

芳纶短纤和浆粕增强聚氨酯泡沫的结构和性能研究

许黛芳 俞科静 钱坤 孙洁

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

文 摘 采用芳纶短纤(AF)和芳纶浆粕(AP)对聚氨酯泡沫进行增强,制备了两种增强聚氨酯泡沫,考察了其的泡孔结构、压缩强度以及热稳定性能。结果表明:随着芳纶纤维和浆粕填充量增加,聚氨酯泡沫的密度和压缩强度呈先增加后减小的变化趋势;当 AF 和 AP 的填充量为 6wt% 时,聚氨酯泡沫底部的压缩强度最大,分别为 0.394 和 0.353 MPa,此时发泡过程中黏弹性增加,表面张力减小导致泡孔孔径明显变小且均匀性提高,纤维分布在泡棱上通过与树脂形成良好的结合起到增强效果;AF 和 AP 的加入有助于提高聚氨酯泡沫的热稳定性,AF 增强聚氨酯泡沫具有更好的热稳定性。

关键词 聚氨酯硬泡,芳纶短纤,芳纶浆粕,结构,性能

中图分类号:TQ328.3

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2018.02.006

Microstructure and Properties of Aramid-Fiber and Aramid-Pulp Reinforced Rigid Polyurethane Foams

XU Daifang YU Kejing QIAN Kun SUN Jie

(Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract The aramid fiber (AF) and aramid pulp (AP) were incorporated into the rigid polyurethane foam (RPUF) and the influence of AF and AP dosage on the cell structure, compressive strength, thermal properties of the RPUF was investigated. The results show that compressive strength of the foams increased and then decreased with the contents of AF and AP. The compressive strength at the bottom of the foam reached the maximum value of 0.394 and 0.353 MPa respectively when the adding contents of AF and AP was 6wt%, whose microstructure revealed finer and more homogeneous cell size distribution. The AF and AP dispersed and situated within the cellular skeleton of the foams, and it contributed to the property enhancement through forming a good adhesion with the resin. The addition of AF and AP was helpful for improving the thermal stability of the foam. AF reinforced foams showed superior thermal stability compared with AP.

Key words Rigid polyurethane foam, Aramid fiber, Aramid pulp, Microstructure, Property

0 引言

聚氨酯硬泡(RPUF)具有质轻、隔热保温性好、吸音及缓冲抗震性优良以及较高的压缩强度和较好的尺寸稳定性的优点,广泛地应用于建筑、交通运输、石油化工管道和设备制造等行业^[1-6]。但是作为工程塑料使用时其强度稍低。近年来先后研究并开发

了多种聚氨酯(Polyurethane,简称PU)增强改性新技术,其中纤维增强是较为有效的途径之一。近年来许多学者研究纤维的长度和粒径对聚氨酯泡沫力学性能的影响,纤维的表面改性、分散性和含量对泡沫的微孔结构和力学性能也会造成影响^[7-9]。现有研究集中在木质素纤维、玻璃纤维作为增强体^[10-12],很少

收稿日期:2017-05-31

基金项目:江苏省产学研联合创新资金-前瞻性联合研究项目(BY2014023-14, BY2014023-15, BY2015019-33);中央高校基本科研业务费专项资金资助(JUSRP51501, JUSRP51505);"十二五"国家科技支撑计划(2013BAG19B01);江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

第一作者简介:许黛芳,1988年出生,博士研究生,主要研究方向为纺织复合材料。E-mail:xudaifang646388@163.com

通讯作者:钱坤,1963年出生,博士,教授,主要研究方向为纺织复合材料。E-mail:qiankun_8@163.com

研究芳纶短纤和芳纶浆粕对聚氨酯泡沫结构和性能的影响。从芳纶的分子链结构来看,它是由苯环和酰胺基按一定规律排列而成。分子链具有规整性,因此芳纶纤维的结晶性较高。芳纶分子链中的苯环和酰胺基的氢键之间排列紧密,因此纤维的模量和强度很高。芳纶纤维具有这种刚性分子结构从而使纤维高温下的尺寸稳定性较好^[13-15]。芳纶浆粕还具有自身的一些特性,如表面毛羽丰富、比表面积大、富含极性基团等,易与树脂或橡胶基体形成较好的结合^[16-17]。因此,芳纶短纤(AF)和芳纶浆粕(AP)作为一种可替代木质素和玻璃纤维的增强材料,广泛用于密封、塑料增强、摩擦等领域,但至今较少将其用于泡沫材料增强的研究报道。本文采用 AF 和 AP 对聚氨酯泡沫进行增强,制备了 AF 和 AP 增强聚氨酯泡沫,并对其泡孔结构、力学性能和热稳定性进行了研究。

1 实验

1.1 试样制备

试验原料有聚醚多元醇 4110 和聚合 MDI(广州弘纳化工有限公司)、有机硅油和 HCFC-141b(济宁华凯树脂有限公司)、辛酸亚锡和三亚乙基二胺(张家港长华科技有限公司)、芳纶纤维和芳纶浆粕(AF 3 mm, ϕ 11.59 μ m,长径比 172.5, AP 0.5 mm, ϕ 14.36 μ m,长径比 34.8,桐乡轩泰复合材料有限公司)。

将对位芳纶进行表面改性处理,将 AF 和 AP 放入浴比为 1:20 的磷酸溶液中浸渍 4 min,再将浸渍后的芳纶放入 130 $^{\circ}$ C 的烘箱中进行烘干、烘焙处理,烘焙为 5 min。然后用 50~60 $^{\circ}$ C 的蒸馏水反复清洗至中性,烘干后保存。

表 1 AF 和 AP 增强聚氨酯泡沫的配方

Tab.1 Formulations of aramid fiber and pulp reinforced RPUF

原料	质量份
聚醚多元醇 4110	100,98,96,94,92,90
有机硅油	1.5
辛酸亚锡	0.2-0.3
三亚乙基二胺	0.2-0.3
HCFC-141b	25
聚合 MDI	100
AF 和 AP	0,2,4,6,8,10

将 AF 和 AP、聚醚多元醇 4110 和聚合 MDI、匀泡剂、催化剂、发泡剂等原料根据表 1 所示的配比准确称量后混入塑料杯中;然后采用 S212 型恒速搅拌器以 1 000 r/min 搅拌均匀,15 s 之后将混合物迅速倒

入预加热至 45 $^{\circ}$ C 的模具中。将模具放入 101A-4S 型电热鼓风干燥箱中于 60 $^{\circ}$ C 发泡固化 30 min,冷却脱模后分别得到 AF 和 AP 质量分数分别为 0,2%,4%,6%,8%,10% 的 AF 和 AP 增强聚氨酯泡沫。

1.2 试验方法

采用 SU1510 型扫描电子显微镜观察 AF 和 AP 增强泡沫的形貌以及纤维在泡沫中的分布、泡孔尺寸及结构;采用 Physica MCR301 流变仪测试 AF 和 AP 在聚醚多元醇中的黏弹性。根据 ASTM D1621 切割出尺寸为 50 mm \times 50 mm \times 25 mm 的压缩试样,使用 3385H 型万能材料试验机进行压缩性能测试。压缩速度为 2.5 mm/min,压缩至试样原高度的 90% 时停止;采用 TA 仪器公司 Q500 型热重分析仪对 AF 和 AP 增强聚氨酯泡沫进行失重分析,温度范围为 30~800 $^{\circ}$ C,氮气气氛,升温速率为 10 $^{\circ}$ C/min。

2 结果与讨论

2.1 泡孔结构

由图 1 可以看出,没添加纤维的聚氨酯泡沫的泡孔呈近六边形结构,泡体壁之间紧密相连,基本上是闭孔结构,泡孔大小为 0.44 mm。图 2 可知,随着 AF 和 AP 含量的增加聚氨酯泡沫的泡孔大小先减小后增加。一方面 AF 和 AP 作为异相成核剂造成能量位垒降低可促进泡孔成核,泡孔增长的过程中在异相成核剂周围产生的拉伸应力诱导成核^[18-19]。另一方面根据经典成核理论^[20-21]:

$$R_{cr} = \frac{2\gamma_{lg}}{p_{bub,cr} - p_{local}}$$

式中, R_{cr} 为临界半径, γ_{lg} 为表面张力, $p_{bub,cr}$ 为泡孔的压力, p_{local} 为系统的局部压力。在压力变化一定的情况下表面张力与泡孔大小是正相关的关系,图 3 可知随着 AF 和 AP 含量的增加表面张力先减小后增加的趋势,与泡孔孔径的变化趋势一致。填充 6wt% AF 和 AP 后获得较好的发泡效果,泡孔分布均匀。继续增加 AF 和 AP 的含量,发泡的效果恶化,泡孔孔径变大,均匀性变差,且出现泡体壁塌陷破坏的现象。这一结果与聚氨酯泡沫的压缩性能一致。聚氨酯泡沫在微观结构上的差异是导致其力学性能不同的根源,泡沫的孔径越小、均匀性越高,越有利于提高其压缩强度^[22]。与 AP 增强聚氨酯泡沫相比,PU/AF 泡沫泡孔更小且分布更均匀,因为加入 AF 的聚氨酯树脂基体的黏弹性大于 AP(图 4 和图 5),减弱壁膜继续变薄的趋势来稳定泡孔,有效地避免泡孔合并和塌陷^[23]。

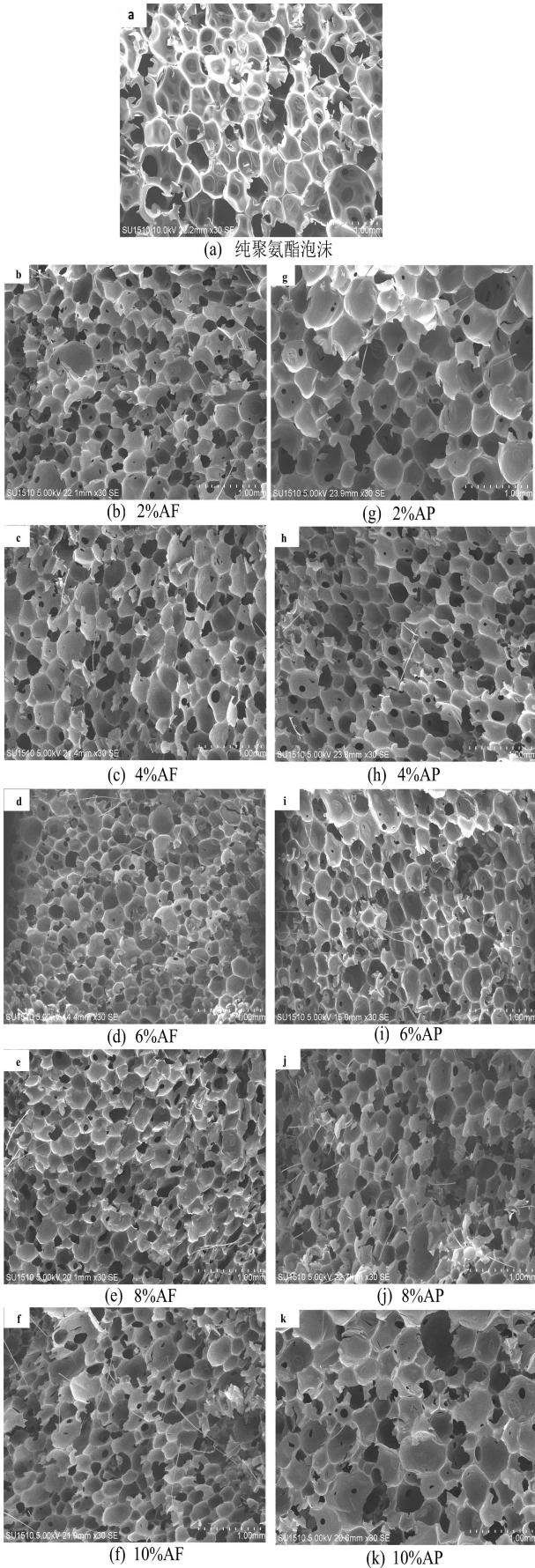


图1 纯RPUF和不同含量AF和AP增强聚氨酯泡沫SEM形貌
Fig.1 Scanning electron micrographs of the RPUF and RPUF containing different content of AF and AP

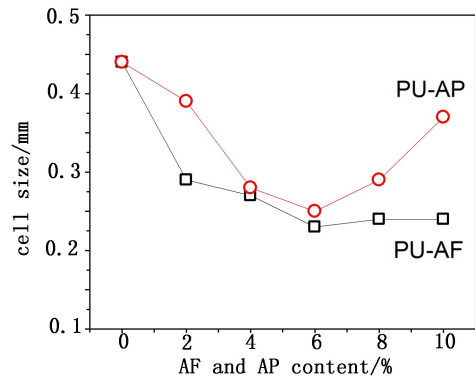


图2 不同含量的AF和AP增强聚氨酯泡沫的平均泡孔尺寸
Fig.2 Average cell size of various content aramid fiber and pulp reinforced RPUF

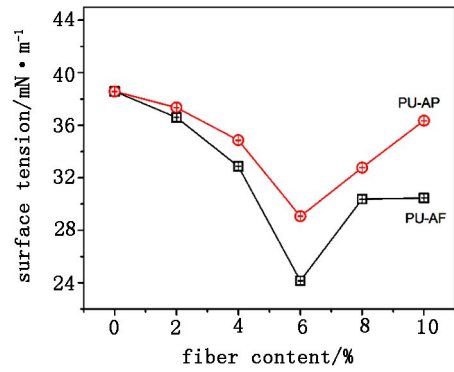


图3 不同含量的AF和AP在聚醚多元醇中的表面张力变化
Fig.3 Surface tension of various content aramid fiber and pulp in the polyol

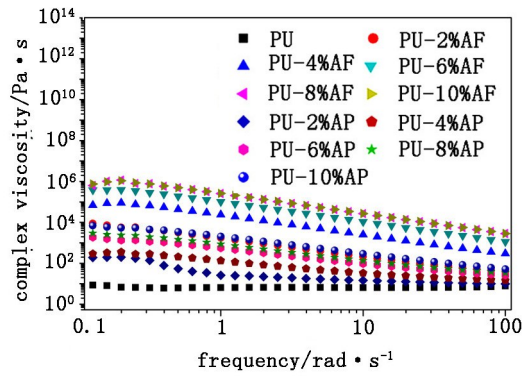
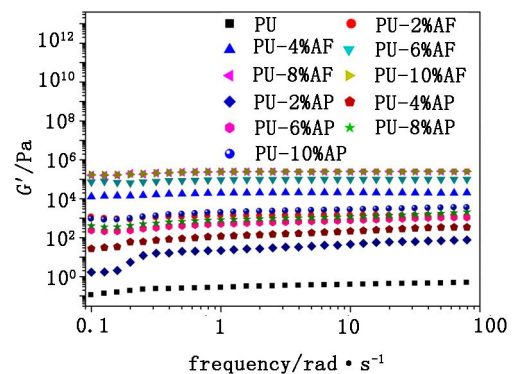
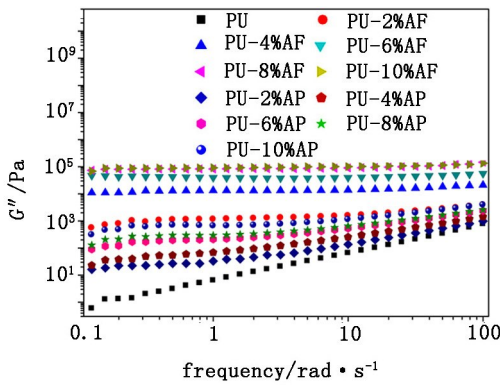


图4 不同含量的AF和AP在聚醚多元醇中的黏度变化
Fig.4 Viscosity of various content aramid fiber and pulp in the polyol



(a) 储能模量



(b) 失散模量

图5 不同含量 AF 和 AP 在聚醚多元醇中的储能模量和失散模量变化

Fig.5 Storage and loss modulus of various content aramid fiber and pulp in the polyol

2.2 泡孔大小、密度与压缩性能

由表2可知加入 AF 和 AP 之后,聚氨酯泡沫顶部和底部压缩强度增加,因为 AF 和 AP 的压缩强度和模量比聚氨酯基体高出很多,均匀分布于泡沫基体,使 RPUF 的泡沫孔壁强度提高,在聚氨酯基体未破坏之前,AF 和 AP 吸收多余的更多的能量,可延缓 PU 基体的破坏。聚氨酯泡沫顶部和底部压缩强度随着 AF 和 AP 含量的增加先增加后减小。因为随着 AF 和 AP 含量的增加聚氨酯泡沫的泡孔孔径先减小后增加,泡沫密度先增加后减小。文献[22, 24]指出压缩强度随着泡孔的减小而增加,随着泡沫密度的增加而增加。

表2 AF 和 AP 增强聚氨酯泡沫的密度和压缩强度

Tab. 2 Density and compressive strength of various content aramid fiber and pulp reinforced RPUF

样品	密度/kg·m ⁻³		压缩强度/MPa	
	顶部	底部	顶部	底部
PU	56.4	84.52	0.155	0.183
PU-2% AF	71.92	93.48	0.182	0.236
PU-4% AF	73.28	98.2	0.213	0.251
PU-6% AF	89.36	137.36	0.365	0.394
PU-8% AF	80.52	112.16	0.304	0.328
PU-10% AF	75.36	102.28	0.243	0.275
PU-2% AP	58.58	85.52	0.167	0.214
PU-4% AP	62	95.64	0.197	0.241
PU-6% AP	84.6	135.62	0.319	0.353
PU-8% AP	77.08	102.4	0.274	0.296
PU-10% AP	65.1	96.36	0.228	0.266

图6可论证 AF 和 AP 增强聚氨酯泡沫顶部和底部的密度和压缩强度之间是正相关关系,分别是 $y =$

$0.00585x - 0.1817, y = 0.00335x - 0.0725$ 。AF 增强聚氨酯泡沫顶部和底部的压缩强度大于 AP 增强聚氨酯泡沫。一方面 AF 的长径比和分散性优于 AP,另一方面 AF 增强聚氨酯泡沫泡孔更细密均匀,顶部和底部的泡沫密度大于 AP。

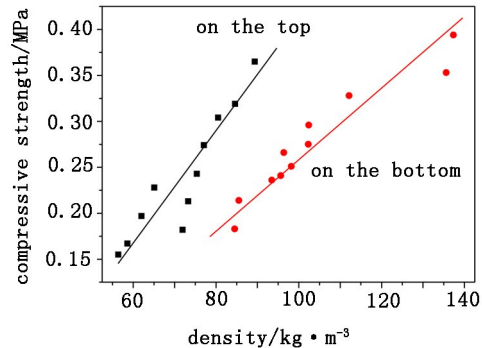
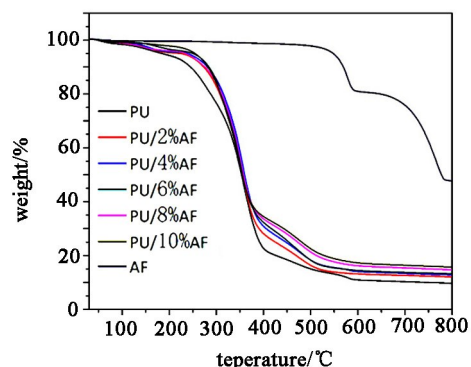


图6 AF 和 AP 增强聚氨酯泡沫顶部和底部的密度和压缩强度关系
Fig.6 Relationship of the density and compressive strength on the top and bottom of various content aramid fiber and pulp reinforced RPUF

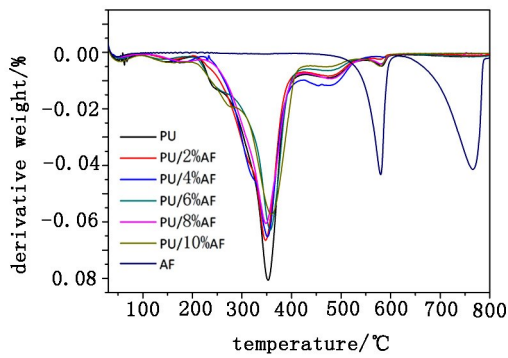
2.3 热稳定性

由图7和图8可知,聚氨酯泡沫的热分解过程分为3个阶段:第一阶段在100~200℃,泡沫的质量损失速率较缓,主要是游离水的释放引发的质量损失,质量损失在5%以内;第二阶段在200~400℃,开始发生热解,是主要的热降解阶段,首先分解为聚醚多元醇和异氰酸酯,质量损失在70%左右;第三阶段在400~600℃,聚醚多元醇和异氰酸酯进一步分解为小分子化合物胺类、二氧化碳、烯烃及水等。

由图7可知聚氨酯泡沫的最初热分解温度为184.667℃,700℃时的残碳率只有10%,说明聚氨酯泡沫的热稳定不好。AF 和 AP 增强聚氨酯泡沫的热失重曲线始终位于聚氨酯泡沫之上,这是因为两种纤维本身的热稳定性较好,AF 和 AP 的最初热分解温度分别在550和450℃,对聚氨酯泡沫的热稳定性起着积极的作用,表明 AF 和 AP 的加入有助于提高聚氨酯泡沫的热稳定性。



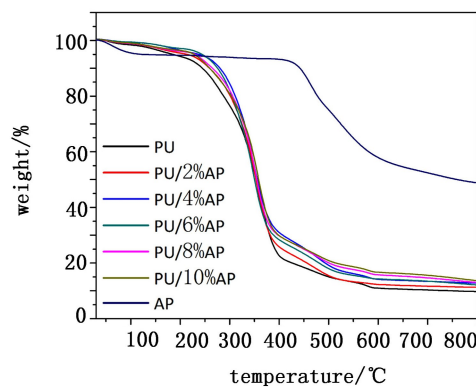
(a) TGA



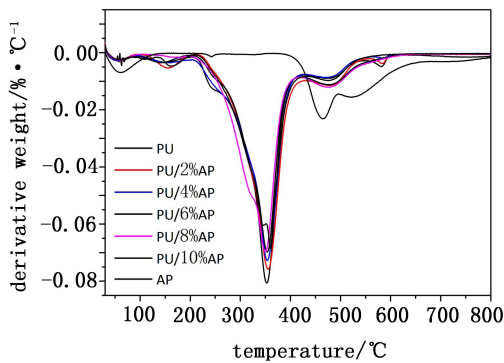
(b) DTG

图7 AF增强聚氨酯泡沫的热重分析

Fig. 7 TGA and DTG curves of various content aramid fiber reinforced RPUF



(a) TGA



(b) DTG

图8 AP增强聚氨酯泡沫的热重分析

Fig. 8 TGA and DTG curves of various content aramid pulp reinforced RPUF

AF和AP增强聚氨酯泡沫随着纤维含量的增加热稳定性也是增加的。最初热分解温度随着AF含量的增加而增加,从184.667°C增加到254.667°C。随着AP含量的增加最初热分解温度先增加后减小,从184.667°C先增加到244°C,后减小到227.667°C。700°C时的残碳量随着纤维含量的增加而增加。随着AF含量的增加700°C时的残碳量从10.3%增加到16.39%。随AP含量的增加700°C时的残碳量从10.3%增到15.59%。主要热解阶段的热失重和最宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2018年 第2期

大热失重率随纤维含量增加而减小。主要热解阶段的最大热失重率随AF含量增加从0.0805%/°C减小到0.0569%/°C。随AP含量增加主要热解阶段最大热失重率从0.0805%/°C减到0.0681%/°C。与AP增强聚氨酯泡沫相比,AF增强聚氨酯泡沫具有更好的热稳定性,因为AF增强聚氨酯泡沫的最初热分解温度和700°C时的残碳量高于AP,主要热解阶段的热失重和最大热失重率低于AP。

3 结论

(1)聚氨酯泡沫的泡孔呈近六边形结构,大部分为闭孔结构,泡孔不均匀;当加入6%AF和AP纤维后,表面张力降低,泡沫的孔径明显变小,泡孔尺寸分布变窄且均匀性有所提高。当填充10%AF和AP纤维时,发泡效果恶化,表现为表面张力升高,泡沫孔径增大,尺寸分布变宽,均匀性变差。且有大量胞体壁坍塌破坏的现象。与AP增强聚氨酯泡沫相比,AF增强聚氨酯泡沫的泡孔更细密均匀。

(2)与纯聚氨酯泡沫相比,AF和AP增强聚氨酯泡沫顶部和底部的密度和压缩强度提高,纤维分布在胞体壁中通过与树脂形成良好的结合起到增强效果。随着AF和AP含量的增加密度和压缩强度先升高后降低,与泡孔孔径和泡沫密度的变化趋势一致。说明压缩强度与泡孔孔径是负相关的关系,与泡沫密度是正相关的关系。AF增强聚氨酯泡沫顶部和底部的压缩强度大于AP。

(3)AF和AP的加入有利于提高聚氨酯泡沫的热稳定性。随着纤维含量的增加热稳定性也是增加的。与AP增强聚氨酯泡沫相比,AF增强聚氨酯泡沫具有更好的热稳定性。

参考文献

- [1] ZATORSKI W, BRZOZOWSKI Z K, KOLBRECKI A. New developments in chemical modification of fire-safe rigid polyurethane foams [J]. *Polymer Degradation Stability*, 2008, 93 (11): 2071-6.
- [2] LEVCHIK S V, WEIL E D. Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes—a review of the recent literature [J]. *Polymer International*, 2010, 53 (12): 1901-1929.
- [3] CHATTOPADHYAY D K, WEBSTER D C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes [J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34 (10): 1068-1133.
- [4] KULESZA K, PIELICHOWSKI K. Thermal decomposition of bisphenol A-based polyetherurethanes blown with pentane: Part II—Influence of the novel $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHSO}_4$ flame retardant system [J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2006, 76 (1): 249-253.
- [5] KONIG A, KROKE E. Flame retardancy working

mechanism of methyl-DOPO and MPPP in flexible polyurethane foam[J]. Fire & Materials, 2012, 36(1):1 - 15.

[6] CHEN MJ, SHAO ZB, WANG XL, CHEN L, WANG YZ. Halogen-free flame-retardant flexible polyurethane foam with a novel nitrogen-phosphorus flame retardant [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2012, 51(29): 9769-76.

[7] 王国杰, 孙宇, 曹春平, 等. 黄麻纤维增强聚氨酯复合材料的拉伸性能研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(8):81-84.

[8] 汤栋, 赵玉萍, 张娟. 黄麻纤维的表面改性对其复合材料力学性能的影响[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(5): 3052-3054.

[9] 陈丰, 张华, 夏显明, 等. 长纤维增强反应注射成型 PUR/CF 复合材料力学性能研究[J]. 工程塑料应用, 2013, (12):18-22.

[10] 薛白亮. 基于木质素的聚氨酯材料制备与性能研究[D]. 北京林业大学, 2015.

[11] 戴玉明, 巴志新, 王章忠. 木质素增强硬质聚氨酯泡沫塑料抗压性能研究[J]. 南京工程学院学报(自然科学版), 2005, 3(2):22-26.

[12] 冯才敏. 硬质聚氨酯泡沫塑料及其连续玻璃纤维增强复合材料的性能研究[D]. 中山大学, 2006.

[13] RAO Y, WADDON A J, FARRIS R J. The evolution of structure and properties in poly(p-phenylene terephthalamide) fibers[J]. Polymer, 2001, 42:5925 - 5935.

[14] YUE C Y, SUI G X, LOOI H C. Effects of heat treatment on the mechanical properties of Kevlar-29 fibre [J]. Composites Science & Technology, 2000, 60(3):421-427.

[15] JU W, CHENG X, XIE C. Influence of rare earth surface treatment on tensile properties of aramid fiber reinforced ep-

oxy composites[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(1): 289-290.

[16] 李锦春, 杨永兵, 吕梦瑶, 等. 表面处理芳纶浆粕增强聚丙烯复合材料的结构与性能[J]. 现代化工, 2008, 28(2):47-49.

[17] 尤秀兰, 傅群, 刘兆峰. 芳纶浆粕纤维的结构性能与应用[J]. 产业用纺织品, 2001, 19(8):27-29.

[18] WANG C, LEUNG S N, BUSSMANN M, et al. Numerical Investigation of Nucleating-Agent-Enhanced Heterogeneous Nucleation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(24):12783-12792.

[19] LEUNG S N, WONG A, WANG L C, et al. Mechanism of extensional stress-induced cell formation in polymeric foaming processes with the presence of nucleating agents[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2012, 63(63):187-198.

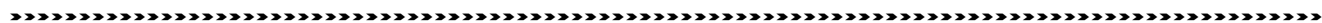
[20] TURNBULL, D. and VONNEGUT, B., Ind. Eng. Chem. Res., 1952, 44: 1292.

[21] FLETCHER N H. J. Chem. Phys., 1958, 29: 572.

[22] DOLOMANOVA V, RAUHE J C M, JENSEN L R, et al. Mechanical properties and morphology of nano-reinforced rigid PU foam. J Cell Plast[J]. Journal of Cellular Plastics, 2011, 47(1):81-93.

[23] WONG A, WIJNANDS S F L, KUBOKI T, et al. Mechanisms of nanoclay-enhanced plastic foaming processes: Effects of nanoclay intercalation and exfoliation [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15(8):2180-2186.

[24] BUREAU M N, GENDRON R. Mechanical-morphology relationship of PS foams [J]. Journal of Cellular Plastics, 2003, 39(39):353-367.



(上接第 28 页)

[5] LIU L, et al. Effect of Cu particles on the ablation properties of C/C composites[J]. Solid State Sciences, 2013, 25: 78-84.

[6] KOU G, et al. Microstructure and flexural properties of C/C-Cu composites strengthened with in-situ grown carbon nanotubes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 694: 1054-1060.

[7] 杨琳, 等. C/C/Cu 及 C/Cu 复合材料摩擦磨损行为比较[J]. 复合材料学报, 2009, 26(6): 97-102.

[8] 冉丽萍, 等. C/C-Cu 复合材料的组织和摩擦磨损性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(4): 530-535.

[9] 孙乐, 等. C/C 及 C/C-Cu 复合材料的摩擦磨损性能[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(5): 815-819.

[10] 陈林泉, 等. 石墨渗铜喉衬材料烧蚀机理分析[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(1): 57-59.

[11] 冉丽萍, 等. C/C-Cu 复合材料的烧蚀性能及烧蚀机理[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(3): 510-515.

[12] 陈英博, 等. C/C-Cu 复合材料等离子体烧蚀性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(5): 1238-1243.

[13] 孙乐, 等. C/C-Cu 复合材料的烧蚀性能[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(6): 29-33.

[14] 孙乐, 等. C/C-Cu 复合材料的弯曲性能[J]. 宇航材料工艺, 2010, 40(4): 71-75.

[15] 潘育松, 等. 2DC/SiC 复合材料烧蚀性能分析[J]. 兵器材料科学与工程, 2006, 29(1): 17-21.