

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.04.006

PUR 微孔硬质塑封料的研制

聂锡铭¹, 郭腾², 安运成³, 常燕³, 王兆增³

(1. 北方材料科学与工程研究院产业园, 济南 250031; 2. 南京军区驻济南地区军代室, 济南 250031;

3. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要:以蓖麻油与液体 MDI 通过加热的方式合成的异氰酸酯预聚体为 A 组分, 以聚醚多元醇、蓖麻油、水、泡沫稳定剂和催化剂组成的混合物为 B 组分, 以 A 和 B 为双组分制备了 PUR 微孔硬质塑封料, 并探讨了催化剂、水、蓖麻油对塑封料性能的影响。经测试, 当水添加量为 0.5% 时, PUR 微孔硬质塑封料具有较好的力学强度与电性能, 其拉伸强度为 6.9 MPa、压缩强度为 7.2 MPa、介电常数为 1.6, 损耗角正切值为 0.01。

关键词:液体 MDI; 灌封胶; 力学性能; 电性能

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)04-0025-03

Development of Polyurethane Microcellular Foam Molding Compound

Nie Ximing¹, Guo Teng², An Yuncheng³, Chang Yan³, Wang Zhaozeng³

(1. The Northern School of materials science and engineering of industrial garden, Jinan 250031, China; 2. Nanjing Military Representative Office

Resident in Equipment Headquarter in Jinan region, Jinan 250031, China; 3. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: -NCO prepolymerization body synthesized by the castor oil and liquid MDI through heating as A components, with polyether polyols and castor oil, water, foam stabilizer, catalyst into the mixture for B components, polyurethane microporous hard plastic material was made from A and B components. The effect of catalyst, water, castor oil on the performance of the molding compound was discussed. Through testing, When added with 0.5% amount water, polyurethane microporous hard plastic material has good mechanical properties and electrical properties, its tensile strength is 6.9 MPa, compression strength is 7.2 MPa, and the dielectric constant is 1.6, the loss tangent value is 0.01.

Keywords: liquid MDI; encapsulants; mechanical properties; electrical properties

聚氨酯 (PUR) 微孔硬质塑封料具有坚硬光滑的外壳, 刚性大、密度高、压缩强度高, 同时具有优良的耐水性、耐油性、耐低温性、吸振性、电绝缘性、防霉菌性, 因此被广泛用于电子塑封领域。PUR 微孔硬质塑封料在未固化前属于液体状, 具有流动性, 胶液黏度可以根据产品的材质、性能、生产工艺的不同而有区别, 用于精密电子元器件、太阳能、背光源和电器模块的防水、防气体污染的灌注和塑封保护等。

PUR 微孔硬质塑封料主要由 A、B 两组分组成: A 组分主要由低分子量高羟值的聚酯、聚醚和其它含羟基化合物, 以及交联剂、催化剂、泡沫稳定剂、发泡剂组成。多元醇的结构对生成的泡沫性能影响很大, 其分子量大小和官能团数的多少直接影响到 PUR 微孔泡沫的交联度, 交联度越高, 聚合物的硬度就越大, 压缩强度则越高。由于聚酯多元醇黏度大, 流动性差, 操作不便, 不适合做塑封料用, 因此多采用羟值在 350 ~ 580 mg KOH/g 之间, 羟基

官能度在 3 ~ 8 之间, 平均分子量在 400 ~ 800 之间的聚醚多元醇。交联剂用于提高泡沫塑料的力学性能。催化剂起到催化发泡和凝胶反应双重作用, 而泡沫稳定剂用于控制泡沫孔的大小和泡孔结构的稳定性。B 组分由异氰酸酯组成, 异氰酸酯可采用甲苯二异氰酸酯 (TDI), 二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI), 多亚甲基多苯基异氰酸酯 (PAPI) 以及它们的预聚物。与 TDI 相比, MDI 和 PAPI 毒性低、挥发性小, 对操作人员危害小, 且耐热性好, 在微孔硬质塑封料中由于制品要求具有较高的刚性和尺寸稳定性, 因此多采用 MDI 和 PAPI 或它们的预聚物。无论是异氰酸酯部分还是多元醇部分都需要较低的黏度和较好的流动性, 以便在较短时间内充满模腔。制造方法多为一步法和半预聚体法, 半预聚体法特点是可以更好地调节发泡体系的物料黏度且泡沫分

联系人: 聂锡铭, 工程师, 主要从事聚氨酯泡沫材料的研究

收稿日期: 2013-02-06

子结构规整度高,性能更好。PUR 微孔硬质塑封料的设计,应以最终使用性能为目的,对其进行配方设计。包括采用的异氰酸酯体系、聚醚体系、发泡体系、催化剂、泡沫稳定剂等,主要考虑工艺的可操作性,力学性能、电学性能、耐高低温性等要求。

笔者采用半预聚体法,以蓖麻油和液体 MDI 为原料合成了异氰酸酯预聚体,讨论了异氰酸酯预聚体制备过程,蓖麻油和液体 MDI 不同配比以及催化剂、水分对 PUR 微孔硬质塑封料的力学性能、电绝缘性能、浇注工艺性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

聚醚多元醇: NE410, 山东东大有限公司;
液体 MDI: 100HL, 烟台合力 PUR 有限公司;
乙二醇: 北京燕山石化公司;
蓖麻油: 山东天兴化工有限公司;
催化剂 C-225: 北京拓展精细化工有限公司;
二甲基硅油: 50 mPa·s, 美国道康宁公司;
蒸馏水: 自制。

1.2 仪器及设备

增力电动搅拌机: JD-50D 型, 上海标本模型厂;
高频 Q 表: 上海无线电仪器厂;
液压式万能材料试验机: 广州材料试验机厂;
旋转黏度计: NDJ-1 型, 上海天平仪器厂。

1.3 试样制备

先将液体 MDI 加入三口烧瓶, 开动搅拌, 加入蓖麻油, 升温至 80℃, 并在 80℃ 下保温 2.5 h, 将所得预聚体密封保存, 作为 A 组分。将聚醚多元醇、催化剂、匀泡剂、蓖麻油、乙二醇、水按比例依次加入三口烧瓶中, 搅拌 25 min, 将所得混合物密封保存, 作为 B 组分。A 和 B 组分按 3:2 的比例称量, 然后将 A 组分在 1200 r/min 转速下加入 B 组分中, 高速搅拌 10~15 s, 将混合液迅速倒入模具中, 按标准制成规定尺寸的样品, 进行性能测试。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB 9641-1988 测试; 压缩强度按 GB 8813-1988 测试; 密度按 GB 6343-1986 测试; 介电常数和损耗角正切按 GB 1409-1988 测试; 黏度按 GB/T 12008.8-1992 测试。

2 结果与讨论

2.1 液体 MDI 和蓖麻油用量比对塑封料使用性能的影响

在异氰酸酯预聚体合成过程中, 液体 MDI 和蓖

麻油用量比对预聚体黏度大小起着关键作用, 预聚体黏度大小对使用性能有着主要影响, 见表 1。

表 1 液体 MDI 和蓖麻油用量比对 PUR 微孔硬质塑封料黏度影响

液体 MDI / 蓖麻油 用量比	黏度 / (mPa·s)	结晶温度 / ℃	使用性能
4:1	300	7	低温时结晶, 无法使用
3.5:1	1000	-5	黏度适中, 流动性好
2.75:1	4000	-10	黏度大, 流动性差
2.5:1	5400	<-15	黏度大, 流动性差
2.2:1	8900	<-15	黏度大, 流动性差

在蓖麻油用量一定的条件下, 液体 MDI 用量越少, 合成的预聚体黏度就越高, 预聚体的结晶温度就越低, 当异氰酸酯预聚体黏度大于 1500 mPa·s 时在与 A 组分混合后其流动性变差, 由于硬质微孔塑封料凝胶时间短 (60~240 s), 很难充满模腔, 造成缺料现象。而当液体 MDI 与蓖麻油用量比为 4:1 时, 异氰酸酯预聚体黏度为 300 mPa·s, 其结晶温度为 7℃, 此时由于环境温度较低将会无法正常使用, 且黏度较低不利于水发泡体系所产生的 CO₂ 气体的封存。液体 MDI 与蓖麻油最适宜的用量比是 3.5:1, 此时异氰酸酯预聚体黏度为 1000 mPa·s。而且蓖麻油改性液体 MDI 预聚体异氰酸酯官能度的增加将会提高微孔硬质塑封料硬度及其它力学性能。

2.2 水添加量对 PUR 微孔硬泡塑封料性能的影响

为消除溶剂型发泡剂对环境和生命健康的危害, 以蒸馏水为发泡材料。水的作用是与异氰酸酯发生反应生成 CO₂ 气体, 是气泡的原料来源, CO₂ 气体分散于 PUR 塑封料中便于形成泡沫, 同时水与异氰酸酯反应起到扩链的作用。水加入量不可过多, 因为 1 mol 水将消耗 2 mol 的异氰酸酯。其反应如下:



水添加量过多将会消耗过多的异氰酸酯, 使材料的成本升高, 同时脆性增大, 造成塑封料的压缩强度和拉伸强度变差, 水添加量的影响见表 2。

表 2 水加入量对 PUR 微孔硬泡塑封料性能的影响

水加入量 / %	密度 / (kg·m ⁻³)	压缩强度 / MPa	拉伸强度 / MPa	介电常数 / (1 MHz)	介质损耗 角正切值 (1 MHz)
0.2	420	17.0	12.0	1.8	0.01
0.3	375	12.0	10.4	1.7	0.01
0.4	309	8.3	8.0	1.7	0.01
0.5	253	7.2	6.9	1.6	0.01
0.6	202	5.5	6.5	1.6	0.01
0.7	158	4.6	5.4	1.5	0.01

注: 1) 水加入量为相对 100 份聚醚的量。

由表 2 可知,随着水加入量的增多,密度降低、压缩强度和拉伸强度急剧下降,而介电常数和介质损耗角正切值变化不大。在本次试验中根据性能要求,水添加量确定为 0.5%。

2.3 催化剂用量对 PUR 微孔硬质塑封料使用性能的影响

在 PUR 微孔硬质塑封料的制备中,催化剂起着重要的作用,催化剂不仅能提高反应速率,而且是调整发泡工艺的重要手段,选择恰当的催化剂能够在链增长反应和发泡反应之间建立起良好的平衡,使聚合物的形成和气体的发生速率相互协调。此外,在发泡完毕后,塑封料能很好地凝固,使泡沫不致倒塌和收缩。必须具有合适的灌封操作时间,以保证 PUR 塑封料能够在较短时间内充满模腔,避免缺陷。PUR 微孔硬质塑封料要求在异氰酸酯组分和聚醚组分混合后初始阶段的黏度增加不大,以利于物料的流动以充满模腔,后阶段黏度增长要快,一旦发泡 PUR 塑封料充满模腔后即迅速固化。此时,催化剂的选择最为重要,一般的 PUR 硬泡催化剂因反应太快而无法使用,利用延迟催化剂的延迟催化特性,在本实验中使用 C-225 延迟催化剂,可以使反应物料具有充裕的混合时间,较长的起发时间,并赋予混合物料优良的流动性,具有足够的时间充满结构复杂、体积较大的模腔,且能够较好地协同链增长反应和发泡反应的平衡。

C-225 延迟催化剂用量对微孔硬质塑封料使用性能的影响见表 3。

表 3 延迟催化剂用量对微孔硬质塑封料使用性能的影响

C-225 用量 ¹⁾ /s	乳白时间/s	凝胶时间/s	脱黏时间/s
0.2	66	300	10
0.4	64	210	6
0.5	61	172	4.5
0.6	57	166	4
0.7	54	150	4

注: 1)C-225 的用量为相对 100 份聚醚的用量。

由表 3 可知, C-225 延迟催化剂在加入 0.2% 时,其凝胶时间和脱黏时间明显过长,凝胶时间和发泡时间不同步,制备的 PUR 微孔硬质塑封料泡孔不均,产品达不到技术指标的要求。当加入 0.4% 时,其凝胶时间和脱黏时间略长,但最终性能能够满足技术指标的要求。加入量为 0.5%,0.6%,0.7% 时,其乳白时间、凝胶时间和脱黏时间相差并不太大,凝胶和发泡协同效果好。经过比对,本实验中确定加入量为 0.5%。

3 结论

通过以上探讨,用蓖麻油对液体 MDI 进行改性,确定了液体 MDI 和蓖麻油用量比,使液体 MDI 组分的结晶温度降低到 -5℃,保证了其在环境温度较低时能正常使用,同时确定了水分的用量和延迟催化剂的用量。

参考文献

- [1] 方禹声,朱吕民.聚氨酯泡沫塑料[M].北京:化学工业出版社,1994.
Fang Yusheng, Zhu Lumin. Polyurethane foam[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1994.
- [2] 山西化工研究所.聚氨酯弹性体手册[M].北京:化学工业出版社,2001.
Shanxi Research Institute of Chemical Industry. Polyurethane elastomer handbook[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [3] 袁振.特种聚氨酯灌封胶研制[D].北京:北京化工大学,2010.
Yuan Zhen. Development of special polyurethane encapsulants [D]. Beijing: Beijing University, 2010.
- [4] 李三军.聚氨酯灌封胶的技术进展[J].化工新型材料,2001,29(3):3-6.
Li Sanjun. The technical progress of polyurethane potting[J]. Chemical Materials, 2001, 29 (3):3-6.
- [5] 曾勤,刘景民,张红文,等.新型聚氨酯泡沫灌封胶的研制[C].第八届全国绝缘材料与绝缘技术学术会议论文集,2002.
Zeng Qin, Liu Jingmin, Zhang Hongwen, et al. Development of new polyurethane foam encapsulants [C]. The 8th Insulation Materials and Insulation Technical Conference Proceedings, 2002.

恩格尔扩建韩国工厂,欲与日本塑机争夺市场

奥地利塑机生产商恩格尔控股公司正将其韩国工厂的产能翻番,希望借此扩大在亚洲的市场占有率,并获得一部分目前由日企一统天下的精密电子元件生产业务。

在 3 月 12 日在首尔举行的 2013 年韩国国际塑料橡胶工业展览会展会 (KoPlas 2013) 上恩格尔公司在韩国的最高执行官表示,正斥资 800 万欧元扩建其建在平泽市的工厂,将把该厂机器年产能扩大至 1 200 台。

该公司需要花 3~5 年才能达到这一产能水平,现在其位于平泽市的工厂可年产 650 台,恩格尔机械韩国有限公司

的总裁 Robert Bodingbauer 说。

总部设于奥地利 Schwertberg 的恩格尔公司三年前开始在韩国生产全电式注塑机,瞄准高精密市场,包括电子连接器、镜头和 LED 照明,以推动其业务增长。这些市场历来被日本成型机械供应商所垄断,但这家奥地利公司计划大举开拓这一市场。

Robert Bodingbauer 表示:“我们现已在恩格尔总部和恩格尔韩国公司开发出了各种电动机械,我们希望能够打入目前使用这种技术(由日本提供)的企业。我们需要扩大产能来加快响应。” (塑料新闻)