

PUR/GF 泡沫塑料的密度对微观结构及力学性能的影响

徐 涛^{1,2} 傅 强² 王建华¹ 张孝仪¹ 周秋明¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900; 2. 四川大学高分子材料系, 成都 610002)

摘要 对不同成品密度下玻纤增强硬质聚氨酯泡沫塑料体系的微观结构及力学性能进行了研究。扫描电子显微镜观察发现,在不同成品密度下,玻纤与聚氨酯基材的界面结合情况不同,中等密度(0.3 g/cm^3)的有效结合面积大于低密度与高密度的。界面结构参数计算及力学性能测试表明,中等密度下的界面结构参数最大,且压缩强度和冲击强度增加率也最大。

关键词 玻璃纤维 聚氨酯 泡沫塑料 成品密度 微观结构 力学性能

硬质聚氨酯泡沫塑料是一种常用的工程塑料,广泛用作包装、保温及减震材料。但作为结构材料的配套材料时,强度和刚度^[1]不足。利用短切玻璃纤维(GF)进行增强是 PUR 泡沫塑料改性的新趋势,增强后可使原泡沫塑料基体的强度、蠕变阻尼、变形等性能有明显的改善^[2]。国内外已对该复合体系的增强机理、增强效果进行了广泛的研究^[3~5],但都未涉及到体系的成品密度。随着中等密度及高密度硬质 PUR 泡沫塑料的使用越来越多,成品密度对该复合体系的微观结构及增强效果的影响问题也日益突出。

笔者利用扫描电子显微镜(SEM)对不同成品密度下 PUR/GF 泡沫塑料体系的微观结构进行了观察,考察了 GF 与 PUR 界面结合情况。并根据力学性能的测试结果,分析了微观结构与性能的关系。

1 实验部分

1.1 主要原材料

丙三醇聚醚:金陵化学试剂厂;

多次甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI):重庆长风化学试剂厂;

GF: $6 \mu\text{m}$,中碱,经 KH550 硅烷偶联剂处理,罗江玻纤厂。

1.2 仪器与设备

扫描电子显微镜(SEM):KYKY2828 型,中国科学院北京分析仪器厂;

动态热机械分析仪(DMA):DMA-7e 型,美国 PE 公司;

电子万能材料试验机:AG-10TA 型,日本岛津公司;

简支梁冲击试验机:XJJ-5 型,承德试验机厂。

1.3 成型工艺

以丙三醇聚醚、GF、发泡剂及催化剂为一组分,

PAPI 为另一组分,将两组分高速搅拌均匀后注入预热到 40°C 的专用模具内,发泡模塑成型,并经熟化处理,脱模后得成品。控制成品的表观密度分别为 0.1 、 0.3 、 0.5 g/cm^3 。

1.4 测试

微观结构:将毛坯件掰断后,取横截面有 GF 裸露处进行 SEM 观察并拍照。

DMA 测试:测试条件①三点弯曲,15 mm 跨距,频率 1 Hz,升温速率 2°C/min ;②平行板,频率 1 Hz,升温速率 2°C/min 。

压缩强度:按 GB/T 8813-1988 测试,试样尺寸为 $40 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$,压缩速度 2 mm/min 。

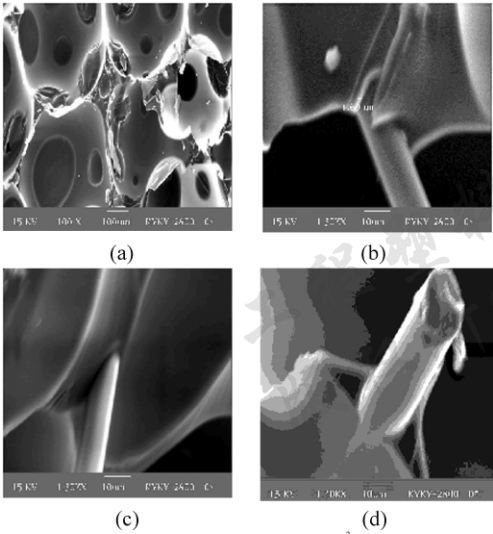
冲击强度:按 GB/T 13525-1992 测试,试样尺寸为 $120 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$,摆锤速度 4.9 m/s 。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

图 1a 为未增强时 PUR 泡沫塑料的泡孔形状,泡孔为椭圆形,中间充满大小不一的气孔,泡孔间连接紧密。图 1b 为成品密度 0.1 g/cm^3 、放大到 1300 倍时的 PUR/GF 泡沫塑料剖面形貌,可清晰地看到 GF 与 PUR 的界面结合情况。由于成品密度低,泡孔大且多数在中间,使 GF 位于泡孔间,仅有一半被 PUR 基体包覆,而另一半裸露在气孔中。纤维复合材料的基础在于利用高性能纤维的强度和刚性,赋予复合材料高强度和高模量。基体的主要作用是将应力传递和分配到各个纤维上,将各孤立的纤维粘接在一起并使之按要求取向,以及使基体有效的将应力通过纤维和基体间界面进行传递。图 1b 中的 GF 与 PUR 间的有效接触面积只有 1/2,抵抗应力的能力降低,会对 GF 的增强效果产生影响。

图 1c 为成品密度 0.3 g/cm^3 的 PUR/GF 泡沫塑料剖面形貌, 可见 GF 位于两孤立泡孔间, 被 PUR 有效包覆, 与 PUR 结合良好, 能有效的传递及抵抗应力。图 1d 为成品密度 0.5 g/cm^3 的 PUR/GF 泡沫塑料剖面形貌, 由于成品密度过大, 泡孔变小, 且中间的气孔数量大大减少, 使单位面积的 PUR 基体结合更紧密。在利用 GF 进行增强时, 因 GF 须抵抗加工中由于体系粘度增加所造成的流动性能下降, 故不利于分散。而 PUR 基体由于 GF 的高刚度, 使得界面处的 PUR 向本体收缩, 造成 GF 包覆不完全。在图 1d 上表现出 GF 周围的基材有向内收缩的趋势, 使 GF 与 PUR 间的有效界面结合面积降低, 同样会影响 GF 的增强效果。



a—未增强 PUR; b— 0.1 g/cm^3 PUR/GF;
c— 0.3 g/cm^3 PUR/GF; d— 0.5 g/cm^3 PUR/GF

图 1 不同密度下 PUR/GF 泡沫塑料的微观结构

2.2 界面结构参数

从微观形貌可以看出, PUR/GF 泡沫塑料体系中存在大量的微观界面, 其微观界面结构对复合材料的综合性能和使用寿命影响很大。采用 DMA 分析是研究聚合物分子运动和性能的一种有效手段, 近年来人们已经将它成功地应用到含有无机填料的聚合物基复合材料和聚合物共混体系, 用于分析研究界面对聚合物分子运动和性能的影响^[6]。笔者研究了不同密度下 PUR/GF 泡沫塑料的 DMA 谱图, 估算了两相间作用参数, 得到了一些有重要价值的结果。

由聚合物连续相和填料分散相组成的二元复合体系的动态模量可由下式来计算:

$$E_c/E_m = (1 + 1.5V_fB)/(1 - V_fB) \quad (1)$$

式中: E_c ——复合材料的动态模量, Pa;
 E_m ——聚合物基体的动态模量, Pa;
 V_f ——填料的体积分数;
 B ——两相间的界面结构参数。

由 (1) 式可知, 用 DMA 测出材料的动态模量后, 根据 V_f 即可求出 B 值, 测试值及计算值见表 1。

表 1 不同成品密度 PUR/GF 泡沫塑料的界面结构参数

密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^3$	E_m / Pa	E_c / Pa	V_f	B
$0.11^{(1)}$	9.18×10^5	8.10×10^5	0.05	0.99
0.11	9.30×10^5	8.10×10^5	0.05	1.15
0.31	2.25×10^6	1.78×10^6	0.05	1.85
0.51	1.20×10^7	1.48×10^7	0.05	1.64

注: 1) 未经表面处理。

由表 1 可以看出, 不同密度下, 经偶联剂处理后的 GF 与 PUR 基体形成的界面结构参数不同。当密度范围在 $0.1 \sim 0.5\text{ g/cm}^3$ 时, 界面结构参数在密度为 0.3 g/cm^3 时最大, 说明中等密度下 PUR/GF 泡沫塑料的界面作用效果最好, 其次为高密度, 低密度下的界面作用效果最差。

2.3 力学性能

对上述材料进行力学性能测试, 其压缩强度和冲击强度见表 2。

表 2 不同成品密度 PUR/GF 泡沫塑料的压缩强度和冲击强度¹⁾

密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^3$	压缩性能		冲击性能	
	强度 / MPa	增加率 / %	强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	增加率 / %
0.1	1.13 (1.03)	9.71	0.79 (0.71)	9.51
0.3	7.75 (6.75)	14.80	2.17 (1.91)	13.60
0.5	17.6 (16.1)	9.32	3.47 (3.15)	10.20

注: 1) GF 的添加量为 5 份 (以 100 份聚醚计); 括号内为相同密度下未增强 PUR 泡沫塑料的强度。

由表 2 可以看出, 利用 GF 进行增强后, PUR/GF 泡沫塑料的压缩强度和冲击强度都有不同程度的提高。而当成品密度为 0.3 g/cm^3 时, GF 的增强效果最好, 其压缩强度和冲击强度增加率最大。这与 SEM 所观察到的微观结构的情况一致, 说明 GF 与 PUR 基体之间界面结合的好坏即有效结合面积直接关系到泡沫塑料的力学性能。在此成型工艺条件下, GF 对中等密度的 PUR 泡沫塑料的增强效果最好, 密度过大或过小都会影响其增强效果。

3 结论

(1) PUR/GF 泡沫塑料的成品密度在 0.3 g/cm^3 时, GF 与 PUR 基体的界面结合情况最好, 界面结构参数最大, 为 1.85; 而成品密度在 0.1 g/cm^3 和 0.5 g/cm^3 时, 界面结合存在一定的缺陷, 使有效接触面积降低。

(2) PUR/GF 泡沫塑料的成品密度在 0.3 g/cm³ 时,其压缩强度和冲击强度增加率大于低密度和高密度的情况。

参 考 文 献

1 李铁骑,章明秋,曾汉民. 纤维复合材料界面层结构、性质及作用. 高分子材料科学与工程,1997(6):15

2 安军,刘佑习. 玻璃纤维增强 PET 工程塑料性能及界面研究. 高分子材料科学与工程,1996(5):83

3 Donald M, Blackketter, Upadhyaya D. Evaluation of fiber surface treatment and sizing on the shear and transverse tensile strength of

carbon fiber-reinforced thermoset and thermoplastic matrix composites. Polymer Composites, 1993, 14: 430

4 Hui C Y, Shia D. Estimation of interfacial shear strength: an application of a new statistical theory for single fiber composite test. Com Sci Tech, 1999, 59: 2 037

5 Gorbatkina Yu A, Sulya eva Z P. Strength of the fiber /thermoplastic-matrix interface under cyclic cooling to low temperature. Com Sci Tech, 1997, 57: 995

6 高乃奎,彭宗仁,谢恒坤. EPDM /Al(OH)₃ 复合材料界面结构参数表征研究. 复合材料学报,2000(4):124

STUDY ON THE EFFECT OF PRODUCT DENSITY ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF PUR/GF

Xu Tao^{1,2}, Fu Qiang², Wang Jianhua¹, Zhang Xiaoyi¹, Zhou Qiuming¹

(1. Institute of Chemical Materials, Academy of Engineering Physics of China, Mianyang 621900, China;
2. Department of Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610002, China)

ABSTRACT The effect of different product densities on the microstructure and mechanical properties of glass fiber reinforced rigid polyurethane foam was investigated. The SEM results showed that the joints between glass fiber and polymer resin were different with the different product densities. It was demonstrated that the area of the joints with medium density was more than others. The interfacial structure parameters and mechanical properties also showed that the interfacial structure parameter was most and the compression strength and impact strength of PUR/GF with medium density were increased most.

KEYWORDS glass fiber, polyurethane, foamed plastic, product density, microstructure, mechanical property

欢迎订阅《工程塑料应用》和《化学分析计量》
邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

2004 年期刊征订工作即将开始,欢迎您去邮局办理明年《工程塑料应用》和《化学分析计量》的订阅手续,也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅,请注明订阅期刊名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》,国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,荣获首届、第二届国家期刊奖,被美国化学文摘(CA)收录。2004 年定价 7 元/期,全年 84 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊荣获全国化工行业优秀期刊二等奖和兵器工业优秀期刊二等奖,被美国化学文摘(CA)收录。2004 年定价 7 元/期,全年 42 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	23
1990 ~1992	12	1.4	16.8	27
1993、1994	10	2.4	24	34
1995	6	2.8	16.8	27
1996	6	4	24	34
1997	6	5	30	40
1998	12	3.5	42	52
1999	12	4	48	58
2000	12	5	60	70
2001	12	5.5	66	82
2002	12	6	72	88
2003	12	6.5	78	94
2004	12	7	84	100
合计	140		574.8	729

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	4	36	46
1999	4	3.5	14	68
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	
2003	6	6	36	76
2004	6	7	42	
合计	41		202	190

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 5816706-808 5947355
电话: (0531) 5816706-805, 802, 801 5947355

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐 号: 1602001209014424079

《化学分析计量》,国内外公开发行的全国性分析、计量