

硬质聚氨酯泡沫塑料夹芯气孔缺陷研究*

王章忠 蔡璐

(南京工程学院材料工程系, 南京 210013)

文 摘 在介绍了泡沫塑料成型机理与过程的基础上,重点研究了模塑成型的硬质聚氨酯泡沫塑料夹芯上气孔缺陷的类型及产生原因,指出可从发泡原料组分、发泡工艺及模塑型腔设计等方面采取措施来显著减轻夹芯气孔缺陷。

关键词 泡沫塑料,聚氨酯,夹层结构,气孔缺陷

Study on the Cavity Defects of Polyurethane Rigid Foam Plastics Core

Wang Zhangzhong Cai Lu

(Department of Materials Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 210013)

Abstract Based on the introduced mechanism and process of bubble nucleation, the growth and solidification of foam plastics, the types and generations of the cavity defects of moulding polyurethane rigid foam plastics core are studied emphatically. It is pointed out that the cavity defects of foam plastics core can be reduced obviously by taking measures from foaming materials formula, processing conditions and mould design.

Key words Foam plastics, Polyurethane, Sandwich composite, Cavity defect

1 引言

硬质聚氨酯泡沫塑料不仅具有轻质、隔热保温、隔音降噪、抗冲击防振、低介电常数等特点,而且还有高比模量、高比强度等优良力学性能;此外加工成型性好、尺寸稳定性高、使用寿命较长,故广泛应用于交通运输、建筑、包装、冷藏、石油、化工、军工、工业造型设计等方面作隔热隔音材料和结构材料。以硬质聚氨酯泡沫塑料为芯材、其它材料(如铝、钢、玻璃纤维复合材料等)为面材的夹层结构兼备优良的力学性能和特殊功能,作为承受载荷的结构件应用于隔热隔音等特殊要求场合(如飞机机身、轮船壳体、现代火车与汽车的车身和车门等),为结构件的轻量化要求及节约能源起到了重要作用^[1-3]。

泡沫塑料的泡孔大小、密度、形状及分布对其力

学性能和隔热隔音等功能有决定性的作用,并影响到芯材及夹层结构的表观质量与尺寸精度^[4]。而在生产过程中,硬质聚氨酯泡沫芯材普遍存在芯材表面及内部不同程度地存在着气孔的缺陷,轻者使其承载能力和保温隔音等性能下降,重者导致生产废品率提高或使用过程中的早期失效;因而必须重视研究气孔缺陷的产生原因及防止措施,这对用于以承载为主要要求的重要夹层结构而言,其意义更为显著。

2 泡沫塑料成型机理与过程

硬质聚氨酯泡沫塑料是由有机异氰酸酯、多元醇化合物和各种助剂(发泡剂、催化剂、泡沫稳定剂、阻燃剂等)经特殊发泡工艺制作而成。泡沫塑料芯材(即夹芯)可通过手工法或机械法发泡模塑成型,

收稿日期:2002-11-01

* 江苏省教育厅“青蓝工程”基金资助项目

王章忠,1963 出生,副教授,主要从事高分子材料应用研究工作

熟化处理后脱模即得^[5]。

泡沫塑料的成型机理较为复杂,从化学反应角度看,主要有3类:链增长反应、交链反应和发泡(发泡)反应^[6]。链增长和交链反应属异氰酸酯与多元醇间的反应,其结果使熔体凝胶成硬塑料,熟化过程可提高交联程度进而改善泡体结构与性能;发泡反应是物理发泡剂的吸热气化或异氰酸酯与水之间的反应而产生气泡的过程,泡沫稳定剂有助于泡孔的细密、均匀与稳定。泡沫塑料成型过程中,只有当熔体凝胶速度和发泡速度匹配协调时才能得到优质的产品,而这主要由催化剂调节,发泡材料组分和发泡工艺参数对此也有重要影响。

从泡沫塑料泡体的形成过程来看,发泡过程可分为3个基本阶段:熔体中气泡形核、泡核膨胀长大和泡体固化定型。每个阶段的成型机理不同,主要影响因素也各异。

(1)气泡形核。气泡形核是指气体在高聚物熔体中形成大量泡胚并长大至临界泡核尺寸时,即得到稳定泡核;此阶段对泡体中泡孔密度和分布情况起着决定性的作用,因此是控制制件性能和质量的关键阶段。聚氨酯泡沫塑料的成核是用低沸点液体(如CFC—11及替代物HCFC—141b、环戊烷等)和反应中(如水与异氰酸酯间反应)产生的CO₂等为发泡剂,所产生的气体被粘弹性逐渐上升的反应树脂熔体包围而形成大量气泡核。成核效果取决于树脂熔体凝胶速度和发泡速度,因为树脂熔体的凝胶速度决定了熔体的粘弹性,具有一定粘弹性的熔体才能包住分散的气相,因此在制定原材料配方(尤其是催化剂的选择)和成型条件时,必须使得树脂熔体在成型过程中能适时包住分散成泡的气相,同时又能使泡体继续膨胀长大至预定尺寸并及时固化定型。

(2)泡核长大。理论上泡核长大是指由临界泡核尺寸长大至预定泡孔尺寸的过程,该阶段主要决定了泡沫塑料的发泡倍率和泡体的形状结构(如泡孔大小、形状、闭孔率等),故而对其性能与应用特点有较大的影响。气泡的长大主要受高聚物熔体粘弹性和泡体长大能力控制,泡体的长大能力则与气泡内压和高聚物中的气体分子向气泡内扩散速度有关。影响气泡膨胀长大的因素很多,在原材料配方确定后,发泡温度是最主要的工艺参数。

(3)泡体固化。当气泡长大至预定尺寸时,泡体

应立即固化定型,否则易发生泡体合并或塌陷;但固化时机也不可太早或固化速度太快,否则气泡将长不大或泡体会产生裂纹。聚氨酯属热固性塑料,其泡体固化速度主要取决于树脂的凝胶反应速度,而凝胶速度受控于原料组分和发泡工艺条件^[7]。

3 气孔缺陷的类型与产生原因^[8~10]

3.1 气孔缺陷的类型

泡沫塑料模塑成型过程中,若泡体合并、塌陷或型腔内气体排放不充分而卷入树脂熔体内,便产生了尺寸较大、形状不规则、分布不均匀的气孔缺陷。根据气孔缺陷存在的位置不同,可将其分为以下几类。

(1)芯材表面气孔。发泡混合物料从型腔注料口处注入,边流动边发泡边凝胶。并泡、塌陷缺陷是由于气体及型腔内原存气体未能全部从排气孔和型腔缝隙处排出,部分残留气体便留在芯材的表面,在芯材与型壁表面(或芯材与面板间)形成气泡缺陷。这类气泡缺陷在手工发泡、型腔水平放置时尤为严重,其分布有三大特点:主要见于芯材上表面,离注料口越远数量越多,排气死角处数量较多。

(2)芯材近表层气孔。发泡混合物料流动时,与型腔内壁或面材内表面接触的近表层内,流动阻力较大,故其流动性较差,但型腔中心物料流动性较好,这就形成了速度梯度层;该层内泡孔将受到拉伸作用,产生变形、破裂、并泡等现象,从而形成大气孔缺陷;此类缺陷在芯材上、下近表层内均可见,并多产生于型腔物料流动性较差的地方(如芯材末端、排气孔附近)。

(3)芯材内部气孔。由于发泡料注料口和排气孔位置安排不合理,加之型腔内各种预埋件和加强筋的存在,使得发泡料流动受干扰,泡体结构产生不均匀性,引起泡体合并、塌陷而产生内部气孔缺陷。如在多股发泡熔体液流的交汇处,就易产生这类缺陷。

(4)型腔周边气孔。为满足夹层结构设计及成型工艺要求,模塑型腔内可能会有预埋件、加强筋及工艺垫块等,这将对发泡物料产生阻挡作用而形成死角,出现气孔,甚至是贯穿芯材的大空洞;并使发泡物料流动互相干扰,促进芯材内部气孔的产生。

3.2 气孔缺陷的产生原因及预防对策

芯材气孔缺陷的产生原因多种多样、极其复杂,

可归纳为发泡原料组分、发泡工艺及模塑型腔设计等三个方面。

3.2.1 发泡原料组分

(1)有机多元醇。有机多元醇是聚氨酯泡沫塑料的主要组分之一,常用的有聚酯多元醇和聚醚多元醇。聚酯多元醇的粘度较大,其发泡芯材均匀性较差,易产生气孔缺陷。多元醇的官能度对泡沫芯材的性能有重要影响:官能度低,芯材的交联程度低,其强度与刚度不高,泡体易塌陷;官能度过高,一方面造成粘度过大而易产生气孔缺陷,另一方面使泡体脆性大幅度增加,芯材易出现裂纹。实践表明:对中高密度的硬质泡沫塑料,选择官能度中等稍高(约为6)、粘度偏低的聚醚多元醇,其芯材气孔缺陷较少、综合性能较好。

(2)有机多异氰酸酯。有机多异氰酸酯是聚氨酯泡沫塑料的另一主要组分,最常用的是多苯基多次甲基多异氰酸(PAPI),它对发泡芯材的性能和缺陷也有明显影响。对中高密度的硬质泡沫塑料芯材,其用量以异氰酸酯指数(NCO)表示,约为1.05左右。若PAPI用量过多,泡体发脆,芯材易产生裂纹缺陷;PAPI用量过少,则泡体软而易塌,芯材强度、模量低。

(3)发泡剂。发泡剂的选择不仅涉及到芯材的表观质量、泡体结构、力学性能和保温隔音功能,而且还应考虑环境保护。硬质聚氨酯泡沫塑料常用发泡剂有两类:物理发泡剂(如CFC-11)和水(多元醇中所含或配料时根据需要所加)。一般而言,物理发泡剂得到的泡孔质量较好,但随着CFC-11的气化,大量的反应热被带走而使泡体固化不充分;单纯的水系发泡会产生大量的脲基甲酸酯而使泡体变脆、芯材表层酥脆,此外还使物料粘度过大而易引起气孔等缺陷,但其反应热有利于泡体固化。试验结果表明:采用物理发泡剂(CFC-11或环保替代物环戊烷)为主,添加微量(约占发泡料总量的0.4%左右)的水为发泡体系,可得到少、无气孔缺陷的优质芯材。

(4)催化剂。催化剂显著影响着芯材泡孔质量和成型工艺,其选择原则是应保持发泡反应和凝胶反应的平衡,同时还要有助于泡体的后固化反应,减少泡沫中自由异氰酸酯组分的含量而提高泡体的强韧性。为此,在反应初期,发泡混合料的流动性应

好,泡孔壁强度不能太高,以利于物料的充模和气泡的膨胀长大;当泡孔长大至预定尺寸、物料已充满型腔时,泡孔壁强度应足以包裹住孔内气体并能稳定支撑。经试验,采用有机金属锡盐与六氢化三嗪及二甲基环己胺的复配催化剂,可大大减少泡体气孔缺陷、改善芯材各种性能。

(5)泡沫稳定剂。泡沫稳定剂可降低发泡物料各组分的表面张力、有利于各组分互溶均匀,更重要的是能控制泡孔大小,维持泡孔的稳定,防止泡孔崩塌,对于以承受载荷为首要要求的结构泡沫塑料,细密、均匀的闭孔泡体是保证芯材各项性能优良的关键。实验表明,有机硅酮类泡沫稳定剂对此具有较好的作用。

(6)阻燃剂。通常采用添加阻燃剂来提高泡沫塑料的耐火性,但阻燃剂在发泡过程中有开孔和降低强度的作用,增加了气孔缺陷,损害了芯材的力学性能和隔热隔音性能,对承受载荷为主的夹层结构危害更大。研究表明,采用卤素类阻燃剂和磷系阻燃剂协同作用,既能保证阻燃效果,又不引起气孔缺陷、损害芯材的力学性能。

3.2.2 发泡工艺条件

(1)发泡温度。发泡温度包括混合料温度和模具型腔温度。温度过高(特别是温度超过发泡剂沸点时),反应速度明显加快,发泡剂过早气化,泡体强度不足以包住气体,容易导致并泡而形成气孔缺陷;温度过低,则发泡程度不够。试验结果表明,料温控制在 $20^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 、型腔温度控制在 $35^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$,可大大减少气孔缺陷,改善芯材质量。故生产中应重视控制发泡温度,如对模具进行加热(冬天或冷模)、冷却(夏天热模)。

(2)熟化温度与时间。熟化处理可保证交联反应完全、促进泡体固化定型,使泡沫塑料内部结构均匀、稳定,有助于提高芯材的力学性能与尺寸稳定性。若熟化温度与时间不够,芯材脱模过早,将会出现二次发泡现象,造成芯材表面鼓泡。经试验,采取 $50^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、熟化处理 $2\text{h} \sim 3\text{h}$,可基本防止泡沫塑料二次发泡、芯材表面鼓包现象。

(3)芯材密度要求。发泡芯材的密度对其性能有决定性作用,同样也影响泡体结构与气孔缺陷。随着发泡密度(质量填充系数)的增加,芯材的力学性能提高,故结构泡沫塑料采用高密度发泡;此外泡

宇航材料工艺 2003年 第2期

体壁厚加大,泡孔不易并泡或塌陷,因而也有利于防止气孔缺陷的产生。

3.2.3 模塑型腔设计

(1)排气孔数量与位置。型腔排气通畅,则发泡过程中反应并泡气体和型腔原内存气体容易排出,可显著减少气孔缺陷,故排气孔数量和位置的设计极为重要。生产过程中发现,排气问题实际上是影响气孔缺陷的最主要因素。一般将排气孔设在型腔的四侧,且尽量放在上侧;避免排气死角出现;根据芯材厚度不同,排气孔间隔可在150 mm~350 mm间变动。

(2)型腔注料口与障碍物位置。当夹芯板尺寸较大,特别是形状复杂、不对称时,或型腔内存在物料流动障碍时(如加强筋、预埋件、工艺垫块等),应注意型腔注料口与障碍物位置的设计。其基本原则是应防止物料流动死角的形成,减少物料液流的相互干扰,否则易使芯材产生气孔缺陷,尤其是贯穿性气孔。如在物料流动方向上,减小垫块宽度,可基本消除垫块附近气孔缺陷。

4 结语

硬质聚氨酯泡沫塑料芯材的气孔缺陷具有一定的普遍性,尤其是对手工发泡、模塑型腔水平放置的成型方法较为严重。带有气孔缺陷的夹心结构,其隔热隔音性能受到损害,尤其会使承载力学性能大大降低,这对结构泡沫芯材而言是不允许的。试验研究结果表明:仔细选择发泡物料组分并严格控制

各自含量,正确制订发泡工艺参数,合理设计排气孔、注料口、型腔障碍物的数量与位置,可将芯材气孔缺陷控制在合理的低水平,从而保证聚氨酯泡沫塑料夹层结构的使用需要。

参考文献

- 1 王哲.现代飞机结构设计的发展.航空科学技术,2000;(5):37~39
- 2 王章忠.现代工业产品的价值选材.金属热处理,2002;27(9):56~58
- 3 邓泽英.车身轻量化材料的应用.重型汽车,2000;(4):16~18
- 4 夏文干.聚氨酯发泡材料工艺对成品性能的影响.电子工艺技术,1995;(1):11~18
- 5 赵鹏飞,张元明,何颖等.玻璃钢蒙皮/聚氨酯泡沫塑料夹芯结构无人机机翼制造.玻璃钢/复合材料,2001;(3):29~32
- 6 卢子兴,李怀祥,田常津等.聚氨酯泡沫塑料胞体结构特性的确定.高分子材料科学与工程,1995;11(2):86~91
- 7 吴舜英,马小明,徐晓等.泡沫塑料成型机理研究.材料科学与工程,1998;16(3):30~33
- 8 李贤品.高阻尼聚氨酯结构泡沫塑料的研究.中国塑料,2000;14(12):38~41
- 9 林诚辉,赵毅.间歇法夹心板聚氨酯泡沫芯气泡成因分析.聚氨酯工业,2001;16(2):30~32
- 10 Chan N, Evans K E. Indentation resilience of conventional and auxetic foams. Cellular Plastics, 1997;34(3):231

(编辑 任涛)

启 事

广大读者、作者请注意,从2003年4月1日起,本刊编辑部Email地址及收取版面费的信汇地址有变化。

E-mail:703@china.com

开户银行:北京市工商银行方庄支行东高地分理处

账户名称:中国航天科技集团公司第一研究院第七〇三研究所

账号:0200006509008800374

· 本刊编辑部 ·