加工或高温使用等方面的应用。为此,耐热性聚氨酯树脂的热稳定性研究成为了具有重要意义的研究热点。

近年来,众多的科学研究工作者已对聚氨酯的耐热性进行了深入的研究<sup>[4-10]</sup>,一般通过引入具有高键能的环式基团或其他耐热性基团到聚氨酯体系,如三嗪环、苯环、唑烷酮、酰亚胺、氟碳键、硅氧烷等基团。这些基团的含量及其在聚氨酯体系中的结合方式都对聚氨酯耐热性产生了较大的影响。为此,了解聚氨酯的热降解机理及其热稳定性影响因数对寻找合适的提高其耐热性的方法至关重要。

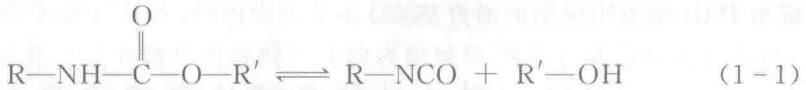
#### 1.3.1 聚氨酯的热降解研究

聚氨酯的热分解是一个复杂的物理化学过程,相关的研究报道较多<sup>[8-12]</sup>。一般认为,聚氨酯的热分解至少分为两个阶段,起始阶段的热失重是从聚氨酯的硬段开始的。在聚氨酯链段中,软段中的基团主要是酯基或醚基,硬段中则包括氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲和由异氰酸酯衍生的基团,含量最多的是氨基甲酸酯。在聚氨酯的热降解过程中,这些基团的初始热分解温度顺序为:异氰酸酯三聚体( $350^{\circ}\text{C}$ )>脲( $250^{\circ}\text{C}$ )>氨基甲酸酯( $200^{\circ}\text{C}$ )>缩二脲( $135\sim 140^{\circ}\text{C}$ )>脲基甲酸酯( $106^{\circ}\text{C}$ )<sup>[13]</sup>。通常脲基甲酸酯和缩二脲的热降解是可逆的,分解成氨基甲酸酯和脲。氨基甲酸酯比脲热降解温度低,在主链上它比脲基先降解。

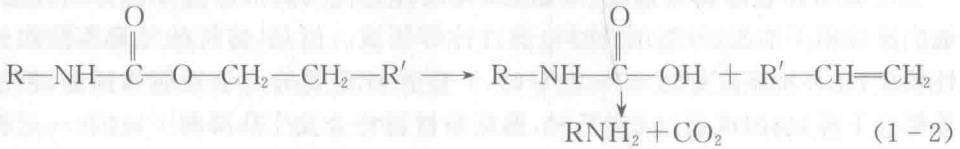
氨基甲酸酯的热降解主要分为以下 3 种形式<sup>[14]</sup>,在这 3 种降解方式中,后

两者为不可逆反应。氨基甲酸酯基团发生哪一种降解,取决于它的结构和反应条件。

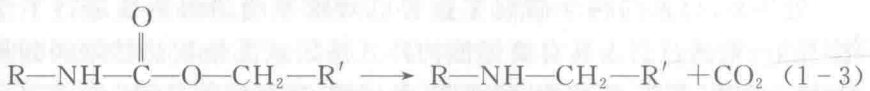
第一种:氨基甲酸酯高温时分解成异氰酸酯和醇,见式(1-1),且热降解过程是可逆的:



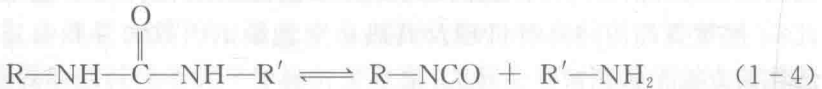
第二种:主链上的氨基甲酸酯氧原子发生断键,与 $\beta$ 碳上的H质子结合,生成氨基甲酸和烯烃,然后氨基甲酸又分解成伯胺和 $\text{CO}_2$ ,见式(1-2):



第三种:与氨基甲酸酯相连的 $\text{O}-\text{CH}_2$ 基首先发生断键,然后 $-\text{CH}_2$ 与 $\text{NH}$ 键合,生成 $\text{CO}_2$ 和仲胺,见式(1-3):



脲基在高温时发生降解生成异氰酸酯和胺,见式(1-4):



### 1.3.2 聚氨酯热稳定性的影响因素

聚氨酯热稳定性的影响因素较多,主要包括软段、硬段、扩链剂的结构、 $\text{NCO}:\text{OH}$ 比值、微相分离程度、氢键和交联度等等。

#### 1. 软段对热稳定性的影响

聚氨酯的软段是指由低聚物多元醇组成的柔性链段,可分为聚酯型、聚醚型等。软段的结构和分子量都会影响聚氨酯的热稳定性。其他条件相同的情况下,聚酯型聚氨酯的耐热性能优于聚醚型聚氨酯,主要是因为聚酯含有极性较大的酯基,内聚能较大,可形成较强的分子内氢键,其分子间作用力大于聚醚,而醚键的内聚能相对较低,与氧原子相邻的亚甲基易被氧化,导致 $\text{C}-\text{O}$ 键断裂,降低了聚醚型聚氨酯的热稳定性。且聚酯型聚氨酯中,芳香族比脂肪族的聚氨酯热稳定性高<sup>[15-16]</sup>。

聚氨酯软段中的多元醇分子量或分子链长对聚氨酯热降解的特征分解温度没有明显影响,却对失重速率有较大影响。Pielichowski等<sup>[17]</sup>通过二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)与羟基化合物合成聚氨酯,研究发现,羟基化合物中含氧量越高,聚氨酯的热稳定性越好。Petrovic等<sup>[14]</sup>研究了软段分子量和含量对聚氨酯热降解表观活化能的影响。随着聚合物多元醇分子量的增加,聚氨酯失重速率降低,而特征热分解温度无太大差别,总体热稳定性增加。Wang等<sup>[18]</sup>分别利用聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)、聚四氢呋喃醚(PTMG)与二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)反应,以三乙烯二胺作为扩链剂,合成三种聚氨酯,其热稳定性次序为PTMG基聚氨酯>PPG基聚氨酯>PEG基聚氨酯。若增加PPG基聚氨酯软段的分子量,其热稳定性下降,然而增加PEG基和PTMG基聚氨酯软段的分子量,其热稳定性反而增加。同样,Grassie等<sup>[19]</sup>的研究结果表明增加聚氨酯软段的分子量,其热稳定性增加。Ferguson等<sup>[20]</sup>的研究结果表明在热降解低温段,随着聚氨酯软段的分子量增加,热稳定性增加,然而在热降解高温段,却呈现相反趋势。

## 2. 硬段对热稳定性的影响

聚氨酯的硬段是由二异氰酸酯与二元醇、二元胺等扩链剂反应得到,其中芳香基、氨基甲酸酯基构成内聚能较大的刚性链段,彼此缔合在一起形成硬段相。

Liu等<sup>[21]</sup>研究表明聚氨酯硬段的化学组成、结构对称性、含量和长度都对热稳定性有很大影响。Song等<sup>[22]</sup>对比了由脂肪族聚酯多元醇与二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)合成的聚氨酯热稳定性,结果表明其热稳定性顺序为:XDI基聚氨酯>MDI基聚氨酯>TDI基聚氨酯。Zhang等<sup>[23]</sup>发现结构对称性好的MDI基聚氨酯比对称性不好的TDI基聚氨酯的热稳定性高。Chattopadhyay等<sup>[24]</sup>分别用甲苯二异氰酸酯(TDI)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与聚四氢呋喃二醇、三羟甲基丙烷合成了湿固化聚氨酯,发现在低温段,IPDI基聚氨酯热稳定性比TDI基聚氨酯好,在高温段则相反。Coutinho等<sup>[25]</sup>比较了由六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯( $H_{12}$ MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)制备的水性聚氨酯的热稳定性,发现含柔性链节 $CH_2$ 的HDI基聚氨酯热稳定性最差,可能因柔性链节 $CH_2$ 促进了热降解, $H_{12}$ MDI基聚氨酯热稳定性最好,因其对称性结构有利于热稳定。Stanciu等<sup>[26]</sup>用多种二异氰酸酯制备聚酯-聚硅氧烷-聚氨酯,并比较其热稳定性,结果表明其热稳定性顺序为:萘二异氰酸酯(NDI)基

聚氨酯 > 4,4-二苯醚二异氰酸酯基聚氨酯 > 甲苯二异氰酸酯(TDI)基聚氨酯 > 二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)基聚氨酯 > 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)基聚氨酯。

通常,二异氰酸酯刚性越强、规整性和对称性越好,因制备的聚氨酯链段中因含有对称刚性结构,链段间引力增加,结晶性增强,所得聚氨酯热稳定性就越高。由芳香族异氰酸酯制备的聚氨酯,含刚性苯环或萘环结构,硬段内聚能大,链段间易形成硬段相微区,使基材发生微相分离,耐热性得到提高<sup>[27]</sup>。

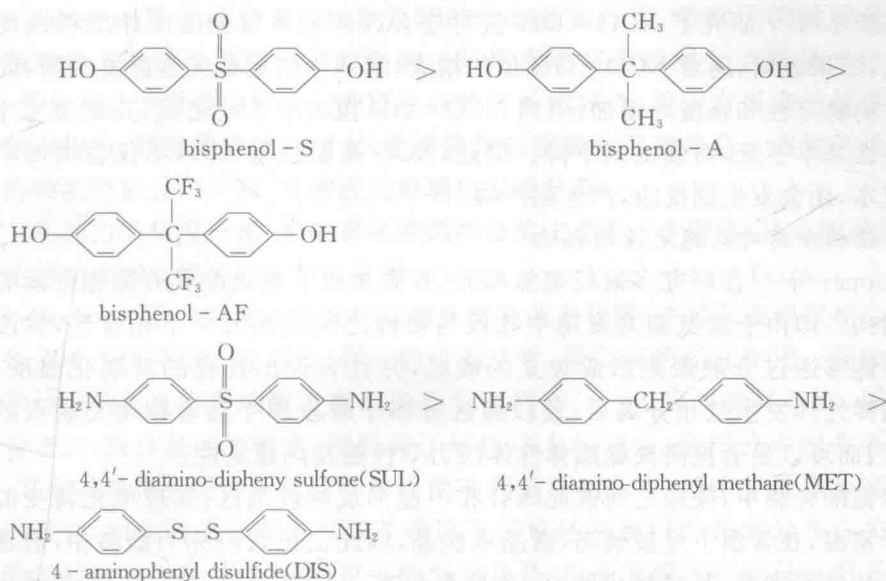
聚氨酯的热降解不仅与异氰酸酯分子结构有关,而且受硬段的含量影响。增加异氰酸酯用量,则聚氨酯硬段的含量增加,内聚能增大,结晶性增强,耐热性得到提高。Petrovic 等<sup>[14]</sup>研究认为,在第一热分解阶段,聚氨酯起始分解温度随着硬段的含量降低而升高,在第二热分解阶段则恰恰相反,分解温度随硬段的含量升高而升高。

### 3. 扩链剂对热稳定性的影响

扩链剂分子中一般有 2 个或以上的反应活性官能团,例如二元醇、二元胺、多元醇、多元胺,扩链剂与聚氨酯预聚体反应,进一步增长其分子链。扩链剂的链长、含量、端基基团的类型都会影响聚氨酯硬段的结晶性,进而影响其热稳定性。Lee 等<sup>[28]</sup>研究表明增加扩链剂的含量会增加聚氨酯的起始降解温度。

由二元胺扩链二异氰酸酯生成的脲基极性比由二元醇扩链得到的氨基酯基极性更强,相应的刚性链段也易聚集在一起形成硬段相,从而增加氢键,故二元胺扩链所得聚氨酯的耐热性比二元醇扩链所得聚氨酯强。Zulficar<sup>[29]</sup>和 Abu-Zeid<sup>[30]</sup>研究表明支链结构的扩链剂会阻碍聚氨酯分子间氢键的形成,阻碍硬段的聚集,降低相分离程度,从而降低热稳定性。Blackwell 等<sup>[31-32]</sup>研究表明含偶数个亚甲基—CH<sub>2</sub>—的扩链剂比含奇数个亚甲基—CH<sub>2</sub>—扩链剂形成的聚氨酯相分离度更高。Chuang 等<sup>[33]</sup>以二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和聚四氢呋喃醚(PTMG-1000)合成预聚体,分别以 2,4-己二炔-1,6-二醇(DA),1,4-丁烯二醇(BYD)做为扩链剂,结果表明 DA 扩链的聚氨酯比 BYD 扩链的聚氨酯热稳定性好。

若其他条件相同,则二元胺扩链的聚氨酯比二元醇扩链的聚氨酯热稳定性好<sup>[34-35]</sup>,因为前者形成脲键,后者形成氨基甲酸酯键,脲键比氨基甲酸酯键形成更多氢键,促进更大程度的相分离。Liaw<sup>[36]</sup>对比了不同芳香族二元醇、芳香族二元胺扩链聚氨酯的热稳定性,其次序为



AF基聚氨酯的热稳定性较弱是由于C—F键的存在使得分子间作用力减弱。DIS中由于含低键能S—S键,使得聚氨酯的热稳定性降低。S中含高能O—S—O,使其热稳定性较高。Qin等<sup>[37]</sup>合成了2,2'-二[4-(4-氨基苯氧基)-苯基]-砒(BAPS),以其为扩链剂,并以PTMG,TDI-100为主要原料合成了含砒基聚氨酯弹性体,发现其热稳定性比MOCA扩链制备的聚氨酯高。由于耐热性较好的砒基和较多芳醚环的引入,且有明显微相分离形成,使得含砒基聚氨酯弹性体具有良好的热性能。

#### 4. NCO : OH 比例对热稳定性的影响

众多研究表明NCO : OH比例对聚氨酯结构有较大的影响。聚氨酯体系中异氰酸酯一方面增加了硬段数量,产生了更多的耐热性刚性链段,另一方面起到了交联作用,增大了交联密度,这两方面的作用都使得随着NCO : OH值的增大,其热稳定性有一定的提高。

邹德荣等<sup>[38]</sup>研究了异氰酸酯数( $R = \text{NCO} : \text{OH}$ )对聚氨酯弹性体性能的影响,结果表明,在其他条件一定时,异氰酸酯数从0.75增加到0.90时,分子结构中硬段的数量急剧增加,加快了微相分离现象的产生,产生强烈的氢键作用,并提高了热稳定性能,且NCO : OH的比例会影响聚氨酯的热降解起始分解温度。



张跃冬等<sup>[39]</sup>研究了 NCO : OH 值对松香改性硬质聚氨酯泡沫塑料性能的影响,结果表明,随着 NCO : OH 值的增大,泡沫体的起始失重温度升高,高温尺寸的稳定性和强度均增加,但当 NCO : OH 值大于 3.0 之后,其高温尺寸的稳定性基本不变,而强度则下降。但是,NCO 基团过量太多,不仅会增加产品的成本,还会发生副反应,产生副产物。

#### 5. 微相分离对热稳定性的影响

Cooper 等<sup>[40]</sup>在研究多嵌段聚氨酯时,首先提出了聚氨酯具有微相分离的本体结构。即由于聚氨酯共聚物中软段与硬段之间的热力学不相容性,软段及硬段能够通过分散聚集形成独立的微区,并且表现出各自的玻璃化温度。聚氨酯弹性体发生微相分离后,硬段微区分布于软段相中起着物理交联点的作用,因而可以显著提高聚氨酯弹性体的力学性能及热稳定性。

聚氨酯树脂中,硬段之间彼此缔合在一起形成硬段微区,其玻璃化转变温度高于室温,在常温下呈玻璃态,微晶或次晶,因此也把它们称为塑料相,通常玻璃化转变温度高,其热稳定性高;软段聚集在一起构成软段微区,其玻璃化转变温度低于室温,故称之为橡胶相。这样在聚氨酯树脂结构中便形成了微相分离结构,软段微区形成连续基底相,硬段微区分布在连续基底相中<sup>[41]</sup>。

从物理角度分析,加工温度随着软化温度的提高而提高,而聚氨酯软化温度取决于微相分离的程度,因此增加聚氨酯微相分离的程度,可显著提高其耐热性。甄建军等<sup>[42-43]</sup>以聚酯多元醇为软段,甲苯二异氰酸酯为硬段,合成了预聚物,在固化过程中,通过添加微相分离促进剂增加弹性体的微相分离程度,使体系初始热分解温度提高了 12.6℃,从而显著提高了聚氨酯的耐热性。

从热力学角度来分析聚氨酯树脂的微相分离程度。热力学角度主要研究软硬段在热力学上的不相容性,因此微相分离与软硬段的结构有很大关系。聚酯型聚氨酯硬段中的—NH—既能与硬段形成氢键也能与软段中—O—形成氢键,因此软硬段有一定相容性。聚酯聚氨酯软段中有较强的极性基团—COO—,与硬段有较好的相容性,因此微相分离程度较小。软段的结晶性也可作为聚氨酯微相分离程度的判断标准,软段的相对结晶度越高,微相分离越完全,其热稳定性越高。由于脲键软硬段溶解度参数差异大于氨酯键,因此脲的软硬段有更大的热力学不相容性,微相分离程度较大,其热稳定性相对较高。脂肪族异氰酸酯形成的氨酯链段与软段具有较好的相容性,其微相分离程度较低,其热稳定性相对较低。而芳香族异氰酸酯形成的氨酯链段则与软段的相容性较差,导致软硬段的微相分离程度较高,其热稳定性相对较高。