

不饱和聚酯/聚氨酯复合体系的研究*

许美萱 肖景松 管云林

(天津大学应化系 天津 300072)

刘文广 姚康德

(天津大学材料科学与工程系 天津 300072)

摘 要 以端羟基不饱和聚酯 (HUP) 与聚氨酯 (PU) 浇注型复合网络聚合物 (CPN₁) 为基材,考察了化学动力学及相分离对 CPN 聚合物物理机械性能的影响。数据揭示了不饱和聚酯/聚酯聚氨酯 (HUP/PU-es)CPN, 当 $r = \text{NCO}/\text{OH} = 0.4$ 时,它的物理力学性能优于不饱和聚酯/聚醚聚氨酯 (HUP/PU-et)CPN 或 HUP/PAPI CPN 组成物。最佳 CPN 可通过调整聚氨酯中软段和硬段组分及网络组成而设计与制备。

关键词 不饱和聚酯,聚氨酯, PAPI, 复合聚合物网络

众所周知,不饱和聚酯树脂为广泛应用的热固性树脂之一,但这类树脂存在性脆的缺点。为进一步扩大不饱和聚酯的应用领域,人们试图采用与其它树脂进行改性,旨在提高它们的力学性能如高强度和高冲击性能,同时可采用传统模塑方法进行加工。

聚氨酯甲酸酯改性不饱和聚酯虽早已商品化,但这方面的应用基础研究则始于 1988 年 Hsu 和 Lee 等^[1-3]进行了对不饱和聚酯与聚氨酯的互穿聚合物网络 (UP/PU)IPN 动力学研究,但其工作未考虑相分离的影响。

为从理论与实际相结合上研究这一类应用明确的不饱和聚酯/聚氨酯复合材料,我们利用端羟基聚(顺丁烯二酸丙二醇酯-共-邻苯二甲酸丙二醇酯) HUP, 分子链上的双键及端羟基的反应活性可与苯乙烯共聚,同时与聚酯聚氨酯 PU-es 或聚醚聚氨酯 PU-et 或与多异氰酸酯化合物 PAPI 等的一NCO 基进行聚加成,形成不饱和聚酯/聚氨酯复合网络聚合物 HUP/PU CPN,就其形成、相分离行为以及结构与性能关系进行对比研究,期望得到综合性能良好的 HUP/PU 复合体系。

1 实验部分

1.1 不饱和聚酯及聚氨酯的合成

不饱和聚酯的合成: 将顺酐、苯酐与丙二醇(均为化学纯)按 1:1:2.5—3 的 mol 比,在 N₂ 气保护下于 160—190℃ 进行缩聚反应,至酸值 < 10,然后用苯乙烯稀释至所需浓度,得到端羟基不饱和聚酯 HUP。

聚氨酯 (PU) 的合成: 将 TDI (化学纯)分别与分子量为 400—2000 的聚丙二醇醚(天津石油化工三厂)及端羟基己二酸-缩乙二醇聚酯于 75℃ 下反应 4 小时得到端异氰酸

* 1994-02-05 收稿

酯聚氨酯 (PU-et 及 PU-es), 用二正丁胺法测定其—NCO 含量。

1.2 不饱和聚酯/聚氨酯 CPN 的制备

称取一定量的不饱和聚酯 HUP 及引发剂 BPO 计算量的 PU-et (或 PU-es)、催化剂辛酸亚锡搅匀静置数分钟用减压法排除气泡, 再加入二甲基苯胺 DMA, 搅匀后迅速注入玻璃模具中, 在 50℃ 下固化, 待初凝后在切片机上切成所需尺寸的试样。

1.3 共固化反应过程分析

HUP 及 PU 两组分共固化反应过程采用溴化钾涂片技术于 NICOLET 170SX FTIR 红外光谱仪上测定—NCO 基消失速度。

1.4 物理力学性能

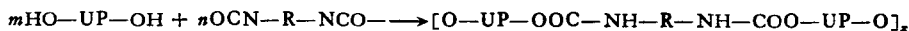
CPN 的玻璃化转变温度 T_g 在 PERKIN-ELMER, DSC-2C 型示差扫描量热仪上以升温速率为 20℃/min 的条件测定。冲击断面形貌在 Hitachi ST-650 扫描电子显微镜上观察。弯曲强度及冲击强度的测定采用 Dynstat VEB 测定仪。抗压强度与粘接剪切强度用 WJ-10 型机械万能试验机, 在 30mm/min 速度下进行。拉伸强度用 LT-500A 型机械拉力试验机, 在 70mm/min 下测定。热失重分析是用 TA-3000 型热失重分析仪, 在空气气氛中于升温速度 20℃/min 条件下测定。

2 结果与讨论

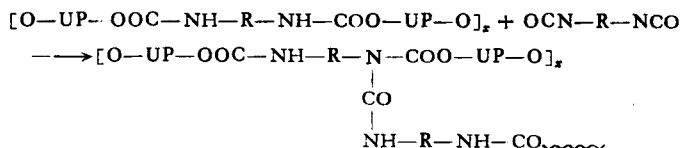
2.1 不饱和聚酯/聚氨酯 CPN 的形成

端羟基不饱和聚酯树脂分子链上含有两种反应基团, 其不饱和双键可与乙烯基单体共聚, 而羟基能与聚氨酯上的一NCO 基反应。反而历程如下:

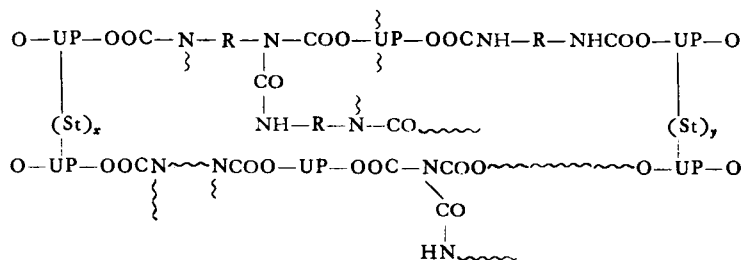
2.1.1 HUP 分子链的端羟基与 PU 链上的一NCO 基反应



2.1.2 交联反应:



2.1.3 HUP 链段上的不饱和键与体系中的苯乙烯 (St) 进行共聚交联反应



为考察形成 HUP/PU-es CPN 的表观反应动力学, 我们以—NCO 与—CH₂—基的红外光谱的相对吸光度 $A_{\text{NCO}}/A_{\text{CH}_2}$ 随时间的变化跟踪。将 PU-es 与 HUP 分别按 $r = \text{NCO}/\text{OH}$ 为 0.4 和 1.0 进行混合, 加入 0.5% 有机锡, 0.05% 引发剂(BPO)和 0.05% DMA, 于 60℃ 将试样涂在 KBr 薄片上, 跟踪测定 2272cm⁻¹ 处—NCO 基团的吸光度

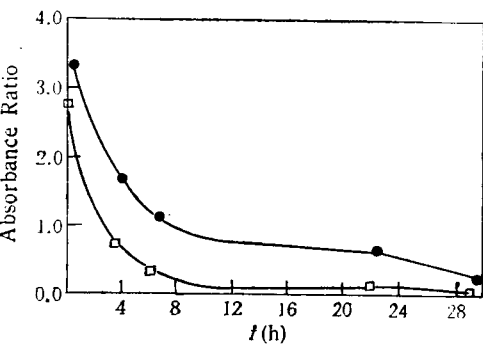


Fig. 1 Absorbance ratio of $A_{\text{NCO}(2272\text{cm}^{-1})}/A_{\text{CH}_2(2952\text{cm}^{-1})}$ of IR spectra against time for UP/Polyesterurethane-CPN
● $r = 1.0$, □ $r = 0.4$

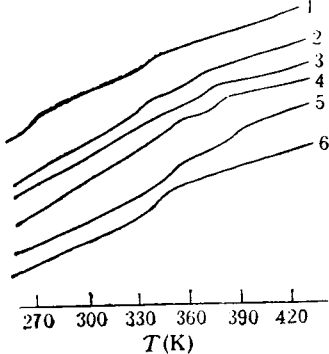


Fig. 2 DSC traces of unsaturated polyester/polyurethane CPN series
1. HUP/PU-es $r = 1.0$, 2. HUP/PU-es $r = 0.4$,
3. HUP/PU-es $r = 0.2$, 4. HUP/PU-et $r = 0.4$,
5. HUP/PAPI $r = 0.4$, 6. HUP

与参比基团(—CH₂—)在 2952cm⁻¹ 处吸光度之比值对时间作图,如图 1 所示,由图可看出, $r = 1.0$ 时反应速度比 $r = 0.4$ 时的反应速率要慢,说明 HUP/PU CPN 的形成受 HUP 含量的影响,此结果与文献相符^[2]。

2.2 HUP/PU 杂混聚合物网络的相分离

图 2 为 HUP/PU CPN_i 的 DSC 图谱,相应的热转变温度列于表 1 中。

Tab. 1 Thermal transition of unsaturated polyester based composite polymer network CPN_i

Sample	Glass transition	temperature $T_g(^{\circ}\text{C})$
Unsaturated polyester HUP	61	
HUP/PAPI with $r = 0.4$	73	111
HUP/PU-et with $r = 0.4$	69	107
HUP/PU-es with $r = 0.2$	89	
$r = 0.4$	56	81
$r = 1.0$	-6	61

由数据可看出: 交联不饱和聚酯网络的玻璃化转变温度为 61℃。以少量聚酯聚氨酯(PU-es)于 $r = 0.2$ 交联时,使玻璃化转变温度移向高温 89℃,其单一的玻璃化转变温度反映了所生成的聚合物网络处于均相。随着参与网络的 PU-es 量增大(由 $r = 0.2、0.4$ 增至 1.0)时,则出现双重玻璃化转变温度,相应于软段和硬段微区的玻璃化转变温度,且 T_g 随 PU-es 组分的增多,向低温方向移动。同时由软段与硬段 T_g 的差值可以看出,PU-es 比 PU-et 及 PAPI 与 HUP 相容性较好。

2.3 HUP/PU 复合网络聚合物的力学性能

2.3.1 静态力学性能 在反应温度、引发剂、促进剂及催化剂用量一定的条件下,测定 HUP/PU CPN_i 在不同当量比 $r = \text{NCO}/\text{OH}$ 时的抗压、粘接剪切、静弯曲及拉伸强度性能,由图 3(a、b、c、d)可见随 $r = \text{NCO}/\text{OH}$ 比值的变化,上述性能均出现极大值。这说明 HUP 与 PU 间存在协同效应,控制适宜的当量比,可使相应的静态力学性能优化。

数据表明,就静态力学性能而言, $r = 0.4$ 的 HUP/PU 综合性能良好,这是因为聚酯聚氨酯与不饱和聚酯有一定相容性,在当量比合适条件下,HUP 在 PU 已参与网络的条件下与苯乙烯共聚反应不致过分受阻,才能形成适宜的相分离水平。而聚醚聚氨酯(PU-et)与不饱和聚酯的相容性不如前者,这就会影响到它的网络在不饱和聚酯网络中形成,故由它构成的 HUP/-et CPN 的静态力学性能要低一些。

要指出的是 HUP/PAPI 网络聚合物的静态力学性能的 NCO/OH 当量比依赖性独特,大致呈 S 形曲线变化。与前者不同,聚亚甲基聚苯基异氰酸酯 PAPI 为直接以—NCO 基参与 CPN 反应,所得聚合物网络刚性较大,这可从 $r = 0.4$ 时, T_g 值分别为 73°C 与 111°C ,相应的抗压强度值在 CPN₁ 系列中最高。而对不锈钢试片的粘接剪切强度最低。从粘合强度分析,柔顺性更大的 HUP/PU-et CPN 的粘接性最好。

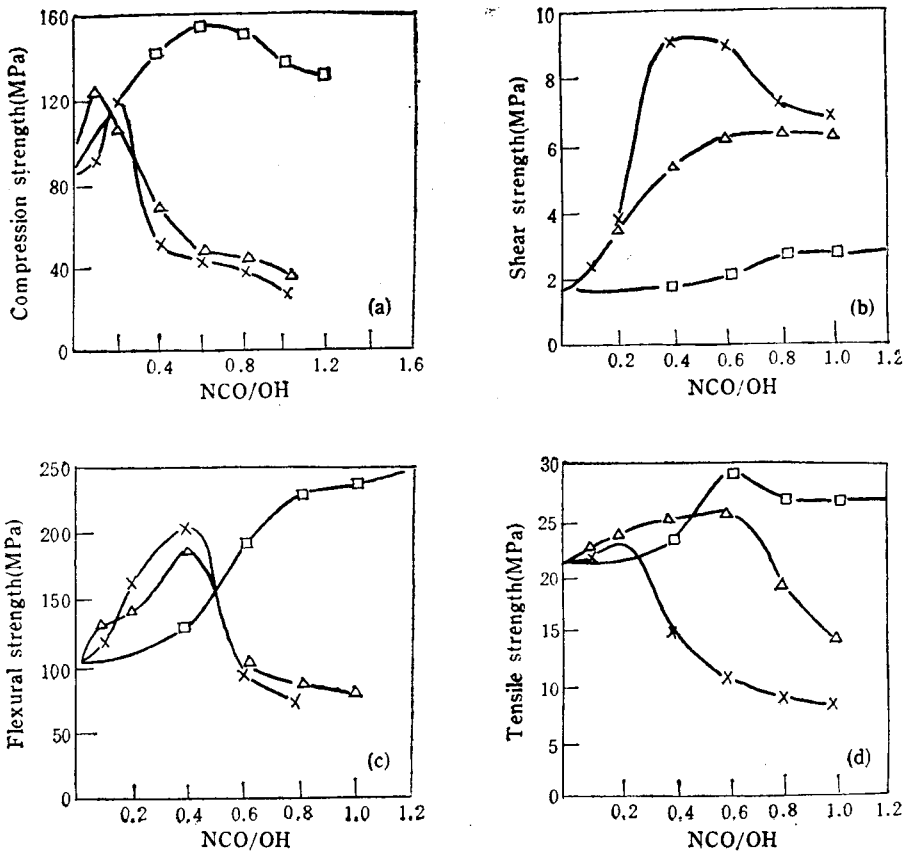


Fig. 3 Static mechanical properties of HUP/PU CPN

△ HUP/PU-es CPN, × HUP/PU-et CPN, □ HUP/PAPI CPN

2.3.2 冲击性能 图 4 所示为 HUP/PU CPN 聚合物的冲击强度的 $r = \text{NCO/OH}$ 当量比依赖性。数据仍然反映出 HUP/PU-es 网络聚合物,特别在 $r = 0.4$ 的性能较其它 CPN 对照物好,充分说明适宜的相分离利于提高其冲击强度。而 HUP/PAPI CPN 的抗冲击性能较差,反映了 CPN 的组成物的柔性为提高冲击性能的必要条件。

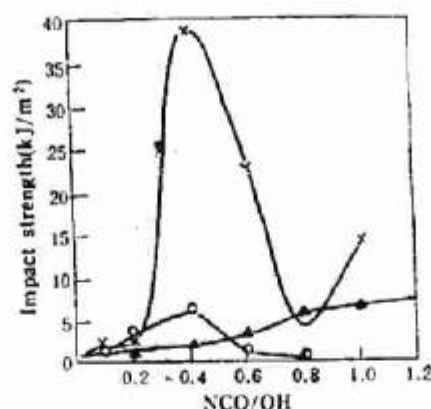


Fig. 4 Impact strength of HUP/PU CPNs

× HUP/PU-es CPN, o HUP/PU-et CPN ▲ HUP/PAPI CPN

2.4 HUP/PU 复合聚合物试样的断裂特性^[4]

由图 5 所示 CPN₁ 试样的冲击断裂试样的断口显微照片, 可见不饱和聚酯/聚酯聚氨酯和不饱和聚酯/聚酯聚氨酯网络聚合物试样均呈塑性断裂, 且前者的断口变形量大于后者。而不饱和聚酯/聚亚甲基聚苯基异氰酸酯复合网络试样断口光滑, 近于脆性断裂, 这些特征与前面所讨论的冲击特性相符。

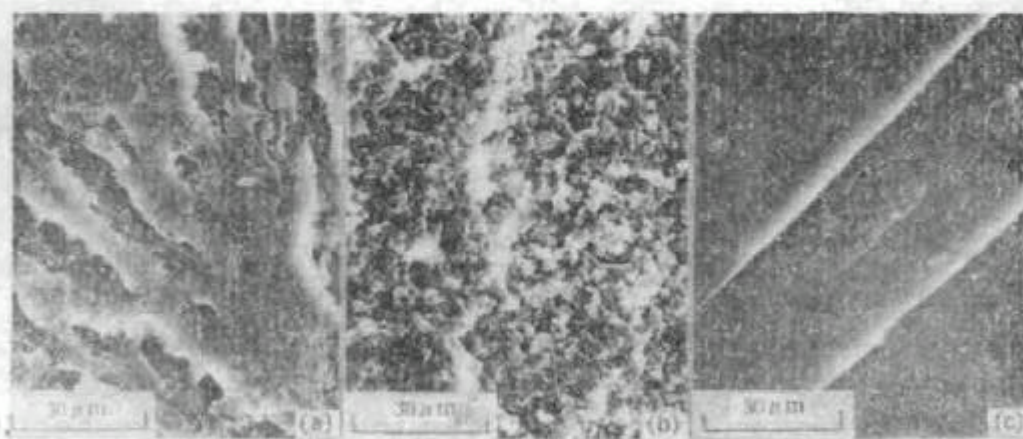


Fig. 5 Micrographs of fractured surfaces of unsaturated polyester/polyurethane $r = \text{NCO/OH} = 0.4$ HUP/PU CPN series ($\times 1000$)

a. HUP/PU-es, b. HUP/PU-et, c. HUP/PAPI

2.5 HUP/PU 复合聚合物试样的热失重

HUP/PU CPN₁ 聚合物试样, 在空气气氛下, 由热重分析测定的参数列于表 2 中。

数据表明不饱和聚酯/聚酯聚氨酯 HUP/PU-es CPN 试样的热氧化稳定性最佳。这是由于聚酯聚氨酯部分提供了较多的酯基与不饱和聚酯相容性较好, 复合网络的内聚能较高使体系较致密之故。

Tab. 2 Thermogravimetric data for unsaturated polyester/polyurethane composite polymer network

Sample	on set temp. (°C)	Temp. of maximum rate(°C)	Temp. of half loss(°C)
HUP	290	380	374
HUP/polyetherurethane			
(PU-et) $r = 0.4$	250	365	359
$r = 0.8$	250	367	389
HUP/polyesterurethane			
(PU-es) $r = 0.4$	250	380	374
$r = 0.8$	250	380	385

参 考 文 献

- [1] Hsu T T, Lee L J. *J Appl Polym Sci*, 1988, **36**(5): 1157
 [2] Lipatov Yu S, Alekseexa T T. *Russion Chemical Reviews*, 1992, **61**(2): 1203
 [3] 许美萱, 肖景松. 高分子通报, 1994, (1): 47
 [4] Michler G H. *Polymer*, 1986, **23**: 323

A STUDY ON COMPOSITE SYSTEM OF UNSATURATED POLYESTER/POLYURETHANE

XU Meixuan, XIAO Jingsong, GUAN Yunlin

(Department of Applied Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072)

LIU Wenguang, YAO Kangde

(Department of Materials Science and Engineering Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Composite polymer networks CPNs, based on hydroxyl terminated unsaturated polyester/polyurethanes were synthesized. The influences of chemical kinetics and phase separation on physico-mechanical properties were investigated. Data reveal that the composite polymer network of unsaturated polyester/polyesterurethane ($r = \text{NCO}/\text{OH} = 0.4$) is superior to its counterparts from polyetherurethane or polymethylene polyphenyl isocyanate, PAPI in mechanical properties. An optimum CPN can be designed and prepared via controlling soft and hard segment components and composition of network.

Key words Unsaturated polyester, Polyurethanes, PAPI, Composite polymer network