

文章编号: 1006-9941(2002)02-0084-04

玻纤增强聚氨酯泡沫塑料界面形成特性 及其力学性能的影响

徐涛^{1,2}, 王建华¹, 傅强², 张孝仪¹, 周秋明¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 四川大学高分子材料系, 四川 成都 610002)

摘要: 采用激光共聚焦扫描显微镜和红外光谱仪对玻纤增强聚氨酯泡沫塑料的界面形成特征进行了研究。显微镜观察结果显示: 硅烷偶联剂 550(KH550)对玻纤的表面处理效果良好, 在玻纤表面生成一致密的膜, 膜的厚度和均匀度会影响聚氨酯泡孔的形成。红外光谱仪测试结果显示: 多次甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)上的异氰酸根与 KH550 中的一NH₂ 发生反应, 生成了脲基, 形成了稳定的化学键合界面。对两种不同偶联剂处理的 GF/PUR 力学性能进行了测试, 在相同的成品密度下, 压缩强度增加幅度几乎一致, 压缩模量增加量稍有不同。

关键词: 玻纤; 聚氨酯; 界面; 力学性能

中图分类号: TQ328.3

文献标识码: A

1 引言

硬质聚氨酯泡沫塑料由于成型工艺简单、导热系数低、比强度高、抗辐射、耐腐蚀等优良性能, 而广泛用于包装、电子密封、减震等领域中, 为了进一步提高其强度, 常在聚氨酯体系中加入填料。采用玻纤是目前国内外较常采用的一种增强手段, 已经有比较成熟的工艺及技术途径, 其增强效果已有许多文献报道^[1-4]。但是由于聚氨酯泡沫塑料是一多相体系, 其与玻纤形成界面的机理较为复杂, 存在着三相界面, 即玻纤与偶联剂间、偶联剂与聚氨酯间, 其界面结合强度及界面层形成对成品的性能有非常大的影响, 因此通过界面设计及结构改善, 可有效提高增强效果, 但是在界面的研究过程中, 检测和分析其界面的组成及形貌则是研究中的难点, 至今未见有相关报道。本研究根据其界面形成原理^[4], 对玻纤增强聚氨酯泡沫塑料进行分步骤检测^[2], 利用激光共聚焦扫描显微镜观察到其界面形成时的形貌特征, 利用傅立叶红外光谱检测到聚氨酯与偶联剂间形成化学键结构, 为界面设计提供了依据。在此基础上, 分别考察了经聚氨酯乳液和硅烷偶联剂处理后的玻纤的增强效果, 分析了不同偶联剂对玻纤增强聚氨酯泡沫塑料力学性能的影响。

2 实验

2.1 样品制备

本研究采用的原材料为丙三醇聚醚、PAPI、 $\phi 9 \mu\text{m}$ 中碱玻璃纤维、KH550 纤维表面处理剂、聚氨酯乳液。

显微镜观察样品的制备: 在一干净载玻片上, 放置一束(约 20~30 单丝)未处理过的玻纤, 再滴入 3 滴 5% KH550 立即在显微镜下观察。放置一天待成膜后, 将成膜的玻纤取出, 放置在一载玻片上, 加入几滴 PAPI, 待凝固后盖上盖玻片观察形貌。

红外测试样品制备: 在一塑料模盖上加入 5 ml PAPI、5 滴丙三醇聚醚, 以及 2 ml 5% KH550, 待气泡发出、反应完全后就可进行测试。

力学性能测试样品制备: 在玻璃纤维拉丝过程中用两种偶联剂(聚氨酯乳液、硅烷偶联剂)浸润、干燥, 最后切断成 3 mm 长的短切纤维。以聚醚与发泡剂、匀泡剂及催化剂作为一个组分, 将束状玻璃纤维加入该组分中, 搅拌均匀, 然后与另一组分 PAPI 混合后反应, 灌注于模具中, 得到不同密度(0.1, 0.3, 0.5 g/cm³)的玻纤/硬质聚氨酯泡沫塑料。

2.2 所用仪器

MRC-1000 型激光共聚焦扫描显微镜(美国 Bio-Rad 公司); 800 型傅立叶红外测试仪(美国 Nicolet 公司)

收稿日期: 2002-01-04; 修回日期: 2002-03-25

作者简介: 徐涛(1973-), 女, 助研, 从事含能材料及相关物的理化分析。

3 结果与讨论

3.1 玻纤与聚氨酯泡沫塑料界面的形成特征

激光共聚焦扫描显微镜进行观察,以 Kg-Ar 为激光光源,其放大倍数为 200 倍,扫描深度约为 25 mm,检测光源波长为 486 nm。其测试结果见图 1、图 2、图 3,从这三个图中,我们可以看出玻纤与偶联剂及聚氨酯间界面的形成过程。

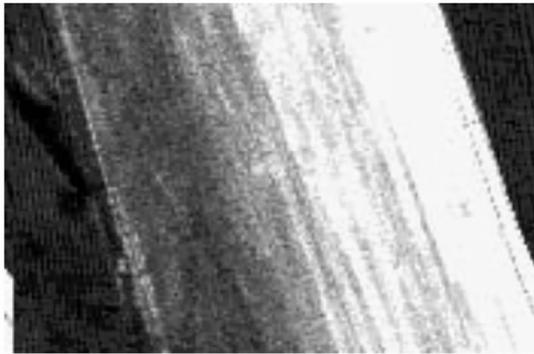


图 1 未经表面处理的玻璃纤维的形貌图

Fig. 1 Micrography of glass fiber without surface treatment

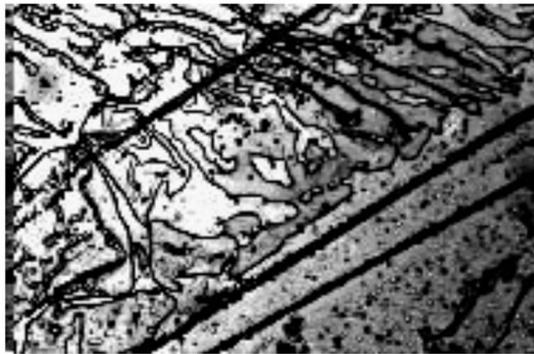


图 2 经表面处理后的玻纤在 KH550 中的形貌图

Fig. 2 Micrography of glass fiber with surface treatment in KH550

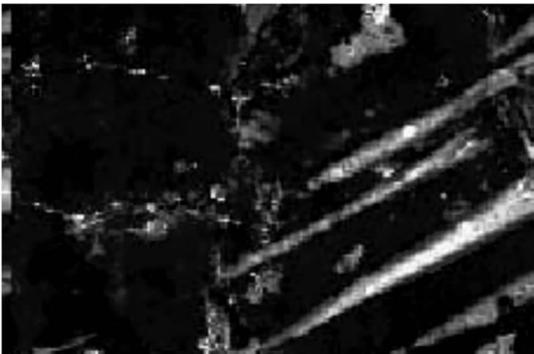
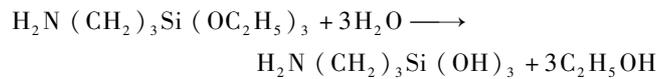


图 3 经表面处理后的玻纤在 PAPI 中的形貌图

Fig. 3 Micrography of glass fiber with surface treatment in PAPI

图 1 为未经表面处理的玻璃纤维,其形状为束状,一束约含有 20 ~ 30 根单丝,单丝紧密结合成束。在此束上滴加 3 滴 KH550 后,肉眼可见玻纤束在偶联剂中迅速分散。图 2 为玻纤已完全分散至单丝状的显微镜观察结果,而且还可从图中观察到在每根单丝上有许多不规则突起,说明玻纤与偶联剂正在发生反应。由于玻璃成纤过程中伴随着单位体积的表面积增加以及玻璃对于其周围环境中的 OH 基有直接的化学亲和力,从而提供了进行交联的反应点,可与偶联剂进行化学键合,其键合机理为:首先有机硅烷水解



水解后的硅烷基与玻璃纤维表面的羟基发生反应,同时分子间脱水聚合成膜。

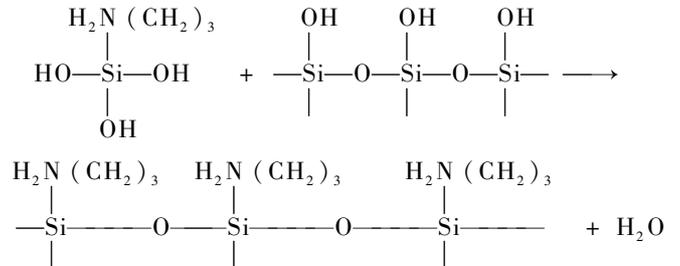


图 3 为在经表面处理成膜后的玻纤上滴加几滴 PAPI 后的形貌。由图可见:在玻纤附近处已有规整的六边形聚氨酯的典型泡孔形成,而在有玻纤存在的地方,未能形成泡孔。由于未考虑玻纤与偶联剂的成膜速率及成膜厚度,在显微图象中可观察到偶联剂在玻纤上形成的膜厚度不均匀,使 PAPI 与偶联剂及其水解产物反应的速率及界面形成厚度不一致,影响了聚氨酯泡孔形状的生成。在玻纤与聚氨酯的界面以及界面附近通常应力集中最大,这可能成为复合材料过早破坏的场所,因此在聚合过程中,应考虑到界面粘合力必须足以抵抗其应力变化。成膜厚度对于玻纤的增强效果有较大影响,成膜厚度不一致,使得应力从基材传到增强剂的距离不同,容易形成应力不均或应力集中,造成局部破坏或脱丝现象。

3.2 偶联剂与聚氨酯形成的界面结构特征

对样品进行处理后,采用傅立叶红外测试仪进行结构测试,其分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32,扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

图 4 为未加偶联剂的聚氨酯的红外谱图。由谱图中可知: 2272 cm^{-1} 为 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 强的收缩峰, $1597, 3356 \sim 3405, 1518 \text{ cm}^{-1}$ 为聚氨酯的特征峰。

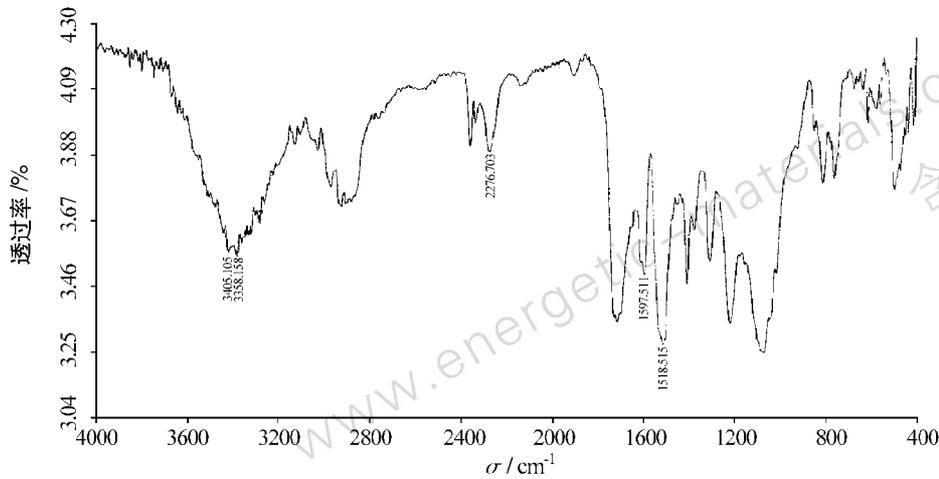


图4 聚氨酯的红外谱图

Fig. 4 IR spectra of polyurethane

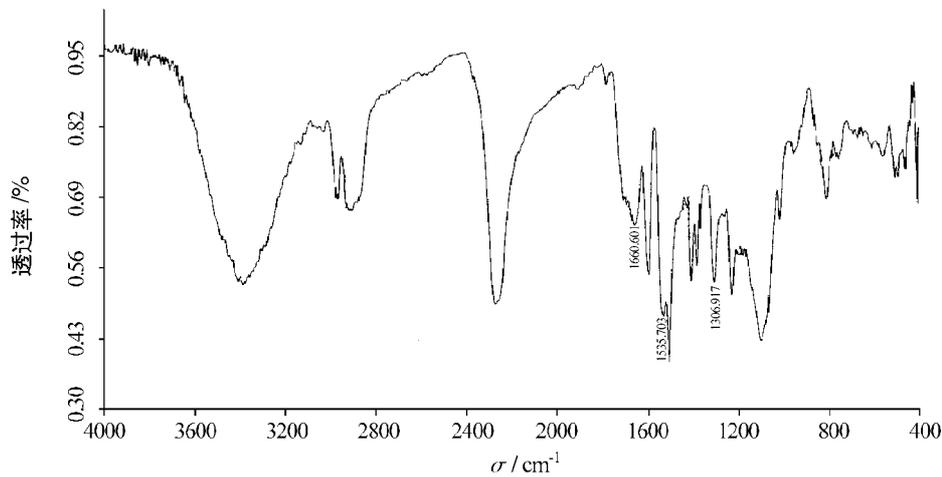


图5 聚氨酯与KH550反应后的红外谱图

Fig. 5 IR spectra of polyurethane with KH550

图5为KH550与聚氨酯反应后的红外图谱,由谱峰位置可知 1660 cm^{-1} 处的峰为 $-\text{C}=\text{O}$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, 1535 cm^{-1} 处的峰为NH变形振动,即酰胺II谱带, 1306 cm^{-1} 处的峰为 $-\text{O}=\text{C}=\text{N}-$ 与NH的混合振动,即酰胺III谱带,可以证明 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 与 $-\text{NH}_2$ 生成了脲基,反应机理应为:



说明玻纤与聚氨酯的界面是由玻纤表面的偶联剂与聚氨酯反应,形成了化学键结合的界面,这种界面比物理作用结合的界面的结合力更强,可大大提高增强效果。此界面形成速度与聚氨酯形成速度差不多,因为在图5谱图上也有聚氨酯的特征峰,说明两者的反

应速度基本相同。

3.3 表面处理对GF/PUR体系力学性能的影响

测试了不同偶联剂处理后PUR的力学性能,结果见表1。

表1 不同偶联剂处理后PUR的力学性能
Table 1 Mechanic property of PUR treated by different coupling agent

玻纤种类	压缩强度/MPa	压缩模量/MPa
未加玻纤	16.4	316
加未处理玻纤	16.1	319
聚氨酯处理	17.6	344
硅烷烷处理	17.7	323

注:试样的表观密度为 0.5 g/cm^3 ,玻璃纤维的添加量为5 phr(以聚醚计)。

从表1可看出,经过偶联剂表面处理,玻纤增强聚氨酯泡沫塑料体系的压缩强度和压缩模量明显提高。

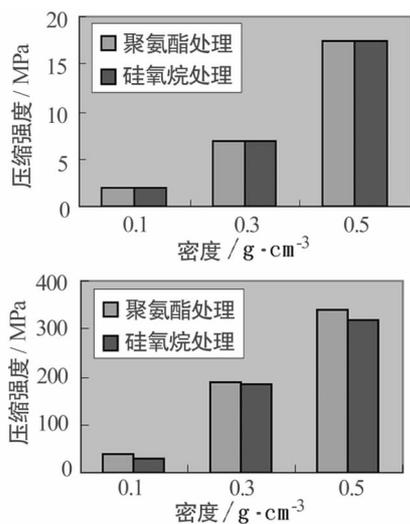


图 6 两种偶联剂处理后的压缩强度和压缩模量对比图
Fig. 6 Comparison of compression strength and compression modulus between the two GF/PUR

图 6 中两种偶联剂处理的玻纤/聚氨酯泡沫塑料在各个密度上表现出几乎相同的压缩强度,但压缩模量却是聚氨酯处理后的高于硅氧烷处理的。分别对两种纤维复合材料的断口形貌分析,发现大多数聚氨酯处理纤维是以束状形态分布在基体中,与基体的粘接情况良好;而硅氧烷处理玻纤则更多以单丝形态分布在基体中,与基体的粘接情况较差。这说明聚氨酯处理后的玻纤在聚醚中的分散性不如硅氧烷处理的好。对聚氨酯泡沫塑料的压缩强度来说,界面粘接良好是

一个有利的因素,但单丝玻纤增强效果优于束状玻纤。因此,两种玻纤各有其优缺点,在低填充量的情况下表现出相同的压缩强度,但在弹性形变阶段,粘接良好的聚氨酯处理玻纤表现出更强的抵抗弹性形变的能力。

4 结 论

(1) 玻纤在 KH550 表面处理剂中的分散性良好,在玻纤表面形成一致密的膜,膜的厚度和均匀度会影响聚氨酯规整泡孔的形成。

(2) PAPI 上的异氰酸根与 KH550 中的一 NH_2 发生反应,生成了脲基,形成了稳定的化学键合界面。

(3) 利用聚氨酯乳液和硅氧烷偶联剂对玻纤进行了表面处理,并对相同密度的聚氨酯泡沫塑料成品进行了力学性能测试,两者的压缩强度增加幅度几乎一致,压缩模量增加量稍有不同。

参考文献:

- [1] Cotgreave T, Shortall J B. Failure mechanisms in reinforced rigid polyurethane foam[J]. J. Cell Plast., 1997, 13(4): 240 - 244.
- [2] Cotgreave T, Shortall J B. The fracture toughness of reinforced polyurethane foam[J]. J. of Materials Science, 1978, 13(4): 722 - 730.
- [3] 卢子兴, 田长津, 谢若泽. 硬质聚氨酯泡沫塑料压缩力学性能[J]. 材料研究学报, 1994, 8(5): 452 - 456.
- [4] 李国忠, 于衍真. 玻璃纤维对硬质聚氨酯泡沫塑料增强机理的探讨[J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 7(4): 130 - 133.

Interfacial Characteristic of the PUR Foam Plastic Reinforced by the Glass Fibers and Its Mechanic Property

Xü Tao^{1,2}, WANG Jian-hua¹, FU Qiang², ZHANG Xiao-yi¹, ZHOU Qiū-ming¹

(1. Institute of Chemical Materials, Academy of Engineering Physics of China, Mianyang 621900, China;

2. Department of Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610002, China)

Abstract: In this paper, the forming property of the interface between glass fibers and polyurethane is studied by using CSLM and IR spectroscopy. Microscopic results show that the dispersed effect of glass fibers in KH550 is quite good, a dense membrane is formed on the glass fibers' surface, and the thickness and uniformity will have influenced on the forming of the regular foamed cell of polyurethane. The results of IR spectroscopy show: —N=C=O and —NH_2 have reacted to be carbamido, the steady interface with chemical bonds is formed. And the mechanic properties of two types of surface modified glass fibers loaded rigid polyurethane foams are investigated, at the same apparent density, the compressive strength has increased spontaneously, while the modulus has a little difference.

Key words: glass fiber; polyurethane; interface; mechanic property