

混杂增强聚氨酯复合硬质泡沫塑料的研制^{*}

秦桑路 赵 斌 杨振国 胡 柏 金忠翎

(复旦大学材料科学系,上海 200433)

摘要 系统介绍混杂增强聚氨酯复合硬质泡沫塑料的制备情况,详细分析聚氨酯硬质泡沫塑料制备过程中的工艺问题,表征与分析其结构与性能,着重分析偶联剂对填充物增强性能的影响以及填充物含量对聚氨酯硬质泡沫塑料吸水性能的影响,介绍聚氨酯硬质泡沫塑料的应用,最后指出其发展前景。

关键词 聚醚多元醇 聚氨酯复合硬质泡沫塑料 制备工艺 偶联剂 增强剂

硬质聚氨酯泡沫塑料(以下简称聚氨酯复合硬泡)是一种性能优越的高分子合成材料,具有密度小、强度高、导热系数低、隔音、防水、施工方便等特点,被广泛应用于建筑、交通运输、石油化工、军用航空及家用电器等诸多方面。

聚氨酯硬泡作为结构材料,还缺乏一定的韧性、强度和刚度。为提高聚氨酯硬泡的力学性能,常用的方法是提高材料密度及在材料中添加增强剂制成复合增强材料,而增强剂对聚氨酯硬泡力学性能的影响一直是该领域研究的一大热点^[1~8]。为使聚氨酯硬泡的力学性能得到进一步改善,笔者采用混杂增强方式对其进行改性,制备了 SiO₂ 粒子填充和尼龙 66 纤维增强聚氨酯复合硬泡塑料。

1 实验部分

1.1 聚醚多元醇的合成

(1) 原料

甘露醇:化学纯,上海化学试剂公司;

丙三醇:化学纯,上海化学试剂公司;

环氧丙烷:化学纯,上海化学试剂公司;

KOH:99%,化学纯,上海恒信化学试剂有限公司;

HCl:盐酸与水的体积比为 1:1,上海化学试剂公司;

炭黑:瑞士 Ciba 公司。

(2) 仪器设备

恒温水浴、2000 mL 三颈反应瓶、搅拌器、真空泵、布氏漏斗等均为市售。

(3) 合成工艺

甘露醇 丙三醇 环氧丙烷的摩尔比为 1:1:3,催化剂为 KOH,以环氧丙烷为基准,其用量为 0.01 ~ 0.05 mol;并控制反应温度在(100 ± 5) °C,并通氮气保护,在 KOH 催化下反应得粗聚醚,经炭黑脱色,用 HCl(溶液)中和,调节 pH 到 6.7 ~ 7.2,减压脱水,

最后得到固体含量为(84 ± 5) % 的聚醚多元醇。测得其羟值为(500 ± 30) mg KOH/g,含水量 ≤ 0.2 %, 25 °C 的粘度为(4 ± 2) Pa · s。

1.2 聚氨酯复合硬泡塑料的制备

1.2.1 主要原材料

聚醚多元醇:6305,自制;

聚异氰酸酯:44v20,上海塑料制品六厂;

匀泡剂:上海塑料制品六厂;

催化剂:33LV,上海塑料制品六厂;

发泡剂:F11,上海塑料制品六厂;

增韧剂:1,3-丁二醇,化学纯,上海化学试剂公司;

阻燃剂:TEMP,工业品,上海塑料制品六厂;

尼龙 66 纤维: 35 μm,上海球龙化工有限公司;

SiO₂:分析纯,48 μm,上海恒信化学试剂有限公司;

硅烷偶联剂:KH-550,上海华润化工公司。

1.2.2 制备过程

(1) 配比(质量份)

聚醚多元醇 6305:100 份;聚异氰酸酯 44v20:115 份;匀泡剂:5 ~ 8 份;催化剂:3 ~ 4 份;发泡剂:少于 5 份;阻燃剂:20 份;SiO₂ 粉末:0 ~ 30 份;尼龙 66 纤维:2 ~ 10 份。

(2) 增强剂的预处理

由于 SiO₂ 粉末与聚氨酯体系相容性不好,需要用偶联剂进行表面处理。笔者采用 KH-550 作为表面处理剂对 SiO₂ 粉末进行处理。

尼龙 66 纤维表面光滑,且呈现化学惰性,与树脂基体浸润性差,严重影响复合材料整体优异性能

^{*} 中国工程物理研究院自然科学基金项目(KE21106)

收稿日期:2002-11-21

的发挥。笔者先将尼龙纤维用丙酮浸泡 48 h 后烘干, 在 200℃ 下高温氧化后失重为 10%。经过氧化处理后的尼龙纤维表面引入了含氧官能团, 同时增加了表面的粗糙度。最后, 在尼龙纤维表面涂敷一层 KH-550 型偶联剂的浆料, 使其界面状况得到进一步改善。

(3) 增强剂添加方式

聚氨酯复合硬泡力学性能的好坏在很大程度上取决于增强剂的分散情况。为了更好地分散增强剂, 笔者采用预处理分散法, 先将经偶联剂处理的 SiO_2 粉末涂敷在经处理的尼龙纤维表面, 然后与一小部分白料(多元醇组分)混合均匀后再加入到黑料(异氰酸酯组分)与白料的混合体系中。如此可以得到增强剂分散很好的聚氨酯复合硬泡塑料。

(4) 聚氨酯复合硬泡的成型

按配比称取聚醚多元醇、匀泡剂、催化剂、发泡剂、阻燃剂及增韧剂, 混合均匀后将体系温度调节至 18℃, 然后与适量聚异氰酸酯一起高速搅拌混合, 加入增强剂, 至有气泡发出且泡体发白时立即注入 200 mm × 200 mm × 100 mm 的铝制模具中发泡, 经胀定、脱模和后固化, 最后得到表观密度为 0.45 g/cm³ 的成品, 即纤维增强和粒子填充聚氨酯复合硬泡塑料。

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯复合硬泡的泡体尺寸

加入到混杂聚氨酯复合硬泡塑料体系中的 SiO_2 粉末在填充到体系泡体密堆积后形成的空隙过程中, 不断挤压泡体, 使其尺寸变小, 形状趋向于球形(实际上更趋向于椭球形)。泡体可以看作是由聚合物中存在孤立且密度很高的气泡形成的, 而尼龙纤维则贯穿泡体或插入到间隙的树脂基体中充当应力传递的桥梁。图 1 是复合硬泡的拉伸断口局部的 SEM 照片, 经统计计算可知试验中复合硬泡的泡体平均尺寸为 67.2 μm。

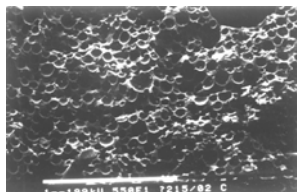
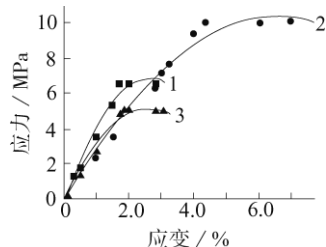


图 1 复合硬泡的拉伸断口局部 SEM 照片

2.2 偶联剂处理对聚氨酯复合硬泡性能的影响

偶联剂改变的是增强剂与树脂基体之间的界面结合状况。未经偶联剂处理的增强剂不但不能起到

增强作用, 而且由于与树脂基体之间存在较弱的界面成为实际上的应力集中区, 从而使复合材料的力学性能降低。经过偶联剂处理后的增强剂表面能增大, 与树脂基体界面的结合性得到改善, 消除了应力集中区, 提高了体系的力学性能。图 2 是偶联剂处理前后聚氨酯复合硬泡的拉伸应力-应变曲线。从图 2 可以看出偶联剂对体系性能的影响。



1—未加增强剂；2—偶联剂处理后；3—偶联剂处理前

图 2 混杂增强聚氨酯复合硬泡的拉伸应力-应变曲线

2.3 聚氨酯复合硬泡的吸水性

聚氨酯复合硬泡具有一定的开孔率, 基体本身具有一定的吸水性, 其吸水性与无机填料的性质及含量有关。图 3 给出了复合硬泡浸泡 24 h 和 48 h 的吸水率与 SiO_2 含量的关系曲线。

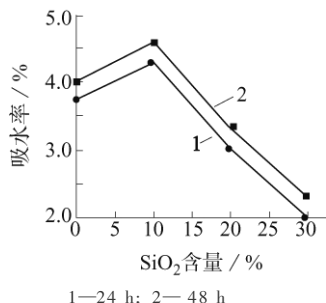


图 3 SiO_2 含量对复合硬泡吸水性的影响

由图 3 可知, 加入 SiO_2 后, 聚氨酯复合硬泡体系的吸水率先上升, 当 SiO_2 含量达到 10% 之后, 体系的吸水率开始下降, 当含量达 30% 后吸水率仅为 2.0% 左右。产生这种结果的原因是 SiO_2 为极性材料, 表面含有较多的羟基和羧基, 同时其比表面积又很大, 而水也是极性物质, 根据相似相容原则, SiO_2 加入后必然会导致聚氨酯复合硬泡体系吸水率的上升。但加入的 SiO_2 填充到体系中泡体密堆积后形成的空隙在泡体表面空间形成了一层保护层, 阻碍了对水的吸收, 加入的 SiO_2 越多, 形成的这层保护膜就越致密, 故随着 SiO_2 含量进一步增加, 复合硬泡体系的吸水性又会降低。

2.4 聚氨酯复合硬泡的力学性能

对制得的 7% 尼龙纤维增强和 20% SiO_2 混杂增

强聚氨酯复合硬泡试样进行力学性能的测试, 并未加增强剂的聚氨酯硬泡作了对比, 结果如表 1。

表 1 混杂增强聚氨酯复合硬泡的力学性能

项目	混杂增强复合硬泡	未增强聚氨酯硬泡
泡沫密度 / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.452	0.452
邵氏硬度	98	55
压缩强度 /MPa	9.751	4.256
拉伸强度 /MPa	10.114	6.125
拉伸弹性模量 /MPa	245.188	216.987
冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	0.05773	0.03254

由表 1 可知, 研制的聚氨酯复合硬泡塑料具有良好的物理力学性能。通过在体系内添加 SiO_2 粉末和尼龙纤维制成的聚氨酯复合硬泡, 除了具有普通聚氨酯硬泡的优异性能外, 其在承受压缩、拉伸、冲击负荷时, 由于树脂在尼龙纤维之间起到了传递应力的作用, 使尼龙纤维能共同承受应力, 从而提高了泡沫塑料的承载能力。

图 4 给出了混杂增强聚氨酯复合硬泡塑料拉伸断口形貌的 SEM 照片。从图 4 可以看出, 纤维受力痕迹非常明显, 在较大的拉伸应力作用下, 纤维被断裂或被挤压。从图 4 还可以看出, 断口上残存有一些纤维被拔出的孔洞, 表明纤维和基体之间发生了分离。当纤维以小束纤维分布于体系中时, 由于泡沫密集效应可以起到支柱的增强效果。而 SiO_2 粉末的存在, 则可以减少树脂内部的应力集中, 因而纤维与 SiO_2 混杂增强的聚氨酯硬泡能提高挠曲强度、拉伸强度、压缩强度, 并能提高尺寸稳定性。

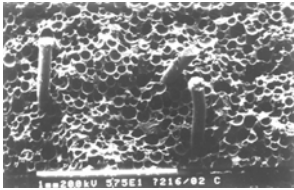


图 4 混杂增强聚氨酯硬泡拉伸断口的 SEM 照片

3 结论

(1) 表观密度为 0.45 g/cm^3 的混杂增强聚氨酯硬泡体平均尺寸为 $67.2 \text{ }\mu\text{m}$ 。

(2) 偶联剂对增强剂的增强效果影响很大, 未用偶联剂处理的增强剂用于填充复合硬泡, 其力学性能不增加反而降低。

(3) 当 SiO_2 粒子的填充量为 10% 时, 复合硬泡的吸水率最高, 超过此用量, 吸水率则随 SiO_2 含量增加而降低。

(4) 使用 7% 尼龙纤维与 20% SiO_2 粒子混杂增强聚氨酯复合硬泡的力学性能得到很大改善。

参考文献

1 H wang T S. A study on the preparation and mechanical properties of hybrid composites reinforced waste FRP and urethane foam. Polymer-Korea, 2000, 24(4) : 564

2 Correa R A, Nunes R C R, Lourenco V L. Investigation of the degradation of thermoplastic polyurethane reinforced with short fibers. Polymer Degradation and Stability, 1996, 52(3) : 245

3 Ghaus R. Foam of PS/wood fiber composites using moisture as a blowing agent. Polym Eng Sci, 2000, 40(10) : 2 124

4 Sreekala M S. The mechanical performance of hybrid phenol based-composites reinforced with glass and oil palm fibre. Composites Science and Technology, 2002, 62(3) : 339

5 马继盛, 等. 纳米插层聚氨酯复合材料研究. 高分子学报, 2001 (3) : 325

6 Dai X H. Stress-induced crystallization of polyurethane /montmorillonite nano-composite. Chinese Journal of Polymer Science, 2002, 20 (5) : 481

7 Tien Y I. The effect of nano-sized silicate layers from montmorillonite on glass transition: Dynamic mechanical and thermal degradation properties of segmented polyurethane. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(7) : 1 741

8 Dubey V. Sorption of sulfur mustard and its oxygen analog in black and nonblack-filled butyl rubber membranes. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(3) : 503

DEVELOPMENT OF HYBRID REINFORCED RIGID POLYURETHANE COMPOSITE FOAM

Qin Sanglu, Zhao Bin, Yang Zhenguo, Hu Bai, Jin Zhongkao

(Department of Material Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

ABSTRACT The preparation of the hybrid reinforced rigid polyurethane composite foam was introduced systematically and the preparation process of it was analysed in detail. The structure and properties of the hybrid reinforced rigid polyurethane composite foam was studied and characterized and the application of the rigid PUR foams was introduced. The effect of couple agent on the strengthening performance of the intensifiers and the effect of SiO_2 content on water absorption of PUR blends were analysed. Finally, the future development of it was pointed out.

KEYWORDS polyether polyols, rigid polyurethane composite foam, preparation process, coupling agent, reinforcer