

装配式建筑用密封海绵的制备及性能研究

冯明慧¹ 李 帅³ 夏春蕾² 周明晖² 蒋国昌³ 姜志国^{3*}

(1. 中国石油海洋石油工程有限公司渤星公司, 天津 300451;

2. 北京市市政工程研究院, 北京 100037; 3. 北京化工大学, 北京 100029)

摘 要 以液化MDI(MM103)、聚己内酯二醇(PCL)和1,6-己二醇(HDO)为主要原料,水为发泡剂,二氯一氟乙烷为共发泡剂,三乙胺和二月桂酸二丁基锡为催化剂,合成了形状记忆聚氨酯泡沫(SMPUF),然后通过压制得到具有膨胀效果的密封海绵。通过密度测试、差示扫描量热测试和形状记忆性能测试研究了形状记忆泡沫及密封海绵的性能。结果表明,密封海绵密度为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$,形状恢复温度为 80°C ,且其形状记忆性能优异,能够满足装配式建筑缝隙密封使用要求。

关键词 聚氨酯,泡沫,形状记忆,发泡剂,装配式建筑

中图分类号 TQ328.3

文献标识码 A

文章编号 1006-3536(2020)07-0164-03

DOI 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.037

Study on preparation and performance of sealing foam used in prefabricated building

Feng Minghui¹ Li Shuai³ Xia Chunlei² Zhou Minghui² Jiang Guochang³ Jiang Zhiguo³

(1. Tianjin Zhongyou Boxing Engineering Technology Co., Ltd., CNPC Offshore Engineering Company Limited, Tianjin 300451; 2. Beijing Municipal Engineering Research Institute, Beijing 100037; 3. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Shape memory polyurethane foams (SMPUF) were synthesized using the materials as follows: liquefied MDI (MM103), polycaprolactone diol (PCL) and 1,6-hexanediol (HDO) as the main raw materials, together with water and dichlorofluoroethane as co-blowing agents, and triethylamine and dibutyltin dilaurate as catalysts. Then the sealing foam were prepared by pressing the synthesized SMPUF. The properties of SMPUF and sealing foam were investigated by density testing, differential scanning calorimetry, and shape memory performance testing. The results showed that the density of the foam was $1.1\text{g}/\text{cm}^3$, the shape recovery temperature was 80°C . The foam had an excellent shape memory performance, which could meet the sealing requirement of prefabricated building.

Key words polyurethane, foam, shape memory, foaming agent, prefabricated building

装配式建筑具有质量控制好、资源利用率高等特点,符合绿色建筑的发展理念,已成为建筑工程领域发展的必然趋势^[1]。装配式建筑现场施工过程中,会形成大量的拼接缝隙,传统密封材料很难满足环保、绿色的施工要求,而且施工完成后,密封材料在内外应力的作用下容易产生裂纹,影响防水效果。因此,开发新型密封材料对装配式建筑综合性能的提升具有重要的实际意义。

形状记忆聚氨酯泡沫是一种智能材料^[2],能够

在特定触发条件下,改变其形状或体积,目前已经在航天事业、生物医学和纺织工业等多种领域显示出发展潜力^[3-5]。本研究以聚碳酸酯二醇(PCL)和碳化二亚胺改性MDI(MM103)为主要原料,以水和二氯一氟乙烷为发泡剂,三乙胺和二月桂酸二丁基锡为共催化剂,合成了具有形状记忆功能的聚氨酯泡沫材料;然后通过“赋形”制备了能够隔绝声音和水汽的装配式建筑用密封海绵,密封施工过程中仅需要嵌入、加热两个步骤,即能实现良好的密封效果。

作者简介:冯明慧(1987-),学士,主要研究方向为固井工程。

联系人:姜志国(1965-),男,博士,教授,从事聚氨酯基功能高分子材料研究与应用开发,研究领域涉及热、电、光、磁、声等聚氨酯功能材料。

并通过密度测试、差示扫描量热测试和形状记忆性能测试研究了形状记忆泡沫及密封海绵的性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PCL(PCL2000,工业级),北京北化工程技术有限公司;液化MDI(MM103),BASF公司;1,6-己二醇(HDO,分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;三乙胺(分析纯),天津市福晨化学试剂厂;二月桂酸二丁基锡(分析纯),天津市光复精细化工研究所;去离子水,自制;二氯一氟乙烷(HCFC-141b,工业级),北京汉丰聚氨酯公司。

差式扫描量热仪(DSC,DSC204 F1),德国耐驰公司;高精度固体密度计(XF-120SD),日本岛津公司。

1.2 实验过程

在装有温度计、搅拌器和真空尾接管的干燥的三口瓶中加入PCL,在105℃、-0.1MPa的条件下真空脱水1.5~2h;测定水分含量小于0.1%(wt,质量分数,下同)时,停止抽真空,再降温至50℃密封保存,待用。在50℃的电热鼓风干燥箱将MDI预热1h,待用。

称量PCL、H₂O、三乙胺和二月桂酸二丁基锡,高速搅拌混合后,计量加入二氯一氟乙烷和液化MDI组分,高速搅拌均匀,倒入模具中,发泡反应在20s内完成,即制得形状记忆聚氨酯泡沫(SMPUF)。根据水的质量分数的不同,样品分别记为PUF1、PUF2和PUF4(表1)。

1.3 测试与表征

SMPUF的密度按照GB/T 6343—2009进行制样测试。

差式扫描量热测试:N₂气氛,温度范围25~125℃,升温速率20℃/min。

形状记忆测试:样品均为25mm×25mm×25mm的立方体,划标线间距为L₀;将样品加热至80℃,施加外力压缩至20%,高度记为L₁;降温至0℃保持形状10min,然后在60、80和100℃烘箱中放置,直到形状回复,记录此时标线间距(L₂)和时间(t),通过公式(1)计算形变恢复率(R_r)。

$$R_r = [(L_2 - L_1) / (L_0 - L_1)] \times 100\% \quad (1)$$

式中,R_r为形状固定率,%;L₀为初始标线间距,mm;L₁为压缩至20%后标线间距,mm;L₂形状回复后标线间距,mm。

密度测试:利用密度计进行测试。

形状记忆性能测试:烘箱温度分别设定为60、80、100℃。取10条样品进行测试,取平均值。压缩前的厚度记为l₁,压缩后的厚度记为l₂,恢复后的厚度记为l₃,则密封海绵形状记忆恢复率(R_r')按公式(2)计算。

$$R_r' = [(l_3 - l_2) / (l_1 - l_2)] \times 100\% \quad (2)$$

式中,l₁为压缩前的厚度,mm;l₂为压缩后的厚度,mm;l₃为恢复后的厚度,mm。

2 结果与讨论

2.1 SMPUF的密度和膨胀率分析

表1为SMPUF的密度和膨胀率,由表可见,随着水的添加量的逐渐增多,SMPUF的密度从146kg/m³减少到73kg/m³,膨胀率从733%增长到1543%。在反应过程中,体系中的水会与液化MDI反应,生成二氧化碳,分布在聚氨酯基体内部,聚氨酯基体固化完成后,二氧化碳气体所在位置即为泡孔^[6]。本实验以水为主发泡剂,随着发泡剂含量的增加,生成的二氧化碳越来越多,泡孔的总体积越来越大,因此SMPUF的密度越来越低,膨胀率越来越高。

表1 SMPUF的密度和膨胀率

样品编号	水的添加量/%	密度/(kg·m ⁻³)	膨胀率/%
PUF1	1	146	733
PUF2	2	104	1065
PUF4	4	73	1543

2.2 SMPUF的热学性能分析

图1所示为SMPUF样品的DSC谱图,由图可见,随着水的添加量的逐渐增加,SMPUF的结晶熔融温度(T_m)逐渐增加。这是由于水的添加量越多,水与异氰酸酯反应生成脲基甲酸酯的数量就会增多,而脲基甲酸酯比氨基甲酸酯的极性更大^[7]。因此,水的添加量增加,会导致聚合物内部分子链的运动位阻增加,由此导致SMPUF的T_m增加。

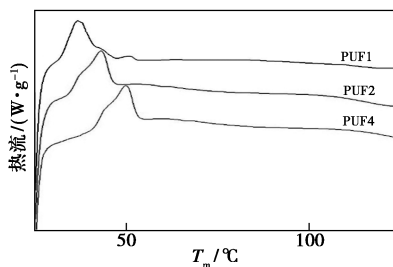


图1 SMPUF样品的DSC谱图

2.3 SMPUF 的形状记忆性能分析

SMPUF 形状记忆性能如图 2 所示,由图可见,温度大于 80℃时,所合成的 SMPUF 具有优异的形状记忆性能,且随着温度或水的添加量的升高,形状恢复所需的时间逐渐减少。SMPUF 形状恢复率受泡沫密度影响,密度越小,单位体积内树脂所占比例越小,硬段含量也越小。因此,在温度为 60℃时,泡沫的形状恢复效果随着水的添加量的增多变差,PUF1、PUF2 和 PUF4 的形状恢复率分别为 98.5%、97.2%和 95%。SMPUF 泡孔孔径越大,泡沫骨架的形变越大,储存的能量越高,分子链储存的应力就越大^[8]。因此,SMPUF 的形状恢复时间随水含量的增加逐渐减小,其中最短时间为 11s (PUF4,100℃)。

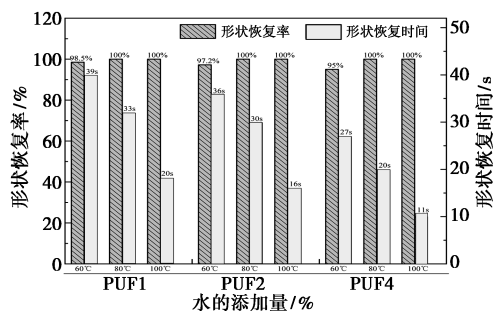


图 2 SMPUF 样品的形状记忆性能

2.4 密封海绵的密度分析

通过压机施加一定压力,对 SMPUF 赋形,赋形后密封海绵的密度如表 2 所示。从表 2 可以看出,随着压机压力的增大,密封海绵的密度逐渐增加,直至保持不变。这是由于压力越大,迫使泡沫内部泡孔体积变小,当泡孔体积减小至 0 时,样品的体积将保持稳定,其密度也会保持稳定不变,密度最高为 1.10g/cm³。

表 2 密封海绵的密度

样品 编号	密度/(g·cm ⁻³)			
	4MPa	5MPa	6MPa	7MPa
PUF1	1.02	1.07	1.10	1.10
PUF2	1.02	1.07	1.10	1.10
PUF4	1.02	1.07	1.10	1.10

2.5 密封海绵的形状记忆性能分析

密封海绵的形状记忆性能如图 3 所示。由图可见,密封海绵拥有较为优异的形状记忆性能,但与 SMPUF 相比,其形状记忆恢复率降低,形状恢复时间相对延长。这是由于密封海绵相对于 SMPUF 来

讲,尺寸相对减小,表现出较慢的恢复速率和恢复效果。另外,随着温度的升高,密封海绵的形状恢复率逐渐提高,形状恢复时间逐渐降低。

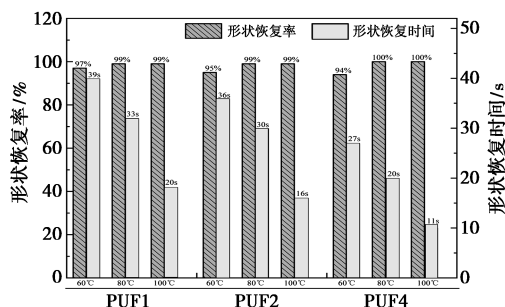


图 3 密封海绵的形状记忆性能

3 结论

(1)成功制备出性能优异的 SMPUF,且随着水的添加量的增加,其密度逐渐降低,膨胀率逐渐增加, T_m 逐渐增加,形状恢复时间减少。

(2)对制备的 SMPUF 赋形后,得到的密封海绵最大密度为 1.10g/cm³,形状恢复率在 95% 以上,且温度越高,形状记忆恢复所需时间越短。

参考文献

- [1] 单翠.我国装配式建筑研究综述[J].攀枝花学院学报,2017,34(5):8-13.
- [2] Secondary Author.高密度填充型形状记忆聚氨酯泡沫的研制[J].化工新型材料,2017,238-240.
- [3] Singhal P, Rodriguez J N, Small W, et al. Ultra low density and highly crosslinked biocompatible shape memory polyurethane foams[J].Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics,2012,50(10):724-737.
- [4] Ratna D, Karger-Kocsis J. Recent advances in shape memory polymers and composites: a review[J].Journal of Materials Science,2008,43(1):254-269.
- [5] Hager M D, Bode S, Weber C, et al. Shape memory polymers: past, present and future developments[J].Progress in Polymer Science,2015,49-50:3-33.
- [6] 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(3):1810-1817.
- [7] 黄微波,张静,吕平.混凝土防护用聚脲和聚氨酯(脲)的鉴别[J].聚氨酯工业,2011,26(2):37-39.
- [8] Singhal P, Rodriguez J N, Small W, et al. Ultra low density and highly crosslinked biocompatible shape memory polyurethane foams[J].Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics,2012,50(10):724-737.

收稿日期:2018-11-09

修回日期:2020-05-01