复合材料学报 第23卷 第2期 4月 2006年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 23 No. 2 April 2006

文章编号: 1000-3851(2006)02-0065-06

玻璃微珠增强硬质聚氨酯泡沫塑料的压缩性能及热稳定性

刘元俊[*1,2], 冯永强[2], 贺传兰[3], 邓建国[3], 冀克俭[2], 张银生[2], 孙思修[1]

(1. 山东大学 化学与化工学院, 济南 250100; 2. 中国兵器工业集团 第五三研究所, 济南 250031;
3. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 绵阳 621900)

摘 要: 研究了玻璃微珠增强硬质聚氨酯泡沫塑料的制备、微观结构、压缩性能和热稳定性。结果表明: 当玻璃微珠含量为10%时, 增强泡沫塑料的压缩强度和压缩模量达到最大; 经过硅烷偶联剂表面处理的玻璃微珠增强的泡沫塑料的压缩强度和压缩模量提高幅度较大, 起始分解温度和峰值分解温度也有一定程度的提高。SEM、XPS和EDS分析表明: 增强泡沫塑料的泡孔密度增加、泡孔直径变小, 玻璃微珠表面与树脂基体间界面粘结状况良好, 玻璃微珠在树脂基体中均匀分散。这些因素是造成玻璃微珠增强泡沫塑料压缩性能和热稳定性具有较大改善的原因。

关键词: 硬质聚氨酯泡沫塑料; 玻璃微珠; 压缩性能; 热稳定性
中图分类号: TB332 **文献标识码**: A

Compressive properties and thermal stability of glass bead reinforced rigid polyurethane foams

LIU Yuanjun[*1,2], FENG Yongqiang[2], HE Chuanlan[3], DENG Jianguo[3], JI Kejian[2], ZHANG Yinsheng[2], SUN Sixiu[1]

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;
2. Shandong Non-Metallic Material Institute, Jinan 250031, China; 3. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics (CAEP), Mianyang 621900, China)

Abstract: The preparation, microstructure, compressive properties and thermal stability of the glass bead reinforced rigid polyurethane foams (PUR/GB) are studied. When the content of the glass bead reaches 10%, the compressive strength and compressive modulus of PUR/GBs reach their maximum, respectively. When glass beads are pretreated with silicane coupling agent, the compressive strength and compressive modulus improve to a large extent; the onset decomposition temperature and peak temperature improve to some extent. Analyses by SEM, XPS and EDS reveal that the froth density of PUR/GB increases, frothy diameter decreases, the interfacial adhesion between the surface of glass bead and PUR matrix is good, and glass beads disperse homogeneously in PUR matrix. These are the reason why compressive properties and thermal stability are enhanced largely.

Keywords: rigid polyurethane foam; glass bead; compressive property; thermal stability

硬质聚氨酯泡沫塑料(PUR)作为结构材料和隔热材料应用时, 往往需要进一步提高其压缩性能和热稳定性。一般有3条途径来改善其压缩性能, 它们分别是: (1)纤维增强[1~5]; (2)粒子增强[6~9], 如$CaCO_3$、SiO_2、Al_2O_3和玻璃微珠等; (3)混杂增强[10]; 可以通过加入无机填料的方法来改善其热稳定性。目前, 用玻璃纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料, 在提高材料压缩强度的同时, 会增加材料的密度, 并且制备工艺较难控制; 玻璃微珠是一种新型无机填料, 已开始大量应用于聚合物材料体系

收稿日期: 2005-05-10; **收修改稿日期**: 2005-10-08
基金项目: 国家自然科学基金委员会和中国工程物理研究院联合基金资助项目(10176027)
通讯作者: 刘元俊, 高级工程师, 从事高分子材料性能表征工作 E-mail: liuyuanjun@126.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

中[11,12]。它具有圆形结构，各向同性，易与树脂混合；空心玻璃微珠，具有隔热性能，其密度低，在提高材料压缩性能的同时，几乎不增加材料的密度。本文中研究了玻璃微珠含量及其表面处理对硬质聚氨酯泡沫塑料压缩性能及热稳定性的影响并从微观角度较深入地探讨了增强机理。

1　实验部分

1.1　原材料

蔗糖聚醚：红宝丽集团，羟值 460 mg KOH/g；聚醚二醇：红宝丽集团，羟值 420 mg KOH/g；催化剂：美国气体公司；发泡剂：江苏化工研究院；泡沫稳定剂：德国高斯密特公司；PAPI：赫斯曼聚氨酯(中国)有限公司，异氰酸根含量 30 %；玻璃微珠：直径约 3～8 μm 的用 GB1 表示，直径约 70 μm 的用 GB2 表示，深圳空微特种材料有限公司；硅烷偶联剂：KH550，南京曙光化工总厂。

1.2　试样制备

制备硬质聚氨酯泡沫塑料的配方是(以质量分数计)：蔗糖聚醚和聚醚二醇，100；催化剂，3.5；发泡剂，8；泡沫稳定剂，2；PAPI，115；玻璃微珠，0～15。在配方中，前 4 项称为 A 组分，PAPI 称为 B 组分。

采用手工工艺制备样品。将玻璃微珠加入到 A 组分中，搅拌 10 min 左右，使其与 A 组分混合均匀。再加入 B 组分，快速搅拌 5～7 s，迅速将物料倒入涂有脱模剂的模具内，闭和模具。将模具在室温下熟化 60 min，开启模具即得样品。

在样品制备过程中，使用两种模具。模具 1 是一个直径和高度均为 60 mm 的圆柱体，用该模具制备的样品不去表皮，直接进行压缩试验；模具 2 是长、宽、高分别为 176 mm、126 mm 和 74 mm 的长方体，用该模具制备的样品，先去表皮，再加工成边长为 50 mm 的正方体。样品的密度均约为 470 kg/m^3。

长时间放置后的玻璃微珠表面不新鲜，需要进行处理。处理的方法是用丙酮浸泡以除去玻璃微珠表面的油污，然后在 110 ℃条件下将其烘干。将 KH550 配成 0.5 %质量分数的水溶液。将烘干的玻璃微珠放入上述溶液中浸泡 10 min，倒掉上层清液，然后在 110 ℃条件下干燥后置于干燥器中保存。

1.3　分析与测试

压缩试验按照 GB 8813 - 88 在 INSTRON 8032 材料试验机上进行。压头速度为 2 mm/min，压缩方向为泡沫的上升方向。

热重试验(TG)在 STA 449C 热分析系统上进行，样品质量约为 5 mg，N_2 流速 30 mL/min，升温速率为 10 ℃/min。

用 AMRAY 1840 型扫描电镜观察样品形貌；在 Thermo NORAN Quest Microanalysis System 上进行元素面分布分析；在 PHI 5300 ESCA system 上测试元素 XPS 峰。

2　结果与讨论

2.1　玻璃微珠含量实验

用未经表面处理的玻璃微珠在模具 1 上制备玻璃微珠增强硬质聚氨酯泡沫塑料，玻璃微珠的含量是相对于组合聚醚的质量百分含量。ZQ 和 ZP 系列样品分别为玻璃微珠 GB1 和 GB2 增强的泡沫塑料。从表 1 中看出，对 ZQ 系列增强泡沫塑料，填加玻璃微珠后材料的压缩强度比纯泡沫塑料的压缩强度低，这可能是玻璃微珠表面与树脂基体间的粘结状况太差造成的(见图 2(a))。对 ZP 系列增强泡沫塑料，随着玻璃微珠含量的增加，压缩强度和压缩模量不断增加；当玻璃微珠含量为 10 %时，达到最大，提高的幅度分别为 9 %和 36 %。当玻璃微珠含量超过 10 %时，反应物的粘度变大，使搅拌困难，导致玻璃微珠不能均匀地分散到反应物中，以致压缩性能下降。

表 1　玻璃微珠含量对压缩性能的影响

Table 1　Effects of contents of glass beads on compressive properties

No.	Mass fraction of glass bead/ %	σ_{10}/ MPa	E_c/ MPa
Z0	0	13.4	426
ZQ5	5	10.3	-
ZQ10	10	11.1	-
ZQ15	15	10.8	-
ZP5	5	13.8	477
ZP10	10	14.6	581
ZP15	15	11.4	454

2.2　玻璃微珠表面处理后对压缩性能的影响

用经过表面处理的玻璃微珠在模具 2 上制备玻璃微珠增强硬质聚氨酯泡沫塑料样品，玻璃微珠的含量为 10 %。加入经过表面处理的玻璃微珠 GB1，压缩强度和压缩模量分别增加了 23 %和 19 %；加入经过表面处理的玻璃微珠 GB2，压缩强度和压缩

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

模量分别增加了 45 %和 57 %，见表 2。这表明玻璃微珠经过表面处理后显著改善了其对硬质聚氨酯泡沫塑料的增强效果。由于 Pure PUR 是将表皮除去后加工得到的样品，而 Z0 带有表皮，因此 Pure PUR 的压缩强度和压缩模量都比 Z0 的低。

表 2 经表面处理的玻璃微珠对压缩性能的影响

Table 2 Compressive properties of reinforced PUR by surface modified glass beads

Sample	σ_{10}/ MPa	E_c/ MPa
Pure PUR	10.5	355
PUR/ GB1	12.9	424
PUR/ GB2	15.2	559

2.3 热稳定性

样品 Z0、ZP10 和 PUR/ GB2 的起始分解温度和峰值分解温度列在表 3 中。

从表 3 中看出，加入未经表面处理的玻璃微珠，起始分解温度和峰值分解温度分别升高了 1.5 ℃和 3.5 ℃；加入经过表面处理的玻璃微珠，起始分解温度和峰值分解温度分别升高了 8.7 ℃和 2.3 ℃。这表明加入未经表面处理的玻璃微珠略微提高了材料的热稳定性，这符合一般规律，即无机填料的加入有利于提高聚合物材料的热稳定性；而加入经过表面处理的玻璃微珠对材料的热稳定性提高较大，这与玻璃微珠和树脂基体之间具有较好的粘结有关。

表 3 泡沫塑料的热稳定性

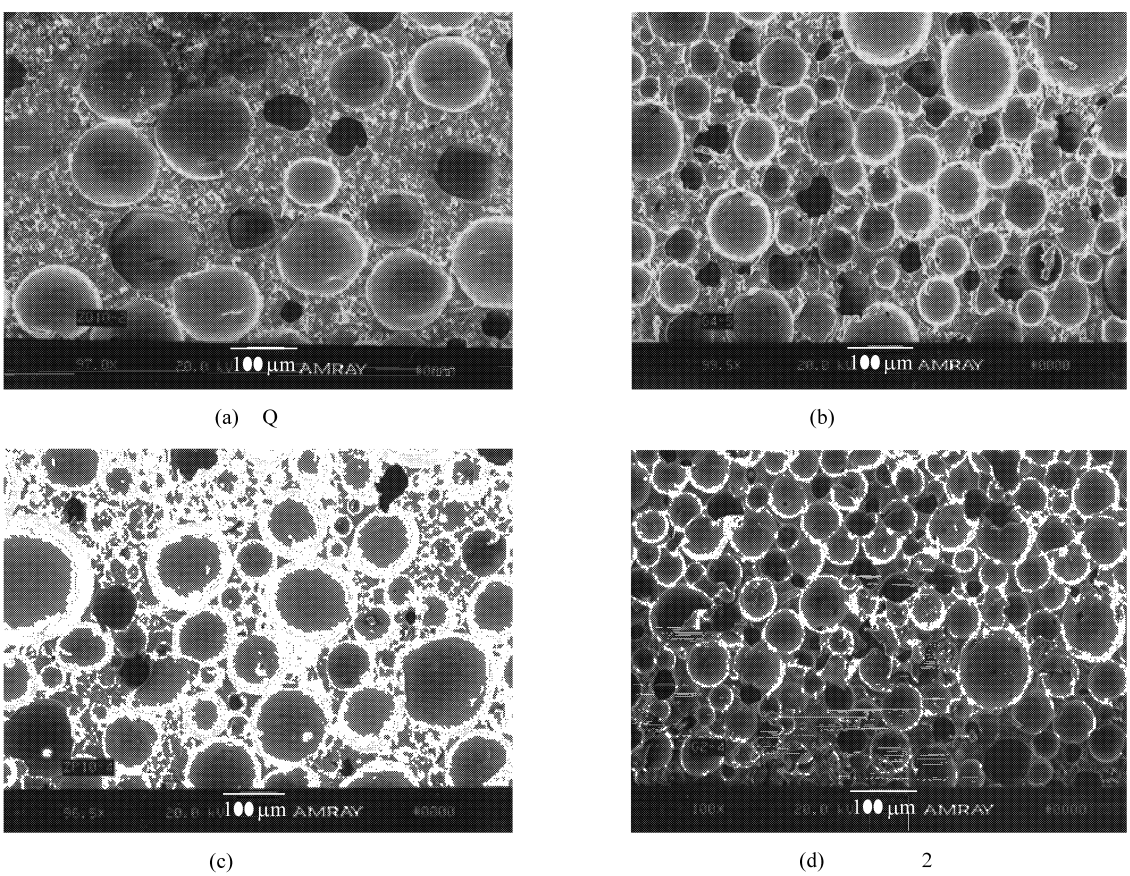
Table 3 Thermal stability of PUR

Sample	Onset decomposition temperature/ ℃	Peak temperature/ ℃
Z0	283.1	338.5
ZP10	284.6	342.0
PUR/ GB2	291.8	340.8

2.4 增强机理分析

2.4.1 增强泡沫塑料泡孔密度和泡孔直径分析

图 1 是两种玻璃微珠表面处理前后所制得的增强泡沫塑料的扫描电镜图。从图 1 中可以看出，



(a) Q (b)

(c) (d) 2

图 1 增强泡沫塑料泡的扫描电镜图

Fig. 1 The SEM pictures of PUR/ GB

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

PUR/ GB1 的泡孔密度比 ZQ10 大，PUR/ GB1 的泡孔直径比 ZQ10 小；同样，PUR/ GB2 的泡孔密度比 ZP10 大，PUR/ GB2 的泡孔直径比 ZP10 小。即当玻璃微珠经过表面处理后制备的增强泡沫塑料的泡孔密度比未经过表面处理的玻璃微珠制备的增强泡沫塑料的大，玻璃微珠经过表面处理后制备的增强泡沫塑料的泡孔直径比未经过表面处理的玻璃微珠制备的增强泡沫塑料的泡孔直径小。而大的泡孔密度和小的泡孔直径有利于提高泡沫塑料的压缩性能。

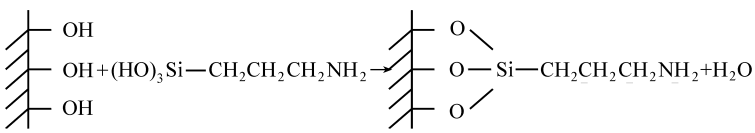
2.4.2　玻璃微珠表面与树脂基体界面的观察

图 2 是经过压缩试验后的玻璃微珠增强泡沫塑料中玻璃微珠表面与树脂基体之间界面观察图。从图 2 中可以看出，ZQ10 和 ZP10 中，玻璃微珠表面与基体之间具有清晰的界面，即在压应力作用下，玻璃微珠和树脂基体之间具有明显的脱粘现象，界面层的结合力弱，因此玻璃微珠的加入对提高材料的压缩性能贡献小；玻璃微珠经过表面处理后玻璃微珠表面和基体之间的粘结状况得到了明显的改善，即使在压应力的作用下，界面之间仍没有完全脱粘，表明界面之间的结合力强，玻璃微珠的加入对提高材料的压缩性能贡献大。

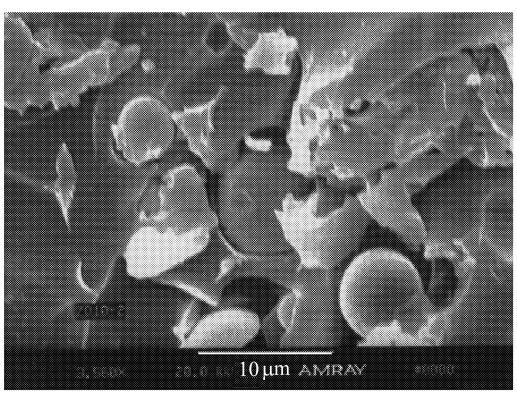
2.4.3　增强机理的 XPS 分析

玻璃微珠表面的硅羟基在玻璃微珠的表面改性过程中发挥着重要的作用。玻璃微珠表面改性过程中发生的反应如式(1)和式(2)所示。

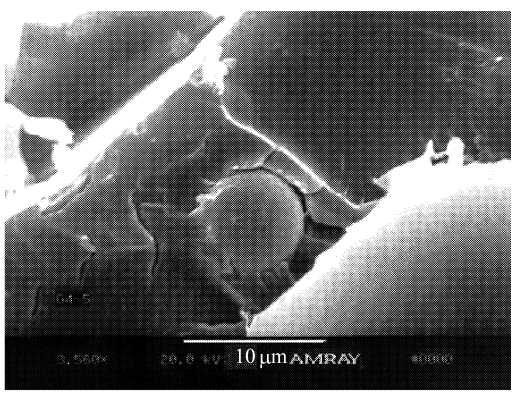
$$(CH_3CH_2O)_3Si-CH_2CH_2CH_2NH_2+H_2O \rightarrow (HO)_3Si-CH_2CH_2CH_2NH_2+CH_3CH_2OH \quad (1)$$



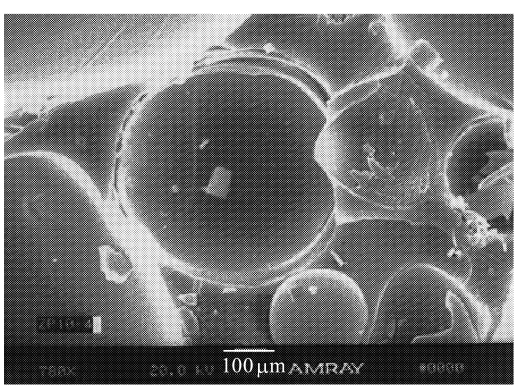
(2)



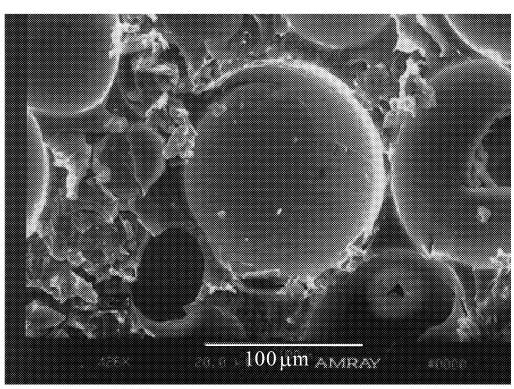
(a) ZQ10



(b) PUR / GB1



(c) ZP10



(d) PUR / GB2

图 2　玻璃微珠表面与树脂基体之间界面观察

Fig. 2　Observation of interfaces between glass bead surface and PUR matrix

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

连接到玻璃微珠表面的氨基通过氢键的作用增加了玻璃微珠和树脂基体之间的亲和作用。玻璃微珠表面处理前、表面处理后及 KH550 中氮原子的 1s 峰展示在图 3 中。

从图 3 中可以看出，玻璃微珠表面处理前几乎没有氮原子峰，这说明玻璃微珠表面基本没有氮原子存在。而经过表面处理后，玻璃微珠上氮原子 1s 峰非常明显，其结合能为 400.35 eV，表明氨基已经连接到玻璃微珠的表面上，即用 KH550 对玻璃微珠进行表面处理是有效的。KH550 中氮原子的结合能为 398.92 eV，而通过式(1)和式(2)可以看出，KH550 中氮原子的化学环境和结合到玻璃微珠表面的氮原子的化学环境并没有明显的变化。1.43 eV 的差异是由于 KH550 是直接洒在样品托上干燥后测定的，该样品的导电性较好；而玻璃微珠是用双面胶固定在样品托上，玻璃微珠是不导电的，荷电效应造成玻璃微珠表面结合的氮原子的结合能变高。

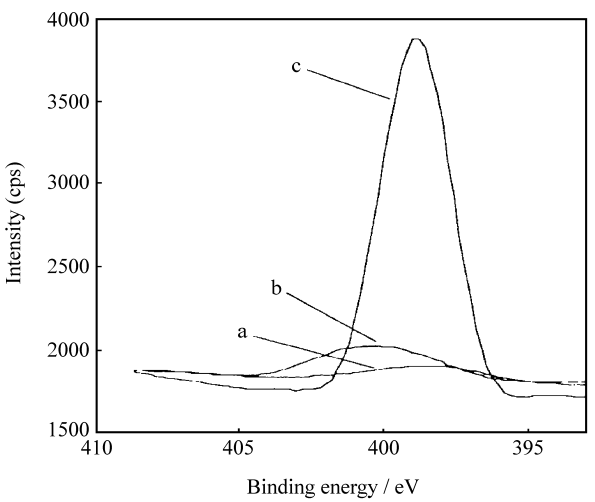


图 3　KH550 和玻璃微珠表面处理前后氮原子 1s 峰的 XPS 图
(a ——玻璃微珠表面处理前的 XPS 峰；b ——玻璃微珠表面处理后的 XPS 峰；c ——KH550 的 XPS 峰　结合能用 C_{1s}峰校正)

Fig. 3　XPS spectra of KH550 and GB2 before and after surface treatment (a) GB2 before surface treatment; (b) GB2 after surface treatment; (c) KH550.
(N_{1s} binding energy was corrected using C_{1s} 285.0 eV)

2.4.4　玻璃微珠在增强泡沫塑料 PUR/GB2 中的分布

玻璃微珠主要含有二氧化硅和三氧化二铝以及少量的氧化铁、氧化钙和氧化钾等。玻璃微珠在增强泡沫塑料中的分布状况可以通过硅元素的面分布图加以观察。从图 4 中可以看出，硅元素的分布比较均匀，表明玻璃微珠在增强泡沫塑料中分布较均匀。而均匀分布的玻璃微珠将有利于提高泡沫塑料的压缩性能。

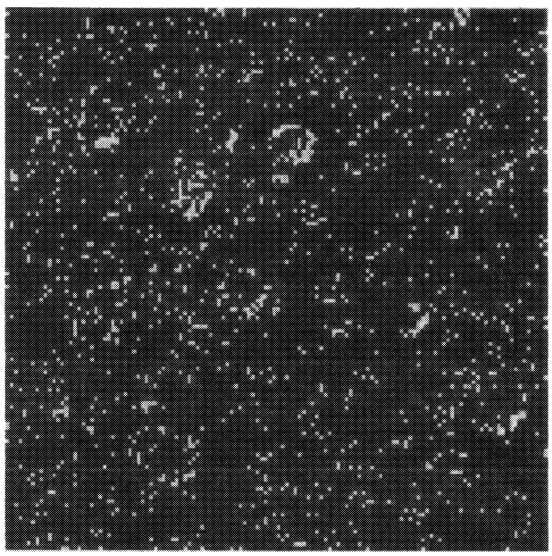


图 4　元素面分布图

Fig. 4　Map of distribution of silicon in PUR/GB2

3　结　论

(1) 当玻璃微珠含量为 10 %时，增强泡沫塑料的压缩强度和压缩模量达到最大。这与文献报道的结果是一致的。

(2) 用经过表面处理的玻璃微珠增强的泡沫塑料的压缩强度和压缩模量均有大幅度的提高；增强泡沫塑料的起始分解温度和峰值分解温度也有一定程度的提高。

(3) 加入表面处理的玻璃微珠使增强泡沫塑料的泡孔密度增加、泡孔直径变小，玻璃微珠表面与树脂基体之间有较好的粘结，同时玻璃微珠在树脂基体中分散均匀。上述因素导致了经过表面处理的玻璃微珠增强的泡沫塑料在压缩性能和热稳定性方面有较大程度的改善。

参考文献：

[1] 李国忠. 玻璃纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料的微观结构及破坏机理研究[J]. 复合材料学报，1996，13(2)：17 - 21.
Li Guozhong. Research of the micro-structure and destructive mechanism of the rigid polyurethane foam-plastics reinforced by glass fibers [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1996, 13(2): 17 - 21.

[2] 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.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Lu Zixing, Wang Jianhua, Xie Ruoze, *et al*. Investigation into mechanical behavior of two reinforced foam plastics [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1999, 16(2): 39 - 45.

[3] 闻荻江, 陈再新, 李国忠. 玻璃纤维增强灌注型聚氨酯泡沫塑料的拉伸、压缩性能和破坏机理 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(4): 64 - 67.
Wen Dijiang, Chen Zaixin, Li Guozhong. Stretching and compressing destructive mechanism of the polyurethane foam-plastics reinforced by glass fibers [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1999, 16(4): 64 - 67.

[4] 王建华, 芦　艾, 周秋明, 等. 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 - 153.
Wang Jianhua, Lu Ai, Zhou Qiuming, *et al*. Compressing properties of rigid polyurethane foam reinforced by short-cut glass fibers [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2001, 17(3): 150 - 153.

[5] 龚宪生, 唐一科, 景军平. 增强泡沫塑料隔振器动态性能的实验研究 [J]. 复合材料学报, 2003, 20(5): 135 - 141.
Gong Xiansheng, Tang Yike, Jing Junping. Experimental investigations on dynamic performance of vibration isolator made of reinforced foam plastics [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2003, 20(5): 135 - 141.

[6] 芦　艾, 黄　锐, 王建华, 等. 纳米碳酸钙对硬质聚氨酯泡沫塑料力学性能的影响 [J]. 中国塑料, 2001, 15(8): 28 - 31.
Lu Ai, Huang Rui, Wang Jianhua, *et al*. Influences of nano-$CaCO_3$ on mechanical properties of rigid polyurethane foam [J]. *China Plastics*, 2001, 15(8): 28 - 31.

[7] 卢子兴, 袁应龙. 高应变率加载下增强泡沫塑料的吸能特性及失效机理研究 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(5): 114 - 117.
Lu Zixing, Yuan Yinglong. Investigation into the energy absorption and failure characteristics of syntactic foams at high strain rates [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2002, 19(5): 114 - 117.

[8] 周秋明, 王建华, 田春蓉, 等. 空心玻璃微珠复合聚氨酯泡沫的模塑成型收缩率 [J]. 塑料工业, 2002, 30(5): 23 - 31.
Zhou Qiuming, Wang Jianhua, Tian Chunrong, *et al*. Molding shrinkage of polyurethane foam filled with hollow glass bead [J]. *China Plastics Industry*, 2002, 30(5): 23 - 31.

[9] 高　四, 王　军, 王亦菲, 等. 纳米二氧化钛增强硬质聚氨酯泡沫塑料的制备 [J]. 材料工程, 2004(2): 3 - 9.
Gao si, Wang Jun, Wang Yifei, *et al*. Preparation of nano titanium dioxide reinforced rigid polyurethane foam [J]. *Materials Engineering*, 2004(2): 3 - 9.

[10] Yang Zhenguo, Zhao Bin, Qin Sanglu, *et al*. Study on the mechanical properties of hybrid reinforced rigid polyurethane composite foam [J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92(3): 1493 - 1500.

[11] 梁基照, 李国耀. 玻璃微珠表面处理对 LDPE 增强泡沫塑料拉伸性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2000, 17(1): 19 - 22.
Liang Jizhao, Li Guoyao. Effects of glass bead surface treatment on the tensile properties of filled LDPE composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2000, 17(1): 19 - 22.

[12] 李春娥, 王　政, 文　闻, 等. 环氧树脂-聚酰胺-玻璃微珠体系的固化 [J]. 复合材料学报, 2000, 17(4): 11 - 14.
Li Chune, Wang Zheng, Wen Wen, *et al*. Cure behavior of epoxy-polyamide-glass microball systems [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2000, 17(4): 11 - 14.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net