

梯度密度聚氨酯泡沫塑料性能研究

赵春玉 姜志国* 张文芝 周亨近

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 通过改变发泡剂用量和采用不同密度泡沫组合, 来改变聚氨酯结构泡沫整体的密度分布, 研究了梯度密度聚氨酯泡沫塑料的性能。结果表明, 当发泡剂质量分数约为聚醚的 10% 时, 所形成的梯度密度聚氨酯泡沫塑料的冲击强度和弯曲强度达到最大值; 采用夹芯结构可以有效改善材料的抗冲击性能。

关键词: 密度分布; 梯度; 聚氨酯泡沫

中图分类号: TQ323.8

聚氨酯泡沫形成梯度密度分布有模塑成型和嵌入成型两种方法。模塑成型的聚氨酯结构泡沫采用物理发泡方法, 由于体系存在温度梯度, 从而使得制品具有密度梯度结构。在理想情况下, 结构泡沫的密度分布呈抛物线形, 密度由表皮向制品剖面的中心逐渐降低, 中心处的密度最小。嵌入成型是在制品成型前, 在模具中预先放入一定密度的聚氨酯泡沫, 然后模塑成型, 形成密度梯度的加工方法。嵌入成型可以形成可控梯度密度的聚氨酯泡沫材料, 其表层密度接近非泡沫体, 芯部密度较低。这样的结构可使低密度材料获得高的强度, 其表皮在韧性、硬度、耐磨性方面可与非泡沫塑料相媲美。在相同物理机械性能的情况下, 能节省材料用量, 降低制品成本^[1]。

由于泡沫体梯度密度的分布, 使其性能优于恒密度泡沫材料, 并且加工成本低廉, 因此在低密度、高机械性能和生产经济要求的设计中有较多的应用^[2-3]。过去人们侧重研究材料整体密度对性能的影响研究, 未探讨梯度密度分布的形成和对性能的影响^[4-6]。本文试图提出控制梯度密度的两种方法, 以及梯度密度分布和性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚醚多元醇 TMN450, 羟值 450 mg KOH/g, 天

津第三石油化工厂(反应主体树脂); 粗 MDI(混合甲苯二异氰酸酯), PM200, 烟台合成革厂(固化剂); 三乙烯二胺, 催化剂, 沈阳化工厂; 辛酸亚锡, 催化剂, 北京化工二厂; 氟里昂 141b, 液体发泡剂, 北京化工原料公司; 三乙醇胺, 交联剂, 北京有机化工厂; 乙二醇, 扩链剂, 北京有机化工厂; 有机硅泡沫稳定剂, 匀泡剂, 美国空气产品化工公司。

1.2 实验仪器和设备

塑料球压痕硬度计, QYS-96, 长春市智能仪器设备有限公司; 材料试验机, CMT6103, 深圳新三思公司; 硫化机, 30T, 铁岭橡胶机械厂; 电热鼓风干燥箱, HC-2K, 天津市试验设备厂; 简支梁冲击试验机, XJJ-50, 济南试金集团有限公司。

1.3 实验步骤和方案

把模具放在烘箱中加热至 30℃, 压机压板加热至 30℃; 取出模具, 在其内表面擦上一层脱模剂后, 把模具组合好, 放在压机热板上; 按照聚醚多元醇、发泡剂、PM200 的顺序称料并迅速在搅拌器上高速搅拌 15 s; 把混合料倒入模腔中, 盖上模盖, 打开压机, 调节压机压力, 使物料不至于溢出; 保压 15 min 后, 关掉压机, 打开模板, 在压机上把制品压出; 修整制品后, 在电子秤上测得制品质量, 然后用游标卡尺测得制品的体积, 算出制品密度; 按照上述步骤, 每个配方做 5 个样品; 把所得的样品在常温下后熟化 7 d 以上。实验中应注意, 随着发泡剂用量的增加, 模腔内物料产生的压力增加, 因此压机压力也应该随之增加, 同时, 发泡剂用量增加后, 保压时间也应该适当延长, 否则制品出模后容易变形。

A 系列试样通过调节发泡剂用量, 改变发泡倍率, 从而改变泡沫塑料表皮和芯部的密度分布, 探索

收稿日期: 2004-01-07

第一作者: 女, 1978 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: zhaocy781027@163.com

发泡剂用量对结构泡沫性能的影响。实验中定义密度大于 0.9 g/cm^3 的部分为表皮, 密度小于 0.6 g/cm^3 的部分为芯部, 在 $0.6 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ 之间样品有一个突变, 其所占厚度忽略。

B 系列试样人为采用嵌入成型结构, 实验过程中先把低密度的芯体放入模腔中固定好, 其他步骤与上述 A 系列制样步骤相同, 通过调整芯体的尺寸, 调节外层质量和芯体质量的比, 从而探索夹芯结构对制品性能的影响。

1.4 性能测试

1.4.1 硬度 使用塑料球压痕硬度计对 A 系列试样的表皮硬度进行测试。每个试样测量 5 次, 取 3 个相近的数值。

1.4.2 冲击强度 在冲击试验机上进行测试。材料受到冲击的方向与发泡方向相反, 每个试样测 3 次。

1.4.3 压缩强度 在万能材料实验机上进行测试, 压缩速度为 5 mm/min , 直到把试样破坏为止, 记录压缩强度随时间的变化。

1.4.4 弯曲强度 在万能材料实验机上, 采用简支梁法测试, 跨距为 110 mm , 加载速度为 5 mm/min , 直到把试样压断为止, 记录弯曲强度随时间的变化。

2 实验结果与讨论

2.1 发泡剂用量对梯度密度聚氨酯泡沫塑料性能的影响(A 系列)

从图 1 中可以看出, 在一定范围内随体系中发泡剂用量的增加, 芯部密度逐渐减小, 符合聚氨酯发泡的一般规律。因为在聚氨酯泡沫体的基本反应中, 多元醇和异氰酸酯的反应放出大量反应热, 使发泡剂汽化产生泡孔, 根据泡沫形成的热点成核机理, 在发泡成形的初始阶段, 要求有大量热点和过饱和气体同时出现, 反应热在熔体中形成热点, 当发泡剂加入量少时, 没能产生大量过饱和气体, 最终得到的泡孔少而且均匀细密。随着发泡剂用量增加, 体系中过饱和气体的量也增加, 形成大量的气泡核, 气泡增大时把聚合物熔体向模具壁推挤, 泡沫芯部密度减小。由于发泡剂增加, 吸收的热量增加, 使体系中的温度逐渐降低, 阻碍气泡膨胀, 因此泡沫密度逐渐减小, 但变化较缓。

图 2 显示出随着反应体系中发泡剂量的增加, 表皮厚度逐渐增大。这主要是因为发泡剂的蒸发温度与压力有关, 发泡剂的加入量越大, 模具内压力越

高, 发泡剂的沸点随之提高, 靠近模壁不能汽化的发泡剂量增多, 从而使得制品壁加厚。表皮厚度越大, 其硬度越大, 图 3 体现了这一规律。

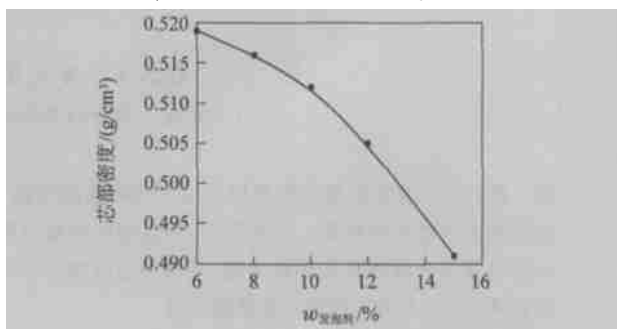


图 1 发泡剂量对芯部密度的影响

Fig. 1 Effect of blowing agent content on inner density

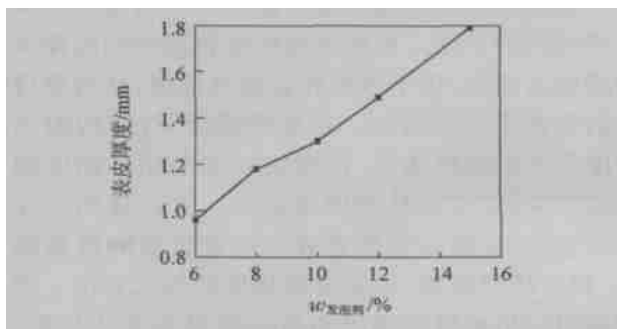


图 2 发泡剂量对表皮厚度的影响

Fig. 2 Effect of blowing agent content on skin thickness

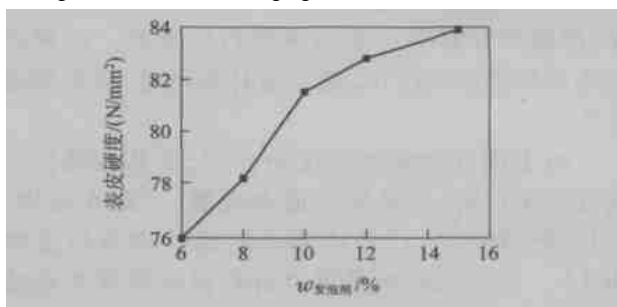


图 3 发泡剂量对表皮硬度的影响

Fig. 3 Effect of blowing agent content on skin rigidity

以发泡剂用量为横坐标, 泡沫整体的冲击强度、弯曲强度为纵坐标作图, 观察了发泡剂用量对梯度密度聚氨酯泡沫塑料性能的影响, 如图 4、5 所示。

影响梯度密度聚氨酯泡沫塑料性能的因素有两个: 表皮厚度和芯部密度。当发泡剂质量分数小于 10% 时, 表皮厚度是主要的影响因素, 表皮厚度增大, 冲击强度与弯曲强度随之增加, 当发泡剂用量占聚醚的 10% 时, 出现一个峰值。当发泡剂用量继续增加超过 10% 后, 冲击强度和弯曲强度均下降。此时芯部密度是影响泡沫塑料性能的主导因素, 发泡

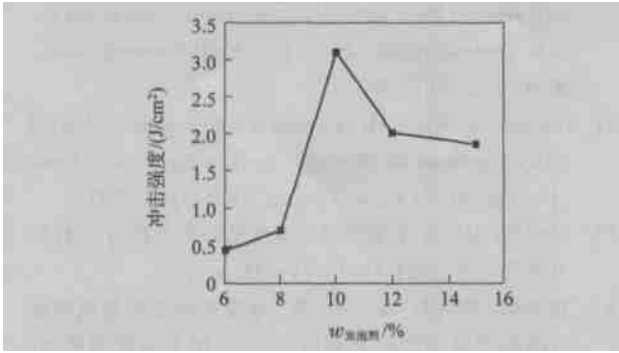


图 4 发泡剂含量对冲击强度的影响

Fig. 4 Effect of blowing agent content on impact strength

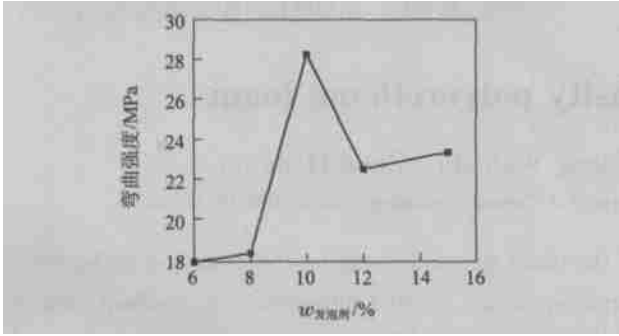


图 5 发泡剂含量对弯曲强度的影响

Fig. 5 Effect of blowing agent content on flexural strength

剂用量增加导致单位体积内微泡数量增加,泡孔壁变薄,容易并泡而形成大孔。泡孔尺寸增大,发泡体空隙度增大,承受载荷的基体部分减少,从而使得泡孔的机械强度降低。

2.2 芯体尺寸对梯度密度聚氨酯泡沫塑料性能的影响(B 系列)

通过人为改变芯体的尺寸,改变制品外层所耗原料量,从而达到改变皮层质量与芯部质量比的目的,其中皮层质量为浇注聚氨酯泡沫(PUF)质量,芯部质量是预制泡沫质量。皮层越厚,所形成的聚氨酯泡沫塑料密度梯度越小,改变放入的芯体尺寸,就可以控制泡沫塑料的密度梯度分布。

从图 6 中可以看出,随着表皮质量与芯部质量比的增加,冲击强度逐渐降低。这是因为当材料受到冲击时,冲击面首先断裂,冲击头进入芯部后,把芯部材料挤向两边,同时将其压碎,这个过程消耗大部分能量,所以冲击强度随着芯部厚度的减小而降低。另外,夹芯材料使制品的界面增加,冲击头冲断制品的过程中,冲击力在界面处分散,将芯部与外层的界面震裂,这也吸收了部分能量。因此,采用夹芯的方式可以改善制品的抗冲击性能。

图 7 表明弯曲强度随 $m_{皮}/m_{芯}$ 的增大有上升

的趋势,这是因为在抗弯初期,载荷主要由上表皮承受,随着 $m_{皮}/m_{芯}$ 的增大,表皮的厚度增大,于是弯曲强度随之增大。

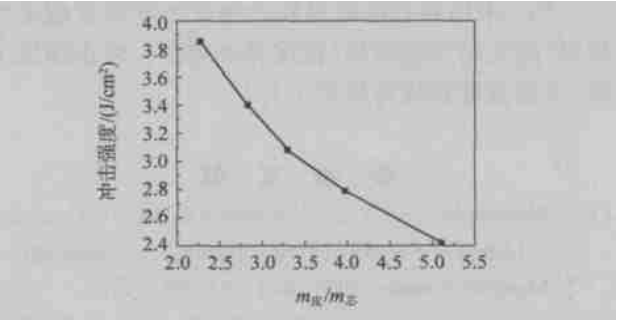


图 6 $m_{皮}/m_{芯}$ 对冲击强度的影响

Fig. 6 Effect of the ratio of skin mass to inner mass on impact strength

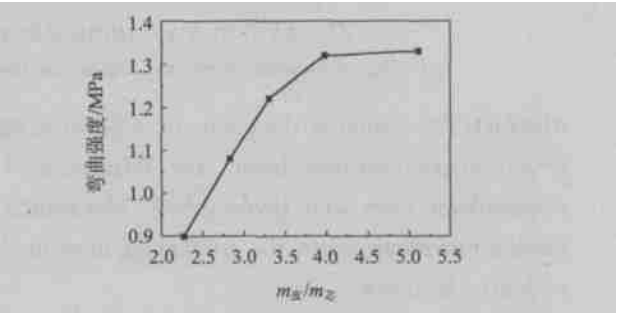


图 7 $m_{皮}/m_{芯}$ 对弯曲强度的影响

Fig. 7 Effect of the ratio of skin mass to inner mass on flexural strength

因为夹芯材料在压缩过程中,负荷集中在密度较小的芯部,所以压缩强度随着 $m_{皮}/m_{芯}$ 的增大而提高,即芯部厚度越小,压缩强度越大,这从图 8 中可以体现出来。

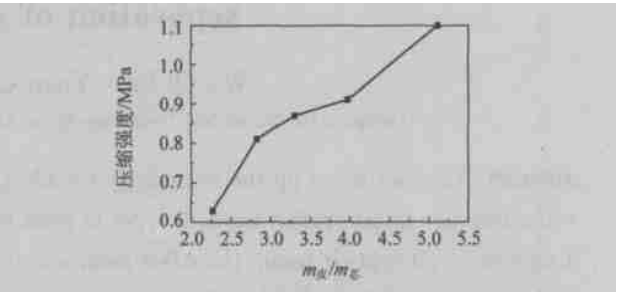


图 8 $m_{皮}/m_{芯}$ 对压缩强度的影响

Fig. 8 Effect of the ratio of skin mass to inner mass on compressive strength

3 结论

(1) 对于模塑发泡成型工艺,通过调节发泡剂用量,可以控制 PUF 的表皮厚度,即泡沫塑料密度梯度。

(2) 对于泡沫密度不小于 0.3 g/cm^3 的梯度密度聚氨酯泡沫塑料,当发泡剂用量约为聚醚的 10 % 时,冲击强度和弯曲强度达到最大值。

(3) 采用夹芯结构得到的梯度密度聚氨酯泡沫塑料,随表层厚度增加(密度梯度减小),冲击强度下降,压缩强度和抗弯强度上升。

参 考 文 献

- [1] Wronski Maciei. A new hypoelastic model of the mechanical behaviour of polyurethane foams[J]. Computational Materials Science, 1996, 5(1 - 3):271 - 276
- [2] Mason G L, Green J G, Hall K G, et al. Rigid polyurethane foam testing for mine neutralization and vehicle traction performance [J]. J of Terramechanics, 2000, 37(2):87 - 98
- [3] Okuzono S, Kisak H, Tamano Y. Key aspects of novel catalyst systems in air-water blown integral skin foams [J]. Journal of Cellular Plastics, 1995, 31(3):277
- [4] 付步芳. RPUF 手工模塑发泡常见缺陷分析[J]. 材料开发与应用, 2002, 17(1):31 - 33
- [5] 田春蓉,周秋明,邱应明,等. 厚度对半硬质聚氨酯整皮泡沫力学性能的影响[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2002, 5(6):6 - 10
- [6] 周秋明,王建华,芦艾,等. 硬质聚氨酯泡沫塑料模塑成型压力研究[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(9):19 - 21

Properties of gradient density polyurethane foam

Zhao Chun-yu Jiang Zhi-guo Zhang Wen-zhi Zhou Heng-jin

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: By changing the contents of blowing agent and the inner size and changing the density distribution of structural polyurethane foam, the influences of the inner structure on the properties of gradient density polyurethane foam were investigated. The results show that the impact and flexural strengthes of this materials reach a maximum when the content of blowing foam is 10 % and the inner structure can improve the impact strength obviously.

Key words: density distribution; gradient; polyurethane foam

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 48 页)

Preparation of cichoric acid by adsorption separation of macroporous resin

Wu Qi-lin Yuan Qi-peng Chen Yang-wen

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to set up the technology for adsorbing and separating cichoric acid from *Echinacea purpurea* with macroporous adsorption resin, 9 types of resin were investigated. The results showed that among 9 types of macroporous adsorption resin, the AB-8 resin was the best for adsorbing and separating cichoric acid in the following technological conditions: the concentration of sample of *Echinacea purpurea* extract, $3 \sim 4 \text{ mg/mL}$; pH, 3; the flow rate of fluid, 2 mL/min ; the eluting reagent, 30 % ethanol (6 folds the volume of the resin); eluting rate, 1 mL/min . Under the optimal conditions, the maximum adsorbing capacity of AB-8 resin for cichoric acid was 18.0 mg/mL , with a desorbing rate of 90.2 %. With the adsorption and separation of AB-8 resin, the product was got with a content of 20.2 %, nearly increased 5 times than that of *Echinacea purpurea* extract.

Key words: cichoric acid; *Echinacea purpurea*; macroporous adsorption resin; separation

(责任编辑 云志学)