

车辆材料与制品

填充系数和异氰酸酯指数对聚氨酯硬泡力学性能影响的研究

刘 飞, 张用兵, 张兴刚, 张红元

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 河南 洛阳 471023)

摘 要: 研究了填充系数、异氰酸酯指数和模具温度对恒定密度为 350 kg/m^3 全水发泡硬质聚氨酯泡沫力学性能的影响。结果表明, 压缩强度随各变量数值的增加均呈现上升的趋势, 而弯曲强度表现出了不同的变化趋势。填充系数由 2.0 增大到 3.0 时, 平均泡孔直径由 $188 \mu\text{m}$ 减小为 $151 \mu\text{m}$ 。

关键词: 填充系数; 异氰酸酯指数; 聚氨酯硬泡; 力学性能

中图分类号: TQ328 **文献标识码:** A

The Effect of Packing Coefficient and Isocyanate Index on Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foams

LIU Fei, ZHANG Yongbing, ZHANG Xinggang, ZHANG Hongyuan

(Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China)

Abstract: The effect of packing coefficient E , isocyanate index and temperature on mechanical properties of water blown rigid polyurethane foams with constant density about 350 kg/m^3 have been investigated. It is shown that compressive strength increases with the increase of packing coefficient E , isocyanate index and temperature, while bending strength shows different trends with different variables. Scanning electron microscope (SEM) has been used to observe the foams cellular microstructures, whose result indicates that the average cell diameter decreases from $188 \mu\text{m}$ to $151 \mu\text{m}$ with the packing coefficient E increasing from 2 to 3.

Keywords: packing coefficient; isocyanate index; rigid polyurethane foams; mechanical property

硬质聚氨酯泡沫塑料是聚氨酯材料体系中重要的品种之一^[1],它具有轻质、隔热保温、优良的吸音性能、抗震性能以及较好的耐化学腐蚀性,同时还具有较高的比强度和比模量^[2-5]。由于水是臭氧消耗值为零、无毒副作用的化学发泡剂,因此全水发泡聚氨酯泡沫备受关注和青睐。近年来,高密度硬质聚氨酯泡沫塑料作为工程结构材料已应用于家具、建材、体育器材、汽车工业、飞机、轨道交通等方面,具有较好的应用前景。因此对高密度硬质聚氨酯泡沫性能影响因素进行探究对扩展其应用具有重要意义。

本文拟研究填充系数、异氰酸酯指数和温度对恒定密度为 350 kg/m^3 的全水发泡硬质聚氨酯泡沫力学性能的影响,并用电子显微镜观察填充系数对泡孔形貌和尺寸的影响。

1 试验

1.1 原材料

主要原料包括:聚醚多元醇;纯净水;泡沫稳定剂;复合催化剂;多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)。

1.2 设备与仪器

电子万能试验机(型号: CMT4302, 深圳市新三思材料检测有限公司); 电动搅拌器(型号: DJ1C-90, 金坛市大地自动化仪器厂); 高低温试验箱(型号: DF-GDW-400, 南京德孚试验设备有限公司); 扫描电子显微镜(型号: Quanta600, 美国FEI公司)。

1.3 工艺条件及试样制备

(1) 工艺条件

采用模压发泡工艺(模具尺寸为 $280\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 140\text{ mm}$) 制备聚氨酯硬泡。通过改变发泡剂水的添加量改变填充系数 E , E 取值为1.3—3.0。异氰酸酯指数取值为0.90—1.20。考查填充系数和异氰酸酯指数的影响时, 物料温度为室温, 模具温度 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。考查模具温度的影响时, 物料温度为室温, 模具温度取 $30\text{—}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。本实验设定试样密度恒定为 350 kg/m^3 。

(2) 试样制备

首先按照配比称量聚醚多元醇、水、泡沫稳定剂、复合催化剂于塑料烧杯中, 在 $3\ 000\text{ r/min}$ 转速下搅拌 2 min , 充分混合后, 加入一定量的多异氰酸酯, 在 $3\ 000\text{ r/min}$ 转速下搅拌 1 min 后, 将混合料倒入模具内发泡, 合模, 固化 2 h 后取出。每模制备压缩试样3个, 尺寸为 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$, 制备弯曲试样3个, 尺寸为 $120\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ (宽) $\times 20\text{ mm}$ (高)。

1.4 性能测试

尺寸测量按照 GB/T 6342—1996《泡沫塑料与橡胶 线性尺寸的测定》进行; 表观密度按照

GB/T6343—2009《泡沫塑料与橡胶 表观密度的测定》进行; 压缩强度按照 GB/T8813—2008《硬质泡沫塑料 压缩性能的测定》进行; 弯曲强度按照 GB/T 8812.2—2007《硬质泡沫塑料 弯曲性能的测定 第2部分弯曲强度和表观弯曲弹性模量的测定》进行; 用扫描电子显微镜观察泡孔结构, 并计算平均泡孔尺寸。

2 结果与讨论

2.1 填充系数对性能的影响

填充系数是指材料在模腔内发泡的密度与材料常压下发泡密度的比值, 通常用 E 表示。填充系数对聚氨酯硬泡形貌和尺寸的影响如图1所示。从图中可以看到, 硬质聚氨酯泡沫孔为球形、闭孔结构。从统计得到的尺寸大小来看, 填充系数为2.0时, 平均泡孔直径为 $188\text{ }\mu\text{m}$; 当填充系数增加到3.0时, 平均泡孔直径减小为 $151\text{ }\mu\text{m}$, 同时泡孔数量明显增加。这是由于填充系数增加时, 发泡剂用量增加, 泡孔成核较多, 因而泡孔数量明显增多。一般来说, 气泡成核后, 当气泡内压大于组合料压力和表面张力的合力时, 气泡开始膨胀, 即气泡长大的过程。在模压发泡时, 由于受到模具的限制, 组合料压力增加, 气泡长大过程受到限制, 泡孔尺寸就会减小。同时填充系数越大, 组合料受到的压力越大, 泡孔尺寸也就越小, 因此, 造成了填充系数增加, 平均泡孔直径减小的情况。

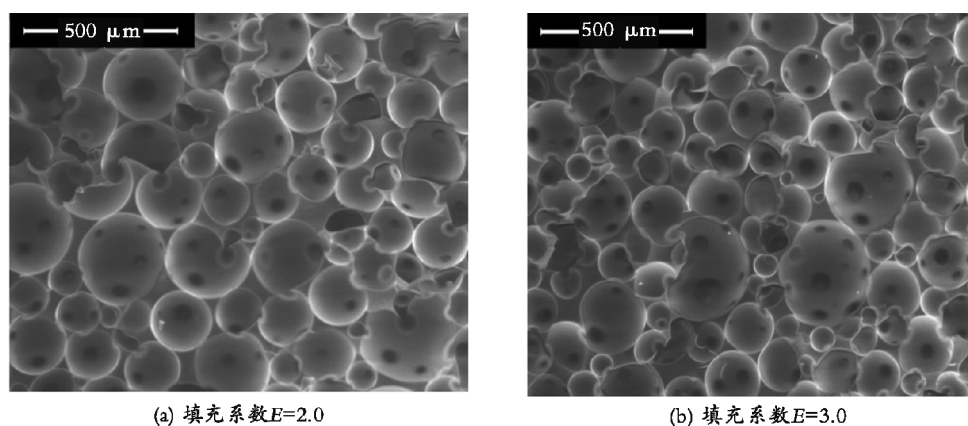


图1 填充系数对泡孔结构和尺寸的影响

Fig.1 Effects of packing coefficient on foams structure and size

图2为不同填充系数时聚氨酯泡沫压缩强度的大小。从图2中可以看出,当填充系数从1.3上升到3.0时,压缩强度从6.8 MPa增加到8.2 MPa,增幅达20.6%。可见,填充系数对硬质聚氨酯泡沫的压缩强度产生较大影响。上已述及,在气泡生长过程中,由于发泡剂用量增多,成核的泡孔数量增多,同时气泡在生长的过程中受到更大的压力,导致泡孔变小,聚氨酯泡沫变得更加密实,因而聚氨酯泡沫的压缩强度随着填充系数的增加呈现了上升的趋势。

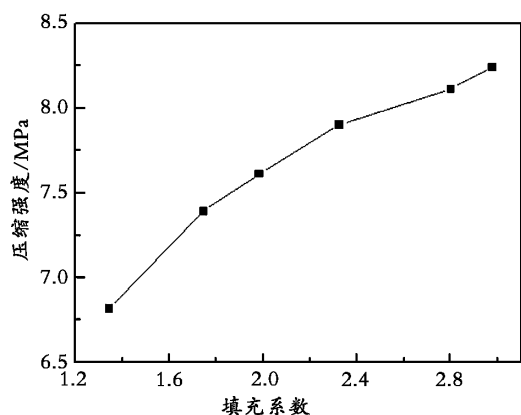


图2 力学性能与填充系数的关系

Fig. 2 Relationship between mechanical properties and packing coefficient

2.2 异氰酸酯指数对力学性能的影响

图3为异氰酸酯指数对聚氨酯泡沫体力学性能的影响。从图中可以看出,随着异氰酸酯指数的增加,压缩强度呈上升趋势,当异氰酸酯指数从0.9增加到1.2时,压缩强度从6.3 MPa增加到7.4 MPa,增幅为17.5%。这是由于异氰酸酯的环状结构为刚性的芳香环结构,它影响了聚氨酯泡沫的强度。多官能度的异氰酸酯与含有羟基的多元醇和水反应生成了氨基甲酸酯、脲基,这些结构与苯环结构组成了聚氨酯泡沫的硬段部分,并赋予了聚氨酯泡沫的强度。因此,随着异氰酸酯指数的增加,泡沫体中硬段部分增加,压缩强度增大。

弯曲强度随着异氰酸酯指数的增加呈现了先增加后减小的现象。当异氰酸酯指数从0.9上升到1.1时,弯曲强度从7.4 MPa增加到9.9 MPa,异氰酸酯指数继续增加到1.2时,弯曲强度开始呈现下降的趋势,下降到8.6 MPa。因为聚氨酯泡沫中除了含有硬段部分,还含有软段部分。软段一般是由长链的聚多元醇组成,这部分

赋予聚氨酯泡沫韧性和弹性。随着异氰酸酯指数的增加,硬段比例升高,而软段比例相应减少。在异氰酸酯指数为0.9—1.1时,硬段部分对强度的贡献和软段部分对韧性和弹性的贡献使得聚氨酯泡沫的弯曲强度呈现了上升的趋势,并且这种上升的趋势逐渐减缓直至停止。当异氰酸酯指数超过1.1时,上述作用结果使得弯曲强度明显下降。

有文献表明^[6],异氰酸酯指数过高会造成交联过度,硬段含量过高,分子间氢键含量减少,泡沫体变脆,力学性能下降。本实验结果表明,在异氰酸酯指数为0.9—1.2时,弯曲强度表现出了先增加后减小的变化趋势。

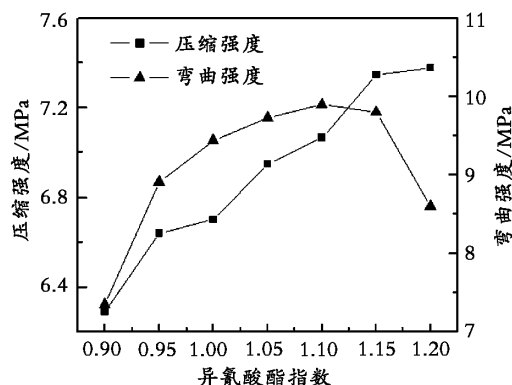


图3 力学性能与异氰酸酯指数的关系

Fig. 3 Relationship between mechanical properties and isocyanate index

2.3 模具温度对力学性能的影响

模具温度是生产中重要的工艺参数,其对产品性能会产生极其重要的影响。图4是压缩强度和弯曲强度随模具温度的变化趋势。从图中可以看出,当模具温度从30℃上升到90℃时,聚氨酯泡沫体的压缩强度从6.3 MPa增加到7.4 MPa,增幅为17.5%。因为模具温度越高,反应物料的活性越高,多异氰酸酯的-NCO键与聚醚多元醇的-OH键越能够充分反应,而反应温度较低时,多异氰酸酯的-NCO键与聚醚多元醇的-OH键两者之间反应不充分,必然导致制备的聚氨酯泡沫强度不高。图4显示弯曲强度呈现了随模具温度升高而下降的趋势,从7.7 MPa下降到了5.3 MPa,降幅十分明显,为41.5%。弯曲强度出现这种明显下降的具体原因有待进一步探究。以上实验结果表明,模具温度对聚氨酯硬泡的压缩强度和弯曲强度影响较大,应结合工

艺性能选择合适的成型模具温度。

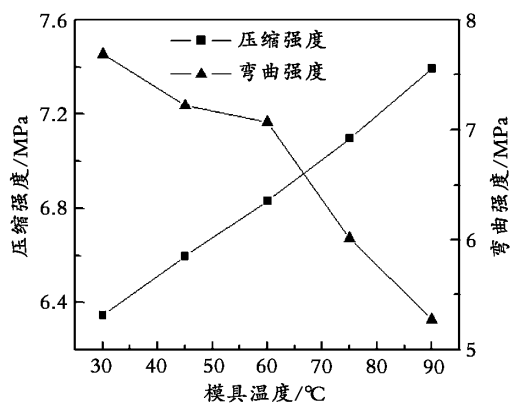


图4 力学性能与模具温度的关系

Fig. 4 Relationship between mechanical properties and mold temperature

3 结论

(1) 当填充系数为2—3时,硬质聚氨酯泡沫孔均为球形、闭孔结构。随着填充系数的增加,平均泡孔直径变小。压缩强度随填充系数的增加而增大。

(2) 异氰酸酯指数取0.9—1.2时,聚氨酯硬泡的压缩强度随异氰酸酯指数的增加而增大;弯曲强度随异氰酸酯指数的增加表现为先增大后减小。

(3) 模具温度对聚氨酯硬泡的压缩强度和弯曲强度影响较大,应结合工艺性能选择合适的成型模具温度。

参考文献:

- [1] 朱吕民. 全水发泡聚氨酯泡沫塑料综述[C]. 中国聚氨酯行业整体淘汰 ODS 国际论坛论文集. 北京: 2003: 102—108.
- [2] Thirumal M, Khastgir D, Singha N K *et al.* Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 108: 1810—1817.
- [3] 韩海军, 丁学佳, 张丽娟, 等. 水对硬质聚氨酯泡沫塑料性能的影响研究[J]. *工程塑料应用* 2011, 39 (1): 18—20.
- [4] Fan H Y, Ali Tekeci, Suppes G J *et al.* Rigid polyurethane foams made from high viscosity soy-polyols [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012: 1623—1629.
- [5] Jung H C, Ryu S C, Kim W N *et al.* Properties of rigid polyurethane foams blown by HCFC 141B and distilled water [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81: 486—493.
- [6] 李洪波. 全水发泡聚氨酯硬质泡沫塑料的制备及结构与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学 2009.

(编辑: 房威)