

发泡剂对形状记忆聚氨酯泡沫性能的影响

李 帅¹ 张 均¹ 何成汉² 陈愚飞³ 陈建君¹ 姜志国^{1*}

(1.北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029;2.北京新晨办公设备有限公司,北京 101113;
3.北京新福润达绝缘材料有限责任公司,北京 101111)

摘 要 以液化 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)(MM103)、聚碳酸酯二醇(PCDL)、环己烷二甲醇(CHDM)为主要原料,水和二氯一氟乙烷为发泡剂,三乙胺和二甲基锡为催化剂,合成了一系列聚碳酸酯型形状记忆聚氨酯泡沫(SMPUF)。通过密度测试、压缩性能测试、显微镜测试、差示扫描量热测试、形状记忆性能测试,研究了发泡剂配合比对泡沫性能造成的影响。结果表明,在去离子水:二氯一氟乙烷的用量摩尔配合比为4:0条件下,形状记忆聚氨酯泡沫的密度为 143kg/m³,膨胀率 74%,压缩强度 0.42MPa,形状恢复率为 100%,形状恢复时间为 30s,并具有较好的孔结构和热性能。

关键词 聚氨酯,泡沫,形状记忆,发泡剂,聚碳酸酯

Influence of foaming agent on the property of SMPUF

Li Shuai¹ Zhang Jun¹ He Chenghan² Chen Yufei³ Chen Jianjun¹ Jiang Zhiguo¹

(1.College of Materials Science and Engineering,Beijing University of Chemical Technology,
Beijing 100029;2.Beijing Xincheng Office Equipment Co.,Ltd.,Beijing 101113;
3.Beijing Xinfu Runda Insulation Materials Co.,Ltd.,Beijing 101111)

Abstract A series of shape memory polyurethane foams (SMPUF) were synthesized. Liquefied MDI (MM103), polycarbonate diol (PCDL) and cyclohexane dimethanol (CHDM) were main raw materials, water and dichlorofluoroethane were co-blowing agents, triethylamine and dibutyltin dilaurate were catalysts. The effects of foaming agent ratio on foam properties were investigated by density testing, mechanical testing, microscopy testing, differential scanning calorimetry and shape memory performance testing. The results showed that when the molar ratio of water and dichlorofluoroethane was 4:0, the density, expansion rate and compressive strength of SMPUF were 143kg·m⁻³, 74% and 0.42MPa, respectively. The shape recovery rate was 100%, the shape recovery time was 30s. And it had great pore structure and thermal property.

Key words polyurethane, foam, shape memory, foaming agent, polycarbonate

形状记忆聚氨酯弹性体是一类智能化材料,因其兼有传统形状记忆材料与高分子材料的优点,受到广大科研工作者的关注,并已应用于航空航天、生物医学和纺织工业等领域,显示出强劲的发展潜力^[1]。形状记忆聚氨酯泡沫(SMPUF)^[2]不仅具有形状记忆聚氨酯弹性体的优点,还具有泡沫的一些优点,如密度低、隔热性好和赋型容易,因此在一定程度上,形状记忆聚氨酯泡沫可以弥补形状记忆弹性体在某些领域的限制。但是无论国内还是国外,对形状记忆聚氨酯泡沫的研究还很少,且采用传统化学发泡法和物理发泡法的人更是凤毛麟角,因此此方面亟需广大科研工作者的关注。

房松等^[3]以 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚己内酯二醇(PCL2000)、1,4-丁二醇(BDO)为主要原料,采用盐填充法制备了形状记忆聚氨酯泡沫,其压缩强度可达 0.37MPa(压缩 50%),最低形变温度为 31.1℃,形状恢复率为 99%。Chung 等^[4]同样采用盐填充法制备了形状记忆聚氨酯泡沫,形状固定率和形状恢复率均保持在 98%以上,具有优异的隔热性能。尽管国内外已有一些科研工作者致力于形状记忆聚氨酯泡沫的研究,但是很少采用化学发泡法。

本研究以聚碳酸酯二醇(PCDL)和液化 MDI(MM103)为主要原料,以水和二氯一氟乙烷为发泡

作者简介:李帅(1994-),男,在读硕士研究生,从事形状记忆聚氨酯材料的制备和性能研究。

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。

剂,三乙胺和二月桂酸二丁基锡为共催化剂,合成了一系列形状记忆聚氨酯泡沫,研究了发泡剂配合比对形状记忆聚氨酯泡沫的密度、机械性能、形态结构、热学性能和形状记忆性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚酯多元醇(PD2000,工业级)、PCDL,北京北化工程技术有限公司;液化 MDI(MM103),BASF 公司;1,4-环己烷二甲醇(CHDM),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,实验室自制;二氯一氟乙烷(HCFC-141b),工业级,北京汉丰聚氨酯公司。

电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型),上海精宏仪器设备有限公司;磁力悬臂式数显型搅拌器(RW20 型),德国 IKA 集团;万能材料试验机(XWW-20A 型),承德金建检测设备有限公司;差式扫描量热仪(DSC,DSC204 F1 型),Netzsch 公司;光学显微镜(SZX7 型),奥林巴斯株式会社。

1.2 样品的制备

(1)在装有温度计、搅拌器、真空尾接管的干燥的三口瓶中加入 PCDL。在 105℃、-0.1MPa 条件下真空脱水 1.5~2.0h,测定水分含量小于 0.1%(wt,质量分数,下同)条件下,停止抽真空,降温至 50℃密封保存,待用。采用电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型,上海精宏仪器设备有限公司)50℃将液化 MDI 预热 1h,待用。

(2)称取 PCDL、去离子水、三乙胺和二月桂酸二丁基锡,将其高速搅拌混合,然后计量加入二氯一氟乙烷和液化 MDI 组分,采用磁力悬臂式数显型搅拌器(RW20 型,德国 IKA 集团)高速搅拌均匀,倒入模具中,发泡反应会在 20s 内完成。称取去离子水与二氯一氟乙烷的摩尔配合比分别为 4:0、3:1、2:2、1:3 和 0:4,制得的形状记忆聚氨酯泡沫分别记为 SMPUF-0、SMPUF-1、SMPUF-2、SMPUF-3、SMPUF-4。

1.3 样品的测试

按照 GB/T 6343—2009,采用万能材料试验机(XWW-20A 型,承德金建检测设备有限公司)对样品进行密度测试。采用差式扫描量热仪(DSC,DSC204 F1 型,Netzsch 公司)对样品进行测试,N₂ 气氛,从 25℃升至 125℃,升温速率 20℃/min。按

照 GB/T 8813—2008,采用万能材料试验机(XWW-20A 型,承德金建检测设备有限公司)对样品进行压缩强度测试。采用光学显微镜(SZX7 型,奥林巴斯株式会社)对样品的泡孔形貌进行测试,40 倍,横切面,磺酰罗丹明 B 染色。

形状记忆测试。将样条裁切成 25mm×25mm×25mm 的立方体,划标线间距为 L_0 ;将样品加热至 80℃以上,施加外力压缩至 20%的高度记为 L_1 ;降温至 0℃保持形状 10min,室温放置 30min 测定高度为 L_2 ;加热样品至 80℃,记录高度为 L_3 ,记录所需时间 t 。

形状固定率计算见式(1)。

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

式中, R_f 为形变恢复率,%; L_0 为划标线间距,mm; L_1 为施加外力压缩至 20%的高度,mm; L_2 为室温放置 30min 后的高度,mm。

形变恢复率计算见式(2)。

$$R_r = [(L_3 - L_2) \div (L_0 - L_2)] \times 100\% \quad (2)$$

式中, R_r 为形变恢复率,%; L_3 为样品加热至 80℃条件下的高度,mm。

2 结果与讨论

2.1 密度、膨胀率和压缩强度分析

形状记忆聚氨酯泡沫的密度、膨胀率和压缩强度见表 1。从表 1 可知,形状记忆聚氨酯泡沫的密度和膨胀率随着去离子水与二氯一氟乙烷的用量变化而变化,随着去离子水用量逐渐减小,形状记忆聚氨酯泡沫的密度从 143kg/m³ 减少至 66kg/m³,膨胀率从 743%增长至 1723%,压缩强度从 0.42MPa 逐渐降低至 0.26MPa,在去离子水:二氯一氟乙烷的用量摩尔配合比为 4:0 条件下,形状记忆聚氨酯泡沫的密度、膨胀率和压缩强度分别达到 143kg/m³、743%、0.42MPa。二氯一氟乙烷的发泡原理是依靠其低沸点的特性,在反应放热条件下,二氯一氟乙烷会吸热变成气体而产生泡孔,水的发泡原理^[5]是水与异氰酸酯反应生成二氧化碳,从而形成泡孔,随着水的用量逐渐减少,二氯一氟乙烷用量逐渐增加,二氯一氟乙烷替换了体系中的水,随着二氯一氟乙烷用量的增加,形状记忆聚氨酯泡沫的密度越来越低,膨胀率越来越高,这表明等摩尔的二氯一氟乙烷产生的气体比水多。压缩性能是衡量泡沫性能的重要指标,随着水用量的逐步减少,形状记忆聚氨酯泡沫的压缩强度逐渐降低,这是因为水与异氰酸酯反应生成脲基甲酸酯基团,部分脲基甲酸酯基团可进一

步反应生成缩二脲,脲基甲酸酯和缩二脲的内聚能强度均高于氨基甲酸酯基团,水量的减小会导致脲基甲酸酯和缩二脲的减少,而物理发泡剂发泡的原理^[6]是二氯一氟乙烷气化产生气体形成泡孔,不涉及化学反应,这就导致二氯一氟乙烷的含量不会影响化学键的变化,因此物理发泡剂越多,聚氨酯基体受到的膨胀力越大,泡孔壁就越薄,导致形状记忆聚氨酯泡沫的压缩强度逐渐降低。

表 1 形状记忆聚氨酯泡沫的密度、膨胀率和压缩强度

样品 编号	去离子水: 二氯一氟乙烷 ^①	密度/ (kg·m ⁻³)	膨胀率/ %	20%压缩 强度/MPa
SMPUF-0	4:0	143	743	0.42
SMPUF-1	3:1	136	788	0.30
SMPUF-2	2:2	93	1197	0.27
SMPUF-3	1:3	85	1324	0.26
SMPUF-4	0:4	66	1723	0.26

注:①配合比为摩尔配合比。

2.2 泡孔结构分析

泡沫的物理性质不仅取决于材料,还和泡沫泡孔的结构有关。形状记忆聚氨酯泡沫的形貌图见图 1。从图可以看出,随着去离子水用量逐渐减小,二氯一氟乙烷用量逐渐增加条件下,形状记忆聚氨酯泡沫的泡孔直径逐渐变大,已知泡孔结构来源于

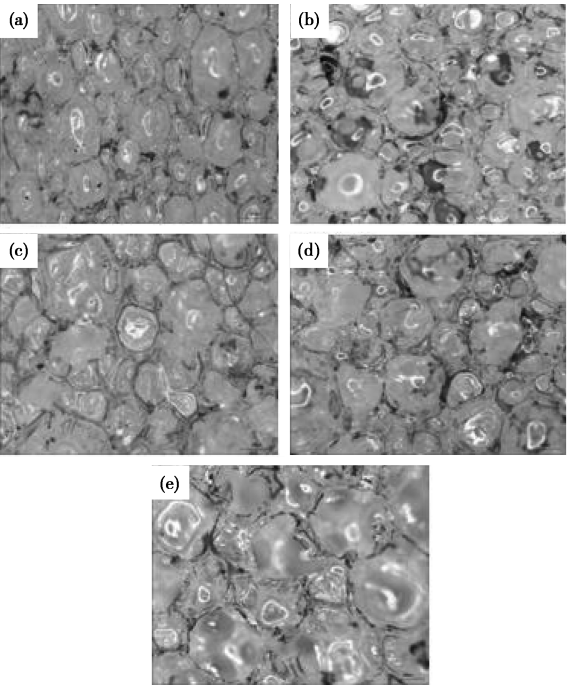


图 1 形状记忆聚氨酯泡沫的形貌图
[(a)SMPUF-0;(b)SMPUF-1;(c)SMPUF-2;
(d)SMPUF-3;(e)SMPUF-4]

水与异氰酸酯发生反应^[7]生成的二氧化碳和二氯一氟乙烷气化产生的气体,气泡在生成过程中会相互碰撞、合并,产生的气体越多,发生膨胀并合并的概率越大,导致形状记忆聚氨酯泡沫的泡孔变大。

2.3 热学性能分析

形状记忆聚氨酯泡沫的 DSC 谱图见图 2。从图可以看出,随着去离子水用量逐渐减小,二氯一氟乙烷用量逐渐增加条件下,形状记忆聚氨酯泡沫的熔点(T_m)呈先增加后降低的态势,在去离子水:二氯一氟乙烷的用量摩尔配合比为4:0条件下,形状记忆聚氨酯泡沫的 T_m 为 43℃左右。这主要有两方面的原因:一方面,随着去离子水用量逐渐减小,二氯一氟乙烷用量逐渐增加条件下,生成的气体量会逐渐增加,同时软段含量增加,使得泡沫在生成过程中,分子链沿垂直泡孔生成的方向取向,排列更加规整;另一方面,水与异氰酸酯反应生成脲基甲酸酯,而脲基甲酸酯基团比氨基甲酸酯基团极性更大,水用量的减少会导致脲基甲酸酯基团的减少,使聚合物分子链的运动位阻降低,导致形状记忆聚氨酯泡沫的 T_m 先增加后降低。

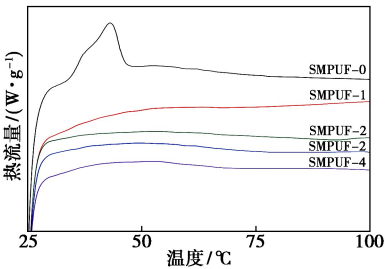


图 2 形状记忆聚氨酯泡沫的 DSC 谱图

2.4 形状记忆性能分析

形状记忆聚氨酯泡沫的形状记忆性能图见图 3。从图可以看出,形状记忆聚氨酯泡沫的形状记忆性能均有 100%的形状固定率;随着去离子水用量逐渐减小,二氯一氟乙烷用量逐渐增加条件下,形状记忆聚氨酯泡沫的形状恢复率逐渐降低,形状恢复时间逐渐增加,在去离子水:二氯一氟乙烷的用量摩尔配合比为4:0条件下,形状记忆聚氨酯泡沫的形状固定率为 100%,形状恢复率为 100%,形状恢复时间为 30s,形状记忆聚氨酯泡沫的形状固定率^[8]主要取决于软段组成,软段的结晶能力越强,形状固定率越高,本研究的形状记忆聚氨酯泡沫的软段为聚碳酸酯二醇,结晶能力很强,且配方中软段组成没有变化,因此形状记忆聚氨酯泡沫的形状固定率均为 100%;形状记忆聚氨酯泡沫的形状恢复率^[9]主要取决于硬段,硬段“记忆”能力越强,形状恢复率越高,

随着水用量的减少,硬段中的脲基甲酸酯和缩二脲的含量逐渐降低,硬段“记忆”能力减弱,因此形状记忆聚氨酯泡沫的形状恢复率逐渐降低,形状恢复时间逐渐增加。

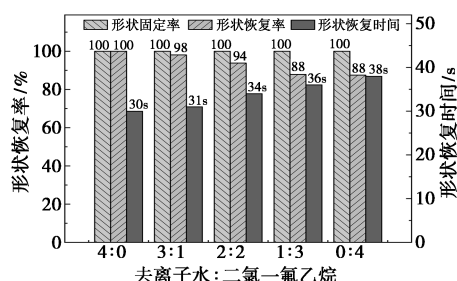


图3 形状记忆聚氨酯泡沫的形状记忆性能图

3 结论

(1)以液化4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、聚碳酸酯二醇、环己烷二甲醇为主要原料,水和二氯一氟乙烷为发泡剂,三乙胺和二二月桂酸二丁基锡为催化剂,成功制得性能优异的形状记忆聚氨酯泡沫。

(2)制得的形状记忆聚氨酯泡沫有较好的泡孔结构,在去离子水:二氯一氟乙烷的用量摩尔配合比为4:0条件下,形状记忆聚氨酯泡沫的密度、膨胀率和压缩强度分别达到 $143\text{kg}/\text{m}^3$ 、743%、0.42MPa,形状恢复率为100%,形状恢复时间为30s,并具有较好的热性能,在航空航天、生物医学和纺织工业等领域具有较好的应用前景。

参考文献

[1] 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.

[2] 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.

[3] 房松,程国华,张均,等.高密度填充型形状记忆聚氨酯泡沫的研制[J].化工新材料,2017,45(5):232-234.

[4] Chung S E, Park C H. The thermoresponsive shape memory characteristics of polyurethane foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(4): 2265-2271.

[5] 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.

[6] 张晓明,胡文峰,江燕妮,等.聚醚 TSU-450L 和聚醚 H303 复配制备硬质聚氨酯泡沫及性能研究[J].化工新材料,2017,45(1):91-94.

[7] Seo W J, Jung H C, Hyun J C, et al. Mechanical, morphological, and thermal properties of rigid polyurethane foams blown by distilled water[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(1): 12-21.

[8] Ur Rehman H, Chen Y, Hedenqvist M S, et al. Self-healing shape memory PUPCL copolymer with high cycle life[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(7): 1704109-1704118.

[9] Wu X, Liu L, Fang W, et al. Effect of hard segment architecture on shape memory properties of polycaprolactone-based polyurethane containing azobenzene[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(5): 1-12.

收稿日期:2018-04-11

修稿日期:2019-06-10

(上接第 248 页)

[2] Qian Z D, Chen C, Jiang C L, et al. Development of a light-weight epoxy asphalt mixture for bridge decks[J]. Construction & Building Materials, 2013, 48(19): 516-520.

[3] 刘建明,闫亚鹏,李旭,等.钢桥面铺装环氧树脂沥青混合料性能研究[J].中外公路,2013,33(3):296-299.

[4] 丛培良,刘建飞,赵志强,等.混凝土桥面铺装用环氧沥青的制备与性能研究[J].郑州大学学报(工学版),2014,35(6):78-81.

[5] Xu P J, Zhu X T, Cong P L, et al. Modification of alkyl group terminated hyperbranched polyester on paving epoxy asphalt[J]. Construction & Building Materials, 2018, 165: 295-302.

[6] Yang J, Lu H Z, Yuan D Q, et al. Evaluation of modification effect epoxy resin based on performance of asphalt mixtures[J]. Journal of Southeast University (English Edition), 2007, 23(1): 122-126.

[7] Hao Z H, Li L, Liao X, et al. Preparation and toughening performance investigation of epoxy resins containing carbon

nanotubes modified with hyperbranched polyester[J]. Polymer Bulletin, 2017(4): 1-14.

[8] 陈利东,李璐,郝增恒.聚氨酯-环氧树脂复合改性沥青混合料的研究[J].公路工程,2013,38(2):214-218.

[9] 张争奇,张苛,李志宏,等.环氧沥青混凝土增柔增韧改性技术[J].长安大学学报(自然科学版),2015,35(1):1-7.

[10] 钱振东,王睿,陈团结.橡胶粉掺量对环氧沥青及其混合料性能的影响[J].建筑材料学报,2014,17(2):331-335.

[11] 丛培良,余剑英,吴少鹏.环氧沥青及其混合料性能的影响因素[J].武汉理工大学学报,2009(19):7-10.

[12] 郝增恒,李璐,盛兴跃,等.基于高温固化的环氧沥青开发及性能表征[J].化工新材料,2017,45(10):208-210,214.

[13] 王志祥,吴传海,许新权.预拌碎石对 GMA 浇注式沥青混凝土高温性能的影响[J].公路交通科技,2018(1):14-21.

[14] 周晓华,宗海,王晓,等.环氧沥青混合料低温性能研究[J].公路,2006(1):179-182.

收稿日期:2018-04-16