

头盔硬衬用聚氨酯泡沫塑料的研究

张广成

(西北工业大学化工系 西安 710072)

李名琦 蒋海滨

(中航一集团汉江机械厂 襄樊 441002)

文 摘 介绍了聚氨酯泡沫塑料的发泡机理,设计了头盔硬衬用半硬质自结皮聚氨酯泡沫塑料配方,筛选出了高活性聚醚/TDI和高活性聚醚/PAPI两种聚氨酯发泡体系,穿透实验和碰撞实验表明,半硬质自结皮聚氨酯泡沫塑料完全可以取代传统的聚苯乙烯泡沫塑料作为头盔硬衬。

关键词 聚氨酯,泡沫塑料,硬衬,穿透实验,碰撞实验

Study on Polyurethane Foam Used in Hard Liner of Helmet

Zhang Guangcheng

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University Xi'an 710072)

Li Mingqi Jiang Haibin

(Hanjiang Machinery Plant Xiangfan 441002)

Abstract Foaming mechanism of polyurethane is introduced, and a few semi-hard polyurethane foam recipes are designed. Two kinds of polyurethane foam systems of high active polyether triglycol/TDI and high active polyether triglycol/PAPI are selected. By penetration and impact tests, it has been proved that the semi-hard polyurethane foam can replace traditional polystyrene foam as the hard liner of helmet.

Key words Polyurethane, Foamed plastics, Hard liner, Penetration, Impact test

1 引言

飞行员保护头盔由复合材料外壳、聚苯乙烯泡沫塑料(EPS)硬衬和聚氨酯泡沫塑料(PUF)软垫等组成。复合材料外壳提供了头盔的基本外形、尺寸、强度、刚度和装配其它附件的定位孔或连接孔,为主承载构件。聚苯乙烯泡沫塑料硬衬(以下简称硬衬)和聚氨酯泡沫塑料软垫(以下简称软垫)作为吸能材料用于吸收高速冲击的能量,延缓冲击力的作用时间,对飞行员起到救生保护作用,其吸能特性通常用穿透试验和碰撞试验进行评定。

由于每个飞行员头型不完全相同,现有飞行员

的头盔经统计分析后,分型号制造,难以做到头盔与飞行员头型一一对应,影响了佩带时的舒适性,造成舒适性不好的主要原因在于硬衬,由于硬衬为EPS,硬度高、变形小、透气性差。飞行员头型差异较大时,头与外壳之间的作用力难以在硬衬中得到缓解。依据国外某些飞行员头盔中的缓冲层是在外壳与人体头型上直接成型出来的这一事实,我们认为缓冲层不可能是聚苯乙烯泡沫塑料,而很可能是低温、低压、快速发泡成型的PUF。PUF通过改变配方可以很容易实现由软质到硬质的连续性变化,弹性可调节范围广,而且开孔率高,透气性好,工艺性好^[1,2]。

收稿日期:2001-01-31

张广成,1963年出生,博士研究生,主要从事塑料改性及加工的研究工作

宇航材料工艺 2001年 第5期

— 39 —

如能将现有 EPS 硬衬用 PUF 代替,而且在人体头上直接成型出来,并保证其吸能特性,就可以大大提高飞行员头盔佩带时的舒适性。

2 实验

2.1 原料

异氰酸酯:甲苯二异氰酸酯(TDI)、多苯基多次甲基多异氰酸酯(PAPI)。

多元醇:高活性高分子量聚醚三元醇(官能度 3、分子量 6 500、伯羟基含量 65%)。

交联剂:三羟甲基丙烷、三乙烯二胺等。

发泡剂:水、二氯甲烷等。

催化剂:三乙醇胺、二月桂酸二丁基锡等。

2.2 模具

用于密度和压缩强度测试的模具由硬铝制造,其厚度用镶块调节。用于抗穿透实验和碰撞实验的头盔硬衬专用模具由汉江机械厂采用玻璃钢制造。

2.3 工艺

将除异氰酸酯外的所有原料精确称量后置于—塑料容器内,高速搅拌混合均匀,再加入异氰酸酯后高速搅拌混合均匀,然后注入模具中去,通过链增长反应,起泡反应和交联反应后得到 PUF 泡沫塑料。

2.4 测试标准

密度:GB6343—86(试件尺寸为 100 mm ×100 mm ×10 mm)。

压缩强度:GB6669—86(试件尺寸为 50 mm ×50 mm ×25 mm)。

抗穿透性能:GB1564—92。

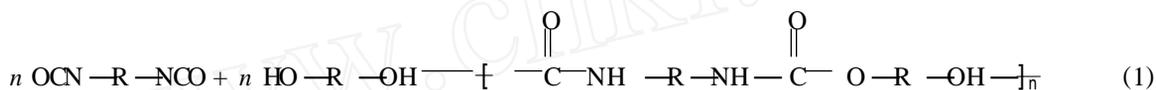
吸收碰撞性能:GB1564—92。

3 结果及讨论

3.1 发泡原理^[3,4]

合成 PUF 的反应分为链增长反应、发泡反应和交联反应。

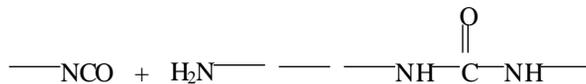
(1) 异氰酸酯和羟基的反应:多异氰酸酯和多元醇化合物反应,生成聚氨基甲酸酯



(2) 异氰酸酯和水反应:带有异氰酸酯基团的化合物或高分子链节和水先生成不稳定的氨基甲酸,然后迅速分解为胺和二氧化碳



胺基进一步和异氰酸酯基团反应生成含有尿基的高聚物

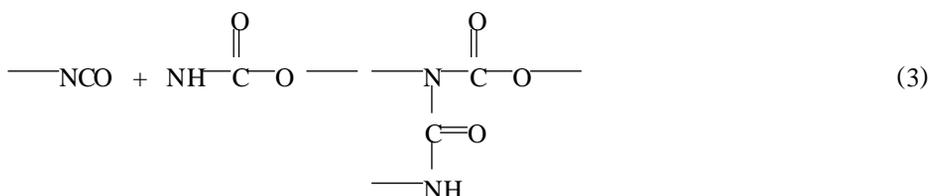


上述式(1)、式(2)反应均为链增长反应,后者还生成 CO₂,因此,后者即可以看成为链增长反应,又可以看成为发泡反应。在无催化剂时,伯胺基与异氰酸酯反应速率极快,因此,可以认为异氰酸酯与水

反应直接生成了 CO₂ 和取带脲。

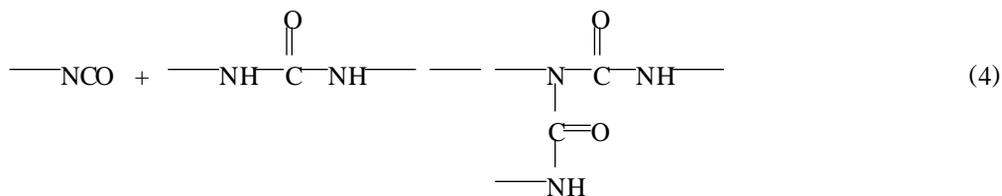
(3) 脲基甲酸酯的形成反应

由式(1)反应得到的氨基甲酸酯基团可以进一步与异氰酸酯反应,形成脲基甲酸酯交联



(4) 缩二脲的形成反应

由式(2)反应得到的脲基可以与异氰酸酯反应形成缩二脲交联



上述式(3)、式(4)反应是式(1)、式(2)反应的再反应属交联反应,反应速率慢,在没有催化剂时,需在 110 ~ 130 °C 下反应。

在以上 4 种反应中,式(1)、式(2)反应在 25 °C 就有可观的反应速率,要制得 PUF,必须保证链增长反应和发泡反应有适当的平衡,在发泡反应时,聚合物已有足够的强度,将气体有效地包裹在树脂内,即发泡时泡壁强度适当大,否则气体会逸出。在发泡完成后,聚合物能很快凝固下来,防止泡孔塌陷和收缩。为此,采取了以下措施:在反应体系中使用 2—2 以上的官能度单体;使用交联单体;使用叔胺来催化 —NCO/H₂O 的发泡反应,使用有机锡来催化 —NCO/OH 的链增长反应;使用物理发泡剂来增加发泡量。

3.2 头盔用 PUF 的配方设计

传统头盔硬衬为 EPS,是将可发性聚苯乙烯原料在热水中预发泡后,再经烘干处理后装入铝模,在 110 ~ 120 °C 和 0.2 MPa ~ 0.3 MPa 的蒸气压力下使 EPS 受热 4 min ~ 6 min 后膨胀并融合在一起而得到

具有一定形状和尺寸的制品,最后放入水中冷却后开模得到成品,其性能指标为:密度 0.05 g/cm³ ~ 0.1 g/cm³;压缩屈服强度 0.3 MPa ~ 1.2 MPa;静态能量吸收率 2.6% ~ 4.5%。

为了使 PUF 能代替 EPS 硬衬,在三种硬度的 PUF 中拟选用半硬质 PUF,原因是软质 PUF 的压缩强度低,弹性变形量大,对于吸收动态能量不利。而硬质 PUF 脆性大,弹性变形量又太小,也不利于吸收动态能量,因此,初步确定选用半硬质 PUF,这种材料兼顾了硬质 PUF 具有高的压缩强度和软质 PUF 具有高的弹性变形能力的特点^[5]。

由于 EPS 硬衬在头盔装配时需用 PU 胶粘剂粘接于外壳的内表面上,因此,还要求半硬质 PUF 有良好的结皮,保证涂胶时胶粘剂不渗入泡孔内而影响密度,即为自结皮半硬质 PUF。此外,还应尽可能得到闭孔,尽可能提高硬度。

3.3 配方及结果

表 1 为高活性聚醚和 TDI—80/20 组成的发泡体系的配方和工艺。

表 1 高活性聚醚三元醇/TDI 发泡体系的配方和工艺

Tab.1 Recipes and technologies of high active polyether triglycol/TDI systems

配方	高活性聚醚 三元醇 / 份	TDI—80/20 / 份	水 / 份	三乙醇 胺 / 份	三乙烯 二胺 / 份	二月桂酸二 丁基锡 / 份	三羟甲基 丙烷 / 份	二氯甲 烷 / 份	硅油 / 份	发白时 间 / s	上升时 间 / s	不粘手 时间 / s	TDI 指数	密度 / g·cm ⁻³
1 [#]	100	26	3	0.5		0.1				30	150		0.75	0.186
2 [#]	100	36	3	0.5		0.2				30	70		1.05	0.138
3 [#]	100	36	3	0.5		0.2	10			25	70	300	1.05	0.102
4 [#]	100	36	3	0.5		0.2	15			25	130		1.05	0.210
5 [#]	100	46	4	0.5		0.2	10			25	58	330	1.05	0.131
6 [#]	100	46	4	0.5		0.2	10	10	2	30	170		1.05	0.110
7 [#]	100	46	4	0.5		0.2	15	10	2	30	65	490	1.05	0.09
8 [#]	90	46	4		0.5		10	15	2	25	130	330	1.05	0.073

* M = 4 800。

从表 1 可以看出,用水作发泡剂时(配方 1[#] ~ 5[#]),PUF 的密度较高,而用水和二氯甲烷共同作发泡剂时(配方 6[#] ~ 8[#]),密度较低。交联剂三乙烯二胺和三羟甲基丙烷用于提高大分子的交联密度,增加泡沫的强度。三乙醇胺和二月桂酸二丁基锡作为催化剂用于提高 $-NCO/H_2O$ 和 $-NCO/-OH$ 之间的反应速率,调节发泡速率和链增长反应速率,使

体系达到很好的平衡。硅油作为表面活性剂起分散作用,使各组分在搅拌条件下能充分地混合均匀。

表 2 为高活性聚醚和 PAPI 组成的发泡体系的配方和工艺,可见在水和二氯甲烷为混合发泡剂时,PUF 有更低的密度(0.025 g/cm³ ~ 0.071 g/cm³),与 EPS 一致,而且随三羟甲基丙烷用量的增多(配方 11[#] ~ 13[#]),泡沫密度增加,压缩强度也增加。

表 2 高活性聚醚/PAPI 发泡体系的配方和工艺

Tab. 2 Recipes and technologies of high active polyether triglycol/ PAPI systems

配方	高活性聚醚三 元醇*/份	PAPI /份	水 /份	三乙烯二 胺/份	三羟甲基 丙烷/份	二氯甲 烷/份	硅油 /份	发白时 间/s	上升时 间/s	不粘手时 间/s	密度 /g cm ⁻³	10%压缩强 度/kPa	50%压缩强 度/kPa
9 [#]	90	103	5	0.5	10	15	2	8	30	75	0.025	3.82	16.14
10 [#]	90	87	4	0.5	10	15	2	8	35	80	0.033	4.60	25.10
11 [#]	90	87	3	0.5	10	15	2	8	40	80	0.055	6.29	54.05
12 [#]	90	87	3	0.5	15	15	2	8	25	70	0.072	8.52	89.14
13 [#]	90	87	3	0.5	20	15	2	8	30	70	0.071	9.04	93.21

* M = 4 800。

综合表 1 和表 2 的数据可以看出,配方 7[#]、8[#] 和 11[#] ~ 13[#] 的密度均能满足设计的要求,而配方 7[#]、8[#] 的结皮较好,但表干时间较长(约 5 min ~ 8 min),比较适合在模内发泡的工艺要求。而配方 11[#] ~ 13[#] 结皮较差,硬度较高,脆性稍大,但表干时间很短(约 1 min ~ 1.5 min),比较适合在人体头上发泡工艺的要求。

3.4 抗穿透实验和吸收碰撞能量实验

表 3 为用配方 8[#] 在玻璃钢模具成型出的 PUF 硬衬产品与用铝模成型出的 EPS 硬衬产品的物理性能比较,其中 PUF—B 型硬衬是在模具边沿加上

了橡胶垫,用以观察实验区厚度对于穿透性能的影响。

表 3 PUF 硬衬与 EPS 硬衬的物理性能

Tab. 3 Physical properties of PUF and EPS hard liners

材料	实验区厚度/mm	密度/g cm ⁻³	质量/g
EPS 硬衬	10.0 ~ 10.2	0.05 ~ 0.07	48 ~ 50
PUF—A 型硬衬	12.2 ~ 12.5	0.05 ~ 0.08	50 ~ 53
PUF—B 型硬衬	17.0 ~ 18.0	0.05 ~ 0.08	50 ~ 57

用 PUF—A 型硬衬与 1.5 mm 厚芳纶复合材料外壳组成的实验件,按 GB1564—1992 进行穿透实验和碰撞实验(见表 4)。

表 4 吸收碰撞能量实验结果*

Tab. 4 Results of impact tests

样品号	样品处理温度/	碰撞高度/m	碰撞部位	砧型	加速度峰值(g)	碰撞时间(200g)/ms	碰撞时间(150g)/ms
1 [#]	50	1.5	前	平砧	442.2**	1.1	1.4
1 [#]	50	1.5	后	平砧	430.4**	1.4	1.8
1 [#]	50	1.5	左	平砧	154.2		0.5
1 [#]	-50	1.5	右	平砧	146.4		
2 [#]	-20	1.5	前	平砧	295.7	1.5	2.3
2 [#]	-20	1.5	后	平砧	216.2	0.9	2.5
2 [#]	-20	1.5	左	平砧	106.3		0.9
2 [#]	-20	1.5	右	平砧	175.2		2.1
3 [#]	19	1.5	前	平砧	442.2**	1.2	1.5
3 [#]	19	1.5	后	平砧	442.2**	1.2	1.5
3 [#]	19	1.5	左	平砧	186.2		2.4
3 [#]	19	1.5	右	平砧	234.4	1.1	2.4

*室温 19,相对湿度 40%; **超标值(超标数据与硬衬和外壳之间有间隙相关)。

穿透实验结果表明,在穿透高度达 1 m 时,1[#]、2[#] 实验件并未穿透,达到了标准要求,3[#] 试验件第二次穿透时由于未加 PUF 软垫,因此发生了穿透,这些结果与聚苯乙烯硬衬一致。碰撞实验要求加速度峰值不超过 400 g,加速度为 200 g 的时间不超过 2 ms,加速度为 100 g 的时间不超过 4 ms。表 4 数据表明除 1[#] 和 3[#] 实验件前、后碰撞时的加速度峰值略高外,其余数据均达到了标准要求。分析后认为,加速度峰值超过 400 g 与 PUF 硬衬和复合材料外壳之间的贴合不好有关。

4 结论

(1) 确定了用于头盔内衬的 PUF 种类为自结皮半硬质 PUF,可由高活性聚醚三元醇/TDI 和高活性聚醚三元醇/PAPI 两种聚氨酯发泡体系实现。

(2) 采用一步法浇注出的半硬质自结皮 PUF 硬

衬与 EPS 硬衬在密度、厚度相同时,具有同样的抗穿透性能和碰撞性能,能够代替 EPS 硬衬。

(3) PUF 硬衬比 EPS 硬衬的成型工艺性好,可在低温、低压下快速成型出来,具有明显的技术优势,有可能用于头盔内衬的现场直接发泡。

参考文献

- 1 方禹声,朱吕民. 聚氨酯泡沫塑料. 北京:化学工业出版社,1999:30~45
- 2 侯保训,李小惠. 软质聚氨酯泡沫塑料生产工艺. 塑料科技,1994;3:28
- 3 曹连洪,张祚轲. 软质聚氨酯泡沫塑料生产工艺. 塑料科技,1994;4:35
- 4 朱吕民,王凡. 室温熟化聚氨酯半硬质泡沫结构与物性的关系. 塑料工业,1984;5:15
- 5 陈芳. 国产高活性聚醚合成低密度聚氨酯半硬泡沫塑料. 工程塑料应用,1991;2:78

2002 年《塑料工业》 征订启事

《塑料工业》是国内外公开发行的中央级塑料专业技术刊物,是全国中文核心期刊,美国化学文摘(CA)收录核心期刊,中国科学引文数据库来源期刊。由全国合成树脂及塑料工业信息总站、中国工程塑料工业协会树脂改性及合金专委会、国家受力结构工程塑料工程技术研究中心、中蓝晨光化工研究院主办。本刊以技术性与信息性、合成工艺与加工应用相结合为其特色,内容涉及塑料工业的各领域,主要栏目有合成工艺与工程;树脂改性与合金;成型加工与设备;材料性能与应用;物化分析与测试;助剂与配混;新技术与产品开发及塑料市场等,每年还有一篇国外塑料工业进展。本进多次受到部、省奖励。读者对象是从事树脂生产、塑料加工、制品设计、分析测试及塑料应用部门的科技人员、管理人员及高等院校师生。

《塑料工业》为双月刊,大 16 开本 140 页,逢单月 20 日出版,单价 10.00 元/本,全年 6 期订价 60.00 元。邮订刊号 62—71。全国各地邮局均可订阅,漏订读者可到编辑部补订。

地址:四川省成都市人民南路四段 30 号

邮编:610041

电话:(028) 5570801