

头盔衬垫用聚氨酯泡沫塑料的制备与性能研究

李婷 张广成 陈营 陈挺

(西北工业大学理学院,西安 710072)

张晓 张友刚 彭华

(航空救生装备有限公司,襄樊 441003)

摘要 介绍聚氨酯(PUR)泡沫塑料的制备原理,对硬质PUR泡沫塑料、半硬质PUR泡沫塑料和聚苯乙烯(PS)泡沫塑料的力学性能及其在不同环境条件下的性能变化进行对比分析,并对成型出的硬质和半硬质PUR泡沫塑料衬垫进行穿透和碰撞试验。结果表明,硬质PUR泡沫塑料的韧性较PS泡沫塑料高,强度较PS泡沫塑料低,但随着密度的增大,硬质PUR泡沫塑料的力学性能与PS泡沫塑料的差距减小;PUR泡沫塑料的耐环境性优于PS泡沫塑料;硬质和半硬质PUR泡沫塑料衬垫的抗穿透性能和碰撞性能满足GJB 1564-1992的技术要求,PUR泡沫塑料可以取代PS泡沫塑料用于飞行员头盔衬垫。

关键词 聚氨酯 泡沫塑料 头盔衬垫 性能 环境试验

传统飞行员保护头盔由复合材料外壳、聚苯乙烯(PS)泡沫塑料硬衬和聚氨酯(PUR)泡沫塑料软垫等组成。复合材料外壳提供了头盔的基本外形、尺寸、强度、刚度和装配其它附件的定位孔或连接孔,为主承载构件。PS泡沫塑料硬衬和PUR泡沫塑料软垫作为吸能材料,用于吸收高速冲击能量,延缓冲击力的作用时间,对飞行员起到救生保护作用。

现有飞行员头盔是经过头型数据统计分析后分大、中、小3种不同型号制作的。由于飞行员个体头型的差异,使得飞行员佩戴头盔舒适性不好,难以做到头盔与头型的一一对应。分析认为现用PS硬衬的硬度高、变形小、透气性差,飞行员头型差异较大时造成硬衬难以缓解头与外壳之间的作用力。

为解决现有飞行员头盔佩戴舒适性问题,并实现飞行员头盔的个性化定制,可通过计算机扫描人体头型,快速成型头型树脂阳模,与树脂阴模形成衬垫成型型腔,然后浇注成型PUR泡沫塑料衬垫。与PS硬衬相比,PUR泡沫塑料衬垫可在室温、低压下快速发泡成型,而且可以通过改变配方很容易实现由软质到硬质的连续性变化,弹性可调节范围广,开孔率较高,透气性较好,成型容易,生产效率高。因此,探索用PUR泡沫塑料取代PS泡沫塑料作为头盔衬垫,实现飞行员头盔的个性化定制具有重要的应用价值^[1]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

高活性聚醚多元醇:河北亚东化工集团有限公司;

组合聚醚多元醇:河北亚东化工集团有限公司;
多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI):拜耳(中

国)公司;

匀泡剂:金陵石化公司;

复合催化剂:自制;

PS泡沫塑料:自制。

1.2 设备及模具

万能试验机:CTM8303型,深圳新三思测量技术有限公司;

恒定湿热试验机:SH010型,上海实验仪器有限公司;

穿透和碰撞性能试验机:HSAT-1200型,日本吉田精机株式会社;

铝制模具:260 mm × 260 mm × 35 mm,自制;

快速成型头盔衬垫树脂模具:深圳海维斯特科技术有限公司。

1.3 试样制备

(1) PUR泡沫塑料的制备

将精确称量的聚醚多元醇、匀泡剂和复合催化剂(A组分)置于容器内,高速搅拌混合均匀,再加入所需配比的PAPI(B组分),高速搅拌30 s后浇注到模具中,在20~40℃进行发泡,15 min后打开模具取出样品,在常温下放置72 h或在70℃下保温12 h进行熟化;开模,切掉表皮,得到PUR泡沫塑料样品。

(2) PUR泡沫塑料头盔衬垫的制备

分别在快速成型头盔衬垫树脂模具的阴、阳模上涂3~4次脱模剂,称量A、B组分并搅拌均匀,然后倒入阴模,合上阳模,锁紧模具,30~60 min后打开模具取出PUR泡沫塑料头盔衬垫,再在常温下熟

化 72 h。

1.4 性能测试

密度按 GB/T 6343 - 1995 测试;

压缩强度按 GB/T 8813 - 1988 测试;

弯曲强度按 GB/T 8812 - 1988 测试;

拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 9641 - 1988 测试;

50% 压缩永久变形按 GB/T 6669 - 2001 测试;

回弹性按 GB/T 6670 - 1997 测试^[2-4];

低温贮存按 GJB 150.4 - 1986 中 4.1 条进行试验, 试验温度为 -50℃, 试验时间为 24 h;

高温贮存按 GJB 150.3 - 1986 中 4.1 条进行试验, 试验温度为 70℃, 试验时间为 48 h;

湿热贮存按 GJB 150.9 - 1986 进行试验, 试验温度为 40℃、相对湿度为 (95 ± 3)% , 试验时间为 48 h;

抗穿透性能按 GJB 1564 - 1992 测试, 穿透高度 1 m, 穿透能量 29.4 J;

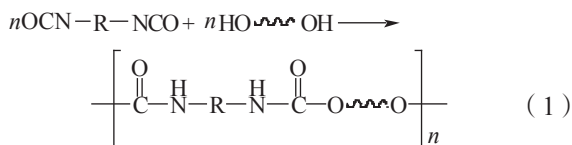
碰撞性能按 GJB 1564 - 1992 测试, 碰撞能量 73.5 J。

2 结果与讨论

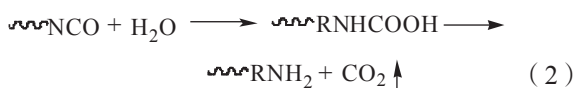
2.1 PUR 泡沫塑料的制备原理

PUR 泡沫塑料的制备是物理过程与化学过程同步存在的过程, 物理过程包括气泡核的形成、气泡核的成长及泡沫体的稳定^[5], 化学过程包括链增长反应、发泡反应和交联反应。

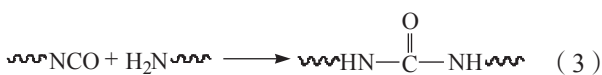
(1) 异氰酸酯与羟基反应生成聚氨基甲酸酯, 见式 (1)。



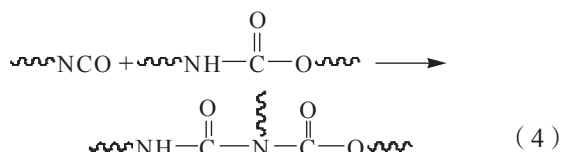
(2) 异氰酸酯与水反应生成不稳定的氨基甲酸, 然后迅速分解成胺和 CO₂, 见式 (2)。



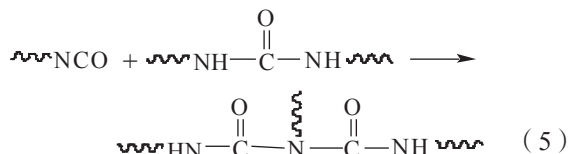
胺基还可以进一步和异氰酸酯基团反应生成含有脲基的聚合物, 见式 (3)。



(3) 氨基甲酸酯基团中氮原子上的活泼氢与异氰酸酯反应, 形成脲基甲酸酯交联键, 见式 (4)。



(4) 脲基中氮原子上的氢也可与异氰酸酯反应形成缩二脲交联, 见式 (5)。



上述 5 种反应在合适催化剂的存在下均能在室温下快速进行, 为实现头盔衬垫用 PUR 泡沫塑料在低温、低压下快速成型提供了可能^[6]。通过选择不同的异氰酸酯、多元醇、催化剂、发泡剂、表面活性剂等原料及配比, 调节 5 种反应的速率和反应程度, 可以获得不同密度、硬度和性能的 PUR 泡沫塑料。

2.2 硬质 PUR 泡沫塑料和 PS 泡沫塑料的力学性能对比

将组合聚醚多元醇 A 组分与 PAPI B 组分按优化的质量配比 100/89.95 计量后进行高速混合, 然后注入到模具中进行室温发泡, 再经 70℃/12 h 的高温熟化制得硬质 PUR 泡沫塑料。在模具体积固定的前提下, 调节注入模具中混合料的总量, 从而制得相同配方不同密度的硬质 PUR 泡沫塑料, 其力学性能与同密度 PS 泡沫塑料的对比结果见表 1。

表 1 不同密度硬质 PUR 泡沫塑料和 PS 泡沫塑料的力学性能对比

密度 / kg · m ⁻³	压缩强度 / kPa		拉伸强度 / kPa		断裂伸长率 / %		弯曲强度 / kPa	
	PS	PUR	PS	PUR	PS	PUR	PS	PUR
50	347	262	700	461	2.90	9.91	842	530
60	512	384	779	573	2.43	7.52	991	661
70	580	506	860	701	2.31	5.13	1130	794
80	651	628	940	842	2.23	3.73	1273	921

由表 1 可见, 随着密度的增大, PS 和 PUR 泡沫塑料的压缩强度、拉伸强度、弯曲强度均明显增加, 断裂伸长率则下降^[6]。相同密度下硬质 PUR 泡沫塑料的断裂伸长率高于 PS 泡沫塑料, 可见硬质 PUR 泡沫塑料的弹性和韧性较 PS 泡沫塑料高, 有利于头盔衬垫吸收高速冲击能量。随着密度的增大, 硬质 PUR 泡沫塑料的力学性能与 PS 泡沫塑料的差距减小。当 PUR 泡沫塑料的密度为 60 ~ 80 kg/m³ 时, 力学性能能够达到指标要求 (即压缩强度大于 300 kPa, 拉伸强度大于 400 kPa, 弯曲强度大于

300 kPa),可满足使用要求。

2.3 半硬质 PUR 泡沫塑料的力学性能

采用高活性聚醚多元醇为主、组合聚醚多元醇为辅的多元醇组合及 PAPI 等原料按优化配方制得半硬质 PUR 泡沫塑料,同样在模具体积固定的前提下调节注入模具中混合料的总量制得相同配方不同密度的半硬质 PUR 泡沫塑料,其力学性能见表 2。

表 2 半硬质 PUR 泡沫塑料的力学性能

项 目	密度/kg·m ⁻³			
	50	60	70	80
50% 压缩强度 /kPa	60	77	96	123
拉伸强度 /kPa	176	218	260	302
断裂伸长率 /%	17	31	35	27
50% 压缩永久变形 /%	8	6	5	4
回弹率 /%	41	33	26	18

由表 2 可以看出,随着半硬质 PUR 泡沫塑料密度的增大,其 50% 压缩强度、拉伸强度增加,断裂伸
 长率先增加后降低,50% 压缩永久变形和回弹性降低。这说明可以通过密度的控制调控半硬质 PUR
 泡沫塑料的强度与弹性。

2.4 环境条件对泡沫塑料性能的影响

PS 泡沫塑料和 PUR 泡沫塑料经不同环境贮存后的性能对比如表 3 所示。

表 3 不同环境贮存后的性能对比

项 目	PS	硬质 PUR	半硬质 PUR
密度 / kg·m ⁻³	室温	50.0	50.0
	高温	49.7	49.8
	低温	50.7	49.5
	湿热	49.4	50.1
压缩强度 ¹⁾ / kPa	室温	347.0	262.0
	高温	386.0	263.0
	低温	365.0	264.0
	湿热	322.0	243.0

注:1) 半硬质 PUR 泡沫塑料的压缩强度为 50% 压缩强度。

由表 3 可见,PS 泡沫塑料和 PUR 泡沫塑料在高温、低温、湿热环境贮存后,密度基本不变。PS 泡
 沫塑料在高温和低温环境贮存后压缩强度有所提高,湿热老化后压缩强度降低;硬质 PUR 泡沫塑料
 在高温和低温贮存后压缩强度基本不变,湿热老化后压缩强度降低;半硬质 PUR 泡沫塑料在高温贮存
 后压缩强度略有增加,在低温贮存和湿热老化后压缩强度略有降低。

PS 泡沫塑料是通过可发泡粒子在模具内发泡成型制得的,不同泡沫粒子的密度存在差异,并且泡
 沫粒子间尚有未填充间隙,高温条件下 PS 泡沫粒子进一步膨胀,使粒子之间的间隙减小。另外,高温使

更多发泡剂戊烷溢出泡沫体,减小了对 PS 泡沫塑料的增塑作用。因此,高温贮存使得 PS 泡沫塑料的压
 缩强度略有提高。低温贮存中,PS 泡沫塑料泡孔中的戊烷冷凝产生低压,泡沫体外的空气通过渗透作
 用进入泡孔中,恢复常温泡孔内气体压力大增,且短期内压力降低较少。因此,低温贮存后 PS 泡沫塑料
 的压缩强度亦略有提高。湿热老化后,水进入 PS 泡沫塑料的粒子间隙中起润滑作用,并破坏粒子间的
 粘结;部分水分子溶入 PS 基体中,起到增塑作用,降低分子间的作用力,因此湿热老化后 PS 泡沫塑料的
 压缩强度下降。

硬质和半硬质 PUR 泡沫塑料经高低温环境后压缩强度没有明显变化,但经湿热老化后压缩强度
 均有所降低。这是由于硬质和半硬质 PUR 泡沫塑料的分子结构中部分泡孔是开孔结构,湿热老化过
 程有利于水蒸气渗透到泡沫塑料内部;而且 PUR 分子结构中含有能够水解的酯基和酰胺基,因此,湿热
 老化后其压缩强度降低^[7]。

2.5 穿透试验和碰撞试验

用复合材料外壳与 PUR 衬垫、软垫组成头盔试验件进行穿透和吸收碰撞能量试验,结果见表 4、表
 5。

表 4 不同衬垫头盔的穿透试验结果

头盔组成	PUR 密度 / kg·m ⁻³	穿透部位	试验结果
外壳 + PUR 硬衬 ¹⁾	67	顶部	穿透
外壳 + PUR 硬衬 + 软垫	63	顶部	没有穿透
外壳 + PUR 半硬衬 ²⁾ + 软垫	79	顶部	没有穿透

注:1) 硬质 PUR 衬垫; 2) 半硬质 PUR 衬垫。

表 5 不同衬垫头盔的碰撞试验结果

样品号 ¹⁾	密度 / kg·m ⁻³	碰撞部位	最大加速 度 /m·s ⁻²	碰撞时 间 ²⁾ /ms	碰撞时 间 ³⁾ /ms
1 [#]	74	前	1201.48	0	0
2 [#]	70	后	1067.22	0	0
3 [#]	76	左	1355.34	0	0
4 [#]	76	右	1523.90	0	0.665
5 [#]	76	前	1585.64	0	1.085
6 [#]	76	后	1907.80	0	2.015
7 [#]	76	左	1740.48	0	1.925
8 [#]	76	右	1748.32	0	1.725

注:1) 1~4[#]样品中衬垫为硬质 PUR,5~8[#]样品中衬垫为半硬
 质 PUR; 2) 加速度 1960 m/s²; 3) 加速度 1470 m/s²。

由表 4 可看出,未加软垫时硬质 PUR 头盔被穿
 透了,这是由于没有加入软垫使得头盔与试验装置
 贴合不紧密。加上软垫后,含硬质 PUR 或半硬质
 PUR 衬垫的头盔都没有被穿透,PUR 衬垫满足 GJB

1564 - 1992 要求。

GJB 1564 - 1992 中要求碰撞试验加速度峰值不能超过 3920 m/s^2 , 加速度为 1960 m/s^2 时的碰撞时间不能超过 2 ms , 加速度为 1470 m/s^2 时的碰撞时间不能超过 4 ms 。由表 5 可见, 硬质和半硬质 PUR 泡沫塑料衬垫组成的头盔都能达到 GJB 1564 - 1992 要求。

3 结论

(1) 相同密度时硬质 PUR 泡沫塑料的强度低于 PS 泡沫塑料, 但 PUR 泡沫塑料的韧性较 PS 泡沫塑料高, 随着密度的增大, 硬质 PUR 泡沫塑料与 PS 泡沫塑料的力学性能差距减小。

(2) 硬质和半硬质 PUR 泡沫塑料在高低温环境试验中压缩强度变化很小, 耐环境性优于 PS 泡沫塑料。

(3) 复合材料外壳与硬质、半硬质 PUR 衬垫、软垫组成的头盔试验件能够满足 GJB 1564 - 1992 要

求, PUR 泡沫塑料可以代替 PS 泡沫塑料用作飞行员头盔衬垫。

参考文献

[1] 张广成, 李名琦, 蒋海滨. 头盔衬垫用聚氨酯泡沫塑料的研究 [J]. 宇航材料工艺, 2001 (5): 39 - 41.

[2] 孙清峰, 栾森, 于鹏程, 等. 低密度高硬度高回弹泡沫用组合料的开发 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5 (4): 45 - 47.

[3] 田雨, 张杰, 韦永继, 等. 一步法制备高硬质聚氨酯弹性体 [J]. 聚氨酯工业, 2001, 16 (1): 40 - 42.

[4] 邹军. 航空用阻燃硬质 PUR 泡沫塑料的研制 [J]. 工程塑料应用, 2004, 32 (8): 19 - 20.

[5] 方禹声, 朱吕民. 聚氨酯泡沫塑料 [M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1994: 46 - 55.

[6] Saha M C, Kabir Md E, Jeelani S. Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles [J]. Materials Science and Engineering, 2008, 479: 213 - 222.

[7] 刘元俊, 贺传兰, 邓建国, 等. 硬质聚氨酯泡沫塑料室温贮存老化机理研究 [J]. 含能材料, 2006, 14 (1): 56 - 58.

PREPARATION AND PERFORMANCE OF POLYURETHANE FOAM USED IN HELMET LINER

Li Ting, Zhang Guangcheng, Chen Ying, Chen Ting

(School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Zhang Xiao, Zhang Yougang, Peng Hua

(Aerospace Life-Support Industries, Ltd., Xiangfan 441003, China)

ABSTRACT The preparation principle of polyurethane(PUR) foam was presented. The mechanical properties of rigid PUR, semi - rigid PUR and polystyrene(PS) were compared, and the differences of their mechanical properties under different environment were analyzed. The penetration and impact testing of PUR foam helmet liner were researched. The results showed that the toughness of PUR foam were preferable to that of PS foam, but the mechanical strength of PUR foam were lower than that of PS foam. Following with the increasing of density, the gap of mechanical properties between PUR foam and PS foam was decreased. The environmental resistance of PUR foam was superior to that of PS foam. Through penetration and impact tests, PUR foam could satisfy the request of GJB 1564 - 1992 as well as replace PS foam served as helmet liner.

KEYWORDS polyurethane, foam, helmet liner, property, environmental testing

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