

# Study on reinforced modification of rigid polyurethane foam

Xinyi Peng Furong Shan Li Li Zhonghua Zhao Xingcai Ma

Xinjiang Tianye (Group) Co., Ltd., Shihezi, Xinjiang, 832000, China

## Abstract

Rigid polyurethane foam is an excellent polymer material, known for its high specific strength, good impact performance, and superior mechanical properties. It is widely used in insulation materials, thermal insulation and heat preservation materials, building wall insulation, and road surface repairs. However, when used as a structural material, rigid polyurethane must bear certain loads. Its absolute strength and mechanical properties are relatively low compared to those of structural materials, which limits its application in certain specific fields. Therefore, it requires reinforcement and modification treatments. Significant progress has been made in the research on reinforcing and modifying rigid polyurethane foam, which can enhance its mechanical properties through chemical modification, physical modification, and structural design. This article analyzes the current status and existing issues of research on reinforcing and modifying rigid polyurethane foam both domestically and internationally, based on the mechanisms of modification, and also looks forward to the future development prospects of rigid polyurethane foam.

## Keywords

rigid polyurethane foam; reinforced modification; chemical modification; physical modification; structural design

## 硬质聚氨酯泡沫增强改性的研究

彭心怡 单芙蓉 李丽 赵中华 马星才

新疆天业(集团)有限公司, 中国·新疆 石河子 832000

## 摘要

硬质聚氨酯泡沫是一种优异的高分子材料, 由于其具有比强度高、冲击性能较好、力学性能优异等特性, 被广泛应用于绝缘材料、隔热保温材料, 建筑墙体保温材料及路面修补等。但是, 硬质聚氨酯作为结构材料时需要承担一定的载荷, 其绝对强度与结构材料相比较低, 且力学性能较差, 并不能满足某些特定领域的需要, 需进行增强改性处理。目前, 针对硬质聚氨酯增强改性研究取得了显著的进展, 可通过化学改性、物理改性及结构设计等三种途径来提升硬质聚氨酯机械性能。本文基于改性机理, 对国内外硬质聚氨酯泡沫增强改性研究现状及存在问题进行分析, 且对硬质聚氨酯泡沫的发展前景进行展望。

## 关键词

硬质聚氨酯泡沫; 增强改性; 化学改性; 物理改性; 结构设计

## 1 引言

硬质聚氨酯泡沫塑料是指一定负荷作用下不发生明显的形变, 当负荷过大发生形变后不能恢复初始状态的聚氨酯泡沫塑料。作为一种重要的高分子材料, 硬质聚氨酯泡沫塑料主要由多异氰酸酯、多元醇、发泡剂、催化剂及其他功能性助剂通过化学反应制备而成。其独特的闭孔结构赋予了材料优异的性能特征, 包括低密度、高强度、低导热系数等, 这些特性使其在建筑保温、交通运输、军用航空等领域得到广泛应用<sup>[1]</sup>。与传统结构材料相比, 硬质聚氨酯泡沫塑料制

品具有显著的轻量化优势, 其密度通常在 30~200 kg/m<sup>3</sup> 范围内, 这不仅便于运输和安装, 还能有效降低整体结构的重量负荷。此外, 硬质聚氨酯泡沫塑料的制造工艺相对简单, 可通过调整配方和工艺参数来满足不同应用场景的特定需求。然而, 作为结构材料使用时, 硬质聚氨酯泡沫塑料的力学性能仍存在明显不足, 主要表现在压缩强度、弯曲强度和尺寸稳定性等方面尚不能完全满足工程应用要求, 这限制了其在承重结构领域的进一步应用。本文结合硬质聚氨酯泡沫塑料的增强改性机理, 阐述近年来硬质聚氨酯泡沫塑料增强改性的研究进展, 对硬质聚氨酯泡沫塑料的发展提供了一定的参考价值。

## 2 化学改性机理

化学改性是提升硬质聚氨酯泡沫塑料性能的重要手段之一, 通过调控分子链结构、引入刚性链段等方式, 来改善其功能特性。

【项目基金】兵团重大科技项目-功能性聚氯乙烯基绿色建筑关键技术研究与示范(2024AA006)。

【作者简介】彭心怡(1996-), 女, 中国贵州人, 硕士, 工程师, 从事化工机械研究。

## 2.1 调控分子链结构

研究者通过调整异氰酸酯与多元醇的摩尔比,并且通过添加多官能度交联剂来调控 RPUF 的交联密度,随着交联密度的增加,硬质聚氨酯泡沫塑料的压缩强度和弯曲强度显著提高,当异氰酸酯与多元醇的摩尔比从 1.0 增加到 1.2 时,压缩强度提高了 25%,同时高交联密度导致泡孔尺寸减小且分布更加均匀,均匀细小的泡孔结构有助于提高材料的力学性能<sup>[2]</sup>。孙达等人<sup>[3]</sup>探究不同异氰酸酯指数和异氰酸酯复配对聚醚型聚氨酯泡沫塑料的影响,经验证,异氰酸酯指数在 1.05~1.08 区间时,泡沫的外观以及泡孔结构较好,同时泡沫具有相对较好的机械拉伸强度和回弹性。刘娟等人<sup>[4]</sup>以多异氰酸酯、硫代笼状季戊四醇磷酸酯,聚醚多元醇为主要原料采用一步法和自由发泡工艺制备硬质聚氨酯泡沫塑料,并通过 SEM 对其冲击性能、压缩强度等进行测试,结果显示,随着笼状硫代磷酸酯含量增加,添加质量分数为 5% 的笼状硫代磷酸酯时,相比与纯硬质聚氨酯泡沫塑料其冲击强度提高了 34%,压缩强度提高了 128%。

## 2.2 引入刚性链段

为了减少硬质聚氨酯泡沫塑料在合成中挥发性有机化合物的排放,满足当前绿色环保的要求,陈金炎等人<sup>[5]</sup>探究了邻甲苯二胺聚醚对硬质聚氨酯泡沫塑料发泡工艺及性能的影响,结果显示,邻甲苯二胺聚醚用量从 20 份增至 80 份时,泡沫塑料的压缩强度先降后升。使用 20 份和 40 份时,泡沫强度高于 60 份,表明泡沫密度较大时,邻甲苯二胺聚醚能增强泡沫压缩强度。此外,还有研究者<sup>[6]</sup>通过引入芳香族聚酯多元醇,系统研究其对硬质聚氨酯泡沫塑料力学性能的影响,经试验,随着芳香族聚酯多元醇含量的增加,其压缩强度和弯曲强度显著提高;当芳香族聚酯多元醇含量从 0% 增加到 30% 时,塑料压缩强度提高了 35%,弯曲强度提高了 40%;同时通过电子显微扫描镜结果显示,芳香族聚酯多元醇的引入使得泡孔尺寸减小且分布更加均匀;芳香族聚酯多元醇含量为 30% 时泡孔尺寸在 200 $\mu\text{m}$  以下。

## 3 物理改性机理

通过外源增强相与基体的协同作用,实现应力传递与能量耗散,常见的 RPUF 物理改性可分为微粒增强、纤维增强、复合增强等。

### 3.1 微粒增强

微粒增强指的是通过添加特定的微粒材料来改善泡沫的物理性能和加工特性,以此提高硬质聚氨酯泡沫的密度、压缩强度、抗冲击性能及耐磨性。目前,常见的微粒增强有纳米材料、有机蒙脱土、SiC 及 TiO<sub>2</sub> 等。

纳米颗粒由于其粒径比较小,比表面积大,难以分散成单分散状态,耿皓<sup>[7]</sup>采用功率超声法,将纳米二氧化硅及纳米碳酸钙分散在聚氨酯原料液相体系中,通过对氨酯泡沫塑料冲击断口的扫描电镜照片分析,证明功率超声技术,

在适当的工艺条件下,可以实现纳米颗粒在聚氨酯反应原液均匀分散,同时力学测试表明,纳米 SiO<sub>2</sub> 和纳米 CaCO<sub>3</sub> 对硬质聚氨酯泡沫塑料有一定的增强增韧作用,且当纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量达到 7% 和 8% 时,其压缩强度和冲击强度达到最大,与未添加纳米颗粒相比较,压缩强度最高可提高 20% 以上,冲击强度可提高 25% 左右;而纳米 CaCO<sub>3</sub> 对冲击性能的影响先随着 CaCO<sub>3</sub> 含量的增加而增加,但在含量超过 6% 时,冲击性能则开始下降。

廉兆龙等人<sup>[8]</sup>对近年来碳纳米材料改性聚氨酯泡沫的研究进行分析,根据引入方式不同,将增强方式分为内部参杂法和外保护层法,并对两种方法进行比较分析,2 种方法在聚氨酯泡沫材料改性上都各有优点,利用内部参杂法通过混入原料或者预聚体的方式将碳纳米材料掺杂进聚氨酯泡沫内部,可结合材料自身特性对聚氨酯泡沫材料进行增强,操作方法简单,而外保护层法以自然沉积或正负电荷相吸为原理,在聚氨酯泡沫材料外部形成保护层,对聚氨酯泡沫材料增强效果明显,同时添加保护层也可以大幅度提高其阻燃性能。吕兵等人<sup>[9]</sup>探究了不同粒径石墨对硬质聚氨酯泡沫材料增强改性的研究,当石墨参量超过 4% 后,细石墨对基体拉伸强度的影响呈现缓慢增加的趋势,断裂伸长率也随之提高;添加粗石墨的聚氨酯泡沫的拉伸强度和断裂伸长率则逐渐下降,粗石墨颗粒较大,在聚合过程中,基体不能完全将其包裹,造成了孔隙壁的破坏,引起基体损伤,在拉应力条件下,基体损伤会迅速引发应力集中效应,形成宏观裂纹,基体因此断裂,故导致材料的拉伸性能下降。

### 3.2 纤维增强

纤维增强改性是通过向聚合物基体中加入纤维增强材料,利用纤维的优异力学性能,提高硬质聚氨酯泡沫塑料整体性能。纤维增强材料主要包括玻璃纤维、碳纤维、有机纤维和天然植物纤维等。目前,纤维增强改性的方法主要有两种:一是直接将纤维材料分散在聚氨酯泡沫塑料的原料中,通过发泡过程形成复合材料;二是先制备纤维预制体,再将聚氨酯泡沫塑料注入预制体中,形成复合材料。

巴志新<sup>[10]</sup>等人利用磨碎玻璃纤维作为增强材料对硬质聚氨酯泡沫塑料压缩性能等进行研究,探讨了玻纤添加量、粒度、偶联处理及硬质聚氨酯泡沫塑料密度对材料力学性能的影响。结果表明,压缩强度随着磨碎玻纤粒度的细化而增大,300 目玻纤增强作用优于 200 目玻纤,且当 300 目玻纤添加量在 20% 时,压缩强度最大,此外添加磨碎玻璃纤维除了可以增加抗压强度外,还有效提高了聚氨酯材料的均匀化程度,改善了材料的成型工艺性能。

为了探究纤维质量含量对硬质聚氨酯泡沫塑料强度的影响,余训章<sup>[11]</sup>分别在聚氨酯泡沫塑料中添加质量含量为 10%、20%、30%、40% 和 50% 的短切纤维,通过光学显微镜和扫描电镜对其的表现形貌及泡孔形态进行观察研究。结果表明,随着碳纤维含量的增加,泡沫的压缩强度先增

加后降低,当碳纤维含量为30%时,压缩强度达到最大值9.54MPa,碳纤维含量超过30%后,纤维密度增大,导致泡孔缺陷增多,出现闭孔等现象,因此导致强度降低。

### 3.3 复合增强

无论是微粒增强还是纤维增强,都存在一定的局限性,如纳米二氧化硅增强改性时可有效提高聚氨酯泡沫材料的压缩强度和冲击强度,但随着纳米颗粒含量过高时,PAPI粘度过大,使得发泡非常困难,从而给材料内部造成很多缺陷。而纤维增强当纤维长度或者含量增加时,纤维和基体树脂体系中的浸渍和混合难度也随之增大,同时过高的碳纤维也会导致聚氨酯泡沫材料断裂延伸率下降,强度降低等问题出现。

针对以上问题,赵斌等人<sup>[12]</sup>采用尼龙66纤维及SiO<sub>2</sub>颗粒粉末作为增强剂制备了混杂增强聚氨酯硬泡塑料,经试验表明以7%质量含量尼龙纤维与20%质量含量SiO<sub>2</sub>粒子混杂增强聚氨酯硬泡塑料,其力学性能最佳,混杂增强效应明显,为达到纤维与颗粒混杂增强效果,对于增强剂必须先以偶联剂处理,否则其力学性能不增反降。许昆鹏<sup>[13]</sup>研究了碳纤维/纳米粘土复合材料对聚氨酯泡沫的增强效果,发现8mm长碳纤维和1:50填充比例时增强效果最佳,此外,利用电子显微扫描镜观察增强前后的聚氨酯泡沫塑料,发现当用复合材料复合增强时,泡沫塑料表面空隙减小,颗粒排布更加紧密,出现网状结构,并表现出了优异的刚性性能。刘均等人<sup>[14]</sup>为提高粒子增强体对聚氨酯泡沫的增强效率,通过表面改性空心玻璃微珠和氧化石墨烯制备协同增强体,实验表明,协同增强体中空玻璃微珠与氧化石墨烯的比例满足阈值要求时,其对聚氨酯泡沫的压缩性能明显提升;其中,空心玻璃微珠与氧化石墨烯质量比为30:1的协同增强体添加量为9.3份时,压缩性能提升最佳,压缩强度较未增强泡沫提高了30.5%,压缩模量提高了23.77%,优于单一增强体的增强效果。

## 4 硬质聚氨酯泡沫增强改性未来发展

未来,硬质聚氨酯泡沫塑料的增强改性必将朝着多功能化、智能化、绿色环保和工业化方向发展。通过引入多功能基团、开发环保原料、应用高性能填料和优化制造工艺,硬质聚氨酯泡沫塑料的力学性能、功能特性和环境友好性将

得到全面提升。随着新材料和新技术的不断涌现,硬质聚氨酯泡沫塑料将在建筑、交通、航空航天、电子器件等领域发挥更加重要的作用,为高性能结构材料和功能材料的发展提供重要支撑。

### 参考文献

- [1] 刘秀玉,张冰,韩祥祥,等.空心玻璃微珠/硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及性能[J].复合材料学报,2020,37(09):2094-2104
- [2] Zhang,X.,etal."Effect of crosslinking density on the mechanical properties of rigid polyuretha foams."Polymer Testing, 2021, 93: 106987
- [3] 孙达,李文凤,张雪萍,等.不同异氰酸酯指数和异氰酸酯复配对聚酯型聚氨酯泡沫的影响[J].合成材料老化与应用,2021,50(01):17-20.
- [4] 刘娟,李青芳,韩悦,等.笼状硫代磷酸酯对聚氨酯泡沫性能的影响[J].塑料,2017,46(01):55-57+64.
- [5] 陈金炎,彭小波,章林杰,等.邻甲苯二胺聚醚对硬质聚氨酯泡沫发泡工艺及性能的影响[J].聚氨酯工业,2023,38(05):40-42.
- [6] Li, Y., et al. "Enhancement of mechanical properties of rigid polyurethane foams by incorporating aromatic polyester polyols." Composites Part B: Engineering, 2020, 200:108348
- [7] 耿皓.纳米颗粒对包装材料硬质聚氨酯泡沫塑料力学性能的影响[J].包装工程,2006,(04):50-52.
- [8] 廉兆龙,李晓屿,陈鹏,等.碳纳米材料改性聚氨酯泡沫研究进展[J].科技导报,2024,42(09):85-93.
- [9] 吕兵,李冠杰.不同粒径石墨增强硬质聚氨酯泡沫塑料的研究[J].北方建筑,2018,3(03):70-72.
- [10] 巴志新,戴玉明,王章忠.磨碎玻璃纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料的力学性能[J].材料开发与应用,2005,(06):17-20.
- [11] 余训章.短切碳纤维增强硬质聚氨酯泡沫复合材料压缩强度与形貌研究[J].玻璃钢/复合材料,2015,(02):28-31.
- [12] 赵斌,杨振国,王建华,等.纤维与颗粒混杂增强聚氨酯硬泡塑料的制备及显微形貌[J].高分子材料科学与工程,2005,(01):188-190+194.
- [13] 许昆鹏.碳纤维/纳米粘土增强聚氨酯泡沫塑料的研究[J].中国胶粘剂,2017,26(09):38-41.
- [14] 刘钧,鲍钟,边佳燕.空心玻璃微珠-氧化石墨烯协同增强聚氨酯泡沫的制备与压缩性能[J].材料导报,2018,32(S2):419-424.