

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.06.030

纤维增强改性聚氨酯泡沫研究进展

夏敏,李萍,刘俊聪,韩军慧,林淑红,王丹勇,陈以蔚

(山东非金属材料研究所,济南 250031)

摘要:对纤维增强改性聚氨酯泡沫的研究情况进行了综述,概述了玻璃纤维、碳纤维、天然纤维及纤维/粒子混杂增强对聚氨酯泡沫增强改性的研究进展。并对本领域未来改性的研究方向作简单探讨。指出应大力开发更多种类的增强材料如纤维/粒子混杂改性以及天然纤维增强改性等,制备出综合性能更加优异的聚氨酯泡沫,使其应用领域不断扩大。

关键词:纤维改性;聚氨酯泡沫;发展趋势

中图分类号: TQ328.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)06-0137-03

Research Progress of Fiber Reinforced Polyurethane Foam

Xia Min, Li Ping, Liu Juncong, Han Junhui, Lin Shuhong, Wang Danyong, Chen Yiwei

(Shandong Nonmetallic Institute, Jinan 250031, China)

Abstract: Researches of fiber reinforced Polyurethane (PUR) foams were reviewed and research progress of fibers such as glass fiber, carbon fiber and natural fiber, fiber/particle hybrid modified PUR foams were concluded. And the future research directions of this field were discussed briefly. It was pointed out that more kinds of reinforced materials such as fiber/particle hybrid modified and natural fibers reinforced should vigorously be developed, so polyurethane foam with more excellent comprehensive performance were prepared to make its application field expanding unceasingly.

Keywords: fiber modification; polyurethane foam; development trend

聚氨酯(PUR)泡沫是一类性能优异、应用广泛的高分子合成材料,是PUR材料体系中最重要品种之一。由于PUR泡沫塑料具有多孔性,相对密度低,比弹性模量、比强度高,还具有质轻、隔热保温性好、吸音及缓冲抗震性优良的特点,因此PUR泡沫已经发展为一种不可缺少的高性能复合材料和工程复合材料,能部分替代木材、金属和其它塑料而广泛应用于工农业、国防军事等诸多领域^[1-2]。但在实际工程应用中,PUR泡沫的弯曲强度和冲击强度等技术指标不能满足使用要求,限制了它的广泛应用,因此需对其进行增强改性,弥补材料的不足,进一步提高其力学性能。

1 纤维增强改性PUR泡沫的分类

PUR泡沫作为结构材料使用时,需要有一定的强度、刚度和韧性,因此很多场合下还不能完全满足使用要求,为了制得高强度的结构材料,改善PUR泡沫的力学性能,需要对其增强改性。纤维是一种常用的性能优良的增强材料,纤维增强PUR泡沫的拉伸强度、压缩强度和冲击强度都能得到显著提高。

用于增强PUR泡沫的纤维很多,根据纤维的不同,可分为玻璃纤维(GF)、碳纤维(CF)、天然纤维以及纤维/粒子混杂增强PUR泡沫^[3]。

1.1 GF增强PUR泡沫

GF增强PUR泡沫具有优异的力学性能而且可以作为功能材料和结构材料使用。GF是PUR泡沫增强中用量最大的纤维品种。GF增强PUR泡沫,主要是提高材料的耐热性能、冲击强度、拉伸强度、尺寸稳定性,降低模塑成型过程中制品的伸长率。

周秋明等^[4]研究了短切GF对硬质PUR(PUR-R)泡沫力学性能的影响。结果表明,GF在基体中越分散,物料的黏度越大,反之黏度较低。GF在基体中呈小束纤维分散时,其分散均匀性较好,制得的材料泡孔均匀,力学性能较高。

S. H. Kim等^[5]采用短切GF改性PUR-R泡沫,加入短切GF不仅使PUR-R泡沫的力学性能有所提高,热导率和玻璃化转变温度也有所提高。

H. Suhreta等^[1]制备GF增强PUR泡沫并对其进行热力学性能测试。与未使用纤维增强的PUR泡沫材料相比,GF增强的PUR材料在热学、抗氧化性和稳定性等性能方面均有一定程度提高。

联系人:夏敏,工程师,主要从事非金属材料相关信息的采集与研究

收稿日期:2015-03-28

卢子兴等^[6]研究了 PUR 泡沫和纤维束增强 PUR 泡沫的准静态拉伸和压缩实验。实验结果表明,纤维束增强 PUR 泡沫的应力-应变曲线具有与普通 PUR 泡沫相同的特征;纤维束能够有效提高 PUR 材料的弹性模量和强度;材料密度越大,纤维束和树脂基体的体积含量越高,增强效果越好。

雷文等^[7]研究了不同密度 PUR 硬泡的强度及磨碎玻纤粉粒径及其含量对 PUR 硬泡材料强度的影响。结果表明,随着密度的增加, PUR 硬泡的各种强度值总体上均呈逐渐增加趋势,其中 500 kg/m^3 的 PUR 硬泡的拉伸强度比 200 kg/m^3 的提高了 104.74%, 冲击强度提高了 194.84%; $38 \mu\text{m}$ 粒径的玻纤粉可使复合材料具有更高的拉伸强度、弯曲强度及压缩强度; GF 的加入将降低材料的强度值,但偶联剂预处理可使它们有所改善。

陈丰等^[8]采用长 GF 增强 PUR 泡沫。结果表明:纤维含量、混合料温、在模时间和物料配比均对复合材料的冲击强度有显著影响,随着纤维含量的增加,复合材料的冲击强度先增加后降低;复合材料最佳的工艺参数为纤维含量 25%、纤维长度 25 mm、模具温度 45°C 、混合料温 50°C 、在模时间 12 min、A 料(延迟催化剂)与 B 料(改性异氰酸酯)质量比 1:1.80。

张蔚等^[9]研究了采用长玻纤(LGF)增强反应注塑成型 PUR 泡沫,并研究了 LGF 含量对 PUR 泡沫力学性能的影响。结果表明, LGF 含量越高, PUR 泡沫的拉伸强度、弯曲弹性模量越大,当 LGF 质量分数为 30%、模具温度为 50°C 时, PUR 泡沫的力学性能最好。

R. H. Andrew 等^[10]制备了不同含量 GF 增强的 PUR 泡沫并进行了力学性能测试。结果显示,当 GF 含量达 18.7% 时, PUR 泡沫的弹性模量提高 11.1%。

1.2 CF 增强 PUR 泡沫

CF 具有优异力学性能,也是良好的 PUR 泡沫的增强材料,但是纤维的成本和来源可能会限制其应用范围^[11]。CF 一般要用硝酸和过氧化氢进行表面氧化处理,处理后的 CF 增强 PUR 泡沫层间剪切强度得到明显提高。

陈丰等^[12]采用浓硫酸和硅烷偶联剂对 CF 进行表面处理,利用可变纤维注入技术和反应注射成型技术相结合制备了 PUR/CF 泡沫。结果表明:随着 CF 含量的增加, PUR/CF 泡沫的弯曲强度、拉伸强度及冲击强度均大幅度提高,分别比纯 PUR 增加了 1.52 倍、2.73 倍和 2.25 倍。

余训章^[13]研究了短切 CF 增强 PUR-R 泡沫的压缩强度和形貌。探讨了不同短切 CF 含量对 PUR-R 泡沫力学性能的影响,利用光学显微镜和扫描电镜观察了不同短切 CF 含量情况下, PUR-R 泡沫材料泡孔形成情况及试样破坏的微观相貌。研究结果表明,当短切 CF 质量分数为 30% 时,

PUR-R 泡沫复合材料的压缩强度最大,泡体泡孔均匀致密;当短切 CF 质量分数超过 30% 后,开始出现大量闭孔和塌泡, CF 与 PUR 泡孔剥离,力学强度下降。

V. Yakushin 等^[14]研究了磨碎的 CF 增强 PUR 泡沫的压缩性能,当 CF 质量分数为 10%、长度为 $50 \sim 150 \mu\text{m}$ 时 PUR 泡沫的压缩弹性模量提高 30%, 压缩强度提高 20%。

1.3 天然纤维增强 PUR 泡沫

天然植物纤维如木纤维、亚麻和黄麻、木质素/纤维素纤维等增强 PUR-R 泡沫,具有较高的比强度、比弹性模量、柔顺性等性能。与 GF 等增强材料相比,植物纤维作为增强材料可以有效地改善 PUR 材料的性能,并且植物纤维具有原料丰富且价格便宜的特点,而且增强后的 PUR 泡沫易于降解和回收,对环境无污染等优点,因此近年来受到广泛关注^[15-16]。

王国杰等^[17]采用正交试验分析了黄麻纤维含量、纤维长度和纤维改性处理对 PUR 泡沫拉伸性能的影响。结果表明,当黄麻纤维长度 25 mm、质量分数 15% 时, PUR 泡沫复合材料的拉伸性能最好。纤维改性方式为碱液与偶联剂的复合处理方式。

王福玲等^[18]采用一种新型的黄麻纤维增强 PUR-R 结构泡沫。结果表明,当短切黄麻纤维长度为 3 mm、质量分数为 3.0% 时,其增强效果较好, PUR-R 泡沫的压缩强度明显提高,随着黄麻纤维含量和长度的增加,其压缩弹性模量亦随之增大。

盖广清等^[19]采用秸秆纤维为增强材料,对 PUR-R 泡沫进行改性,研究了秸秆纤维掺量对 PUR-R 泡沫力学性能和导热系数的影响。结果表明,掺加秸秆纤维可增强 PUR-R 塑料的压缩性能,在秸秆掺量为二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯质量的 6% 时,可降低 PUR 泡沫导热系数。

丁友江等^[20]采用一步法制备了木质纤维增强 PUR-R 泡沫,并研究了木质纤维对 PUR-R 泡沫力学性能、导热系数和其它性能的影响。结果表明,当木质纤维长径比为 40:1、含量为 10% 时,增强的 PUR-R 泡沫的拉伸、压缩性能达到最佳。

U. S. Darshil 等^[21]制备天然蚕丝纤维填充 PUR 泡沫和天然植物纤维增强树脂基复合材料。热力学性能试验结果显示,前者比后者减重 40%~70%;两者密度分别从原来的 45 kg/m^3 提高到 60 kg/m^3 和 120 kg/m^3 ,前者强度和弹性模量得以大幅提升。

在 PUR 的合成过程中适当引入纤维素,不仅可提高力学强度,而且还能改善材料的耐热性能和结构稳定性。Li Yang 等^[22]采用木质素多元醇,添加纤维素纳米晶须(CNWs),制造 PUR 泡沫复合材料, CNWs 的质量分数可达

5%。所得到的纳米 PUR 复合材料在力学性能和热性能上有明显提高,主要归因于木质素的酚醛结构和高的官能度以及由于引入纤维素纳米晶须所形成的刚度和交联。

1.4 纤维/粒子混杂增强 PUR 泡沫

采用纤维增强 PUR 泡沫材料,其拉伸强度和冲击强度可显著提高,但尺寸稳定性会有所降低。采用纤维和粒子混杂增强 PUR 泡沫材料,其压缩强度、弹性模量以及尺寸稳定性可得到明显提高,扩展了复合材料的性能和使用范围,达到单种增强材料所不能实现的效果。因此,利用纤维和微粒混杂增强 PUR 泡沫材料成为重要发展趋势。

周晓谦等^[23]将纳米 SiO₂ 和玄武岩纤维与 PUR 复合制备了 PUR-R 硬泡塑料,研究异氰酸酯指数、纳米 SiO₂ 和玄武岩纤维的添加量及玄武岩纤维的长度等因素对 PUR-R 硬泡塑料拉伸性能的影响变化规律。当异氰酸酯指数为 1.20、纳米 SiO₂ 的添加量为 5.0%、3.0 mm 玄武岩纤维的添加量为 5.0% 时, PUR-R 硬泡塑料的拉伸强度达到最佳值。

王超等^[24]研究了 GF/玻璃微珠混杂增强 PUR 泡沫铝压缩性能。结果表明,当 GF 质量分数为 4.5%、玻璃微珠质量分数为 1.5%、增强剂为 6% 时,其增强效果最好,吸能性能最佳。

赵斌等^[25]采用尼龙 66 纤维和 SiO₂ 颗粒混杂增强 PUR 泡沫,并进行了力学性能测试。研究表明,尼龙 66 纤维含量为 7%、SiO₂ 粒子含量为 20% 时, PUR 泡沫力学性能最佳,混杂增强效应明显。

2 结语

纤维增强 PUR 泡沫后,其拉伸强度和冲击强度大大提高,可作为结构材料和功能材料用于支撑、填充等方面,是一种理想的轻质结构材料。但目前的研究主要集中在对短切 GF 增强 PUR 泡沫的研究上,应大力开发更多种类的增强材料如纤维—粒子混杂改性以及天然纤维增强改性等,制备出综合性能更加优异的 PUR 泡沫,使其应用领域不断扩大。

参考文献

- [1] Suhre H, et al. Compos. Sci. Techn., 2005, 65(1):19–25.
- [2] Modesti M, et al. Polymer Engineering and Science, 2007, 47(9):1351–1358.
- [3] 朱吕军,等. 聚氨酯泡沫塑料 [M]. 北京:化学工业出版社, 2005:72–310.
Zhu Lvjun, et al. Polyurethane foam [M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2005:72–310.
- [4] 周秋明,等. 化工新型材料, 2008, 36(4):66–67.
Zhou Qiuming, et al. New Chemical Materials, 2008, 36(4):66–67.
- [5] Kim S H, et al. Journal of Materials Science, 2010, 45(10):2675–2680.
- [6] 卢子兴,等. 北京航空航天大学学报, 2009, 35(1):36–39.
Lu Zixing, et al. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2009, 35(1):36–39.
- [7] 雷文,等. 聚酯工业, 2008, 21(5):21–24.
Lei Wen, et al. Polyester Industry, 2008, 21(5):21–24.
- [8] 陈丰,等. 机械工程材料, 2013, 37(12):54–56.
Chen Feng, et al. Materials For Mechanical Engineering, 2013, 37(12):54–56.
- [9] 张蔚,等. 工程塑料应用, 2011, 39(2):24–27.
Zhang Wei, et al. Engineering Plastics Application, 2011, 39(2):24–27.
- [10] Andrew R H, et al. Composites Science and Technology, 2013(87):210–217.
- [11] Shi Lei, et al. Polymer Plastics Technology and Engineering, 2005, 44(7):1323.
- [12] 陈丰,等. 工程塑料应用, 2013, 41(12):18–21.
Chen Feng, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(12):18–21.
- [13] 余训章. 玻璃钢/复合材料, 2015(2):28–31.
Yu Xunzhang. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2015(2):28–31.
- [14] Yakushin V, et al. Mechanics of Composite Materials, 2011, 46(6):679–688.
- [15] Joanna P S, et al. Journal of Porous Materials, 2011, 18(5):631–638.
- [16] 谈玲华,等. 材料导报, 2006, 20(9):21–25.
Tan Linghua, et al. Materials Review, 2006, 20(9):21–25.
- [17] 王国杰,等. 塑料工业, 2012, 40(8):81–84.
Wang Guojie, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(8):81–84.
- [18] 王福玲,等. 聚氨酯工业, 2006, 21(2):12–14.
Wang Fuling, et al. Polyurethane Industry, 2006, 21(2):12–14.
- [19] 盖广清,等. 新型建筑材料, 2011(12):78–79.
Gai Guangqing, et al. New Building Materials, 2011(12):78–79.
- [20] 丁友江,等. 建筑节能, 2010, 38(11):62–63.
Ding Youjiang, et al. Building Energy Efficiency, 2010, 38(11):62–63.
- [21] Darshil U S, et al. Polymer, 2015(56):93–101.
- [22] Li Yang, et al. RSC Adv, 2012(2):3347.
- [23] 周晓谦,等. 塑料制造, 2011(5):70–71.
Zhou Xiaolian, et al. Plastics Manufacture, 2011(5):70–71.
- [24] 王超,等. 材料导报, 2012, 26(9):116–118.
Wang Chao, et al. Materials Review, 2012, 26(9):116–118.
- [25] 赵斌,等. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1):188–190.
Zhao Bin, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2005, 21(1):188–190.