

正十八烷填充聚氨酯发泡棉的制备及性能研究

菅哲^{1a},张国庆^{1b,2},冯新星^{1b},张先明^{1c},肖吕明²,周岚^{1b}

(1. 浙江理工大学, a. 浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室;
c. 纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018; 2. 浙江英凡新材料科技有限公司, 浙江 义乌 322000)

摘要: 在全水一步法制备聚氨酯软泡过程中加入不同填充量的高潜热值相变材料正十八烷, 制备相变潜热较高的调温聚氨酯发泡棉。通过扫描电镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)、示差扫描量热(DSC)、热重(TG)等表征手段和力学测试, 研究不同含量的正十八烷对发泡棉表面形貌、化学结构、热性能和力学性能的影响。SEM和FTIR结果显示: 相变材料正十八烷能较好的埋置于聚氨酯基体中; DSC和TG结果显示: 发泡棉的相变热值随正十八烷含量的增加而增大, 含有20%正十八烷的发泡棉相变潜热可达43 J/g; 经多次热处理后发现: 填充20%正十八烷的复合发泡棉相变潜热变化量较小, 热稳定性良好; 力学测试结果显示: 经正十八烷填充后的聚氨酯发泡棉永久压缩形变增大, 拉伸强度及断裂伸长率减少。

关键词: 聚氨酯; 发泡棉; 正十八烷; 相变热

中图分类号: TB324; TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 01-0051-06

0 引言

蓄热技术可用于解决热能供给与需求失配的矛盾, 在太阳能利用、电力的“移峰填谷”、废热和余热的回收利用以及日常生活用品等领域具有广泛的应用前景^[1-3], 具有潜热储能性能的相变材料被视为蓄热技术的重要载体。相变材料(Phase change material, PCM)是指随温度变化而改变物质状态并能提供相变热的物质^[4]。与其它相变材料相比, 正十八烷等烷烃类相变蓄热材料具有相变潜热高、几乎没有过冷现象、熔化时蒸汽压力低、不易发生化学反应且化学稳定性较好、自成核、没有相分离和腐蚀性、价格低等优点, 日益成为许多商业应用的优选相变材料^[5-7]。聚氨酯(Polyurethane, PU)是主链含—NHCOO—重复结构单元的一类聚合物^[8], 由二元异氰酸酯或多元异氰酸酯与多羟基化合物经逐步加成反应得到。使用各种不同官能团原料合成得到结构不同的聚合物, 如由多元醇和二官能团的异氰酸酯合成线性结构聚氨酯, 当其中一种原料改为三官

能度, 便可合成体型结构的聚氨酯。改变聚合物架构就可以制备出不同性能的材料^[9-10]。

有关将相变材料添加到聚氨酯以制备具有储热功能的发泡棉的研究已经引起广泛关注。将这种发泡棉材料做成鞋底及衣物内衬, 可以增加衣物的着身舒适性; 应用于汽车座椅及车顶等内饰可提升消费者的驾驶舒适感。由明等^[11]将石蜡包覆与高分子壁材中并埋置与聚氨酯基体中, 制得20% wt的PCMs/PU发泡棉, 相变潜热为24.7 J/g, 低于实际应用对相变材料潜热的要求。Li等^[12]以季戊四醇和MDI为原材料, 以两步反应法制备较高相变潜热(52.7 J/g)以及较高相变温度(48.6 °C)的PCMs/PU发泡棉, 但是在制备过程中需要大量使用有毒有机溶剂二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide, DMF), 在后期处理中难以完全去除。

本文采用全水一步发泡法, 以甲苯二异氰酸酯(TDI80/20)与聚醚多元醇作为发泡主要原料, 将高潜热值相变材料正十八烷(n-octadecane)加入至聚氨酯发泡剂中, 制备具备较高相变热值的填充型调

温聚氨酯发泡棉,然后运用傅里叶红外光谱仪、扫描电子显微镜、差示扫描量热仪、热重分析仪以及万能力学测试仪分别表征该复合发泡棉的化学结构、表面形貌、热力学及力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚醚多元醇(工业级,上海高桥石化有限公司),去离子水,TDI80/20(工业级,河北沧州大化有限公司),二乙醇胺(化学纯,辽宁抚顺北方化工有限公司),辛酸亚锡(分析纯,江苏雅克化工有限公司),硅油 L580(化学纯,江苏无锡硕鼎化工有限公司),正十八烷(分析纯,阿拉丁)。

1.2 仪器设备

HH-601 型超级恒温水浴锅(金坛市瑞祥仪器厂),JJ-1 型电动搅拌器(常州普天仪器制造有限公司),ULTRA55 型扫描电子显微镜(SEM,德国 Carl Zeiss 公司),Q2000 型差示扫描量热仪(DSC,美国 Mettler Toledo 公司),209F1 型热重分析仪(TG,瑞士 Mettler Toledo 公司),DZF-6020 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),Nicolet 5700 型傅立叶红外光谱分析仪(FTIR,美国热电公司),KES-G1 型多功能力学试验仪(日本加多技术有限公司)。

1.3 正十八烷/PU 发泡棉的制备

表 1 为正十八烷/聚氨酯发泡棉的制备配方。按配方称取额定量的聚醚多元醇置于烧杯中,再依次量取定量的蒸馏水、硅油 L580、二乙醇胺,另取定量的正十八烷在 40 °C 水浴锅中融化成液体,倒入上述烧杯中与其它液体混匀,用电动搅拌器搅拌 60 s。加入定量辛酸亚锡及甲苯二异氰酸酯(TDI),搅拌 10 s 后开始发泡。待发泡完全后放入干燥箱内,设置温度 70 °C,熟化 30 min,取出常温放置 12 h 得到聚氨酯发泡棉制品。

表 1 正十八烷/聚氨酯发泡棉的制备配方

试剂	混合物中正十八烷的质量百分比				
	0	5%	10%	15%	20%
聚醚多元醇/g	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
水/g	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硅油 L-580/g	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
二乙醇胺/g	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
辛酸亚锡 T9/g	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
TDI/g	39.2	40.5	41.2	42.5	44.3
正十八烷/g	0	7.7	16.2	26.1	37.5

将制备所得含有 20% 正十八烷的聚氨酯复合

发泡棉进行不同次数(分别为 3、10、30、50 次)的热处理操作,单次热处理过程为先将样品在 80 °C 干燥箱中加热 10 min 后放入 -4 °C 冰箱中冷却 10 min。

1.4 测试与表征

1.4.1 FTIR 分析

采用 ATR 法对样品进行红外检测,光谱分辨率 0.4 cm^{-1} ,波长范围 400~4000 cm^{-1} 。

1.4.2 SEM 观察

对镀金后的发泡材料的表面形貌进行观察,扫描倍数为 135 倍,扫描电压 10 kV。

1.4.3 DSC 分析

用差示扫描量热仪测试表征复合相变发泡棉的相变温度及相变潜热。在 N_2 氛围下,以 10 °C/min 扫描速率测试 0~50 °C 范围内样品的 DSC 曲线。

1.4.4 TG 分析

N_2 氛围下,气体流速 20 mL/min,以 10 °C/min 的升温速率使样品从室温升至 500 °C,记录样品的热重曲线。

1.4.5 力学性能测试

根据《GB/T 6669—2008 软质泡沫压缩永久变形的测定》和《GB/T 6344—2008 软质泡沫拉伸强度和断裂伸长率的测定》标准测试正十八烷/聚氨酯发泡棉样品的力学性能。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 所示为正十八烷(a)和添加了不同质量分数正十八烷的复合聚氨酯发泡棉(b)的红外光谱图。从光谱图 1(a)可以看出,正十八烷在 2960、2920、2850、1470 cm^{-1} 附近出现的吸收峰对应于 CH_3 中 C—H 不对称伸缩振动峰、 CH_2 中 C—H 键的不对称伸缩振动峰、 CH_2 中 C—H 的对称伸缩峰和 C—H 的剪式弯曲振动吸收峰。在 717 cm^{-1} 附近出现 C—H 的面内摇摆振动吸收峰。光谱图 1(b))中从上到下依次为正十八烷填充质量分数 0% (纯 PU、10%、15%、20% 的聚氨酯发泡棉的红外光谱曲线。其中,纯聚氨酯红外曲线在 1100 cm^{-1} 为 C—O—C 的伸缩振动吸收峰,在 1530 cm^{-1} 处为 N—H 的弯曲振动峰。不同填充含量的聚氨酯发泡棉样品均在 717、1470、1530、2850、2920、2960 cm^{-1} 处出现振动吸收峰,这表明正十八烷充分已混入发泡棉体系制得正十八烷/聚氨酯调温发泡棉,而且在发泡反应过程中,填充料正十八烷以及基体聚氨酯的分子结构未被破坏。

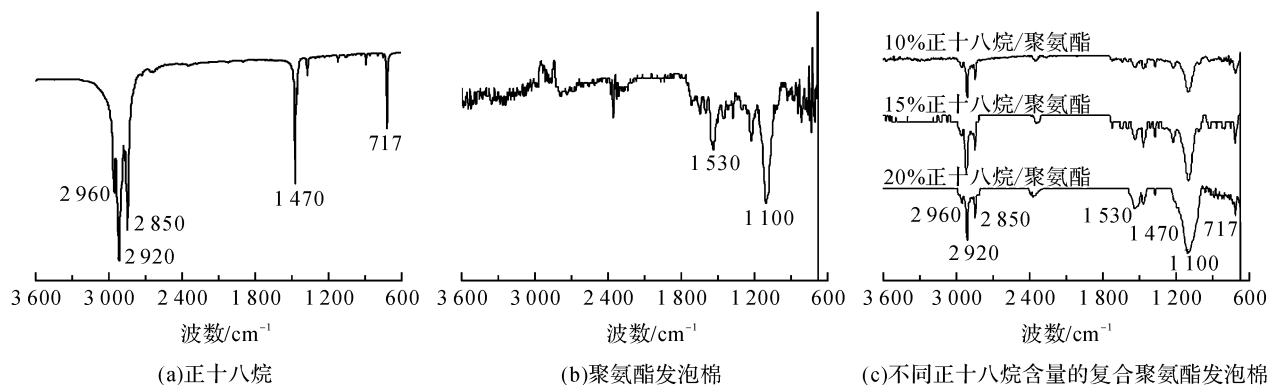
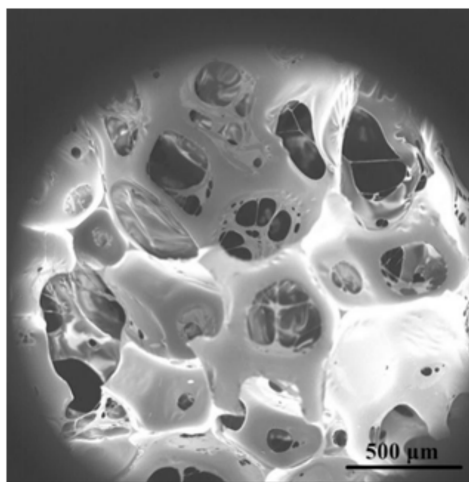


图 1 正十八烷和不同正十八烷含量的复合聚氨酯发泡棉的红外光谱

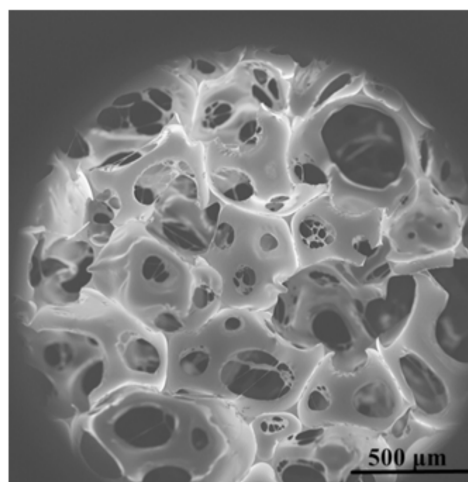
2.2 扫描电镜分析

图 2 为不同正十八烷含量的复合聚氨酯发泡棉电镜照片。与纯聚氨酯相比,添加不同含量正十八烷后,复合聚氨酯泡孔结构完整,分布均匀,说明正十八烷与聚氨酯基体相容性良好,能较好的埋置于聚氨酯基体中。从图 2 中可看出,当发

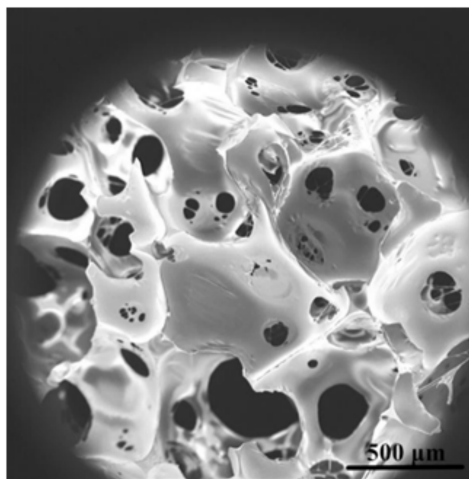
泡体系中加入正十八烷后,发泡棉泡孔孔径较未加入偏小,这是因为正十八烷在聚氨酯发泡中,起到一定的“成核”作用。另外,正十八烷在聚氨酯发泡过程中存在团聚现象,造成泡孔孔径大小不均一,并且随着正十八烷含量的增加,其不均一性也逐渐增大。



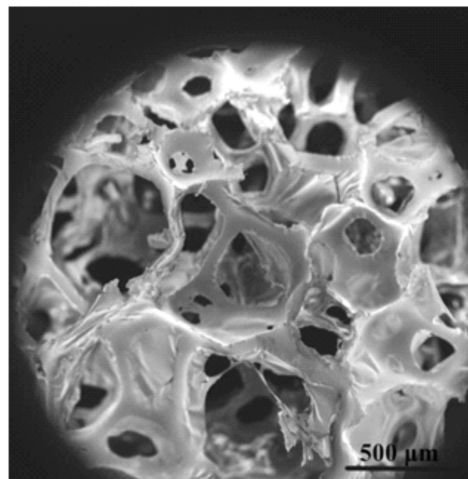
(a)聚氨酯



(b)5%正十八烷/聚氨酯



(c)10%正十八烷/聚氨酯

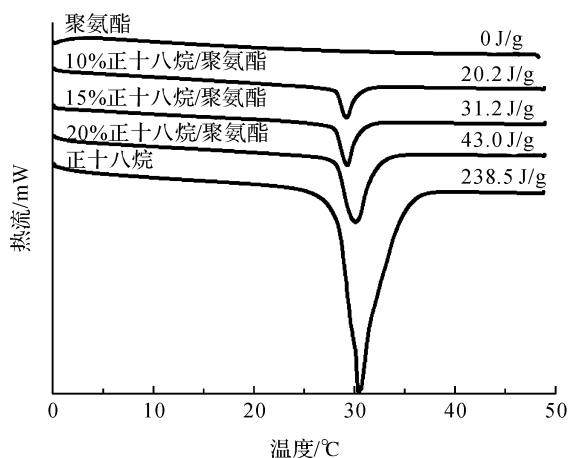


(d)20%正十八烷/聚氨酯

图 2 不同正十八烷含量的复合聚氨酯发泡棉电镜照片

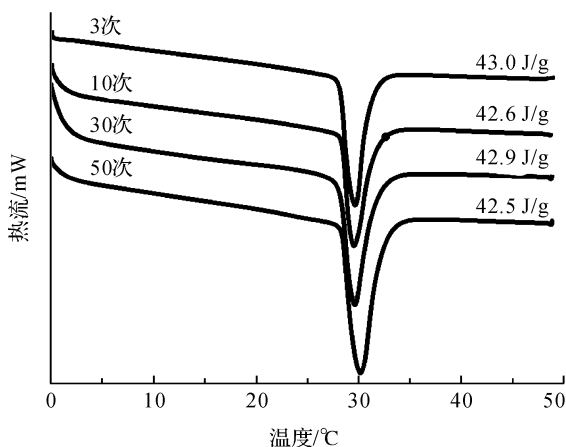
2.3 热性能分析

图3(a)为聚氨酯、正十八烷及不同正十八烷含量的复合聚氨酯发泡棉的DSC图。根据差示扫描量热仪自带数据分析软件TA Data Analysis分析得到各样品热力学数据,标注于DSC曲线中。由图3(a)可知,纯聚氨酯在降温过程中没有吸放热现象,而正十八烷的相变潜热为238.5 J/g,其放热峰值温度为30.8℃。在聚氨酯中添加不同含量正十八烷后,复合聚氨酯发泡棉在降温过程中皆出现放热峰,



(a)正十八烷、聚氨酯发泡棉及复合聚氨酯发泡棉

且随着正十八烷含量的增加,聚氨酯发泡棉的相变潜热也不断增加,分别达到20.2、31.2 J/g和43.0 J/g。从图3(a)中还可看出,含有正十八烷的复合发泡棉的放热峰较正十八烷左移,且随着正十八烷含量的增加,其放热峰值逐渐靠近正十八烷。这可能是由于聚氨酯材料本身具有多孔结构,导热性差,具有热滞效应^[13]。此外,复合聚氨酯发泡棉中不同含量正十八烷对其相变温度无明显影响,均在26~31℃之间。



(b)不同次数热处理后20%正十八烷复合聚氨酯发泡棉

图3 不同正十八烷含量的复合聚氨酯发泡棉的DSC曲线

图3(b)为填充20%正十八烷的复合聚氨酯发泡棉经不同次数热处理后的DSC图。单次热处理过程为先将样品在80℃干燥箱中加热10 min,然后放入-4℃冰箱中冷却10 min。经过3、10、30、50次热处理后,复合聚氨酯发泡棉的相变潜热分别为43.0、42.6、42.9 J/g和42.5 J/g。这说明经过多次热处理后,复合聚氨酯发泡棉的潜热值保持稳定,具备良好的调温稳定性。

图4为聚氨酯、正十八烷及不同正十八烷含量的复合聚氨酯发泡棉的TG图。图中a、b、c、d、e五条曲线分别表示添加正十八烷质量分数为0%(纯聚氨酯)、10%、15%、20%、100%(纯正十八烷)的复合聚氨酯发泡棉的失重曲线。在PU失重曲线中,0~50℃出现第一个失重峰,失重率为3.1%,归因于物理吸附水。270℃以下,曲线平缓,聚氨酯泡沫质量基本没有损失,从270℃开始,迅速失重至350℃左右,失重率92%,代表聚氨酯中含氮基团的热分解。在曲线e中,100~200℃范围内正十八烷出现明显失重,直至基本氧化分解完毕。曲线b、c、d综合聚氨酯和正十八烷的失重特征,在135~200℃间烷烃氧化分解,分别失重7.8%、11.2%、17.5%,说

明在此温度范围内,正十八烷开始分解脱离聚氨酯基体的吸附,复合材料中正十八烷含量越低,失重越少;在260~350℃间聚氨酯含氮基团分解,分别失重85.2%、80.6%、74.3%。由以上分析可知,正十八烷的分解初始温度是160℃,远高于其相变温度,表明在使用过程中复合聚氨酯发泡棉不会明显失重,因此,不影响其在应用过程中的热稳定性。

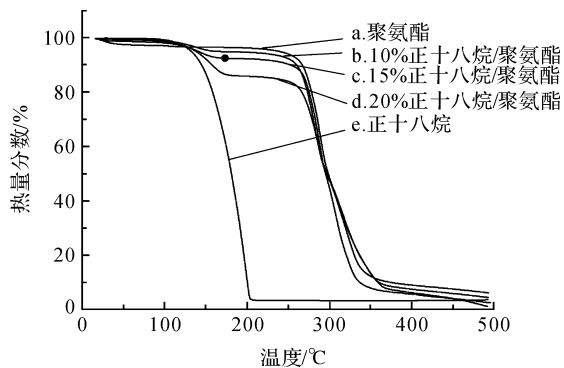


图4 聚氨酯、正十八烷及不同正十八烷含量的复合聚氨酯发泡棉的TG曲线

2.3 力学性能分析

对于软质聚氨酯发泡棉的力学性能,可以重点考察其压缩永久形变、拉伸强度及断裂伸长率。表

2 为填充不同含量的正十八烷对复合聚氨酯发泡棉力学性能的影响。随着正十八烷含量的增加,复合聚氨酯发泡棉的压缩永久形变逐渐增大,归因于正十八烷是一种非弹性物质,其形变在压缩后较难恢复,影响复合聚氨酯发泡棉的压缩永久形变。同时,正十八烷对复合聚氨酯发泡棉的拉伸性能具有一定影响。随着正十八烷含量的增加,聚氨酯分子间距离增大,分子间作用力减弱,发泡棉的断裂伸长率及其拉伸强度随之降低。发泡棉的力学性能与正十八烷添加量呈负线性相关,当正十八烷添加量超过 20%,对发泡棉的永久压缩形变等力学性能影响会较大。

表 2 不同正十八烷含量对聚氨酯发泡棉力学性能的影响

聚氨酯发泡棉样品	50%压缩永久形变/%	拉伸强度/kPa	断裂伸长率/%
纯聚氨酯	6.2	120.0	136.0
含 5%正十八烷	8.5	117.0	121.2
含 10%正十八烷	10.5	112.0	107.3
含 15%正十八烷	12.2	109.0	97.1
含 20%正十八烷	13.9	102.2	88.1

3 结 论

本文制备正十八烷填充量为 5%~20%的正十八烷/聚氨酯调温发泡棉,研究不同正十八烷填充量对复合聚氨酯发泡棉性能的影响,得出以下主要结论:

- a) 正十八烷与聚氨酯基体具有良好的相容性,能较好的埋置于聚氨酯基体中,添加不同含量正十八烷后,聚氨酯泡孔变化不大;
- b) 随着正十八烷填充量的增加,正十八烷/聚氨酯调温发泡棉的相变热增大,填充 20%正十八烷后,聚氨酯发泡棉相变潜热达到 43.0 J/g;
- c) 随正十八烷填充量的增加,聚氨酯发泡棉的永久压缩形变逐渐增大,拉伸强度及断裂伸长率逐渐减小。

参考文献:

[1] 朱吕民,刘益军. 聚氨酯泡沫塑料[M]. 北京:化学工业

出版社,2005:121-210.

[2] Chenk, Yu X, Tian C, et al. Preparation and characterization of form-stable paraffin/polyurethane composites as phase change materials for thermal energy storage[J]. Energy Conversion and Management,2014,77(5):13-21.

[3] Sarier N, Onder E. Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials [J]. Thermochimica Acta,2007,454(2):90-98.

[4] 王朋,王宏丽,李凯. 硬脂酸正丁酯和石蜡复合相变储热材料的热性能测试[J]. 北方园艺,2009,44(11):132-135.

[5] Su J F, Wang L X, Ren L. Synthesis of polyurethane microPCMs containing n-octadecane by interfacial polycondensation: Influence of styrene-maleic anhydride as a surfactant[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2007,299(1):268-275.

[6] Kumano H, Saito A, Okawa S, et al. Study of direct contact melting with hydrocarbon mixtures as the PCM [J]. International Jurnal of Heat and Mass Transfer, 2005,48(15):3212-3220.

[7] Su J F, Wang S, Huan Z, et al. Polyurethane microPCMs containing n-octadecane applied in building materials synthesized by interfacial polycondensation: thermal stability and heat absorption simulation[J]. Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, 2010, 96(4): 121-127.

[8] 李志峰,孙军,于善平,等. 汽车座椅用软质聚氨酯泡沫的进展[J]. 聚氨酯工业,2014,15(2):5-8.

[9] San A, Bicer A, Karaipekli A. Synthesis, characterization, thermal properties of a series of stearic acid esters as novel solid-liquid phase change materials[J]. Materials Letters,2009,63(13):1213-1216.

[10] Otruba III J P, Weiss R G. Liquid crystalline solvents as mechanistic probes. VII. Investigation of a photochromic merocyanine to indolinospiropyran isomerization in the isotropic and smatic phases of n-butyl stearate and in polybutadiene oligomers [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals,2002,80(1):165-178.

[11] 由明,王学晨,蒋布诺,等. 添加相变材料微胶囊的聚氨酯泡沫制备及表征[J]. 化工新型材料,2007,7(10):53-55.

[12] Li W D, Ding E Y. Preparation and characterization of cross-linking PEG/MDI/PE copolymer as solid-solid phase change heat storage material[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells,2007,91(9):764-768.

[13] 张靖驰,盛强,童铁峰,等. 正十八烷/泡沫相变复合材料蓄热实验研究[J]. 制冷学报,2016,6(3):61-65.

Study on the preparation and the properties of polyurethane foamed cotton filled with n-octadecane

JIAN Zhe^{1a}, ZHANG Guoqing^{1b,2}, FENG Xinxing^{1b}, ZHANG Xianming, XIAO Lüming², ZHOU Lan^{1b}

(1a. Provincial Key Laboratory of Fiber Materials and Manufacturing Technology;

1b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education;

1c. National Engineering Laboratory for Textile Fiber Materials and Processing Technology,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Yingfan New Materials Technology Co. Ltd., Yiwu 322000, China)

Abstract: The temperature-controlled polyurethane foamed cotton with high phase change latent heat was prepared by filling various dosage of the phase change material of n-octadecane with high latent heat value during preparation of polyurethane soft foam with one-step water method. SEM, FTIR, DSC, TG and the related mechanical tests were applied to investigate the effects of different dosage of n-octadecane on the surface morphology, chemical structure, thermal property, and mechanical property of the foamed cotton. The main results were as follows: SEM and FTIR show that n-octadecane might be well embedded in polyurethane matrix. DSC and TG show that the phase change heat of the foamed cotton increases with the dosage of n-octadecane and the phase heat value of the foamed cotton with 20% of n-octadecane can reach 43 J/g. In addition, after heat treatment for several times, phase heat value of the foamed cotton with 20% of n-octadecane changes little, and the heat stability is good. The mechanical test results showed that the permanent compression deformation of the polyurethane foam filled with n-octadecane increases and the related tensile strength and the elongation at break decrease.

Key words: polyurethane; foamed cotton; n-octadecane; phase change heat

(责任编辑: 廖乾生)