

纳米二氧化硅增强硬质聚氨酯泡沫塑料的制备*

王 军¹, 高 四¹, 王亦菲¹, 汪 萍¹, 王建华², 刘永华²

(1. 国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073 ;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要 :采用功率超声, 将纳米二氧化硅颗粒分散到多次甲基多苯基多异氰酸酯体系内, 然后与聚醚多元醇聚合制得了纳米二氧化硅增强的硬质聚氨酯泡沫塑料。SEM 分析表明, 纳米二氧化硅均匀分散在聚氨酯泡沫中。在较低添加量时, 纳米二氧化硅使压缩强度和冲击强度有一定提高, 但会引起多次甲基多苯基多异氰酸酯粘度迅速增加, 从而导致发泡反应困难, 当添加量为 7wt% 时, 压缩强度和冲击强度开始下降。

关键词 :聚氨酯泡沫塑料, 纳米二氧化硅, 力学性能

中图分类号 :TB331 文献标识码 :A

Preparation of Nano Silicon Dioxide Reinforced Rigid Polyurethane Foam

WANG Jun¹, GAO Si¹, WANG Yi-fei¹, WANG Ping¹, WANG Jian-hua², LIU Yong-hua²

(1. College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China ;

2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract :By power ultrasonic, nano silicon dioxide particles were dispersed into polyaryl-polymethylene-isocyanate(PAPI) and rigid polyurethane foams reinforced by nano SiO₂ were prepared by polymerization PAPI with polyether polyol. SEM was employed to observe the structures of SiO₂ filled polyurethane foam and showed that nano SiO₂ particles had been dispersed uniformly in foam. Results of mechanic test show that nano SiO₂ particles in low loading fraction can increase the compressed strength and impact strength of the rigid polyurethane foam. But the addition of nano SiO₂ conduces to the rapid accretion of viscosity of PAPI, which makes the foam reaction difficult to set in and the impact strength decreases with the addition of 7% nano SiO₂.

Key words :polyurethane foam, nano silicon dioxide, mechanical properties

硬质聚氨酯泡沫塑料具有较高的压缩强度和较好的尺寸稳定性, 可以部分代替木材、金属和其他塑料, 在国防、军工、汽车、交通、运输、建筑和体育等行业具有广泛的应用。为进一步提高其力学性能, 人们往往在泡沫塑料的基体中加入玻璃纤维、玻璃纤维制品、空心玻璃微珠等材料, 制备较高强度的复合硬质聚氨酯泡沫塑料^[1-4]。玻璃纤维和空心玻璃微珠的综合增强效应较好, 在提高材料的压缩强度和模量的同时, 不会过多降低材料的冲击韧性, 但由于玻璃对机械设备磨损严重, 且在输送中容易沉淀, 从而发生管道堵塞。因此, 它们不太适合增强反应注射成型(RRIM)的要求。

近年来, 纳米颗粒增强增韧聚合物已开始成为研究热点^[5]。纳米颗粒对设备磨损较小, 如通过适当的方式形成稳定的分散体系, 则可以解决 RRIM 工艺中机械设备磨损和添加组分沉淀等问题。目前, 国内外对此已在聚氨酯体系中做了一些工作^[6-10]。本研究采用功率超声, 将纳米二氧化硅分散在聚氨酯原料液相体系中, 然后聚合成型得到增强聚氨酯泡沫塑料。研究了纳米二氧化硅对聚氨酯泡沫塑料力学性能的影响规律。

* 收稿日期: 2004 - 02 - 20

作者简介: 王军(1970—), 男, 副教授, 博士。

1 实验方法

1.1 主要原材料

多次甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI),异氰酸根含量 30% ;总氮含量 $< 0.8\%$;闪点 $> 200^{\circ}\text{C}$,德国 Bayer 公司生产。

聚醚多元醇,官能度 6 粘度 $4.6\text{Pa}\cdot\text{s}$ (25°C) ,羟值 480mgKOH/g ,酸值 $< 0.5\text{mgKOH/g}$;水份 $< 0.15\%$,南京金陵石化化工二厂生产。

硅油,市售。

三乙醇胺,分析纯,佳木斯化学试剂厂生产。

蒸馏水,自产。

纳米 SiO_2 颗粒,颗粒平均尺寸 75nm ,粒径分布 $45\sim 105\text{nm}$,国防科技大学生产。

1.2 聚氨酯泡沫塑料样品制备

硬质聚氨酯泡沫塑料基本配方(以质量份数计)为:聚醚,100 ;PAPI,140-160 ;蒸馏水,0.4-1.0 ;硅油,1-4 ;三乙醇胺,0.7-1.5。根据密度不同,蒸馏水与 PAPI 按化学计量进行调整,加入纳米 SiO_2 前将其置于烘箱中 120°C 干燥。采用功率超声将纳米 SiO_2 微粒分散在 PAPI 中,放置 24h。其余原料加入聚醚,混合均匀,再倒入 PAPI 中,高速搅拌混合,然后将物料倒在模具中,控制一定温度,即可发泡。发泡完成后,自然冷却。60min 后,在 100°C 下熟化 4h,然后在烘箱中自然冷却至室温,脱模,即得到产品。

1.3 主要分析测试方法

密度:用重量体积法测试,试样尺寸为 $50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 。

压缩强度:按 GB/T8813-88 测得试样形变率 10% 时的压缩应力即为压缩强度,压缩速度为 2mm/min 。

拉伸强度:按 GB/T9641-88 测试,拉伸速度为 2mm/min 。

冲击强度(无缺口):按塑料简支梁冲击实验 GB/T1043-79 测试。

SEM 分析:采用日本电子光学公司(JEOL) JSM 5600 LM 电子显微镜。样品观察前作喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 纳米颗粒在聚氨酯泡沫体的分散

纳米 SiO_2 颗粒由于其颗粒小,比表面积大,易于团聚,难以分散成单分散状态。用功率超声法将其分散到 PAPI 中,然后将两组分混合,灌注至金属模具中发泡。

图 1(a)是纳米 SiO_2 颗粒增强聚氨酯泡沫塑料的扫描电镜照片。从图中可以看出,硬质聚氨酯泡沫塑料是闭孔结构,各个胞体相交于棱柱。图 1(b)是棱柱区进一步放大后的电镜照片。由于硬质聚氨酯泡沫塑料是高度交联的体系,其脲段不产生规则的微相分离^[2],因此可以判定图中的微粒确实是分散在基体中的,其尺寸一般小于 100nm 。与纳米 SiO_2 原生颗粒直径相比,分散

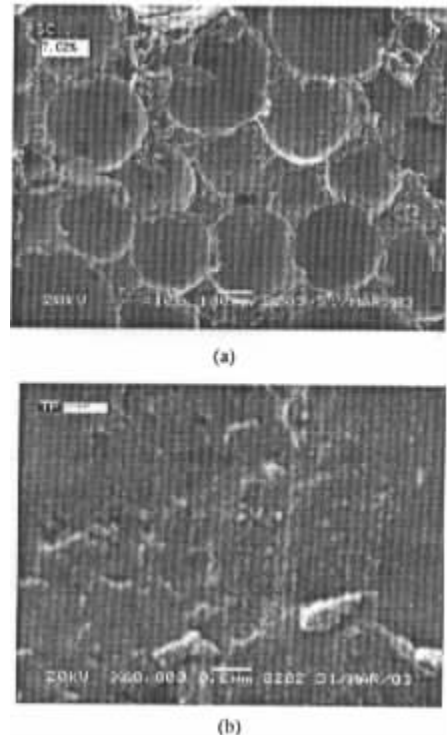


图 1 纳米 SiO_2 颗粒增强聚氨酯泡沫塑料的扫描电镜照片

Fig.1 SEM photo of polyurethane foams reinforced by nano SiO_2

效果较好。这一结果说明,利用功率超声技术,采用适当工艺条件,可以实现纳米 SiO_2 颗粒在聚氨酯反应原液中的均匀分散。

2.2 纳米颗粒增强聚氨酯泡沫塑料的力学性能

用金属模具制作了不同密度、纳米颗粒含量不同的聚氨酯泡沫塑料。纳米 SiO_2 颗粒均匀分散在聚氨酯原液中,并经过 24h 放置,然后发泡成型。

(1) 压缩强度

图 2 表明,添加纳米 SiO_2 可以提高硬质聚氨酯泡沫塑料的压缩强度(图中 0.3、0.4、0.5 分别指聚氨酯泡沫密度为 0.3g/cm^3 、 0.4g/cm^3 、 0.5g/cm^3 ,下同)。当纳米颗粒添加量达到 7wt% 时,压缩强度最高。与未添加时相比较,泡沫塑料的压缩强度最高可以提高 20% 以上。在泡沫塑料密度较高时,增强效应更为明显。聚氨酯硬泡承受压缩应力的主要部分是泡孔间的支柱,密度较高的泡沫中支柱所占比重也较大,所以增强效应体现得更为明显。当添加量超过 7wt% 时,由于纳米颗粒的增稠作用,多次甲基多苯基多异氰酸酯粘度迅速增加,导致聚氨酯原液发泡反应困难,从而使获得的泡沫塑料结构不均匀,引起压缩强度下降。

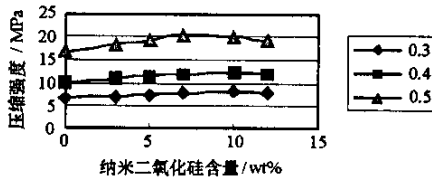


图 2 纳米 SiO_2 颗粒含量对聚氨酯泡沫塑料压缩强度的影响

Fig. 2 Effect of nano SiO_2 content on the compress strength of rigid polyurethane foam

(2) 拉伸强度

图 3 表明,加入少量(含量小于 5wt%)的纳米 SiO_2 对聚氨酯硬泡的拉伸强度没有什么影响,但加入量增大后拉伸强度有一定下降。

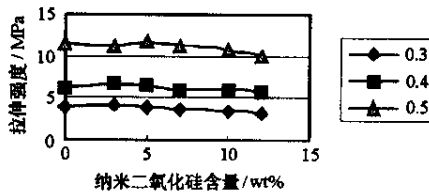


图 3 纳米 SiO_2 颗粒含量对聚氨酯泡沫塑料拉伸强度的影响

Fig. 3 Effect of nano SiO_2 content on the tensile strength of rigid polyurethane foam

(3) 冲击强度

图 4 中纳米 SiO_2 颗粒含量较低时,聚氨酯泡沫塑料冲击性能随着纳米颗粒含量的增加而上升。与未添加纳米颗粒的聚氨酯泡沫塑料相比较,冲击压缩强度最高可提高 30% 左右。但在纳米颗粒含量高于 7wt% 时,冲击强度开始下降。这可能是由于纳米颗粒对聚氨酯基体有一定的增韧作用,添加少量纳米颗粒可以提高聚氨酯泡沫塑料的冲击性能,但当纳米颗粒含量过高时,PAPI 粘度过大,使发泡非常困难,从而给材料内部造成很多缺陷,导致聚氨酯泡沫塑料冲击性能下降。

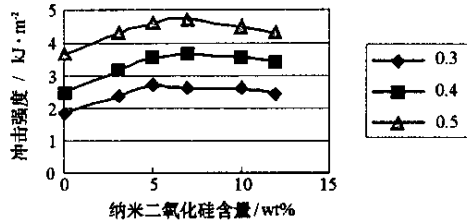


图 4 纳米 SiO_2 颗粒含量对聚氨酯泡沫塑料冲击性能的影响

Fig.4 Effect of nano SiO_2 content on impact strength of rigid polyurethane foam

3 结论

(1) 通过功率超声分散技术, 可以制备纳米 SiO_2 均匀地分散的聚氨酯泡沫塑料。

(2) 力学测试表明, 纳米 SiO_2 对硬质聚氨酯泡沫塑料有一定的增强增韧作用。在密度较高时, 增强增韧效应更为明显。

(3) 当纳米颗粒含量达到 7wt% 左右时, 硬质聚氨酯泡沫塑料的压缩强度和冲击强度达到最大。与未添加纳米颗粒的聚氨酯泡沫塑料相比较, 压缩强度最高可提高 20% 以上, 冲击强度可提高 30% 左右。

(4) 纳米 SiO_2 可以提高聚氨酯泡沫塑料压缩强度和韧性, 但拉伸强度变化较小, 甚至有所下降。

参考文献:

- [1] 方禹声, 朱吕民, 等. 聚氨酯泡沫塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [2] 李俊贤. 塑料工业手册—聚氨酯[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [3] 徐涛, 王建华. 玻纤增强聚氨酯泡沫塑料界面形成特性及其力学性能的影响[J]. 含能材料, 2002, 10(2):84.
- [4] 王建华, 杨鸣波. 短切玻璃纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料的压缩性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(3):150.
- [5] 何天白, 胡汉杰. 功能高分子与新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [6] 张志华. 革用聚氨酯/ SiO_2 纳米复合材料的制备与物性研究[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(4):498.
- [7] 李齐方, 于运花. 聚氨酯/纳米复合涂层的红外特性及其力学性能的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(3):110.
- [8] 芦艾, 黄锐. 碳酸钙增强聚氨酯泡沫塑料的形态与性能[J]. 中国塑料, 2001(4):32.
- [9] 芦艾, 黄锐. 纳米碳酸钙对硬质聚氨酯泡沫塑料力学性能的影响[J]. 中国塑料, 2001(8):28.
- [10] Wang S, Long C, Wang X, et al. Interactions of Nanoscopic Particles with Phaseseparating Polymeric Mixtures[J]. J Appl Polymer Sci, 1998, (69):1557.

