

# 纳米二氧化钛增强硬质聚氨酯泡沫塑料的制备

## Preparation of Nano Titanium Dioxide Reinforced Rigid Polyurethane Foam

高 四<sup>1</sup>, 王 军<sup>1</sup>, 王亦菲<sup>1</sup>, 汪 萍<sup>1</sup>, 王建华<sup>2</sup>, 刘永华<sup>2</sup>

(1 国防科学技术大学航天与材料工程学院新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073; 2 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

GAO Si<sup>1</sup>, WANG Jun<sup>1</sup>, WANG Yi-fei<sup>1</sup>, WANG Ping<sup>1</sup>, WANG Jian-hua<sup>2</sup>, LIU Yong-hua<sup>2</sup>

(1 the Key Lab of National Defence, Institute of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defence Technology, Changsha 410073, China;

2 Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**摘要:** 采用功率超声, 将纳米二氧化钛颗粒分散到多次甲基多苯基多异氰酸酯 (PAPI) 体系内, 然后与聚醚多元醇聚合制得了纳米二氧化钛增强的硬质聚氨酯泡沫塑料。SEM 分析表明纳米二氧化钛均匀分散在聚氨酯泡沫塑料中。在较低添加量时纳米二氧化钛对压缩强度和冲击强度有一定提高, 但会引起 PAPI 粘度迅速增加, 从而导致发泡反应困难, 当添加量为 10% (质量分数) 时压缩强度和冲击强度开始下降。

**关键词:** 聚氨酯泡沫塑料; 纳米二氧化钛; 力学性能

中图分类号: TQ323.8; TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2004) 02-0003-03

**Abstract:** By power ultrasonic, nano titanium dioxide particles were dispersed into polyaryl-poly-methylene-isocyanate (PAPI) and rigid polyurethane foams (RPU) reinforced by nano  $\text{TiO}_2$  were prepared by polymerization PAPI with polyether polyol. SEM was employed to observe structures of  $\text{TiO}_2$  filled polyurethane foam and showed that nano  $\text{TiO}_2$  particles had been dispersed uniformly in foam. Results of mechanic test show that nano  $\text{TiO}_2$  particles in low loading fraction could increase the compress strength and impact strength of rigid polyurethane foam. But addition of nano  $\text{TiO}_2$  led to the rapid accretion of viscosity of PAPI, which made the foam reaction difficult and contributed to the impact strength decrease in addition of 10% nano  $\text{TiO}_2$ .

**Key words:** polyurethane foam; nano titanium dioxide; mechanical properties

在硬质聚氨酯泡沫塑料基体中加入玻璃纤维、玻璃纤维制品、碳纤维、空心玻璃微珠等材料, 可以制备复合硬质聚氨酯泡沫塑料<sup>[1-4]</sup>, 提高聚氨酯泡沫塑料的力学性能, 扩大其应用范围。玻璃纤维和空心玻璃微珠的综合增强效应较好, 在提高材料的压缩强度和模量的同时, 不会过多降低材料的冲击韧性, 但由于玻璃对机械设备磨损严重, 且在输送中容易沉淀, 从而发生管道堵塞。因此, 它们不太适合增强反应注射成型 (RRIM) 的要求。

近年来, 纳米颗粒增强增韧聚合物基复合材料已开始成为新材料研究热点<sup>[5-7]</sup>。纳米颗粒对设备磨损较小, 通过适当的方式形成稳定的分散体系, 可以解决 RRIM 工艺中机械设备磨损和添加组分沉淀等问题。目前, 国内外对此已在聚氨酯体系中做了一些工作<sup>[8,9]</sup>。

本研究采用功率超声, 将纳米二氧化钛分散在聚氨酯原料液相体系中, 然后聚合成型得到增强聚氨酯泡沫塑料。研究了纳米二氧化钛对聚氨酯泡沫塑料力学性能的影响规律。

## 1 实验方法

### 1.1 主要原材料

多次甲基多苯基多异氰酸酯 (PAPI), 异氰酸根含量 30%; 总氯含量 < 0.8%; 闪点 > 200, 德国 Bayer 生产。聚醚多元醇, 官能度 6, 粘度  $4.6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (25), 羟值  $480 \text{ mg KOH/g}$ ; 酸值 <  $0.5 \text{ mg KOH/g}$ ; 水份 < 0.15%, 南京金陵石化化工二厂生产。硅油, 市售。三乙醇胺, 分析纯, 佳木斯化学试剂厂生产。蒸馏水, 自产。纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒, 颗粒平均尺寸 40nm, 粒径分布 30~60nm, 国防科技大学生产。

1.2 聚氨酯泡沫塑料样品制备

硬质聚氨酯泡沫塑料基本配方（以质量分数计）为：聚醚 100；PAPI140~160；蒸馏水 0.4~1.0；硅油 1~4；三乙醇胺 0.7~1.5。根据密度不同，蒸馏水与 PAPI 按化学计量进行调整，加入纳米TiO<sub>2</sub> 前将其置于烘箱中 120 干燥。采用功率超声将纳米TiO<sub>2</sub> 微粒分散在 PAPI 中，放置 24h。其余原料加入聚醚，混合均匀，再倒入 PAPI 中，高速搅拌混合，然后将物料倒在模具中，控制一定温度，即可发泡。发泡完成后，自然冷却。60min 后，在 100 下熟化 4h，然后在烘箱中自然冷却至室温，脱模，即得到产品。

1.3 主要分析测试方法

密度：用重量体积法测试，试样尺寸为 50mm × 50mm × 50mm。压缩强度：按 GB/T 8813- 88 测得试样形变率 10% 时的压缩应力即为压缩强度，压缩速度 2mm / min。拉伸强度：按 GB/T 9641- 88 测试，拉伸速度 2mm / min。冲击强度（无缺口）：按塑料简支梁冲击实验 GB/T 1043- 79 测试。SEM 分析：采用日本电子光学公司（JEOL）JSM 5600 LM 电子显微镜。样品观察前喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 有机多异氰酸酯的选择及用量

有机多异氰酸酯是硬质聚氨酯泡沫塑料的主要原料，其中 PAPI 最适合于高密度硬质聚氨酯的制备。由表 1 可知，PAPI 用量由 110 份增加至 140 份时（多元醇以 100 份计），聚氨酯压缩强度的增加较为明显。这可能是随 PAPI 用量的增加，聚氨酯泡沫体的交联度同时提高，强度和刚性随之增加；到一定的程度以后，过量的 PAPI 不再参与到链交联反应中或是形成开放性的支链，故对强度不再有明显的贡献。

表 1 PAPI 用量对硬质聚氨酯泡沫塑料压缩强度的影响

Table 1 Effect of PAPI content on the compress strength of RPU

| PAPI content / share           | 110   | 120   | 130   | 140   | 160   | 180   |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Density/ (g·cm <sup>-3</sup> ) | 0.509 | 0.510 | 0.502 | 0.505 | 0.492 | 0.499 |
| Compress strength/ MPa         | 13.68 | 15.03 | 16.16 | 16.80 | 17.28 | 17.02 |

2.2 泡沫稳定剂的选择

泡沫稳定剂是硬质聚氨酯泡沫塑料生产过程中不可或缺的原料之一。稳定剂的种类很多，但对于结构泡沫来说，硅油类是首选。它可以降低各组份的表面张力、增加各组份的互容性，有助于气泡的形成及泡孔大小的控制，防止泡孔的崩塌，还能提高泡沫的闭孔率，增加其强度。实验结果（表 2）表明，其用量可在 2.0~5.0 份内调节。当用量低于 2.0 份时，泡孔

较粗，泡沫块密度不均匀；当高于 5.0 份时，泡孔很细，泡沫块强度差。

表 2 泡沫稳定剂用量对硬质聚氨酯泡沫塑料压缩强度的影响  
Table 2 Effect of foam stabilizing agent content on the compress strength of RPU

| Stabilizer content / share     | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Density/ (g·cm <sup>-3</sup> ) | 0.509 | 0.511 | 0.505 | 0.502 | 0.495 | 0.497 |
| Compress strength/ MPa         | 15.60 | 16.69 | 16.80 | 17.21 | 16.20 | 15.71 |

2.3 纳米颗粒在聚氨酯泡沫体的分散状态

纳米TiO<sub>2</sub> 颗粒因其颗粒小，比表面积大，易于团聚，难以分散成单分散状态。用功率超声法将其分散到 PAPI 中，将两组分混合，灌注金属模具中发泡。

图 1a 是纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒增强聚氨酯泡沫塑料断口的扫描电镜照片。从图中可以看出，硬质聚氨酯泡沫塑料是闭孔结构，各个胞体相交于棱柱。图 1b 是棱柱区进一步放大后的电镜照片。图中纳米颗粒与聚氨酯基体间没有产生明显的微相分离，由此可以判定纳米 TiO<sub>2</sub> 微粒在基体中分散效果好且分散非常均匀。这一结果说明，利用功率超声技术，通过适当工艺条件，可以实现纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒在聚氨酯反应原液中的均匀分散。

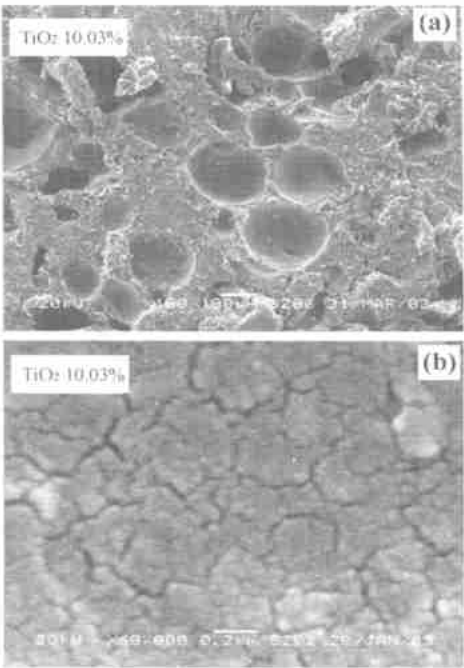


图 1 纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒增强聚氨酯泡沫塑料断口的扫描电镜照片

Fig.1 SEM photographs of fracture surface of the nano-TiO<sub>2</sub> reinforced RPU

2.4 纳米颗粒增强聚氨酯泡沫塑料的力学性能

用金属模具制作了不同密度、纳米颗粒含量不同的聚氨酯泡沫塑料。纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒均匀分散在聚氨酯原液中, 并经过 24h 放置, 然后发泡成型。

#### 2.4.1 压缩强度

图 2 表明, 添加纳米  $\text{TiO}_2$  可以提高硬质聚氨酯泡沫塑料的压缩强度。当纳米颗粒添加量达到 7% ~ 10% (质量分数, 下同) 时压缩强度最高。与未添加时相比较, 泡沫塑料的压缩强度最高可以提高 20% 以上。在泡沫塑料密度较高时, 增强效应更为明显。聚氨酯硬泡承受压缩应力的主要部分是泡孔间的支柱, 密度较高的泡沫中支柱所占比重也较大, 所以增强效应体现得更为明显。添加量超过 10% 时, 由于纳米颗粒的增稠作用, PAPI 粘度迅速增加, 导致聚氨酯原液发泡反应困难, 从而使获得的泡沫塑料结构不均匀, 引起压缩强度下降。

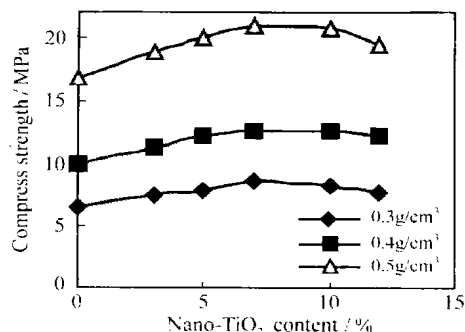


图 2 纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒含量对不同密度聚氨酯泡沫塑料压缩强度的影响

Fig. 2 Effect of nano- $\text{TiO}_2$  content on compress strength of RPU with various densities

#### 2.4.2 拉伸强度

图 3 表明, 加入少量的纳米  $\text{TiO}_2$  对聚氨酯硬泡的拉伸强度有轻微提高, 当添加量为 5% 时拉伸强度提高约 10%。加入量超过 7% 后强度有一定下降, 但下降幅度较小。

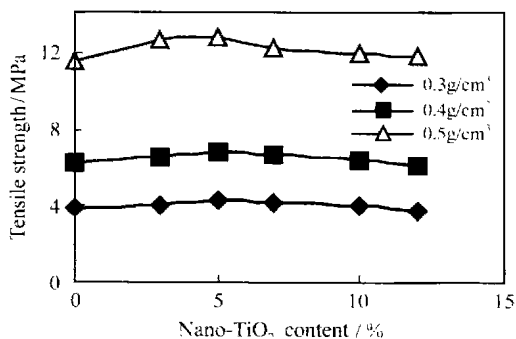


图 3 纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒含量对不同密度聚氨酯泡沫塑料拉伸强度的影响

Fig. 3 Effect of nano- $\text{TiO}_2$  content on tensile strength of RPU with various densities

#### 2.4.3 冲击强度

图 4 中纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒含量较低时, 聚氨酯泡沫塑料冲击性能随着纳米颗粒含量的增加而上升。与未添加纳米颗粒的聚氨酯泡沫塑料相比较, 冲击压缩强度最高可提高 30% 以上。但在纳米颗粒含量高于 10% 时, 冲击强度开始下降。这可能是由于纳米颗粒对聚氨酯基体有一定的增韧作用, 添加少量纳米颗粒时可以提高聚氨酯泡沫塑料的冲击性能, 但当纳米颗粒含量过高时, PAPI 粘度过大, 使发泡非常困难, 从而给材料内部造成很多缺陷, 导致聚氨酯泡沫塑料冲击性能下降。

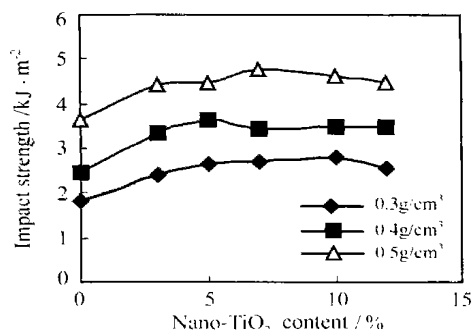


图 4 纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒含量对不同密度聚氨酯泡沫塑料冲击性能的影响

Fig. 2 Effect of nano- $\text{TiO}_2$  content on impact behaviors of RPU with various densities

### 3 结论

(1) PAPI 用量由 110 份增加至 140 份时(多元醇以 100 份计), 聚氨酯泡沫塑料压缩强度增加较为明显。

(2) 选择硅油类为泡沫稳定剂, 其用量可在 2.0 ~ 5.0 份(多元醇以 100 份计)内调节。当用量低于 2.0 份时, 泡孔较粗, 泡沫块密度不均匀; 当高于 5.0 份时, 泡孔很细, 泡沫块强度差。

(3) 通过功率超声分散技术, 可以制备纳米  $\text{TiO}_2$  均匀分散的聚氨酯泡沫塑料。

(4) 力学测试表明, 纳米  $\text{TiO}_2$  对硬质聚氨酯泡沫塑料有一定的增强增韧作用, 在密度较高时, 增强增韧效应更为明显。

(5) 当纳米颗粒含量达到 7% ~ 10% 时, 硬质聚氨酯泡沫塑料的压缩强度和冲击强度达到最大。与未添加纳米颗粒的聚氨酯泡沫塑料相比较, 压缩强度最高可提高 20% 以上, 冲击强度可提高 30% 以上。

(6) 纳米  $\text{TiO}_2$  可以提高聚氨酯泡沫塑料压缩强度和韧性, 但拉伸强度增加幅度较小。当纳米  $\text{TiO}_2$  含量较高时有所下降。

## 2.3 碳钢的腐蚀失效

碳钢材料各类腐蚀案例所占的比例如图 7 所示, 碳钢材料中 20<sup>#</sup>、45<sup>#</sup> 及 A3 钢三种材料发生腐蚀失效较频繁。与不锈钢及低合金钢比较, 应力腐蚀、氢致开裂及腐蚀疲劳等三种应力作用下的失效类型所占比例明显减少, 各种局部腐蚀失效的数量明显增多并且较分散, 这些与碳钢材料的特点有密切联系。

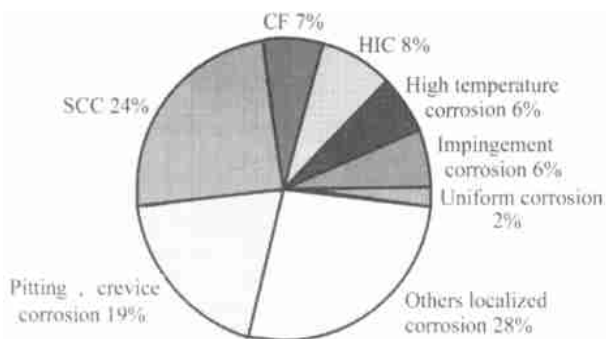


图 7 碳钢腐蚀失效模式分类

Fig. 7 Percentage of cases in carbon steel

碳钢由于价格低廉, 使用广泛、用量较大, 发生腐蚀的情况较多。碳钢材料中铁的负电位最大, 在潮湿大气及水溶液中易生锈。铁锈与材料的表面结合不牢, 不断使材料发生腐蚀。水溶液环境中的氧、氯元素常在各种其他不利因素 (温度、应力、腐蚀性介质) 的协同作用下, 促使碳钢发生各种局部腐蚀。在石油、化工等行业构件工作环境普遍是酸、碱、盐等具有腐蚀性的溶液环境, 碳钢在这种环境下更容易发生腐蚀。碳钢在酸溶液中浓度不超过某一限度时, 抗蚀性较低; 在碱溶液中, 材料生成保护膜, 但当碱浓度超过一定值时, 保护膜被溶解, 腐蚀加剧, 温度升高腐蚀尤为显著。

## 3 结束语

(1) 压力设备腐蚀失效案例中, 腐蚀疲劳、应力腐蚀及氢致开裂等应力作用下的腐蚀失效模式占 1/2 以上, 点蚀、缝隙腐蚀失效所占的比例较为明显, 点蚀经常引发腐蚀疲劳、应力腐蚀的发生。因此, 局部腐蚀尤其是应力腐蚀应是防腐工作的重点。

(2) 从材料上来看, 碳钢、低合金钢及奥氏体不锈钢是经常发生腐蚀失效的三种主要材料。奥氏体不锈钢应力腐蚀较严重, 16Mn 钢易受氢的影响发生腐蚀开裂, 碳钢应用广泛腐蚀失效类型分散。腐蚀环境下, 压力设备的材料应根据具体情况正确选择并注意选择合适的加工工艺。

### 参考文献

- [1] 中国腐蚀与防护学会金属腐蚀手册编委会. 金属腐蚀手册[M].

上海: 科学技术出版社, 1987.

- [2] KENJIRO K. Failure analysis and prevention in SCC and corrosion fatigue cases [J]. Int J Fatigue, 1998, 145-154.  
 [3] 肖纪美. 腐蚀总论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.  
 [4] 刘民治, 钟明勋. 失效分析的思路与诊断 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1993.  
 [5] 肖纪美. 应力作用下的金属腐蚀 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.  
 [6] 冈毅民. 中国不锈钢腐蚀手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.  
 [7] 左景伊. 腐蚀数据手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1982.  
 [8] 化工部化工机械研究所. 腐蚀与防护手册 [M]. 化工工业出版社, 1989.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目 (G1999065010)

收稿日期: 2002-10-14; 修订日期: 2002-12-13

作者简介: 宋光雄 (1973-), 男, 博士研究生, 主要从事失效分析、人工智能、专家系统研究, 联系地址: 北京航空航天大学材料学院 (100083)。

\* \* \* \* \*

(上接第 5 页)

### 参考文献

- [1] 方禹声, 朱吕民. 聚氨酯泡沫塑料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 496-505.  
 [2] 王建华, 芦艾, 周秋明. 短切玻璃纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料的压缩性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17 (3): 150-156.  
 [3] 周秋明, 王建华, 等. 空心玻璃微珠复合聚氨酯泡沫塑料的泡孔结构与性能 [J]. 聚氨酯工业, 2002, 17 (2): 13-15.  
 [4] 卢子兴, 王建华, 谢若泽, 等. 增强聚氨酯泡沫塑料力学行为的研究 [J]. 复合材料学报, 1999, 16 (2): 39-45.  
 [5] KYOTANIT, SONOBE N, TOMITA A. Formation of Highly Orientated Graphite From Polyacrylonitrile by Using a Two-dimensional Space Between Montmorillonite Lamellae [J]. Nature, 1988, 331: 331.  
 [6] WANGS, LONG C, WANG X, LI Q, QI Z. Synthesis and Properties of Silicone Rubber /Organomontmorillonite Hybrid Nanocomposites [J]. J Appl Polymer Sci, 1998, 69: 1557.  
 [7] 罗忠富, 黄锐, 芦艾. 纳米 CaCO<sub>3</sub> 增强增韧 DHPE 复合材料的研究 [J]. 中国塑料, 2000, 14 (8): 25-29.  
 [8] 芦艾, 黄锐, 王建华, 等. 碳酸钙增强聚氨酯泡沫塑料的形态与性能 [J]. 中国塑料, 2001, 15 (4): 32-35.  
 [9] FU B X, HSIAO B S, et al. Structural Development during Deformation of Polyurethane Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Molecules [J]. Polymer, 2001, 42: 599-611.

收稿日期: 2003-08-01; 修订日期: 2003-11-11

作者简介: 高四 (1975-), 男, 硕士研究生, 主要从事纳米复合材料研制工作, 联系地址: 湖南长沙国防科学技术大学航材学院 CFC 国防科技重点实验室 (410073)。