

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.08.003

网化聚氨酯泡沫塑料的制备、微观结构及其储油性能

潘恒太,张广成,范晓龙,赵龙

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘要:以聚醚多元醇和甲苯二异氰酸酯为主要原材料,三乙醇胺和二月桂酸二丁基锡为催化剂,蒸馏水和三氟三氯乙烷为发泡剂,并加入匀泡剂和开孔剂制备软质开孔聚氨酯泡沫塑料,通过碱液水解法制备网化聚氨酯泡沫塑料。采用光学显微镜及扫描电子显微镜观察泡沫塑料泡孔的微观结构,采用吸油速率和吸油率以及排油速率和油残存率表征网化聚氨酯泡沫塑料的储油能力。结果表明,通过调节两种催化剂用量可以有效控制泡沫塑料的凝胶速率和发泡速率,通过调节两种发泡剂用量可以有效控制泡沫塑料的密度及平均泡孔尺寸,通过调节匀泡剂和开孔剂用量可以有效控制泡沫塑料的孔径、孔径分布及开孔率。碱液浸泡时间为 5 min 时,泡沫塑料的泡壁基本被完全除净,而泡棱保留较为完整,拉伸性能无明显下降。制备出的网化聚氨酯泡沫塑料具有良好的吸油及排油性能,有望作为储油箱填充材料使用。

关键词:网化聚氨酯泡沫;制备;泡孔结构;储油性能

中图分类号: TQ328.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)08-0014-06

Preparation, Microstructure and Oil Absorption Behaviors of Reticulated Polyurethane Foam Plastics

Pan Hengtai, Zhang Guangcheng, Fan Xiaolong, Zhao Long

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract : Taking the polyether polyol and toluene diisocyanate as basic raw materials, triethanolamine and dibutyltin dilaurate as catalysts, distilled water and trifluorotrichloroethane as foaming agents, adding foam stabilizer and cell opener, open cell flexible polyurethane foam plastics were prepared. Then reticulated polyurethane foam plastics were prepared through alkaline hydrolysis method. The microstructures of foam plastics were characterized by optical microscope and scanning electron microscope, the oil storage abilities were characterized by oil absorption rate, absorption ratio, discharging rate and residual ratio. The results indicates that the foam plastics gel and foaming rate can be controlled by changing the amount of two kinds of catalysts, the foam plastics density and average cell size can be controlled by changing the amount of two kinds of foaming agents, the cell size, cell diameter distribution and open-cell ratio can be controlled by changing the amount of foam stabilizer and cell opener. When the soaking time in alkaline treating liquid is 5 min, the cell walls are almost removed completely and the cell struts can be kept intact, the tensile properties don't decrease significantly. The reticulated polyurethane foam plastics is prepared with good oil absorption and discharging properties, it is expected to be used as a kind of filling material for oil storage tank.

Keywords : reticulated polyurethane foam ; preparation ; cell structure ; oil absorption

网化聚氨酯泡沫塑料是由软质开孔聚氨酯泡沫塑料经网化处理后得到的一种高开孔率的泡沫塑料。网化处理方法可分为化学法与物理法,常见的化学法有碱液水解法、蒸汽水解法等;常见的物理法有爆炸法、热空气法等^[1]。网化聚氨酯泡沫塑料具有密度低、开孔率高、耐化学药品性好、阻燃抑爆、流体透过性高等优点,广泛应用于过滤、吸声、防爆抑爆、储油吸油、微生物载体等领域^[2-6]。

网化聚氨酯泡沫塑料在 20 世纪 60 年代初由美国 Scott Paper 公司研制成功。目前,在美国、俄罗斯和日本均已商品化。我国的网化聚氨酯泡沫塑料

于 20 世纪 80 年代中后期开始研制,但至今其生产技术仍不够成熟,主要靠进口,具体表现在网格化程度低,无法准确地控制网化后聚氨酯泡沫塑料泡棱的损伤等^[1-2]。

笔者研究了碱液水解法制备网化聚氨酯泡沫塑料的配方和工艺,通过显微镜观测不同网化时间下泡孔的微观结构,从而能够准确地选择泡沫塑料的网化时间,解决了网格化程度难以控制以及泡棱

联系人:潘恒太,硕士,主要从事各类聚氨酯泡沫塑料的制备和应用研究

收稿日期:2013-05-31

损伤较大的问题,并对制备出的网化聚氨酯泡沫塑料进行了储油性能的应用研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

高活性聚醚多元醇:330N,羟值为32~36 (mg KOH/g),工业品,河北亚东化工集团有限公司;

二月桂酸二丁基锡:化学纯,上海青析化工科技有限公司;

三乙醇胺:化学纯,长沙市有机试剂厂;

匀泡剂:有机硅表面活性剂,AK-8805,工业品,南京德美世创化工有限公司;

开孔剂:有机硅表面活性剂,9905,工业品,南京德美世创化工有限公司;

三氟三氯乙烷:F-113,工业品,济南新佳隆实业有限公司;

甲苯二异氰酸酯(TDI):TDI-80/20,TDI指数为1.05,工业品,日本三井化学株式会社;

氢氧化钠:分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;

异丙醇:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

乙二醇:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

15#航空液压油:中国石油玉门油田公司炼油化工总厂;

蒸馏水:自制。

1.2 主要仪器与设备

电子天平:DT-300A型,常熟市金羊砝码仪器有限公司;

烘箱:101型,北京科伟永兴仪器有限公司;

真空干燥箱:DZ-1BC型,天津泰斯特仪器有限公司;

强力电动搅拌机:JB200-D型,上海标本模型厂;

万能试验机:CTM8303型,深圳新三思计量技术有限公司;

正置金相显微镜:DMM-300C型,上海蔡康光学仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):VEGA 3 LMH型,泰思肯贸易(上海)有限公司。

1.3 试样制备

按质量份精确称取高活性聚醚多元醇100份、

催化剂三乙醇胺0~7份和二月桂酸二丁基锡0~2份、匀泡剂0~8份、开孔剂4份、物理发泡剂三氟三氯乙烷0~33.33份与化学发泡剂蒸馏水0~1.67份,置于容器内,充分搅拌,混合均匀,将混合液置于真空干燥箱中,在0.06 MPa压强下抽真空2次,得到A组分。向A组分中加入已称量的B组分TDI,以700 r/min的转速搅拌15 s后,迅速灌入模具中,并置于60℃烘箱中进行发泡。在烘箱中保温120 min后,取出模具,冷却至室温,开模取出制品,得到软质开孔聚氨酯泡沫塑料。

将制备的软质开孔聚氨酯泡沫塑料置于网化液(氢氧化钠15份、异丙醇15份、乙二醇20份、蒸馏水50份)中进行网化,反复挤捏10 s以排出泡沫内的气体,浸泡5 min后,将聚氨酯泡沫塑料取出,在清水中冲洗5 s后,放入2%的乙酸溶液中挤捏10 s,洗去残余碱液,然后用大量水清洗干净。将洗净的聚氨酯泡沫塑料放入60℃烘箱中烘干,切掉表皮并去掉表面的残渣,得到网化聚氨酯泡沫塑料。

1.4 性能测试

密度按GB/T 6343-2009测试。

拉伸性能按GB/T 6344-2008测试。

泡孔结构分析:用正置金相显微镜与SEM观测网化聚氨酯泡沫塑料的泡孔结构,并用二维图像测量定倍软件(DS-3000 2.2.0)测量泡沫塑料泡棱及泡孔的相关参数,定义二维图中泡沫塑料泡孔长轴长度与短轴长度的平均值为泡孔直径,测量时尽量选取与拍摄平面平行的泡孔进行统计,并至少保证有50个有效数据,泡沫塑料的平均泡孔直径为统计结果的算术平均值。

吸油性能测试:将网化聚氨酯泡沫塑料裁成40 mm×40 mm×40 mm的试样,并称其质量。将试样放入自制网笼内并浸入油中,待浸泡1 min后取出,滴滴1 min后,放在电子天平上进行称量,称量后再次放入油中浸泡,直至其质量不再增加为止。网化聚氨酯泡沫塑料试样的吸油率 α 和吸油速率 β 按照式(1)和式(2)计算:

$$\alpha = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (1)$$

$$\beta = \frac{m_1 - m_0}{t_1} \quad (2)$$

式中: α ——网化聚氨酯泡沫塑料试样的吸油率, g/g;

m_1 ——网化聚氨酯泡沫塑料试样吸油后的质量, g ;

m_0 ——网化聚氨酯泡沫塑料试样吸油前的质量, g ;

β ——网化聚氨酯泡沫塑料试样的吸油速率, g / min ;

t_1 ——网化聚氨酯泡沫塑料试样的吸油时间, min。

排油性能测试:将吸油后的网化聚氨酯泡沫塑料试样从油中取出,滴滴 1 min 后称重。然后将网化聚氨酯泡沫塑料试样放在悬空的铁纱网上,并在其上面放置已知质量的重物,当网化聚氨酯泡沫塑料试样 2 min 内不再向外滴油时,则认为从放上重物时起至该时刻的时间为排油时间,称量网化聚氨酯泡沫塑料试样排油后的质量。排油速率 γ 和油残存率 δ 按照式 (3) 和式 (4) 计算:

$$\gamma = \frac{m_2 - m_3}{t_2} \quad (3)$$

$$\delta = \frac{m_3 - m_0}{m_2 - m_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: γ ——网化聚氨酯泡沫塑料试样的排油速率, g / s ;

m_2 ——网化聚氨酯泡沫塑料试样排油前的质量, g ;

m_3 ——网化聚氨酯泡沫塑料试样排油后的质量, g ;

t_2 ——网化聚氨酯泡沫塑料试样的排油时间, min ;

δ ——网化聚氨酯泡沫塑料试样的油残存率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂用量对软质开孔聚氨酯泡沫塑料形态的影响

聚氨酯发泡时常加入叔胺类催化剂和有机锡类催化剂,通过调节两者的比例与用量来控制泡沫膨胀与凝胶的平衡。表 1 为催化剂用量对软质开孔聚氨酯泡沫塑料形态的影响。

由表 1 可以看出,当三乙醇胺用量过大时,软质开孔聚氨酯泡沫塑料会出现中空现象,甚至在发泡时产生沸腾现象。这主要是由于三乙醇胺催化 H_2O 与 TDI 的反应,生成大量 CO_2 气体,同时放出大量热,使三氟三氯乙烷迅速汽化所致。当三乙醇胺用量较少时,泡沫塑料容易产生收缩。这主要是由于发泡反应不充分,发泡气体未完全冲破泡壁,部分泡

表 1 催化剂用量对软质开孔聚氨酯泡沫塑料形态的影响

三乙醇胺 / 份	二月桂酸二丁基锡 / 份	泡沫塑料形态
0	0.5	泡沫塑料产生收缩
1	0.5	泡沫塑料略有收缩
3	0.5	泡沫塑料结构良好,泡孔均匀
5	0.5	泡沫塑料产生中空现象,出现部分大孔
7	0.5	泡沫塑料发泡时产生沸腾现象
3	0	泡沫塑料生长后凝胶缓慢,产生塌泡现象
3	1	泡沫塑料均匀性较差
3	2	泡沫塑料均匀性差,收缩严重

孔仍为封闭结构,泡沫塑料熟化后温度下降,封闭气体降温后的收缩导致了泡沫塑料的收缩。当二月桂酸二丁基锡用量过大时,泡沫塑料的均匀性差,甚至产生严重收缩。这主要是由于二月桂酸二丁基锡催化凝胶反应,导致体系的黏度增长过快,发泡剂还未完全汽化时,泡沫塑料已经凝胶,少量气体仍封闭在泡孔之中,降温后导致泡沫塑料收缩。当不加入二月桂酸二丁基锡时,凝胶反应过慢,泡沫塑料生长后不能及时固化,产生塌泡现象。当三乙醇胺用量为 3 份、二月桂酸二丁基锡用量为 0.5 份时,泡沫塑料的生长与凝胶速率相匹配,制备出的泡沫塑料结构良好。

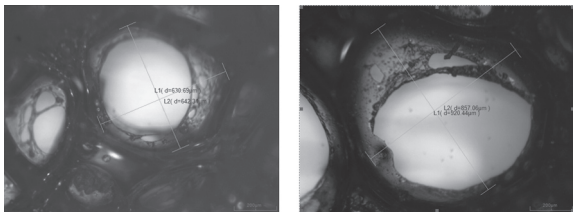
2.2 发泡剂用量对软质开孔聚氨酯泡沫塑料形态的影响

选取蒸馏水作为化学发泡剂,三氟三氯乙烷作为物理发泡剂。TDI 与 H_2O 发生放热反应可以生成不稳定的氨基甲酸与 CO_2 气体,氨基甲酸分解成胺后将进一步与异氰酸酯基团反应,生成一种脲基聚合物,这种脲基聚合物在泡壁表面的相分离有利于提高泡沫塑料的开孔程度。生成的 CO_2 充当发泡剂也能促成开孔,但放热过大时容易烧芯,需配合物理发泡剂使用。所以在发泡剂体系中应选取适当比例,使发泡过程有助于开孔又能快速散热,从而达到预期的发泡效果。表 2 为发泡剂用量对软质开孔聚氨酯泡沫塑料的影响。

由表 2 可以看出,无论是加大物理发泡剂用量还是化学发泡剂用量,软质开孔聚氨酯泡沫塑料的密度都随之下降。当选取化学发泡剂用量为 1.67 份、物理发泡剂用量为 15 ~ 25 份时,软质开孔聚氨酯泡沫塑料无缺陷,泡孔均匀,不产生收缩,密度在 $38.4 \sim 58.2 \text{ kg/m}^3$ 之间。用光学显微镜观察发现 (见图 1),泡沫塑料的泡壁均出现较大程度的破损,形成开孔结构,而泡棱基本保持完整。当物理发泡剂用量由 15 份增加至 25 份时,泡沫塑料的泡孔平均直径由 $636 \text{ }\mu\text{m}$ 增大到 $837 \text{ }\mu\text{m}$ 。

表 2 发泡剂用量对软质开孔聚氨酯泡沫塑料的影响

三氟三氯 乙烷 / 份	蒸馏水 / 份	泡沫塑料密 度 / (kg · m ⁻³)	泡沫塑料形态
0	1.67	76.1	发泡倍率低,泡沫塑料底部出现蜂窝状孔洞,棱角处有收缩
15	1.67	58.2	泡沫塑料无缺陷,泡孔均匀,不产生收缩
25	1.67	38.4	泡沫塑料无缺陷,泡孔均匀,不产生收缩
35	1.67	32.3	发泡时表面有沸腾现象,底部与中心均出现大泡,均匀性差
25	0	55.0	泡沫塑料大孔较多,底部有缺陷
25	0.83	51.2	泡沫塑料略有缺陷,泡孔细小、均匀
25	3.33	34.7	泡沫塑料均匀性差,底部有烧芯现象,收缩严重



(a) (b)

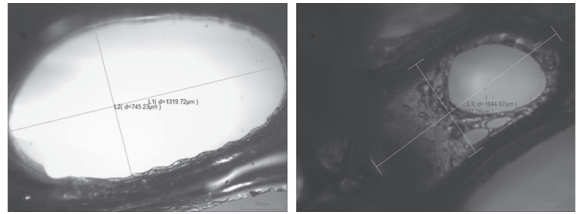
物理发泡剂用量 (化学发泡剂用量为 1.67 份): a—15 份; b—25 份
图 1 物理发泡剂用量不同时泡沫塑料的光学显微照片 (放大 50 倍)

2.3 表面活性剂用量对软质开孔聚氨酯泡沫结构的影响

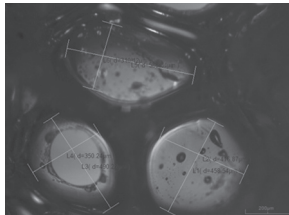
合成聚氨酯泡沫塑料时,匀泡剂是不可缺少的组分,它属于表面活性剂,能够增加各组分的互溶性,起着乳化泡沫塑料物料、稳定泡沫塑料和调节泡孔结构的作用。开孔剂是一类特殊的表面活性剂,一般含疏水性和亲水性链段或基团,它的作用是改变泡沫塑料的表面张力,促使泡孔破裂,提高泡沫塑料的开孔率^[7]。

实验发现,当开孔剂用量为 4 份时,不加入匀泡剂,泡沫塑料泡孔的均匀性差;随匀泡剂用量的增加,泡沫塑料泡孔的均匀性提高;当匀泡剂用量过大时,泡壁变厚,不利于开孔,泡沫塑料收缩严重。当开孔剂用量为 4 份时,匀泡剂用量对泡沫塑料影响的光学显微照片如图 2 所示。通过观察可以发现,随着匀泡剂用量的增加,泡沫塑料的孔径逐渐减小且泡壁逐渐厚实。这是因为匀泡剂可以降低泡沫塑料的表面张力、稳定气泡,有利于体系中小气泡的存在,因此匀泡剂的使用有利于减小泡沫塑料的平均孔径并降低孔径分布^[8]。

图 3 为匀泡剂用量为 1 份时,开孔剂用量对泡沫塑料影响的光学显微照片。由图 3 可以看出,随



(a) (b)



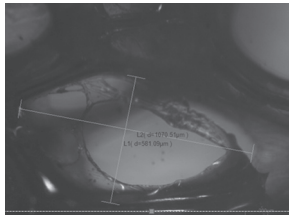
(c)

匀泡剂用量: a—不加匀泡剂 (平均孔径为 1 045 μm);
b—1 份 (平均孔径为 731 μm); c—2 份 (平均孔径为 431 μm)

图 2 开孔剂用量为 4 份时匀泡剂用量对泡沫塑料泡孔影响的光学显微照片 (放大 50 倍)



(a) (b)



(c)

开孔剂用量: a—不加开孔剂 (平均孔径为 321 μm);
b—2 份 (平均孔径为 462 μm); c—2 份 (平均孔径为 808 μm)

图 3 匀泡剂用量为 1 份时开孔剂用量对泡沫塑料泡孔影响的光学显微照片 (放大 50 倍)

着开孔剂用量的增加,泡沫塑料的孔径逐渐增大、泡壁的破损面积逐渐扩大,但开孔剂用量过大时,泡棱会产生缺陷,泡孔的完整性会遭到破坏。

根据实验结果,最终选取匀泡剂用量为 1 份,开孔剂用量为 4 份,此条件下制备出的软质开孔聚氨酯泡沫塑料泡孔均匀,开孔程度较好,平均泡孔直径约为 731 μm。

2.4 碱液浸泡时间对软质开孔聚氨酯泡沫塑料结构的影响

采用碱液水解法对制备好的软质开孔聚氨酯泡沫进行网化处理,并加入异丙醇与乙二醇作为调

速率为 4.24 g/min 。

对制备好的网化聚氨酯泡沫塑料进行排油性测试,分别在吸油充分的网化聚氨酯泡沫塑料上放置 500,3 000 和 5 000 g 的重物(其压强分别约为 3.06,18.36 和 30.63 kPa)进行排油,排油结束后记录排油时间,计算排油速率及油残存率,实验结果如图 8 所示。由图 8 可以看出,随着施加在网化聚氨酯泡沫塑料上的压力的增大,泡沫塑料的排油速率逐渐增大,而残存油率逐渐降低。当压强为 30.63 kPa 时,泡沫塑料的排油时间为 100 s,排油速率为 11.50 g/min ,油残存率仅为 9.79%。

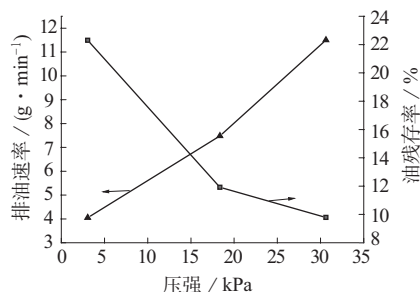


图 8 压强对泡沫塑料排油性能的影响

将吸油、排油后的网化聚氨酯泡沫塑料进行重复实验,实验发现,泡沫塑料的吸油及排油性能基本保持稳定,且对油质无污染,制备出的网化聚氨酯泡沫塑料有望作为储油箱填充材料使用。

3 结论

(1) 催化剂三乙醇胺与二月桂酸二丁基锡的用量分别为 3 份和 0.5 份时,软质开孔聚氨酯泡沫塑料的生长与凝胶速率相匹配,制备出的泡沫塑料结构较好。

(2) 软质开孔聚氨酯泡沫塑料的密度随物理发泡剂和化学发泡剂用量的增加而降低,当化学发泡剂用量为 1.67 份、物理发泡剂用量为 15~25 份时,软质开孔聚氨酯泡沫塑料无缺陷,泡孔均匀,密度在 $38.4 \sim 58.2 \text{ kg/m}^3$ 之间,当物理发泡剂用量由 15 份增加至 25 份时,平均泡孔直径由 $636 \mu\text{m}$ 增大为 $837 \mu\text{m}$ 。

(3) 匀泡剂用量为 1 份、开孔剂用量为 4 份时,制备出的软质开孔聚氨酯泡沫塑料的泡孔均匀,开孔程度较好,平均孔径约为 $731 \mu\text{m}$ 。

(4) 随着软质开孔聚氨酯泡沫塑料在碱液中浸泡时间的延长,碱液腐蚀掉的泡沫塑料的泡壁逐渐增多,当网化时间为 5 min 时,泡沫塑料泡壁基本被完全除净,而泡棱保存较为完整,拉伸性能无明显下降,当网化时间大于 5 min 后,泡沫塑料泡棱逐

渐变细,拉伸性能逐渐降低。

(5) 制备出的网化聚氨酯泡沫塑料吸油 5 min 时,吸油量基本达到饱和,吸油率为 11.15 g/g ,吸油速率为 4.24 g/min 。

(6) 随着施加在网化聚氨酯泡沫塑料上压强的增大,泡沫塑料的排油速率加快,油残存率逐渐降低。当施加 30.63 kPa 的压强时,泡沫塑料的排油时间为 100 s,排油速率为 11.50 g/min ,油残存率仅为 9.79%。

参考文献

- [1] 王翔,王钧,杨小利,等.网状聚氨酯泡沫材料的研究状况及发展方向[J].国外建材科技,2002,23(1):10-12.
Wang Xiang, Wang Jun, Yang Xiaoli, et al. The study and development of reticulated polyurethane foam material[J]. Science and Technology of Overseas Building Materials, 2002, 23(1):10-12.
- [2] 王松,陈朝辉,陈红梅,等.网状聚氨酯泡沫应用进展[J].材料科学与工程学报,2003,21(2):298-301.
Wang Song, Chen Chaohui, Chen Hongmei, et al. Progress in application of reticulated polyurethane foam[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2003, 21(2):298-301.
- [3] Kino N, Nakano G, Suzuki Y. Non-acoustical and acoustical properties of reticulated and partially reticulated polyurethane foams[J]. Applied Acoustics, 2012(73):95-108.
- [4] 郑双忠,高永庭,李美玉.网状聚氨酯泡沫塑料在飞机燃油箱中的应用[J].工程塑料应用,2002,30(6):26-29.
Zheng Shuangzhong, Gao Yongting, Li Meiyu. Application of reticulated polyurethane foam in the airplane fuel tank[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(6):26-29.
- [5] Yang Jae Soo, Cho Sung Man, Kim Byung Kyu, et al. Structured polyurethanes for oil uptake[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005(98):2 080-2 087.
- [6] 张启霞,徐灏龙,吴斌.微生物固定化网状聚氨酯载体的研制[J].工程塑料应用,2007,35(2):41-44.
Zhang Qixia, Xu Haolong, Wu Bin. Study on immobilized microbial reticulate polyurethane carriers[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(2):41-44.
- [7] 刘益军.聚氨酯的助剂(一)[J].聚氨酯,2008(6):92-93.
Liu Yijun. Polyurethane additives(1)[J]. Polyurethane, 2008(6):92-93.
- [8] 梁书恩.聚氨酯泡沫塑料泡孔结构与力学性能关系的研究[D].绵阳:中国工程物理研究院,2005.
Liang Shuen. Relationship between cell structure and mechanical properties of polyurethane foam plastic[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2005.
- [9] Hobbs S Y. The application of structure-property studies to structural foams[J]. Polymer Engineering and Science, 1975, 15(12):854-862.