

玻纤增强硬质聚氨酯泡沫塑料研究进展^{*}

朱海静 杨 伟 李忠明 杨鸣波

王建华 罗陈雷 芦 艾 田春蓉

(四川大学高分子材料科学与工程学院,成都 610065) (中国工程物理研究院化工材料研究所,绵阳 610003)

摘要 主要介绍近年来玻璃纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料的成型方法、力学性能及形态结构等方面的研究进展,探讨了玻璃纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料的增强机理,详细讨论了玻璃纤维的长度、含量对增强硬质聚氨酯泡沫塑料力学性能的影响。

关键词 聚氨酯泡沫塑料 玻璃纤维 增强

聚氨酯泡沫塑料是一种应用广泛的工程材料,是使用特殊的发泡工艺制作而成的,具有相对密度低,比模量、比强度高,以及较好的绝热、隔音、耐化学腐蚀性,受到工程界的普遍重视。作为一种理想的轻质结构材料,它广泛用于航空结构件、航海结构件及体育运动器材等方面;作为一种很好的能量吸收材料,它经常用作各种防撞缓冲包装或衬垫材料;此外,较高密度的聚氨酯泡沫塑料还可以作为工程结构材料使用^[1]。

不过聚氨酯泡沫塑料强度较低,在许多特殊的工作条件下达不到使用要求,所以很多研究工作者都开展了对聚氨酯泡沫塑料增强的研究。增强聚氨酯泡沫塑料是一种新型的复合材料,自 20 世纪 70 年代末注模成型技术出现后,这种材料得到了迅速发展。

1 玻纤增强聚氨酯泡沫塑料的成型方法

随着机械设备的发展和改进,玻纤(GF)增强聚氨酯泡沫塑料成型方法呈现多样化的趋势,典型的有浇注成型、注射成型等。

浇注成型是用搅拌器将 GF 分散到组合聚醚中,分散均匀后加入一定配比的异氰酸酯,快速搅拌,迅速进行浇注,固化。这种成型方式成本较低,模具装置简单,但循环周期较长,不方便连续化作业,而且制品的性能不易得到保证,主要是由于空气排除性差和模具的不密封性,造成制品中存在空气气泡,在制品的后处理过程中可能发生泡沫不稳定现象。聚醚和异氰酸酯在搅拌时,要进行真空脱气,以减少制品中空气空隙。但抽真空降低了生产效率,限制了其工业化生产。

增强反应注射成型(RRIM)是将纤维和聚醚搅拌混合,分别通过不同的管道将异氰酸酯和聚醚的混合物按一定比例输送到模具中成型。在 1976 年, Isham^[2]提出了使用传统的反应注射成型(RIM)设备,进行粉末 GF 增强 RIM 加工的可能性。这种方法反应速度快(一般凝胶时间 2.5~4 s),生产周期短(3 min 左右),生产效率高,且制品致密,性能优越,质量易得到保证,故这种成型方式发展很快,并在工业上得到广泛应用。但它也存在空气气泡的问题,而且 GF 的含量越高,泡沫不稳定的情况越严重。另外由于 GF 的引入,对机械设备磨损严重,而且在物料输送过程中容易发生沉淀

和管路堵塞现象。目前流行的方法是将 GF 直接加入混合头而不经管路,如意大利 CANNON 公司最新的 Intwet 型 RRIM 设备,德国的 Krauss-Maffei 和 Henneke 公司也有对应的型号,但在如此短的混合时间内能否达到良好的分散效果令人怀疑。

结构性反应注射成型(SRIM)是 20 世纪 80 年代中期在 RIM 技术基础上完善和发展起来的,它是将长 GF 制成毡、网或其它形状,在反应注射前预先放置在金属模具中,然后再进行反应注射成型的一门新兴的聚合物加工技术。与 RRIM 相比,SRIM 的 GF 含量可高达 60%^[3],大大高于一般的 RRIM 所能达到的最大含量(25%)。在 RIM 体系中,由于受到流动方向的影响,很难控制 GF 的定向。但在 SRIM 体系中,GF 的方向不受树脂在充模时流动的影响。

2 GF 增强对聚氨酯泡沫塑料力学性能的影响

2.1 纤维增强机理

Methven 等^[4]对 GF 增强泡沫塑料拉伸性能的研究表明,当 GF 长度小于临界纤维长度时,在拉伸载荷作用下,泡沫内的裂纹扩展,裂纹遇到 GF 时终止、转向,最终 GF 被拔出、树脂被拉断破坏。对这种失效方式的解释为:由于 GF 和树脂的模量不同,因此 GF 和树脂之间存在剪切应力,当剪切力超过泡沫基体的极限剪切强度时,GF 周围的树脂首先被破坏,GF 被拔出。当 GF 长度大于临界纤维长度时,GF 被拉断破裂,裂纹没有任何的转向,GF 也没有被拔出。对这种失效方式的解释为:在拉伸应力作用下,从树脂传递到 GF 的应力如果超过 GF 的极限拉伸强度,GF 发生断裂。

李国忠^[5]就 GF 对硬质聚氨酯泡沫塑料增强机理进行了探讨,分析了泡沫塑料的压缩破坏机理。结果表明,经 GF 增强的泡沫塑料的模量与屈服应力均高于未增强的。其原因在于纤维增强泡沫塑料体系中,纤维贯穿若干个泡孔,使得纤维周向一定范围内的泡孔以纤维为核心,联成了一个较大的柱体,承受载荷时纤维的存在减少了树脂细杆及薄膜的弯曲扭转变形,相应提高了其破坏应力及模量。对 GF 增强硬质聚氨酯泡沫塑料的微观结构形态研究指出,硬质聚氨酯

^{*} 国家自然科学基金资助项目(10276024)

收稿日期:2003-03-20

泡沫塑料泡体是框架结构形式,每一个泡孔是一个多面体,多面体的棱为树脂细杆,多面体的面由树脂薄膜构成,树脂细杆与薄膜紧密相连,形成一个封闭的泡孔。增强泡沫塑料的拉应力破坏过程,是一个树脂细杆和薄膜的破坏、纤维的拉出或拉断的综合效应。

闻荻江等^[6]利用短切 GF 增强聚氨酯泡沫,考察了其拉伸破坏机理。结果表明,纤维增强的泡沫体在拉伸产生的裂纹扩展时,遇到纤维可能终止扩展,或发生偏转;泡沫破坏时,可能出现纤维拉出、拉断等不同的破坏形式。增强泡沫体在压缩破坏时,主要是泡沫结构的支柱弯曲,扭转变形引起泡壁破裂和支柱失稳,并导致材料的破坏。

陈再新等^[7]对 GF 增强灌注型聚氨酯泡沫塑料的微观结构和增强机理的研究表明,纤维在体系内呈单根纤维、小束纤维及大束纤维等多种形态分布,单根及小束纤维可以成为泡沫结构的共同支柱而起增强作用,在小束纤维附近出现密集泡孔,发生少量树脂积聚,在大束纤维周围发生严重的树脂沉积,影响体系内树脂分布而不利纤维的增强作用。

2.2 GF 长度对增强效果的影响

Cotgreave 等^[8]研究了 GF 的最大拉出长度问题,根据断裂发生在远离纤维界面的破坏机理,确定了增强聚氨酯泡沫塑料的临界纤维长度(泡沫增强的最大纤维长度 $L_{\max}$),它依赖于基体材料的剪切强度和泡沫塑料密度。

$$L_{\max} = 2\sigma_f r_f^2 / \tau_m d$$

式中: σ_f ——纤维的极限拉伸强度;

r_f ——纤维的半径;

τ_m ——泡沫基体的极限剪切强度;

d ——树脂细杆直径。

Methven 等人研究了不同长度的 GF 对聚氨酯泡沫塑料断裂强度的影响。当 GF 长度 l 大于临界长度 l_c 时,总断裂功与 l 成正比;当 l 小于 l_c 时,总断裂功与 l^2 成正比。因此当 l 小于 l_c 时,强度随着 GF 长度的增加而提高,而当 l 大于 l_c 时,强度反而随着 GF 的增加而降低。

李国忠^[5]提出 GF 在增强聚氨酯泡沫塑料时,若长度过短,在外力作用下纤维容易脱胶,增强效果差,若纤维过长,其分散性差,在体系中容易结团、弯曲,造成局部应力集中,从而达不到理想增强效果。他认为增强用纤维长度的最佳值,为纤维在体系中不发生卷曲的最大值。对表观密度为 60 kg/m^3 的聚氨酯泡沫塑料,纤维最佳长度为 12 mm ,是最大拉出长度的 2.39 倍。

2.3 GF 含量对增强效果的影响

陈再新等^[7]研究了 12 mm 短 GF 的含量对拉伸强度的影响。当纤维含量小于 6% 时,随纤维含量增加,拉伸强度明显提高;当纤维含量大于 6% 时,拉伸强度逐渐降低。他们认为纤维含量过高时,纤维的并结严重,纤维以大束分布为多,造成体系内局部纤维含量过高,而局部树脂含量过低,加上树脂的沉积效应,在泡沫体总密度不变时局部的实际树脂含量减少,即密度变小,成为整体中的薄弱区域,故在纤维

含量超过某一范围时,增强效果反而降低。

Yosomiya 等^[9]对 GF 增强聚氨酯泡沫塑料的冲击强度研究指出,当 GF 长度和基体密度保持不变时,冲击强度随 GF 的体积含量增加而线性提高。随着树脂密度的增加,GF 和树脂界面的剪切强度增大,相当于降低了 GF 的临界长度,导致 GF 含量较大体系的冲击强度反而降低,这和 Miwa 等的理论结果是一致的。

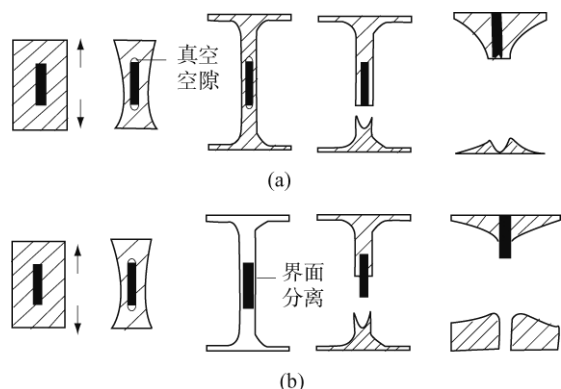
王士才等^[10]研究了不同的 GF 含量对增强聚氨酯泡沫塑料的影响。结果表明,不论是短切 GF 还是粉末 GF,弯曲弹性模量都随 GF 含量的增加而提高。另外,随 GF 含量的增加,聚氨酯泡沫塑料的拉伸强度先提高而后降低。GF 伸长率很低,具有优良的尺寸稳定性,添加 GF 可显著降低材料的断裂伸长率,随着 GF 含量的增加,断裂伸长率明显下降,使得材料抗蠕变性能大大提高。聚醚多元醇中由于 GF 的加入,引起粘度的上升,随着 GF 含量的增加,短切 GF 使粘度上升的幅度大于粉末 GF。对于 1.0 mm 的短切 GF,加入 GF 的最大量为 12% 左右。在相同 GF 含量时,含 3.0 mm 短切 GF 的体系粘度最高,含粉末 GF 的粘度最低。因此适合 RRIM 工艺要求的 GF 为粉末 GF 或 1.0 mm 短切 GF,且粉末 GF 含量应小于 20% , 1.0 mm 的短切 GF 含量应小于 12% , 3.0 mm 或以上短切 GF 在 RRIM 工艺中不宜采用。

2.4 GF 表面处理对增强效果的影响

Gertin 等^[11]研究了用硅烷偶联剂处理 GF 表面对 GF 增强聚氨酯泡沫塑料拉伸和压缩性能的影响。他们通过电子显微镜观察拉伸断面发现:未经过表面处理的 GF 在断裂表面被拉出,并没有和树脂粘在一起。而经过表面处理的 GF 在断裂表面没有被拉出,断裂发生在 GF 上,而树脂则紧紧地粘在 GF 上。而且经过表面处理的 GF,增强效果包括拉伸强度、断裂伸长率、剪切强度等明显比未处理过的 GF 要好。

对于 GF 和树脂的粘结性对强度的影响机理, Hutchison^[12]认为,对 GF 增强的聚氨酯泡沫塑料进行拉伸时,假设 GF 是平行于拉伸方向被包埋的,对于 GF 与基体的粘接性不同的试样,在拉伸的初始阶段由于树脂的变形,在纤维的末端都出现了真空空隙,如图 1 所示。随着断裂伸长率不断增加达到上限,这时材料的失效方式有两种可能性,第一种,如图 1 a 所示,界面的粘接强度和树脂的拉伸强度是一个数量级的,断裂将发生在最薄弱的点上,即 GF 的末端,树脂的弹性变形很快回复,纤维被拉回到树脂中,真空空隙消失,而永久变形部分则形成一个圆形的驼峰(断面)。由于断裂发生在 GF 的最末端,因此断裂的另一表面形成的凹陷也很浅。第二种,如图 1 b 所示,如果粘接强度很低,则断裂发生在纤维和树脂的界面上。通常,这时材料的断裂伸长率要比第一种情况低得多。纤维被拉出,树脂的弹性变形很快回复,脱离的纤维突出于断裂表面,对应树脂位置上形成的孔穴明显地比前者深,而且深度和纤维的突出部分近似相等。

李国忠等^[13]认为,GF 的表面处理对纤维与树脂的结合有较大的影响,未经处理的 GF 与树脂的结合只是简单的机



a—界面粘接性好; b—界面粘接性差

图1 GF增强弹性体的断裂机理示意图

机械结合, 经过处理后的 GF 与树脂之间形成牢固的化学键结合。处理后的 GF 表面带有反应形成的牢固结合的氨基硅烷膜, 膜中的氨基与聚氨酯树脂能顺利的进行反应, 其反应速度与聚氨酯树脂自身的反应速度基本相同。

2.5 GF 对力学性能的影响

Marvin Rice 等^[14]在研究 GF 增强的聚氨酯泡沫塑料板材的冲击性能后指出, 填料都在一定的程度上降低了冲击性能, 而且薄片型的填料如片状 GF 比粉末状填料如粉末 GF 使冲击强度下降得更多, 并且随着填料含量的增加, 冲击性能变得更低。

卢子兴等^[15]对单丝 GF 和 GF 束增强聚氨酯泡沫塑料的力学行为的研究结果表明, 在静、动态加载条件下, GF 束对泡沫塑料的增强效果不如单丝 GF; 静态加载下, GF 束增强泡沫塑料的吸能效果较好, 而动态加载的条件下则相反; 两种增强泡沫塑料都既是粘弹性材料, 又是粘塑性材料; 两种增强泡沫塑料均具有应变速率效应, 其应变速率效应主要由基体树脂的性能和材料的孔隙度或密度决定; 它们的力学性能对温度敏感, 且密度高的温度敏感性也高, 表明增强泡沫塑料的温度效应主要由基体树脂的性质决定; 它们在静态

加载下具有不同于普通泡沫塑料的变形及破坏机制, 而动态变形及破坏的机制则明显不同于静态。

卢子兴等^[16]对两种密度不同的 GF 增强聚氨酯泡沫塑料在准静态的压缩力学性能进行研究表明, 两种增强泡沫塑料在压缩载荷作用下, 具有不同于普通泡沫塑料的应力应变行为, 压缩弹性模量和强度一般均有不同程度的提高, 而且对相同纤维含量的增强泡沫塑料来说, 密度较高的 GF 增强效果较好。

3 结语

由于 GF 增强聚氨酯泡沫塑料具有优越的力学性能且可作为功能材料和结构材料使用, 对这种材料进行研究具有重大意义, 对这种材料结构与性能关系的机理性的研究也非常重要。

参考文献

- 1 方禹生, 等. 聚氨酯泡沫塑料. 北京: 化学工业出版社, 1984.
- 2 Isham A B. Society of Automotive Engineers, Automotive Engineering Congress and Exposition, Detroit, 1976.
- 3 Gpmzalez V M, et al. Macosk Polym Comp, 1983(4): 190
- 4 Hilyard N C. Mechanics of Cellular Plastics. London: Applied Sci Publisher, 1982.
- 5 李国忠. 复合材料学报, 1996, 13(2): 17
- 6 闻获江, 等. 复合材料学报, 1999, 16(4): 64
- 7 陈再新, 等. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(5): 102
- 8 Cotgreave T, et al. Journal of Materials Science, 1988, 13(4): 722
- 9 Yosomiya R, et al. Polym Plast Technol Eng, 1985, 24(1): 11
- 10 王士才, 等. 现代塑料加工应用, 1997, 9(5): 1
- 11 Gertin R M, et al. Journal of Cellular Plastics, 1979(1): 51
- 12 Hutchison J, et al. Journal of Cellular Plastics, 1981(5): 263
- 13 李国忠, 等. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(4): 130
- 14 Rice D M, et al. Journal of Cellular Plastics, 1983(2): 114
- 15 卢子兴, 等. 复合材料学报, 1999, 16(2): 32
- 16 卢子兴, 等. 实验力学, 1995, 10(1): 45

PROGRESS IN THE RESEARCH OF GLASS FIBER REINFORCED RIGID POLYURETHANE FOAM

Zhu Haijing, Yang Wei, Li Zhongming, Yang Mingbo

(College of Polymer Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Wang Jianhua, Luo Chenlei, Lu Ai, Tian Chunrong

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 610063, China)

ABSTRACT The progress in the research of the molding method and mechanical property of glass fiber reinforced polyurethane foam were reviewed, the reinforced mechanism of glass fiber reinforced polyurethane foam has been discussed, and the effect of the length and weight of the glass fiber on the mechanical property of glass fiber reinforced polyurethane foam was introduced in detail.

KEYWORDS polyurethane foam, glass fiber, reinforcement

美国通用电气公司开发成功新一代聚碳酸酯

美国通用电气公司塑料部日前宣布推出一种新型的 Clear LEXAN EXL 树脂。该产品不仅保持了聚碳酸酯 (PC) 高清晰度的优点, 而且显著提高了韧性。据称, LEXAN EXL 树脂是在标准 PC 的分子结构中加入硅酮, 从而实现了其卓越的力学性能, 在 -40℃ 下仍具有较好的耐冲击性和可

延展性。该公司预计这种新型树脂会在众多的使用 PC 和其它透明材料的领域得到理想的应用, 同时希望这种高清晰材料开拓新的应用领域, 并计划对现有的通用型、阻燃型及耐紫外线型产品进一步升级。另外, LEXAN EXL 树脂也有不透明产品, 与标准 PC 相比, 它具有更优越的耐冲击性、机械加工性及低温延展性。

(婉芸)