

# 水对硬质聚氨酯泡沫塑料性能的影响研究<sup>\*</sup>

韩海军 丁雪佳<sup>\*\*</sup> 张丽娟 张德强 褚文娟 袁 圆

(北京化工大学北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室,北京 100029)

**摘要** 采用一步法合成了硬质聚氨酯泡沫塑料(PUF-R),考察了水的用量对PUF-R的表观芯密度、导热系数、拉伸强度、弯曲强度、压缩强度等性能影响,并利用扫描电子显微镜观察了泡孔形态。结果表明,随着水用量的增加,RPUF的密度、导热系数、拉伸强度、弯曲强度、压缩强度逐渐降低,储能模量随之下降,而泡孔直径则逐渐增大。

**关键词** 硬质聚氨酯泡沫塑料 发泡剂 力学性能 流变性能

硬质聚氨酯泡沫塑料(PUF-R)是指在一定负荷作用下不发生变形,当负荷过大发生变形后不能恢复到初始状态的聚氨酯(PUR)泡沫塑料<sup>[1]</sup>。PUF-R具有优良的力学性能、较高的比强度、良好的冲击性能和吸能特性以及隔音和绝热性能,在结构支撑、减震缓冲以及隔热保温材料等领域有重要的应用。

在PUF-R配方中,发泡剂的种类和用量都对获得理想硬泡起到非常关键的作用。柏松等<sup>[2]</sup>对合成的全水PUF-R的性能进行了研究,刘新民等<sup>[3]</sup>分析了发泡剂对多功能复合板用PUF-R性能的影响,李力庆等<sup>[4]</sup>对不同发泡剂的PUF-R做了概述,孙刚等<sup>[5]</sup>论述了PUR泡沫塑料所用的发泡剂体系。但上述研究缺乏对PUF-R的系统研究,特别是对其流变性能的研究较少。

笔者以廉价、无毒无污染、反应简单的水( $H_2O$ )作为发泡剂,系统地研究了其对PUF-R的密度、力学性能、流变性能及泡沫形态的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

聚酯多元醇:PS-400A,羟值为 $(400 \pm 20)$  mg KOH/g,青岛瑞诺化工有限公司;

多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI):PM-200,异氰酸酯的质量分数为30.2%~32.0%,烟台万华聚氨酯有限公司;

1,4-丁二醇(BDO)、三羟甲基丙烷(TMP):化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

$H_2O$ :北京自来水厂;

三乙烯二胺(A-33)、二月桂酸二丁基锡(T-12):化学纯,北京精细化学品有限责任公司;

有机硅泡沫稳定剂:B8433,赢创德固赛(中国)投资有限公司。

### 1.2 设备与仪器

万能试验机:LR30K型,英国Ametek有限公

司;

扩展流变仪:ARES型,美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-250,S-4700型,日本Hitachi公司;

导热系数仪:HC-074型,美国EKO仪器贸易有限公司;

真空干燥箱:DZF-2001型,上海浦东荣丰科学仪器有限公司。

### 1.3 试样制备

向聚酯多元醇中加入BDO、TMP、B8433、A-33、T-12、 $H_2O$ 等助剂,用电动搅拌器搅拌混合60 s,转速200 r/min;再迅速加入PAPI,相同转速搅拌120 s,然后倒入自制的模具中,置于40℃真空干燥箱中,使其自由发泡5~6 h;泡沫固化完全后去除表皮,在不同位置截取料块切割打磨,制成标准试样。

### 1.4 性能测试

表观芯密度按GB/T 6343-1995测试;

拉伸强度按GB/T 9641-1988测试;

压缩强度按GB/T 8813-2008测试;

弯曲强度按GB/T 8812.2-2007测试;

导热系数按GB/T 3399-1982测试;

动态流变性能测试:测试方式为平行板,频率范围0.1~100 rad/s,测试温度为160℃,应变5%;

SEM分析:将试样在液氮中脆断,表面喷金后,观察其断面形态并拍照。

## 2 结果与讨论

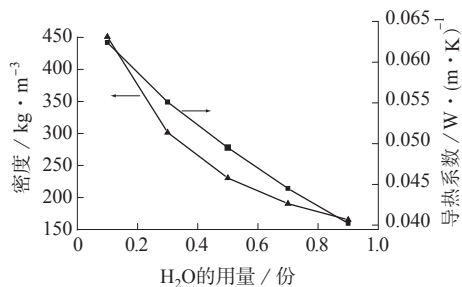
### 2.1 $H_2O$ 的用量对PUF-R密度、导热系数和力学性能的影响

图1示出 $H_2O$ 的用量对PUF-R的密度和导热系数影响。

<sup>\*</sup> 科技部科技人员服务企业行动项目(2009GJA1004508)

<sup>\*\*</sup> 通讯作者

收稿日期:2010-10-27

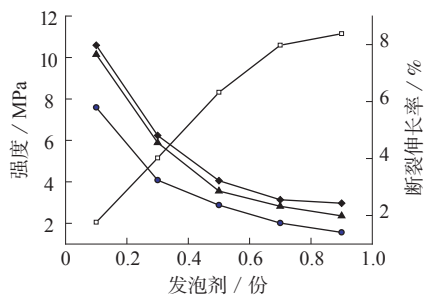
图1 H<sub>2</sub>O 的用量对 PUF-R 密度和导热系数的影响

由图1可以看出,随着H<sub>2</sub>O用量的增加,PUF-R的密度急剧下降,其用量为0.1份时,PUF-R密度为450.98 kg/m<sup>3</sup>;当用量达到0.9份时,PUF-R的密度下降到了165.12 kg/m<sup>3</sup>,仅为用量为0.1份时的36.6%。由此可见,H<sub>2</sub>O的用量对PUF-R的密度有直接的影响。

由于PUF-R中泡孔内的CO<sub>2</sub>都是由H<sub>2</sub>O和异氰酸酯反应而得的,随着H<sub>2</sub>O用量的增加,反应产生的CO<sub>2</sub>量也随之增多,单位体积内微孔数量增加,孔壁变薄,容易并泡而形成大孔,使泡孔尺寸增大,发泡体孔隙度增大,导致PUF-R的密度下降<sup>[6]</sup>。

从图1还可看出,随着H<sub>2</sub>O用量的增加,PUF-R的导热系数降低。主要是因为随着H<sub>2</sub>O的用量增加反应所产生的CO<sub>2</sub>气体越多,而气体的导热系数比固体小得多,因此导热系数下降<sup>[7]</sup>。

图2示出H<sub>2</sub>O的用量对PUF-R力学性能的影响。从图2可看出,随着H<sub>2</sub>O用量的增加,PUF-R的压缩强度、弯曲强度和拉伸强度逐渐减小,而断裂伸长率增加。当H<sub>2</sub>O用量为0.1份时,PUF-R的压缩强度、弯曲强度和拉伸强度分别为10.15、10.59、7.59 MPa,断裂伸长率为1.763%;当其用量为0.9份时,PUF-R的压缩强度、弯曲强度和拉伸强度分别为2.36、2.97、1.56 MPa,降幅分别为76.7%、72.0%和79.4%,而断裂伸长率为8.381%,增幅为375%。

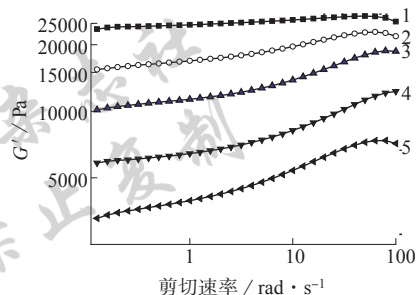
图2 H<sub>2</sub>O 的用量对 PUF-R 力学性能的影响

密度对PUF-R的性能有着最直接的影响,密度的下降对力学性能的降低起了决定性的作用<sup>[6]</sup>。另外,H<sub>2</sub>O用量增加时,胺基化合物产率增大,使生成脲基的反应更易进行,PUF-R变脆。两种作用的共同结果,使压缩强度、弯曲强度及拉伸强度逐渐降低。

综上所述,H<sub>2</sub>O的用量为0.5份较为合适。

## 2.2 H<sub>2</sub>O 的用量对 PUF-R 流变性能的影响

图3为不同H<sub>2</sub>O的用量时PUF-R的动态储能模量( $G'$ )与剪切速率的关系曲线。从图3可以看出,PUF-R的 $G'$ 均随着剪切速率的增加而增加。随着剪切速率的增加,大分子链之间开始蠕动,运动能力增强,更容易对应变做出响应,因此 $G'$ 增加。

图3 不同H<sub>2</sub>O用量时 PUF-R 的  $G'$  与剪切速率的关系曲线

从图3还可以看出,随着H<sub>2</sub>O用量的增加,PUF-R的 $G'$ 随之减小。这是因为H<sub>2</sub>O与异氰酸酯的反应是链增长反应,生成的脲基聚合物又与异氰酸酯反应生成缩二脲,这个反应是交联型反应。所以在H<sub>2</sub>O增加的同时,取代脲和缩二脲也随之增多,可能是因为交联度的增大,在剪切速率的作用下,分子链之间的蠕动减小,运动能力下降,对应变不易做出响应,因此 $G'$ 减小。

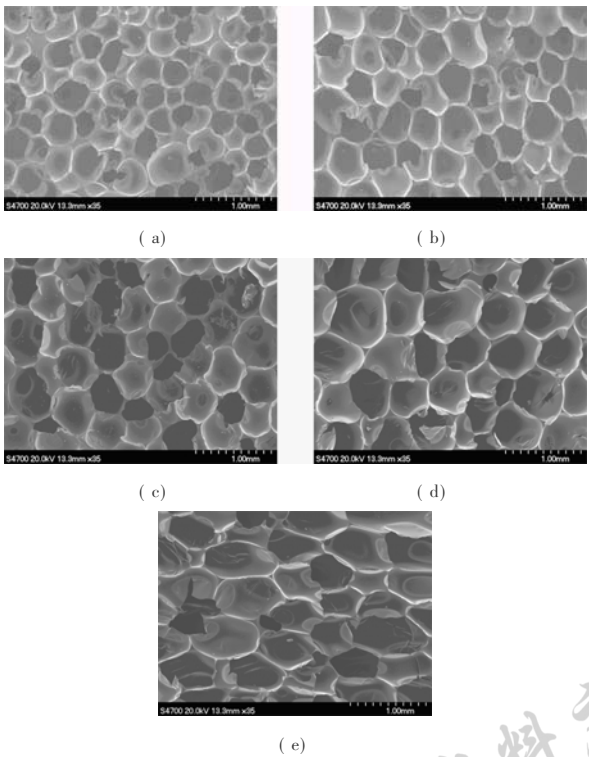
## 2.3 H<sub>2</sub>O 的用量对 PUF-R 的泡孔形态的影响

图4给出不同H<sub>2</sub>O用量时PUF-R的SEM照片。从图4可以看出,随着H<sub>2</sub>O用量的增加,PUF-R的泡孔直径增大。这是由于随着H<sub>2</sub>O用量的增加,H<sub>2</sub>O与异氰酸酯反应生成CO<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>气体的量也随之增加,大量的小泡很容易汇聚成大泡,泡孔直径从而变大。

## 3 结论

(1) 随着H<sub>2</sub>O用量的增加,PUF-R的密度和导热系数急剧下降。当其用量为0.1份时,密度为450.98 kg/m<sup>3</sup>;当其用量达到0.9份时,密度降至165.12 kg/m<sup>3</sup>,仅为用量为0.1份时的36.6%。

(2) PUF-R的压缩强度、弯曲强度和拉伸强度



a—0.1 份; b—0.3 份; c—0.5 份; d—0.7 份; e—0.9 份

图 4 不同 H<sub>2</sub>O 用量时 PUF-R 的 SEM 照片 (×35)

随着 H<sub>2</sub>O 用量的增加逐渐减小, 而断裂伸长率呈现上升的趋势。综合各种性能考虑, H<sub>2</sub>O 的用量以 0.5 份为宜。

(3) PUF-R 的  $G'$  随着剪切速率的提高而增加。随着 H<sub>2</sub>O 用量的增加, PUF-R 的  $G'$  减小, 泡孔直径增大, 导热系数降低。

参考文献

[1] 朱吕民, 刘益军. 聚氨酯泡沫塑料[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[2] 柏松, 魏永祥, 谢奕, 等. 全水发泡硬质聚氨酯泡沫塑料的研制[J]. 聚氨酯工业, 2002, 17(4): 32-34.

[3] 刘新民, 柴正鹏. 多功能复合板用聚氨酯硬质泡沫塑料的性能研究[J]. 新型建筑材料, 2006(2): 26-29.

[4] 李力庆, 朱更生, 谭邦会. 不同发泡剂的硬质聚氨酯泡沫塑料[J]. 合成树脂与塑料, 2001, 18(3): 58-60.

[5] 孙刚, 刘预, 冯芳, 等. 聚氨酯泡沫材料的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(3): 29-36.

[6] 李小斌, 曹宏斌, 张懿. 全水发泡硬质聚氨酯泡沫塑料技术研究进展[J]. 中国塑料, 2004, 18(7): 1-4.

[7] Aleksander Prociak, Jan Pielichowski, Tomasz Sterzynski. Thermal diffusivity of rigid polyurethane foams blown with different hydrocarbons[J]. Polymer Testing, 2000, 19(6): 705-712.

RESEARCH ON THE EFFECT OF H<sub>2</sub>O ON THE PROPERTIES OF THE RIGID POLYURETHANE FOAM

Han Haijun, Ding Xuejia, Zhang Lijuan, Zhang Deqiang, Chu Wenjuan, Yuan Yuan

(Beijing Key Laboratory of Preparation and Processing of Novel Polymer, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**ABSTRACT** One-step polymerization was adopted to synthesize the rigid polyurethane foam. The effect of the amount of H<sub>2</sub>O on the apparent core density, tensile strength, bending strength, compressive strength and dynamic rheology property of the material was investigated. In addition, the morphology of hole was observed by SEM. The results indicated that the density, heat conductivity, tensile strength, bending strength, compressive strength and storage modulus of rigid polyurethane foam plastics synthesized decreased with the amount of H<sub>2</sub>O increasing, while the diameter of the holes increased.

**KEYWORDS** rigid polyurethane foam, foaming agent, mechanical properties, rheology property

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No \_\_\_\_\_

读者姓名 \_\_\_\_\_ 单位 \_\_\_\_\_ 邮政编码 \_\_\_\_\_

通讯地址 \_\_\_\_\_ 电话 \_\_\_\_\_ E-mail: \_\_\_\_\_

欲获得《工程塑料应用》\_\_\_\_\_ 年第 \_\_\_\_\_ 期第 \_\_\_\_\_ 页 \_\_\_\_\_

广告中有关 \_\_\_\_\_ 的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031