

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.03.004

PVAL/PUR 泡沫材料的制备与性能

尹可宁, 彭进, 邹文俊, 张琳琪, 宋旭东

(河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 以聚氨酯(PUR)为气孔调节剂, 聚乙烯醇(PVAL)、甲醛为原料, 在酸性条件下成功制备出了含有不同气孔粒径以及不同形态的 PVAL/PUR 泡沫材料。对 PVAL/PUR 泡沫材料进行了傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征, 测定吸水率、体积密度、气孔率, 测试拉伸强度以及断裂伸长率, 进行了超景深显微镜分析以及扫描电子显微镜(SEM)观察。结果表明, FTIR 谱图显示了 PVAL 与甲醛的缩醛化反应以及 PUR 与 PVAL 发生了化学反应; PVAL/PUR 泡沫材料的吸水率和气孔率随着 PUR 含量的增加而升高, 体积密度随着 PUR 含量的增加而降低; PUR 与 PVAL 质量比为 2:10 和 4:10 时, PVAL/PUR 泡沫材料的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值 24.9 MPa 和 328.5%, 与未加 PUR 的 PVAL 泡沫材料相比分别提高了 31.5% 和 160%; 随着 PUR 含量的增加, PVAL/PUR 泡沫材料中气孔的数量逐渐增加, 直径逐渐变大, 通过调节 PUR 的添加量, 可以做到对气孔结构和大小的可调控化。

关键词: 聚乙烯醇; 聚氨酯; 孔径; 气孔率; 拉伸强度

中图分类号: TQ328.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)03-0022-06

Preparation and Properties of PVAL/PUR Foams

Yin Kening, Peng Jin, Zou Wenjun, Zhang Linqi, Song Xudong

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : Using polyurethane (PUR) as stomatal regulator, polyvinyl alcohol (PVAL) and formaldehyde as raw materials, PVAL/PUR foamed materials with different pore sizes and shapes were successfully prepared under acidic conditions. The PVAL/PUR foamed materials were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), water absorption, volume density, porosity, tensile strength and elongation at break, ultra depth of field microscopy and scanning electron microscopy. The results show that the acetalization of PVAL with formaldehyde and the chemical reaction of PUR with PVAL are obtained by FTIR spectra. The water absorption and porosity of PVAL/PUR foam increase with the increase of PUR content, while the volume density decreases with the increase of PUR content. When the mass ratio of PUR to PVAL is 2:10 and 4:10, the maximum tensile strength and elongation at break of PVAL/PUR foam are 24.9 MPa and 328.5%, which are 31.5% and 160% higher than that of PVAL foam without PUR. With the increase of PUR content, the number and diameter of pores in PVAL/PUR foam materials gradually increase. By adjusting the amount of PUR, the structure and size of pores can be regulated.

Keywords : polyvinyl alcohol ; polyurethane ; pore diameter ; gas hole ratio ; tensile strength

聚乙烯醇泡沫材料(PVF)是以聚乙烯醇(PVAL)为主要原料, 加入发泡剂、交联剂、催化剂或表面活性剂等物质, 经交联发泡成型的发泡材料^[1]。PVF 具有优异的弹性和吸水性^[2], 优良的生物相容性^[3]以及耐磨性^[4], 广泛应用于清洁材料^[5]、美容材料^[6]、功能医用材料^[7]、环保材料^[8]、生物载体材料^[9]和可降解

复合天然高分子材料等^[10]。

PVF 的高气孔率以及弹性使它可以被设计成精加工用抛光磨具。贺献宝^[11]将金刚石和填料分散在 PVAL-酚醛树脂复合溶液中, 在 -20 °C 的低温下反复冷冻得到凝胶, 然后 180 °C 烧结得到金刚石砂轮; 贺献宝^[12]采用 PVAL 作为黏结剂, 二氧化硅作为

基金项目: 河南省重点科技攻关项目(212102210643)

通信作者: 张琳琪, 硕士, 副教授, 主要研究方向为耐高温树脂胶黏剂改性

收稿日期: 2023-02-20

引用格式: 尹可宁, 彭进, 邹文俊, 等. PVAL/PUR 泡沫材料的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(3): 22-27.

Yin Kening, Peng Jin, Zou Wenjun, et al. Preparation and properties of PVAL/PUR foams[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(3): 22-27.

磨料,开发了一种硅片湿法镜面磨削用PVAL砂轮。PVAL砂轮具有独特的气孔结构,孔径为100~400 μm ,通过独特的气孔及其调整,PVAL砂轮在磨削时磨削热的产生少,不会引起堵塞,可以稳定地长时间研磨。但是在不使用造孔剂的情况下,使用PVAL和甲醛在酸性条件下制备的PVF,气孔平均孔径较小,加热后收缩率大^[13],无法满足抛光磨具的制备。聚氨酯(PUR)是一种含有多元醇和异氰酸酯基团的化合物^[14],由于羟基和异氰酸酯会发生一系列反应形成网络交联结构,且异氰酸酯可与水反应释放出二氧化碳^[15],所以PUR是一种很好的泡沫材料,且可以通过调控原料配比来控制气孔的大小和结构^[16]。笔者选用PUR作为气孔调节剂,在酸性条件下,经缩醛化反应制备了气孔粒径为100~400 μm 的泡沫材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVAL (26-99):工业级,安徽皖维集团有限责任公司;

PUR预聚体:工业级,黎明化工研究设计院有限责任公司;

甲醛:分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;

盐酸:分析纯,郑州轩之成化工科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

恒温水浴锅:DZKW-C型,上海树立仪器仪表有限公司;

单相串激电动机:SU1.1/80.220型,上海微特电机有限公司;

电热鼓风干燥箱:DHG-2150C型,郑州生元仪器有限公司;

电子固体密度计:MDJ-300A型,上海邦西仪器科技有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IR Prestige-21型,日本岛津仪器公司;

电子式万能试验机:WDW-50型,济南永科试验仪器有限公司;

超景深显微镜:VHX-6000型,日本基恩士公司;

扫描电子显微镜(SEM):PHENOM PROX型,荷兰Phenom World BV公司。

1.3 PVAL/PUR泡沫材料的制备

将80 g PVAL与920 g蒸馏水放入1 000 mL玻璃烧杯中,用锡纸密封烧杯口,放入恒温水浴锅中,98 $^{\circ}\text{C}$ 下加热2 h后,将搅拌器放入烧杯中,搅拌2 h后取出,密封好冷却到室温,制得质量分数为8%的PVAL溶液。将125 g质量分数为8%的PVAL溶液、10 g 37%的甲醛溶液、1 mL浓盐酸与PUR预聚体加入到塑料烧杯中,使用单相串激电动机在1 000 r/min的转速下搅拌5 min,然后倒入准备好的硅胶模具中,密封好放入电热鼓风干燥箱,60 $^{\circ}\text{C}$ 加热1 h,70 $^{\circ}\text{C}$ 加热2 h,80 $^{\circ}\text{C}$ 加热4 h,90 $^{\circ}\text{C}$ 加热6 h后取出,冷却到室温后取出样品。笔者制备了PUR预聚体与PVAL质量比分别为0:10,1:10,2:10,3:10,4:10,5:10的泡沫材料。

1.4 性能测试

(1) FTIR测试。

采用FTIR仪进行测试,扫描范围为4 000~400 cm^{-1} ,扫描次数为32次,样品制成薄膜进行测试。

(2)拉伸强度测试。

根据GB/T 1040.2-2006,将试样裁成标准哑铃状样条,在万能试验机上进行测试,试验速度为5 mm/min。

(3)吸水率、体积密度和气孔率测试。

基于阿基米德原理,用电子天平称量干试样质量 M_1 ,将样品放入沸水中煮2 h,取出样品,用电子固体密度计称量饱和试样在水中的质量 M_2 ,称量饱和试样在空气中的质量 M_3 。材料的吸水率(W_a)、体积密度(D_b)、气孔率(P_t)由下列公式计算:

$$W_a = \frac{M_3 - M_1}{M_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$D_b = \frac{M_1 \times D_1}{M_3 - M_2} \quad (2)$$

$$P_t = \frac{D_t - D_b}{D_t} \times 100\% \quad (3)$$

式中: D_1 ——测试温度下,浸液的密度, g/cm^3 ;

D_t ——试样的真密度,近似取1.2 g/cm^3 。

(4)超景深显微镜分析试验。

采用超景深显微镜对PVF泡沫样品在垂直与水平两个视角下进行观察,对样品进行三维形貌与气孔结构分析。

(5) SEM分析试验。

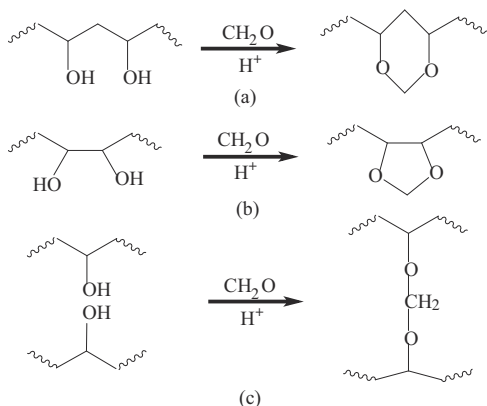
采用SEM对样品的切口进行形貌观察,分析气

孔的大小和分布。

2 结果与讨论

2.1 PVAL/PUR 泡沫材料的合成机理及 FTIR 分析

PVAL 泡沫材料的成型主要靠 PVAL 与甲醛的缩醛化反应,生成聚乙烯醇缩甲醛,反应方式主要有三种。其反应过程为:

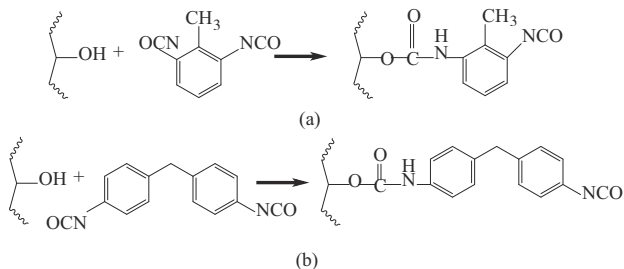


a—分子内间位羟基缩醛化; b—分子内邻位羟基缩醛化;

c—分子间缩醛化

图1 聚乙烯醇缩甲醛反应机理

PUR 预聚体中的异氰酸酯基团可以与 PVAL 上的羟基反应生成氨基甲酸酯。其反应过程为:



a—TDI 与 PVAL 羟基的反应; b—MDI 与 PVAL 羟基的反应

图2 PUR 与 PVAL 的反应方程式

将试样制成薄膜进行 FTIR 测试,图 3 为 PVAL 与 PVF 的 FTIR 谱图,图 4 为 PVAL/PUR 的 FTIR 谱图。图 3 中 $1\,175\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,018\text{ cm}^{-1}$ 处归属醚键 C—

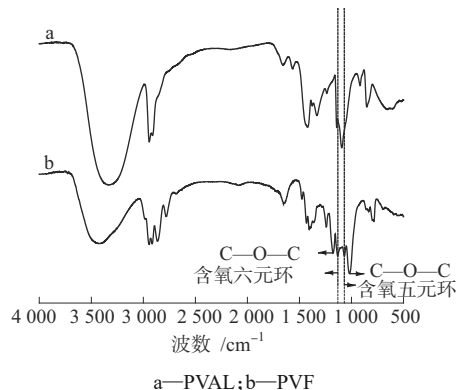


图3 PVAL 与 PVF 的 FTIR 谱图

O—C 伸缩振动, $1\,132\text{ cm}^{-1}$ 处归属含氧六元环特征峰, $1\,070\text{ cm}^{-1}$ 处归属含氧五元环特征峰,由此表明, PVAL 与甲醛发生了缩醛化反应;图 4 中 $3\,306\text{ cm}^{-1}$ 处归属—OH 的弯曲振动, $2\,270\text{ cm}^{-1}$ 处归属—NCO 特征峰, $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 处归属酯基 C=O 伸缩振动, $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处归属 N—H 弯曲振动, $1\,222\text{ cm}^{-1}$ 处归属 C—N 伸缩振动, $1\,096\text{ cm}^{-1}$ 处归属醚键 C—O—C 伸缩振动,由此表明 PUR 与 PVAL 发生了化学反应。

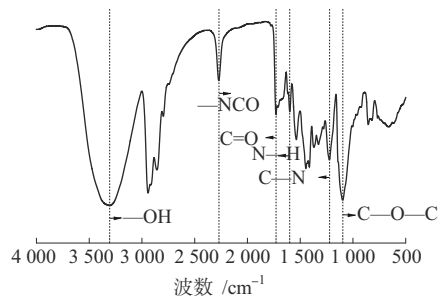


图4 PVAL/PUR 的 FTIR 谱图

2.2 PVAL/PUR 泡沫材料的拉伸性能分析

PVAL/PUR 泡沫材料的拉伸性能如图 5 所示。

由图 5 看出, PVAL/PUR 泡沫材料的拉伸强度和断裂伸长率随着 PUR 含量的增加,都呈现出先增大后减小的趋势,其中当 PUR 与 PVAL 质量比为 2:10 时 PVAL/PUR 泡沫材料的拉伸强度较好,为 24.9 MPa 与 PVF 相比提高了 31.5% ;当 PUR 与 PVAL 质量比为 4:10 时 PVAL/PUR 泡沫材料的断裂伸长率较高,为 328.6% 与 PVF 相比提高了 160% 。PUR 本身具有很好的力学性能和韧性, PUR 加入到 PVAL 中,会形成新的网络结构,使 PVAL 泡沫材料得到 PUR 的性能,使 PVAL 泡沫材料的拉伸强度和断裂伸长率升高;当 PUR 的加入量变大时,会产生大量气孔,且气孔直径和数量会随着 PUR 含量的增加而变大,导致 PVAL/PUR 泡沫材料的拉伸强度降低,而断裂伸长率则会随着 PUR 含量的增加而升高,只有当气孔足够大、足够多时,才会导致其断裂伸长率降低。

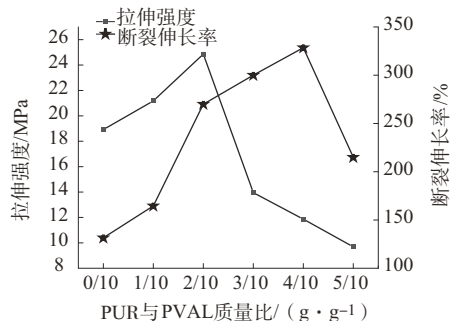


图5 不同PUR加入量对PVAL泡沫材料拉伸性能的影响

2.3 PVAL/PUR 泡沫材料吸水率、体积密度和气孔率分析

表1列出PUR含量对PVAL/PUR泡沫材料性能的影响。从表1可以看出,随着PUR含量的增加,PVAL/PUR泡沫材料的吸水率和气孔率逐渐升高,体积密度呈下降趋势,这归因于随着PUR含量的增加,PVAL/PUR泡沫材料内部气孔的数量以及直径会相应的增多变大,且开孔占比升高,导致PVAL/PUR泡沫材料具有更好的吸水性,由于相同体积下的气孔数量增加,所以气孔率变大,体积密度相应降低。

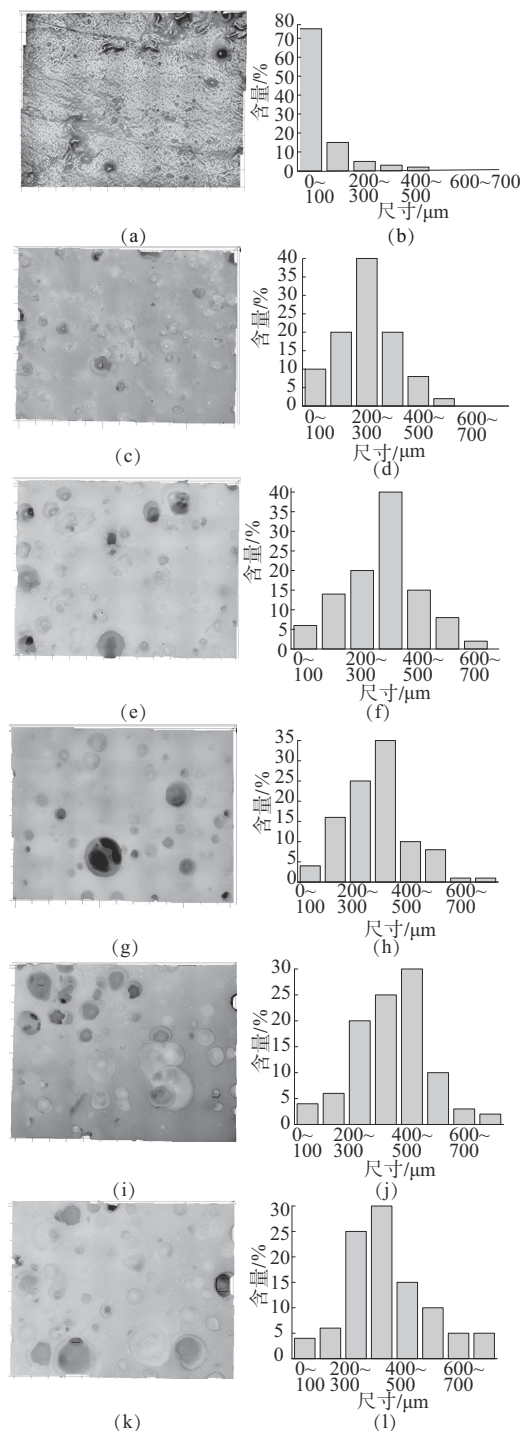
表1 PUR的含量对PVAL/PUR泡沫材料性能的影响

PUR与PVAL质量比	吸水率/%	体积密度/(g·cm ⁻³)	气孔率/%
0:10	2.05	0.282	30.2
1:10	2.86	0.255	38.3
2:10	3.15	0.237	40.8
3:10	3.83	0.201	44.2
4:10	4.88	0.143	47.5
5:10	5.17	0.117	52.3

2.4 PVAL/PUR 泡沫材料超景深分析

使用超景深显微镜对样品进行分析,通过俯视角显示了PVAL/PUR泡沫材料的表面轮廓形态,结果如图6所示。

图6a、图6b是未加PUR的PVAL泡沫材料的气孔结构和尺寸分布,可以明显看出几乎没有较大气孔,表面存在大量细小微孔,分布均匀。当PUR与PVAL质量比为1:10时,图6c中出现大量气孔,图6d中的孔径在250 μm左右,图6e中深色区域相对较少,表明开孔数量较少,气孔形态以闭孔为主。当PUR与PVAL质量比为2:10时,图6e、图6f中气孔数量明显增多,气孔率上升,气孔直径有所增加,最大可达700 μm左右。图中深色区域有所增加,表明开孔数量逐渐增多。当PUR与PVAL质量比为3:10时,由图6g、图6h看出,气孔尺寸进一步扩大,气孔大多为开孔结构,在材料内部形成贯穿的通路,引起气孔周围缺少孔壁的支撑,导致拉伸强度下降。当PUR与PVAL质量比为4:10时,由图6i、图6j看出,气孔不再单独存在,而是连接成片,大气孔数量增多,导致PVAL/PUR泡沫材料的拉伸强度进一步降低。当PUR与PVAL质量比为5:10时,由图6k、图6l看出,气孔直径最大可达800 μm左右,且以大气孔为主,此时的PVAL/PUR泡沫材料具有较低的强度。



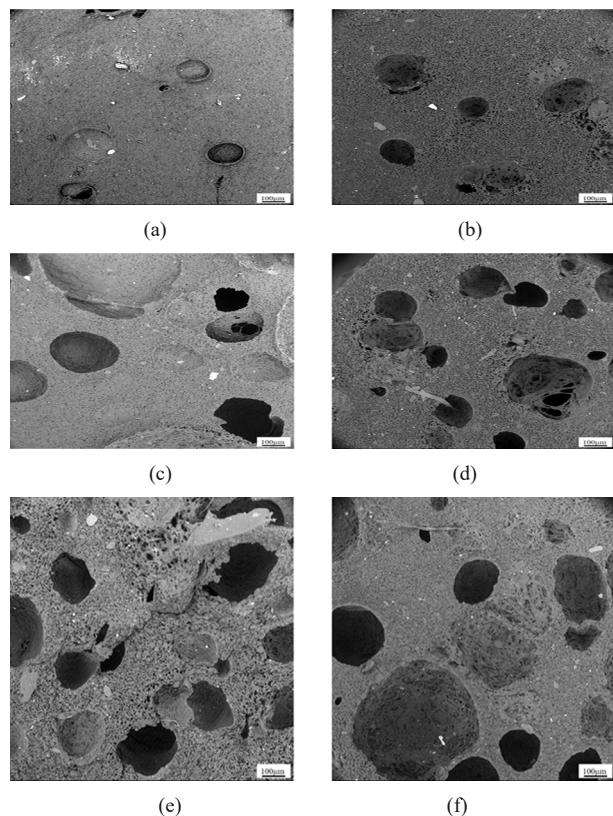
结构,PUR与PVAL质量比:a—0:10;c—1:10;e—2:10;
g—3:10;i—4:10;k—5:10

尺寸分布,PUR与PVAL质量比:b—0:10;d—1:10;f—2:10;
h—3:10;j—4:10;l—5:10

图6 PUR与PVAL质量比为0:10至5:10的泡沫材料气孔结构以及尺寸分布

2.5 PVAL/PUR 泡沫材料SEM分析

通过SEM观察不同PUR添加量的PVAL/PUR泡沫材料截面形貌,结果如图7所示。图7a为不含



a—0:10;b—1:10;c—2:10;d—3:10;e—4:10;f—5:10

图7 不同PUR与PVAL质量比泡沫材料气孔SEM照片

PUR的PVAL泡沫材料,可以看出截面比较光滑,有个别浅小的气泡,主要是在搅拌过程中携带的空气形成的;图7b的PUR与PVAL质量比为1:10,图中形成了较深的气孔,但气孔数量较少,气孔底部有许多小缺口,为半开孔结构;图7c的PUR与PVAL质量比为2:10,图中气孔数量增多,孔径变大,个别气孔底部为完全通透的状态,但大部分气孔状态为闭孔;图7d的PUR与PVAL质量比为3:10,图中气孔数量继续增加,且开孔数量逐渐增多;图8e的PUR与PVAL质量比为4:10,图中气孔之间的间距变小,表明气孔数量明显增多,且气孔的深度有所增加;图8f的PUR与PVAL质量比为5:10,图中出现较大气孔,且气孔连在一起,气孔孔壁相互连接,形成相互连通的贯穿孔洞,降低了PVA/LPUR泡沫材料的拉伸强度。

3 结论

(1) FTIR分析表明,PVAL/PUR泡沫材料的成型主要依靠PVAL与甲醛的缩醛化反应,PVAL与PUR之间发生了化学反应。

(2) PVAL/PUR泡沫材料的吸水率和气孔率随着PUR含量的增加而升高,体积密度随着PUR含量

的增加而降低。

(3)力学性能分析表明,PUR与PVAL质量比为2:10和4:10时,PVA/PUR泡沫材料的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值24.9 MPa和328.5%,与未加PUR的PVA泡沫材料相比分别提高了31.5%和160%。

(4)超景深显微镜与SEM结果表明,PUR含量的增加,会导致气孔的数量以及尺寸变大,且气孔会由闭孔逐渐向开孔形态转变,通过调节PUR的加入量可以做到气孔尺寸和结构的可调控化。

参考文献

- [1] 沙迪.具有多级孔结构的新型聚乙烯醇基复合泡沫材料的制备、乳液分离性能及工程化研究[D].合肥:中国科学技术大学,2021.
Sha Di. Preparation, emulsion separation performance and engineering research of polyvinyl alcohol-formaldehyde (PVF) composite sponges with hierarchical pore structure[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.
- [2] 许雨岑,张毅倩,杨建军,等.还原氧化石墨烯负载纳米银/聚乙烯醇型抗菌水凝胶制备与性能[J].精细化工,2023,40(1):69-74,86.
Xu Yucen, Zhang Yiqian, Yang Jianjun, et al. Preparation and properties of silver-loaded reduced graphene oxide/polyvinyl alcohol antibacterial hydrogels[J]. Fine Chemicals, 2023, 40(1):69-74, 86.
- [3] 程琳,邹琴,邹立扣,等.聚乙烯醇及改性聚乙烯醇/明胶多孔支架的体外生物相容性研究[J].成都大学学报(自然科学版),2012,31(2):113-116,123.
Cheng Lin, Zou Qin, Zou Likou, et al. In vitro biocompatibility of polyvinyl alcohol and modified polyvinyl alcohol/gelatin porous scaffold[J]. Journal of Chengdu University (Natural Science Edition), 2012, 31(2):113-116, 123.
- [4] Mizobuchi A, Hamada T, Tashima A, et al. Polishing performance of a recycled grinding wheel using grinding wheel scraps for the wet polishing of stainless-steel sheets[J]. International Journal of Automation Technology, 2022, 16(1):60-70.
- [5] 路经纬.超亲水/超疏油材料的制备及其油/水分离的性能研究[D].烟台:烟台大学,2021.
Lu Jingwei. Study on the preparation of superhydrophilic/superoleophobic materials and their oil/water separation performance[D]. Yantai: Yantai University, 2021.
- [6] 姜玉,魏风军.聚乙烯醇缩甲醛泡沫塑料的研究进展[J].中国塑料,2011,25(4):12-16.
Jiang Yu, Wei Fengjun. Research progress in poly (vinyl formal) cellular plastics[J]. China Plastics, 2011, 25(4):12-16.
- [7] 杨旭.抗菌型聚乙烯醇基水凝胶材料的制备及其性能研究[D].合肥:中国科学技术大学,2020.

- Yang Xu. Preparation of antibacterial hydrogels based on Polyvinyl Alcohol (PVA) and their properties[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [8] 刘颖,魏敏,杨平华,等.明胶/PVA类肥料包膜材料的制备与环保性能研究[J].中国农学通报,2021,37(14):90-96.
- Liu Ying, Wei Min, Yang Pinghua, et al. Preparation and environmental protection performance of gelatin/PVA coating materials of fertilizers[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2021, 37(14): 90-96.
- [9] 李安.磁性聚乙烯醇缩甲醛生物载体材料的制备及其在污水处理中的应用[D].石家庄:河北科技大学,2022.
- Li An. Preparation and application of magnetic polyvinyl formalin biocarrier materials in sewage treatment[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2022.
- [10] 郭乃妮.环保型高分子可降解材料聚乙烯醇的研究进展[J].皮革与化工,2012,29(1):23-25,30.
- Guo Naini. Research progress on environmentally friendly biodegradable polymer of PVA[J]. Leather and Chemicals, 2012, 29(1): 23-25, 30.
- [11] 贺献宝. PVA砂轮在军工系统和其他方面的应用研究[J]. 新技术新工艺, 2007(10):69-71, 3.
- He Xianbao. Application study of pva grind wheel in military industry and other side[J]. New Technology & New Process, 2007 (10):69-71, 3.
- [12] 贺献宝. 不锈钢管抛光用PVA砂轮耐磨性的研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2006(6):74-77.
- He Xianbao. Study on the wearability of PVA wheel for polishing stainless steel pipes[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2006 (6):74-77.
- [13] Sha D, Zheng R, Wang B, et al. Superhydrophilic polyvinyl alcohol-formaldehyde composite sponges with hierarchical pore structure for oil/water emulsion separation[J]. Reactive and Functional Polymers, 2021. DOI: 10.1016/j.reactfuncpolym.2021.104975.
- [14] 刘恩. 单组分聚氨酯低VOC和低气味发泡料的研制[J]. 精细石油化工进展, 2021, 22(4):30-34.
- Liu En. Study on single component raw material of low VOC and low odour PU foam[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2021, 22 (4):30-34.
- [15] 丁旭. 聚氨酯发泡工艺性能分析与参数优化[D]. 上海:上海交通大学, 2009.
- Ding Xu. Urethane forming process analysis and parameters optimize[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2009.
- [16] 唐欣悦. 聚氨酯发泡法制备多孔陶瓷[D]. 大连:大连交通大学, 2018.
- Tang Xinyue. Preparation of porous ceramics by polyurethane foaming method[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2018.