



硬质聚氨酯泡沫的制备及表征

张官铭, 张 坤, 陈 晨, 张 睿, 蔡玉荣, 姚菊明

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘 要: 以木糖醇为原料, 利用微型磁力搅拌高温高压反应釜一步法制备聚醚多元醇, 再以聚醚多元醇为原材料, 通过全水发泡法制备硬质聚氨酯泡沫; 测定木糖醇、去离子水和环氧丙烷的用量对自制聚醚多元醇性能的影响; 通过优化发泡条件, 得到优化后的发泡配方, 并制备性能优良的硬质聚氨酯泡沫。结果表明: 改变木糖醇与去离子水、环氧丙烷的质量比, 可以有效调整所得聚醚多元醇的羟值和黏度, 当三者质量比为 70:7:360 时, 聚醚多元醇羟值达到 (450 ± 20) mg KOH/g, 黏度达到 (6500 ± 500) mPa·s, 适合制备硬质聚氨酯泡沫; 当聚醚多元醇与去离子水、多亚甲基多苯基多异氰酸酯质量比为 100:9:108 时, 所制备的硬质聚氨酯泡沫泡孔结构均匀, 断裂应力达到 0.86 MPa, 屈服应力为 2.02 MPa, 具有良好的力学性能和热稳定性。

关键词: 木糖醇; 聚醚多元醇; 全水发泡; 硬质聚氨酯泡沫; 正交试验; 热稳定性

中图分类号: TB328.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 09-0687-09

Preparation and characterization of rigid PU foam

ZHANG Guanming, ZHANG Kun, CHEN Chen, ZHANG Rui, CAI Yurong, YAO Juming

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech

University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Taking xylitol as the raw material, polyether polyol was prepared by one-step method in a high-temperature and high-pressure reaction kettle with a mini magnetic stirrer. Taking polyether polyol as the raw material, rigid PU foam was prepared by all-water foaming method. The effects of the dosage of xylitol, deionized water and propylene oxide on the properties of self-made polyether polyol were determined. By optimizing the foaming conditions, an optimized foaming formula was obtained, and rigid PU foam with excellent properties was prepared. The results showed that the hydroxyl value and viscosity of polyether polyol can be effectively adjusted by changing the mass ratio of xylitol to deionized water and propylene oxide. When the mass ratio of xylitol to deionized water and propylene oxide was 70:7:360, the hydroxyl value of polyether polyol reached (450 ± 20) mg KOH/g and the viscosity reached (6500 ± 500) mPa·s, which was suitable for the preparation of rigid PU foam. When the mass ratio of polyether polyol to deionized water and polymethylene polyphenyl polyisocyanate was 100:9:108, the prepared rigid PU foam had a uniform foam structure, the fracture stress was up to 0.86 MPa, and the yield stress was 2.02 MPa, with good mechanical properties and thermal stability.

Key words: xylitol; polyether polyol; all-water foaming; rigid PU foam; orthogonal test; thermal stability

收稿日期: 2022-01-20 网络出版日期: 2022-04-05

基金项目: 浙江省国际科技合作项目-双边产业联合研发计划项目(2022C04027)

作者简介: 张官铭(1996—), 男, 重庆市忠县人, 硕士研究生, 主要从事新型功能材料方面的研究。

通信作者: 蔡玉荣, E-mail: caiyr@zstu.edu.cn

0 引言

硬质聚氨酯泡沫(PUR)是一种以聚氨酯为原料的泡沫塑料,具有制备工艺简单、成本低廉、后期可塑性强、力学性能优异等特点,被广泛应用于建筑节能、汽车内饰、保温材料等领域^[1-4]。PUR的制备方法有全水发泡、超临界CO₂发泡、机械搅拌发泡等,其中全水发泡法是以聚醚多元醇、异氰酸酯为原料,以水为发泡剂,再加入催化剂、泡沫稳定剂等助剂混合发泡而成,操作简单,发泡过程容易控制,应用广泛^[5-8]。近年来,研究者们进一步优化了PUR的强度,以提高PUR的功能性。刘延磊等^[9]探究了全水发泡聚氨酯硬泡的密度对泡沫性能的影响,发现在一定密度范围内,随着泡沫密度的上升,泡沫的氧指数、压缩强度逐渐升高,导热系数先升高后降低,尺寸稳定性先变差后变好。陈涛等^[10]采用聚醚复配的方法调控了聚醚黏度,在高水用量(3%~11%)条件下制备出性能良好的低密度(20~50 kg/m³)聚氨酯泡沫,探讨了水用量对泡沫形态和力学性能的影响机制。尹朝露等^[11]采用可膨胀石墨(EG)与聚磷酸铵(APP)、氢氧化铝(ATH)组成无卤复配体系,通过全水发泡制备阻燃性PUR,通过调节PUR发泡配方,有效地改善了PUR的泡孔结构和强度。

聚醚多元醇是PUR发泡过程中的重要原材料之一,通常是以低相对分子质量的多元醇、多元胺或活泼氢的化合物为起始剂,与氧化烯烃在催化剂作用下聚合而成^[12-14]。一般情况下,低羟值聚醚多元醇用于软泡发泡,高羟值聚醚多元醇用于硬泡发泡^[15]。通过选用具有不同官能度的起始剂为原材料,可调整所制备的聚醚多元醇的羟值与黏度^[16],以满足后续聚氨酯泡沫的制备需求。

本文选用木糖醇为起始剂,以氢氧化钾(KOH)

为催化剂、二乙烯三胺(C₄H₁₃N₃)为起始剂,通过一步法制得适用于硬质泡沫发泡所需黏度和羟值的聚醚多元醇;再以自制聚醚多元醇和多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)为原料,加入发泡剂(H₂O)、复合催化剂(三乙醇胺 C₆H₁₅NO₃ 和月桂酸二丁基锡 C₃₂H₆₄O₄Sn)、表面活性剂(吐温 80, C₆₄H₁₂₄O₂₆)和泡沫稳定剂(二甲基硅油[—Si(CH₃)₂O—]_n),通过全水发泡法制备PUR;并设计正交试验,调节原料和助剂的用量,最终确定PUR发泡配方,以提高PUR的力学性能及热稳定性能。

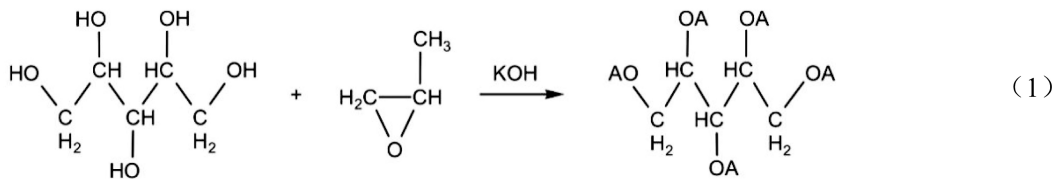
1 实验部分

1.1 主要原料及助剂

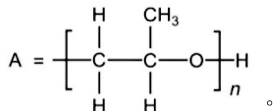
木糖醇(C₅H₁₂O₅)和氢氧化钠(NaOH)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,二乙烯三胺(C₄H₁₃N₃)、环氧丙烷(PO)、三乙醇胺(C₆H₁₅NO₃)、月桂酸二丁基锡(C₃₂H₆₄O₄Sn)、吐温 80(C₆₄H₁₂₄O₂₆)、二甲基硅油[—Si(CH₃)₂O—]_n和活性炭粉末(C)购自上海麦克林生物化学有限公司,氢氧化钾(KOH)和邻苯二甲酸酐(C₈H₄O₃)购自杭州高晶精细化工有限公司,吡啶(C₅H₅N)购自天津市科密欧化学试剂有限公司,磷酸(H₃PO₄)购自杭州双林化工有限公司,多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)购自郑州阿尔法化工有限公司,去离子水(H₂O),实验室自制。

1.2 聚醚多元醇的制备

分别称取木糖醇 7.0 g、去离子水 0.7 g、氢氧化钾 0.3 g 和二乙烯三胺 1.0 g 搅拌 5 min 后,加入 36 g PO,持续搅拌 5 min,将所得混合物转移至微型磁力搅拌高温高压反应釜(JRCL-DT)中于 110 ℃ 下反应 2 h,转速为 600 r/min。反应结束后持续搅拌,直至反应釜冷却到室温,取出样品,得到粗聚醚多元醇,制备的聚醚多元醇主要反应式^[17]为:



其中:



1.3 聚醚多元醇的精制工艺

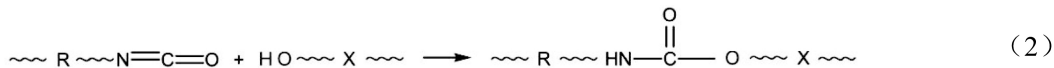
精制处理粗聚醚多元醇,去除所含杂质。称取

5 g 粗聚醚多元醇于烧杯中,加入 0.1 mol/L 的磷酸溶液,调节 pH 值为 6~7,于 85 ℃ 条件下搅拌

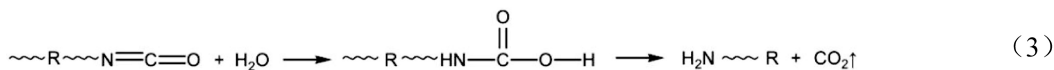
30 min,再向其中加入质量比 2% 的活性炭,继续搅拌 30 min,真空抽滤,将所得滤液置于 80 °C 的干燥箱中干燥 24 h,获得精制聚醚多元醇。

1.4 硬质聚氨酯泡沫的制备

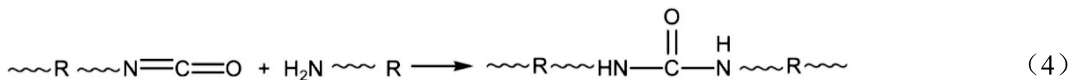
采用全水发泡法制备 PUR。分别称取精制聚醚多元醇 10.00 g、水 0.90 g、二甲基硅油 0.50 g、吐温 80 0.10 g、三乙醇胺 0.06 g 和月桂酸二丁基锡 0.15 g,加入聚四氟乙烯烧杯中,搅拌均匀后加入



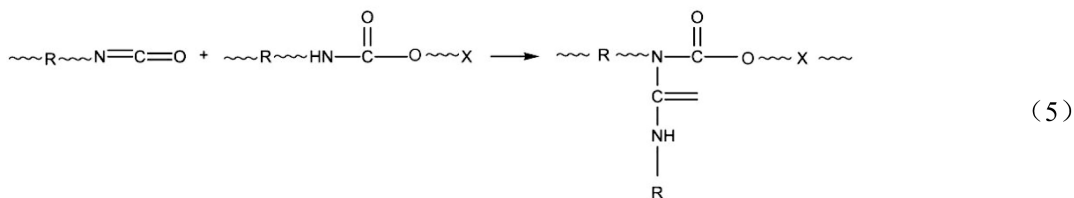
b)PAPI 与水快速反应生成中间产物(氨基甲酸),由于氨基甲酸极易分解,因而进一步生成胺和



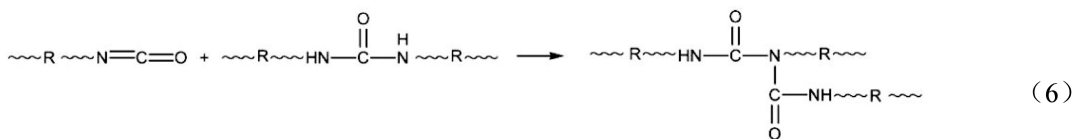
c)上一步生成的胺继续与 PAPI 反应生成脬基



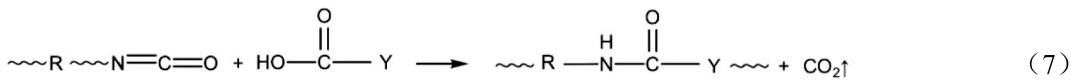
d)PAPI 与第一步反应生成的氨基甲酸酯氮原子上的氢发生取代反应,生成脬基甲酸酯。主要反



e)PAPI 与脬基聚合物反应生成缩二脬,使线性聚合物进一步交联,此反应在没有催化剂条件下



f)PAPI 继续与剩余多元醇的羟基反应。主要



g)PAPI 发生自加聚反应生成大分子聚合物。

上述反应式中式(4)和式(5)主要是形成支链和交联结构,使聚合物从液态到凝胶态最后转变成固态的反应;而反应式(2)和式(6)主要是生成 CO_2 气体,使聚合物形成稳定均匀的泡孔结构。

1.5 聚醚多元醇和 PUR 的性能测试及表征

1.5.1 聚醚多元醇黏度及羟值测定

采用数显黏度计(MZ-NDJ-8 S)检测聚醚多元醇黏度。采用邻苯二甲酸酐酯化法^[18]检测所制得的聚醚多元醇羟值,分别量取 20 g 邻苯二甲酸酐和 120 g 吡啶于干燥棕色瓶中,静置过夜。称取

10.80 gPAPI,继续搅拌至液体出现乳白色,停止搅拌,倒入模具中自由发泡。发泡完成后,置于 60 °C 烘箱中静置 48 h,制得 PUR。PUR 的制备过程中主要有以下几种反应^[16]:

a)PAPI 的异氰酸酯基($-NCO$)与聚醚多元醇的羟基($-OH$)发生链增长反应生成氨基甲酸酯基团,此过程会放出热量。主要反应式为:

CO_2 气体,此过程为发泡气体主要来源。主要反应式为:

高聚物,该反应速度较快。主要反应式为:

应式为:

需要 100 °C 以上高温才能反应。主要反应式为:

反应式为:

5 g 聚醚多元醇、25 mL 干燥的邻苯二甲酸酐吡啶溶液放于酰化瓶中,待试样溶解后,置酰化瓶于 $(115 \pm 2)^\circ C$ 的油浴中回流 1 h,冷却至室温后,用 1 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定,当溶液开始出现红色即停止滴定,以纯邻苯二甲酸酐吡啶溶液为空白对照组^[19-21]。通过式(8)计算聚醚多元醇羟值:

$$X = (V_2 - V_1) \cdot c \cdot 56.1 / m \quad (8)$$

其中: X 为聚醚多元醇羟值,mgKOH/g; V_2 为空白滴定时 NaOH 标准溶液用量,mL; V_1 为试样滴定时 NaOH 标准溶液用量,mL; c 为 NaOH 标准溶液

浓度, mol/L; m 为试样质量, g; 56.1 为 KOH 摩尔质量, g/mol。

1.5.2 硬质聚氨酯泡沫性能表征

将样品放入液氮中进行冷却脆断, 采用台式扫描电子显微镜(JCM 6000)观察样品断面形貌, 加速电压为 15 kV。

利用万能试验机(Instron 5943)对样品进行力学性能测试。将样品制成 $20\times20\times20\text{ mm}^3$ 的规整正方体, 对其进行屈服应力测试, 压缩至样品屈服或者形变达到 10% 时停止测试。将样品制成 $100\times20\times10\text{ mm}^3$ 的正方体, 对其进行断裂应力测试, 拉伸至样品断裂, 停止测试。实验设置 3 个平行样, 取平均值为该试样的屈服应力和断裂应力值。

采用傅里叶红外光谱(Nicolet 5700)测试分析 PUR 的化学组成。

将干燥后的 PUR 样品制成 $100\times100\times20\text{ mm}^3$ 的正方体, 利用精密电子天平称其质量, 通过公式(9)计算表观密度, 实验设置 5 个平行样, 取平均值为该样品的表观密度。表观密度计算公式^[22]为:

$$\rho = \frac{m}{V} \times 10^6$$

(9)

其中: ρ 为表观密度, kg/m^3 ; m 为试样质量, g; V 为试样体积, mm^3 。

采用热重分析仪(Netzsch TG 209 F1)分析 PUR 样品的热稳定性, 升温速率为 20 K, 温度范围为 30~800 ℃。

2 结果与讨论

2.1 聚醚多元醇的合成

聚醚多元醇合成过程中起始剂的种类对其羟值和黏度的影响较大, 根据起始剂所含活泼氢原子的数目可确定起始剂的官能度, 如二元醇(丙二醇)、三元醇(甘油等)、四元醇(季戊四醇)、五元醇(木糖醇)等, 硬泡用聚醚多元醇的起始剂通常选择平均官能度在 3 以上的多元醇为原料^[17]。本文选择官能度为 5 的木糖醇作为聚醚多元醇的起始剂, 系统考察了木糖醇、去离子水和 PO 用量对聚醚多元醇性能的影响, 各反应物配比及所得聚醚多元醇的羟值和黏度见表 1 所示。

表 1 聚醚多元醇配方设计表

实验组	木糖醇质量/g	去离子水质量/g	环氧丙烷质量/g	羟值/(mgKOH·g ⁻¹)	黏度/(mPa·s)
1	6.00	0.70	34.00	410.73	7342.00
2	6.00	0.60	35.00	420.24	6492.00
3	6.00	0.65	36.00	289.46	5040.00
4	7.00	0.60	34.00	441.47	9624.00
5	7.00	0.65	35.00	399.38	8532.00
6	7.00	0.70	36.00	448.82	6744.00
7	8.00	0.65	34.00	464.38	12920.00
8	8.00	0.70	35.00	401.48	11411.00
9	8.00	0.60	36.00	359.84	9890.00

聚醚多元醇的黏度及羟值直接影响 PUR 的性能, 一般情况下, 低羟值(小于 350 mgKOH/g)及低黏度(1000~3000 mPa·s)的聚醚多元醇用于制备软泡聚氨酯, 高羟值(大于 400 mgKOH/g)及高黏度(大于 4000 mPa·s)的聚醚多元醇可产生足够的交联度和刚性, 常用于硬泡发泡工艺中。为制备出性能优异的 PUR, 选用黏度为(6500±500)mPa·s、羟值为(450±20)mgKOH/g 的聚醚多元醇为硬质聚氨酯泡沫的原材料。由表 1 可知, 实验组 6 黏度为 6744.00 mPa·s, 羟值为 448.82 mgKOH/g, 达到实验所需的要求, 因而选用实验组 6 中三种材料的用量为聚醚多元醇合成配方, 其中木糖醇、去离子水及环氧丙烷的质量比为 70:7:360。该工艺中各反应物用量为: 木糖醇 7.00 g、去离子水 0.70 g、氢

氧化钾 0.30 g、二乙烯三胺 1.00 g 和环氧丙烷 36.00 g。

2.2 聚醚多元醇的精制

在聚醚多元醇合成过程中, KOH 作为催化剂加速了反应进程。但是过量 KOH 的使用会影响聚醚多元醇的酸性、羟值及其与 PAPI 的反应活性, 还会导致过多金属离子 K⁺ 的残留, 引发其他不必要的副反应, 甚至引发爆聚^[23-24]。此外, 水是下一步硬质聚氨酯发泡过程中的发泡剂, PAPI 对水极其敏感, 微量的水也会消耗近十倍量的 PAPI, 因此聚醚多元醇中的水分控制也非常重要^[25]。为了去除自制聚醚多元醇中所含杂质, 本文对所制得的粗聚醚多元醇进行精制处理^[26-27], 通过标准 pH 计测得精制后聚醚多元醇 pH 值为 6.5, K⁺ 含量低于

1 mg/L,水含量低于 0.2%,达到 PUR 发泡标准,可用于后续硬质聚氨酯泡沫制备。

2.3 聚醚多元醇红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪对精制后聚醚多元醇的分子结构进行了分析,结果如图 1 所示。图 1 表明:3406 cm^{-1} 处的吸收峰可归属于末端—OH 的伸缩振动峰,2972 cm^{-1} 和 2880 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于—CH₃ 等基团中饱和 C—H 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰,1652 cm^{-1} 处为—C=O 的伸缩振动峰,其可能来自于合成过程中生成的副产物,1453 cm^{-1} 和 1376 cm^{-1} 处为—CH₃ 等基团中饱和 C—H 的不对称变形振动和对称变形振动峰,1094 cm^{-1} 处有很强的一C—O—C—特征吸收峰,证明了聚醚多元醇的成功制备。

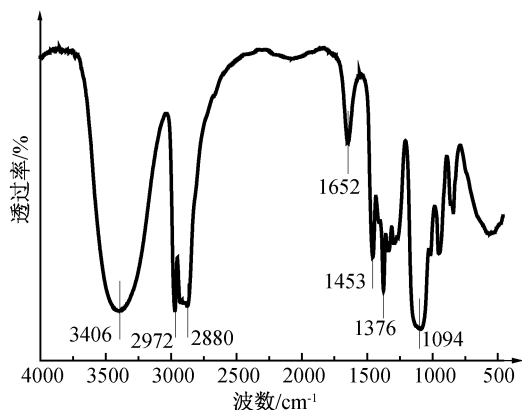


图 1 精制聚醚多元醇的红外光谱图

2.4 硬质聚氨酯泡沫材料发泡工艺优化

在 PUR 材料制备过程中,去离子水、二甲基硅油和吐温 80 是影响最终产物性能的主要因素,因此利用正交试验表对这三个反应物的用量进行优化,结果如表 2 所示。在反应过程中,PAPI 与聚醚型多元醇的比例很重要,即 PAPI 中的—NCO 基团与聚醚多元醇中—OH 的比值,称为异氰酸酯指数。在 PUR 制备过程中,反应(a)和(c)所生成的氨基甲酸酯、脲基聚合物,以及原料 PAPI 中含有苯环等强度较高的基团,将含有此类基团的链称之为“硬链段”。异氰酸酯指数越高,反应(a)和(c)所生成的高强度基团也就越多,硬链段的交联密度也越大,所得的 PUR 表现出良好的力学性能以及热稳定性。但是,当异氰酸酯指数过高时,过剩的 PAPI 会产生过量的 CO₂ 气体,使 PUR 泡孔变大,密度下降,力学性能降低,熟化时间延长,同时,过高的异氰酸酯指数反而会增加泡沫的生产成本;异氰酸酯指数降低,则相反^[28]。因此,通过总结文献以及初步预实验计算出 PAPI 用量为 10.80 g,聚醚多元醇用量为

10.00 g。在反应过程中,其他反应物用量保持不变,分别为月桂酸二丁基锡 0.15 g、三乙醇胺 0.06 g,以 PUR 的屈服应力和断裂应力为衡量实验结果的指标。

采用极差分析法对正交试验表中的实验数据进行分析,以 A、B、C 分别代表实验中去离子水、二甲基硅油和吐温 80 三个影响因素,每个因素设置三组不同水平。K₁、K₂、K₃ 分别表示 A、B、C 三个因素中各水平的和。K₁/3、K₂/3、K₃/3 分别表示每个水平和的平均值,用于确定优化水平,实验需要样品力学性能最佳,因此对于每个因素,最大的平均值表示优化水平。将优化水平重新组合得到优化水平组合,优化水平组合并不一定就在正交试验表所设计的实验当中。由表 2 可知:屈服应力中因素 B 的 1、3 水平的平均值相同,因而得到两组优化水平组合 a (A₃B₁C₁)、b (A₃B₃C₁);由断裂应力得到优化水平组合 c (A₁B₁C₂)。R 表示每个平均值的极差,用来确定各因素的主次顺序,R 值越大表示相应因素对 PUR 力学性能影响最大,相反,R 值越小表示相应因素的影响最小^[29]。由屈服应力(A 因素 R 值为 0.27、B 因素 R 值为 0.08、C 因素 R 值为 0.29)和断裂应力(A 因素 R 值为 0.18、B 因素 R 值为 0.10、C 因素 R 值差为 0.23)共同得出 C 因素的 R 值最大,表明 C 因素(吐温 80)对 PUR 力学性能的影响最大。

三组优化水平组合如表 3 所示。由于正交试验表所得出的优化水平组合 a、b、c 并未在设计正交试验表中,因而对三组优化水平组合再次实验,得出优化后的配方。

2.5 硬质聚氨酯泡沫性能

2.5.1 硬质聚氨酯泡沫的微观形貌

利用 a、b、c 三组优化水平组合配方制得 PUR 样品,采用扫描电镜分析其微观形貌,结果如图 2 所示:图 2(a)为组合 a 样品的微观形貌,可以看出其泡孔较大且不均匀,是由于随着反应的进行,体系温度升高,反应加快,CO₂ 的浓度增加过快,气泡间相互融合,易形成更大的泡孔;同时水的量增多,PAPI 与过量水反应,链段容易聚集,使泡孔壁破裂,因而其力学性能较差。图 2(b)为组合 b 微观形貌,相较组合 a 而言,图组合 b 的孔径有所减小,且泡孔密度增大,这是由于二甲基硅油的量增加使泡孔更加稳定,不易破裂。图 2(c)为组合 c 微观形貌,相较组合 a、组合 b 而言,其孔径适中且均匀性较好,这是因为发泡剂水的量减少,反应生成的 CO₂ 量减少,同时吐温 80 的量增加,使泡孔壁更加稳定,不易破裂,形

表 2 硬质聚氨酯泡沫力学性能正交试验表

项目	水平	因素			屈服应力/MPa	断裂应力/MPa
		A(去离子水/g)	B(二甲基硅油/g)	C(吐温 80/g)		
试验号	1	0.90	0.30	0.10	1.11	0.57
	2	0.90	0.40	0.20	0.52	0.56
	3	0.90	0.50	0.30	0.81	0.36
	4	1.00	0.50	0.10	0.62	0.28
	5	1.00	0.30	0.20	0.63	0.51
	6	1.00	0.40	0.30	0.52	0.20
	7	1.10	0.40	0.10	1.07	0.34
	8	1.10	0.50	0.20	0.92	0.39
	9	1.10	0.30	0.30	0.59	0.21
屈服应力	1A 各水平和 K_1	2.44	1.77	2.58	—	—
	B 各水平和 K_2	2.33	2.11	2.35	—	—
	C 各水平和 K_3	2.80	2.07	1.92	—	—
	$K_1/3$	0.81	0.59	0.86	—	—
	$K_2/3$	0.78	0.70	0.78	—	—
	$K_3/3$	0.93	0.69	0.64	—	—
	极差 R	0.27	0.08	0.29	—	—
	主次顺序	C,A,B			—	—
	优水平	A_3	$B_{1,3}$	C_1	—	—
	优水平组合	$A_3B_1C_1/A_3B_3C_1$			—	—
	A 水平和 K_1	1.49	0.99	0.94	—	—
	B 水平和 K_2	1.29	1.00	1.03	—	—
	C 水平和 K_3	1.19	1.46	0.77	—	—
断裂应力	$K_1/3$	0.49	0.33	0.31	—	—
	$K_2/3$	0.43	0.33	0.34	—	—
	$K_3/3$	0.40	0.49	0.26	—	—
	极差 R	0.18	0.10	0.23	—	—
	主次顺序	C,A,B			—	—
	优水平	A_1	B_1	C_2	—	—
	优水平组合	$A_1B_1C_2$			—	—

表 3 优化水平组合

组合	去离子水质量/g	二甲基硅油质量/g	吐温 80 质量/g
a	1.10	0.30	0.10
b	1.10	0.50	0.10
c	0.90	0.30	0.20

成均匀泡孔。以上结果表明,组合 c 制备的 PUR 整体泡孔均匀且孔径较小。

2.5.2 硬质聚氨酯泡沫的力学性能

利用万能试验机对组合 a、b 和 c 进行了力学性能测试,结果如图 3 所示。从图 3 可见,三个样品

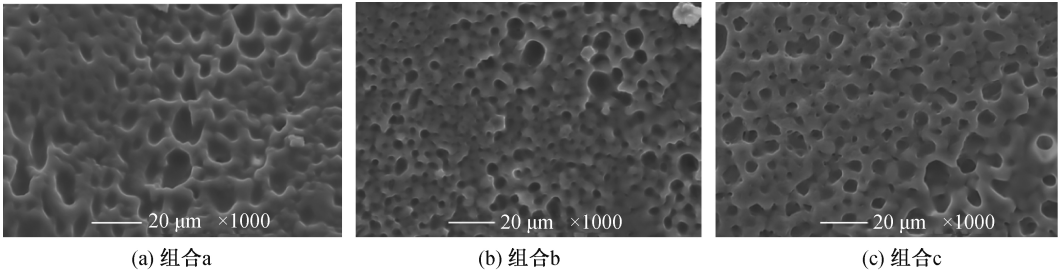


图 2 不同配方发泡硬质聚氨酯泡沫 SEM 图

中,组合 a 的屈服应力最小,为 0.84 MPa,组合 c 屈服应力最大,为 2.02 MPa,组合 b 的屈服应力介于组合 a 和组合 c 之间,为 1.52 MPa。三个样品的断

裂应力与屈服应力的规律相似,即组合 c 具有最高的断裂应力值,为 0.86 MPa。

以上检测结果表明,利用组合 c 配方制得的

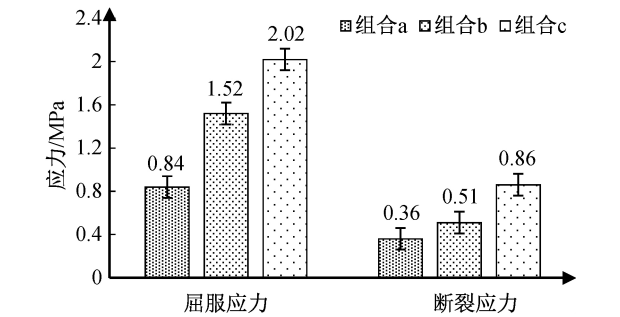


图 3 优化水平组合屈服应力和断裂应力直方图

PUR 样品泡孔结构均匀,且孔径较小,具有较高的力学性能,是优良的发泡配方,其中聚醚多元醇与去离子水、多亚甲基多苯基多异氰酸酯质量比为 100:9:108,具体配方如表 4 所示。

表 4 硬质聚氨酯泡沫最优发泡配方		g
原料	质量	
聚醚多元醇	10.00	
去离子水	0.90	
二甲基硅油	0.50	
吐温 80	0.10	
三乙醇胺	0.06	
月桂酸二丁基锡	0.15	
PAPI	10.80	

2.5.3 硬质聚氨酯泡沫的红外图谱

对组合 c 配方制得的 PUR 材料进行了红外分析,结果如图 4 所示。由图 4 可见,3391 cm⁻¹处为二级酰胺的 N—H 伸缩吸收峰,2971~2871 cm⁻¹处为饱和的 C—H 吸收峰,2272 cm⁻¹处为 N=C=O 吸收峰,1707 cm⁻¹处为—CONH₂、—CONHR 中 C=O 的伸缩振动峰,1602 cm⁻¹处为伯酰胺变形振动吸收峰,1540 cm⁻¹处为残留醇的 O—H 键面内弯曲振动,1235 cm⁻¹处为软段 C—O—C 伸缩吸收峰,1095 cm⁻¹处为醚键振动吸收峰,证明成功制备了 PUR。

2.5.4 硬质聚氨酯泡沫的表观密度和热稳定性

对组合 c 配方制得的 PUR 的表观密度进行分析,得到其表观密度为(100±10)kg/m³,符合 PUR 的密度范围。利用热失重分析仪在 30~800℃氮气氛围下测试 PUR 的热稳定性,得到样品的 TG/DTG 曲线(见图 5)。从图 5 中可以看出,在氮气氛围中,PUR 的分解主要为三个阶段:第一阶段为 200~300℃,主要是小分子助剂的挥发,如催化剂等;第二阶段为 300~400℃,主要是 PUR 分子链断裂,主要产物是异氰酸酯、多元醇和 CO₂ 等;第三

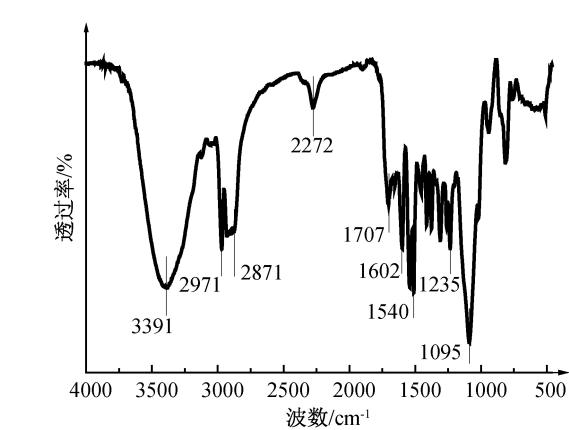


图 4 硬质聚氨酯泡沫的红外光谱图

阶段为 400~500℃,主要是第二阶段降解产物进一步降解为水和 CO₂ 等^[30-32]。PUR 材料在此温度范围内总失重率为 90.16%,残余物为少量杂质以及碳残渣。常见的 PUR 初始分解温度一般为 200~250℃^[33-34],而本文所制备的 PUR 初始分解温度为 210℃左右,这是由于所制备的 PUR 具有高度交联性,使得其具有良好的热稳定性。

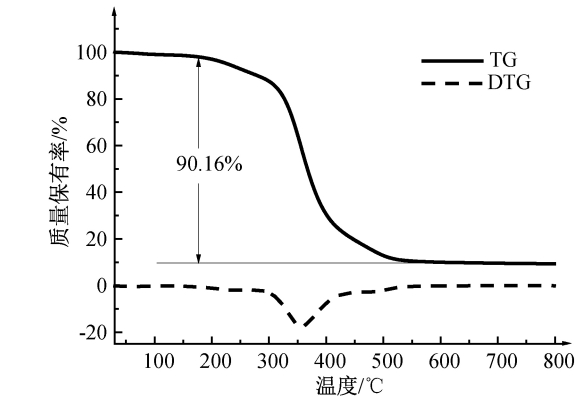


图 5 硬质聚氨酯泡沫的 TG/DTG 曲线

2.5.5 硬质聚氨酯泡沫的性能对比

通过对比文献获得以不同起始剂所制备的聚醚多元醇对 PUR 的表观密度及性能有不同的影响,不同聚醚多元醇制备的 PUR 性能对比如表 5 所示。由表 5 可知,本文所制备聚醚多元醇具有较高羟值,所制备的 PUR 相比于同类型 PUR 具有更加优异的力学性能,应用前景更加广阔。

3 结 论

以木糖醇为原材料,制备得到符合硬质聚氨酯泡沫发泡使用要求的聚醚多元醇,并设计正交试验表对硬质聚氨酯泡沫配方进行了优化和改进,对所得硬质聚氨酯泡沫材料的性能进行了表征,得出以下结论:

表5 不同聚醚多元醇制备的PUR性能

聚醚多元醇(羟值)	表观密度/ (kg·m ⁻³)	压缩强度/MPa	文献
甘蔗渣多元醇 (235 mgKOH/g)	42	0.078	[35]
菜籽油多元醇 (282 mgKOH/g)	95	0.780	[36]
蔗糖聚醚多元醇 (430±30 mgKOH/g)	—	0.214	[37]
山梨醇聚醚多元醇 (500±25 mgKOH/g)	—	0.211	[37]
三聚氰胺聚醚多元醇 (390~420 mgKOH/g)	45~52	0.350	[14]
木质素聚醚多元醇 (409 mgKOH/g)	64	0.304	[38]
木糖醇聚醚多元醇 (450±20 mgKOH/g)	100±10	2.020	本文

a)选用木糖醇 7.0 g、水 0.7 g、氢氧化钾 0.3 g、二乙烯三胺 1.0 g 和环氧丙烷 36.0 g,所制备的聚醚多元醇羟值达到(450±20)mgKOH/g,黏度达到(6500±500)mPa·s,符合硬质聚氨酯泡沫材料使用需求。

b)选用自制聚醚多元醇 10.00 g、水 0.90 g、二甲基硅油 0.50 g、吐温 80 0.10 g、三乙醇胺 0.06 g、月桂酸二丁基锡 0.15 g 和 PAPI 10.80 g,所制备的PUR 泡孔结构均匀,屈服应力达到 2.02 MPa,断裂应力达到 0.86 MPa,表观密度为(100±10)kg/m³,是 PUR 的优化配方。

c)所制得的 PUR 材料具有良好的力学性能及热稳定性,具有较好的应用价值。

参考文献:

[1] 朱吕民,刘益军. 聚氨酯泡沫塑料[M].3 版. 北京:化学工业出版社,2005:393-395.

[2] Yang Y, Dai Z, Liu M, et al. Flame retardant rigid polyurethane foam composites based on microencapsulated ammonium polyphosphate and microencapsulated expanded graphite[J]. Journal of Macromolecular Science Part A, 2021, 58(10): 659-668.

[3] 刘飞,张用兵,张兴刚.低粘度全水发泡硬质聚氨酯组合料研究进展[J].材料开发与应用,2017,32(1):109-112.

[4] 陈汉全. 全水发泡聚氨酯泡沫的制备及纳米改性的研究[D].武汉:武汉理工大学,2007:1-2.

[5] Yang C Z, Shao S Y. Rigid polyurethane foams containing modified ammonium polyphosphate having outstanding charring ability and increased flame

retardancy[J]. Frontiers in Materials,2021:249.

[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, 2010, 108(3):1810-1817.

[7] 刘贺,张晓青,马凤国.发泡剂和扩链剂/交联剂对聚酯型聚氨酯泡沫的影响[J].合成材料老化与应用,2019,48(1):25-28.

[8] 齐永新,胡世民,于晶.聚醚多元醇的生产现状及技术发展[J].兰化科技,1997(2):49-53.

[9] 刘延磊,王磊,潘振勇,等.全水发泡聚氨酯硬泡密度对性能影响的初步研究[J].聚氨酯工业,2020,35(1):23-25.

[10] 陈涛,杜海晶,米岩,等.水用量对全水发泡聚氨酯泡沫形态和力学性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2012,28(7):67-71.

[11] 尹朝露,李风,张泽江.无卤阻燃全水发泡硬质聚氨酯泡沫的结构与性能研究[J].功能材料,2013,44(S2):285-288.

[12] 谢海安,陈汉全,王振轩.全水发泡聚氨酯泡沫塑料的研究[J].塑料科技,2007,35(3):62-65.

[13] Chu C C, Yeh S K, Peng S P, et al. Preparation of microporous thermoplastic polyurethane by low-temperature supercritical CO₂ foaming[J]. Journal of Cellular Plastics, 2017, 53(2): 135-150.

[14] Li X, Yu Z, Zhang L. Synthesis of a green reactive flame-retardant polyether polyol and its application[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(14): 50154.

[15] 方剑,徐卫林. 聚氨酯树脂应用及研究[J]. 武汉科技学院学报,2003,16(6):58-63.

[16] 王冰楠. 全水发泡聚氨酯硬泡的制备及阻燃性能的研究[D].长春:吉林大学,2015:4-6.

[17] 卢波. 聚醚多元醇的合成及表征[D].南京:南京理工大学,2009:9-12.

[18] 刘红雨. 聚醚多元醇精制技术进展[J]. 黎明化工,1995(2):14-16.

[19] 罗晶. 全水硬质聚氨酯泡沫保温材料的研究[D].长春:吉林建筑工程学院,2009:12-14.

[20] Zeng X, Tang T, An J, et al. Integrated preparation and properties of polyurethane-based sandwich structure composites with foamed core layer [J]. Polymer Composites, 2021, 42(9): 4549-4559.

[21] 胡玉娟,黄雪红.浅谈酰化法测定聚醚多元醇羟值[J].聚氨酯工业,2005,20(6):28-32.

[22] David J, L Vojtová, K Bednařík, et al. Development of novel environmental friendly polyurethane foams[J]. Environmental Chemistry Letters, 2010, 8(4): 381-385.

- [23] 刘益军. 聚氨酯原料及助剂手册[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2013:72.
- [24] 张婧元, 孔凡贵, 贺德福, 等. 聚醚多元醇的精制[J]. 化工中间体, 2007(7):13-14.
- [25] 钮庭树. 粗聚醚多元醇精制工艺的研究[J]. 聚氨酯工业, 2003(3):29-31.
- [26] 于剑昆, 吕国会, 张俊良. 新型高活性聚醚多元醇的制备及应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(5):8-19.
- [27] Basterretxea A, Pariza X, Gabirondo E, et al. Synthesis and characterization of fully biobased copolyether polyols [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59 (23), 10746-10753.
- [28] Mu Y, Wan X, Han Z, et al. Rigid polyurethane foams based on activated soybean meal[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(5):4331-4338.
- [29] 钱伯章. 石油化工技术进展与市场分析:2008-2011 年[M]. 北京: 石油工业出版社, 2011:252.
- [30] 刘秀. 硬质聚氨酯泡沫塑料的阻燃抑烟及成炭机理研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016:56-57.
- [31] 刘秀玉, 张冰, 韩祥祥, 等. 空心玻璃微珠/硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37 (9):2094-2104.
- [32] 杨宏宇. 硬质聚氨酯泡沫的含磷阻燃体系研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015:35-38.
- [33] 张冰, 杨素洁, 韩祥祥, 等. 三聚氰胺植酸改性硬质聚氨酯泡沫的制备及性能[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2021, 43(2):197-203.
- [34] 罗玉梅, 肖体伟, 张钰格, 等. 新型硬质聚氨酯泡沫的热分解行为及动力学[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(1):104-108.
- [35] Hakim A, Nassar M, Emam A, et al. Preparation and characterization of rigid polyurethane foam prepared from sugar-cane bagasse polyol[J]. Materials Chemistry & Physics, 2011, 129(1/2):301-307.
- [36] Zieleniewska M, Leszczyński M K, Kurańska M, et al. Preparation and characterisation of rigid polyurethane foams using a rapeseed oil-based polyol[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 74: 887-897.
- [37] Wang Z, Ma C, Zhang C, et al. Study on all water foaming of rigid polyurethane foam and design of high-performance formula[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 446 (2): 022082 (10pp).
- [38] 邵晶. 木质素基聚醚多元醇的合成及应用[D]. 长春: 长春工业大学, 2016:35-36.

(责任编辑:张会巍)