

玻纤在聚醚多元醇中的分散行为研究^{*}

王建华¹, 尹 波², 石 磊², 李忠明², 周秋明¹, 田春蓉¹, 杨鸣波^{2, **}

(1 中国工程物理研究院化工材料所, 四川 绵阳 621900;

2 四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

摘要: 研究了聚醚多元醇和玻纤/聚醚多元醇体系粘度随温度改变的变化规律, 讨论了玻纤加入量对混合体系粘度的影响, 采用行星搅拌器研究了玻纤/聚醚多元醇体系在外场作用下的分散效果。结果表明: 聚醚多元醇的粘度与温度的关系符合 Arrhenius 公式, 粘流活化能为 51.4 kJ/mol; 加入玻纤增大了体系的粘度; 由于浸润作用的影响, 随着混合时间的增加, 体系的粘度初期迅速上升, 然后缓慢下降, 逐步达到平衡值; 混合 60 min 后玻璃纤维在体系中基本呈单丝分散。

关键词: 聚醚多元醇/玻璃纤维; 分散; 混合; 粘度

中图分类号: TQ326.5

文献标识码: A

文章编号: 1005-5770(2005)07-0014-03

Study of Dispersion Behavior of Glass Fibers in Polyether Polyols

WANG Jian-hua¹, YIN Bo², SHI Lei², LI Zhong-ming², ZHOU Qiu-ming¹,
TIAN Chun-rong¹, YANG Ming-bo²

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

2. College of Polymer Sci and Eng., Sichuan University, State Key Lab of Polymer Materials Eng., Chengdu 610065, China)

Abstract: The rule of the change of the viscosity of polyether polyols and glass fiber/polyether polyols with temperature fluctuation was studied, the effect of glass fiber content on the viscosity of the mixing system was discussed, and the dispersion of glass fiber/polyether polyols under external action was studied by means of planet stirrer. The experimental results showed that the relation between temperature and viscosity of polyether polyols agreed with the Arrhenius formula, and the flow activation energy of the polyether polyols was 51.4 kJ/mol; the addition of glass fiber made the viscosity of the mixture higher; and because of the effect of soakage and with the increase of the mixing time, the viscosity of the mixture increased quickly in the initial stage, then decreased slowly, and reached its equilibrium value. The glass fiber dispersed in the mixture in the form of monofilament when the mixing time was about 60 min.

Keywords: Polyether Polyols/Glass-fibre; Dispersion; Mixing; Viscosity

聚醚多元醇又称聚氧化烯烃多元醇, 广泛用于聚氨酯泡沫 (PUF) 的制造, 是生产软质泡沫体、硬质泡沫体、半硬质泡沫体和聚氨酯粘合剂的主要原料^[1]。聚醚多元醇是聚氨酯配方中粘度较高、份量较大的组分, 对原料配方的加工性能有很大影响^[2]。增强硬质聚氨酯泡沫塑料 (RPUF) 在许多场合不仅能够起到诸如隔热、吸音、防震等功能性作用, 而且具有良好的力学性能而成为结构材料^[1]。利用玻璃纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料使之达到结构材料的要求, 是材料技术领域的一个新趋势, 也是泡沫塑料的一个

重要研究课题。但是, 通常玻璃纤维在聚氨酯泡沫材料中很难实现单丝分散, 容易发生聚集从而成为增强材料受外力作用发生破坏时的薄弱点, 所以玻璃纤维在聚氨酯反应体系中的分散成为增强硬质聚氨酯泡沫塑料研究中的难点, 因而对其分散方法和分散行为的研究有重要意义。玻纤/聚醚多元醇体系的粘度极大地影响配方的加工性和玻纤的分散, 从而影响泡沫材料的力学性能。有学者在反应注射成型聚氨酯体系化学流变领域开展了研究工作^[3,4]。本文介绍了玻纤/聚醚多元醇体系粘度的影响因素及其分散行为。

* 国家自然科学基金项目资助 (10276024) ** 联系人 bighunter2000@263.net

作者简介: 王建华, 男, 41 岁, 硕士, 研究员, 研究方向为含能材料用高分子

1 实验部分

1.1 原料

聚醚多元醇: 羟值为 390 ~ 470 mgKOH/g, 上海高桥石化; 多次甲基多苯基多异氰酸酯 (PAPI): —NCO 质量分数为 30%, 重庆长风化工厂; 玻璃纤维: 直径约 10 μm , 市售。

1.2 设备

增压电动搅拌器: JJ-1 型, 江苏金坛市医疗仪器厂; 行星搅拌器: XSJ-2 型, 成都晨光科技实业公司; 旋转粘度计: NDJ-1 型, 上海天平仪器厂; 电热鼓风恒温干燥箱: DB210SC 型, 成都天宇试验设备有限责任公司; 光学显微镜: AX80 型, 日本奥林巴斯公司。

1.3 实验步骤

1) 将聚醚多元醇和 PAPI 在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 4 h, 冷却至室温 (15 $^{\circ}\text{C}$) 备用。使用恒温干燥箱加热聚醚多元醇和 PAPI, 并在设定温度下保温 30 min 后用旋转粘度计测试其粘度。2) 在聚醚多元醇中混入质量分数为 3% 的玻纤并搅拌均匀, 测试不同温度下的粘度。3) 分别在 20 $^{\circ}\text{C}$ 和 60 $^{\circ}\text{C}$ 下, 在聚醚多元醇中加入不同份数的玻纤, 用增压搅拌器搅拌 5 min 后迅速使用旋转粘度计测试其粘度。4) 使用行星搅拌器对玻纤 (3%) / 聚醚多元醇混合体系进行搅拌, 转数设定为 50 r/min, 在不同时间下取样用旋转粘度计测试粘度。5) 取以上实验样品置放于载玻片上, 用光学显微镜观察分散形态并拍照用于分析。

2 结果与讨论

2.1 温度对聚醚多元醇粘度的影响

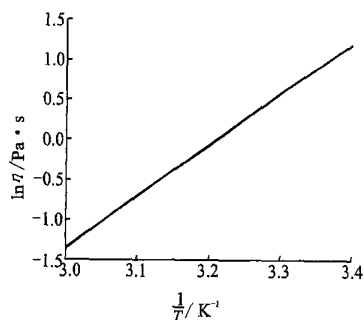


图 1 聚醚多元醇的温度敏感性

Fig 1 Relation between temperature and viscosity of polyether polyols

图 1 是聚醚多元醇粘度的对数同温度倒数 ($\ln \eta - 1/T$) 的关系曲线, 图中的线性关系可由 Arrhenius 公式决定:

$$\eta = A e^{\Delta E_{\eta} / RT} \quad (1)$$

变形后得到:

$$\ln \eta = \ln A + \Delta E_{\eta} / RT \quad (2)$$

由图 1 计算得到聚醚多元醇的粘流活化能 (ΔE_{η}) 为 51.4 kJ/mol。

高聚物在粘流温度以上时, 其粘度与温度的关系与低分子液体一样, 都符合 Arrhenius 公式^[3]。聚醚多元醇是摩尔质量介于高聚物和小分子间的低聚物, 它的粘度与温度关系亦遵守 Arrhenius 公式。随温度升高, 聚醚多元醇流体的自由体积增加, 链段的活动能力增加, 分子间的相互作用力减弱, 使其流动性增大。随温度升高粘度以指数方式降低, 由此可见温度对聚醚多元醇粘度的影响很大。图 1 中直线的斜率 ($\Delta E_{\eta} / R$) 越大, 则 ΔE_{η} 越高, 即粘度对温度变化越敏感。聚醚多元醇粘度的温度敏感性对玻纤在聚醚多元醇种分散有重要意义, 高温下聚醚多元醇粘度低, 有利于玻璃纤维在的分散, 可以在此条件下加入更多的玻纤, 以达到更高的填充量和分散效果。

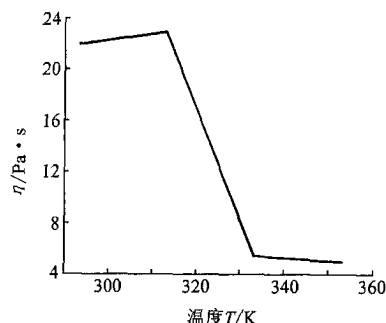


图 2 温度对玻纤/聚醚多元醇粘度的影响

Fig 2 Effect of temperature on viscosity of glass fiber/ polyether polyols

图 2 是温度对玻纤 (3%) / 聚醚多元醇体系粘度的影响。从图 2 可看出, 由于浸润作用的影响, 在开始阶段粘度的下降不明显, 一旦浸润过程完成, 体系粘度在 40 ~ 60 $^{\circ}\text{C}$ 范围内迅速下降, 降低近 5 倍, 这有利于填料的混合分散。

2.2 玻纤用量对玻纤/聚醚多元醇粘度的影响

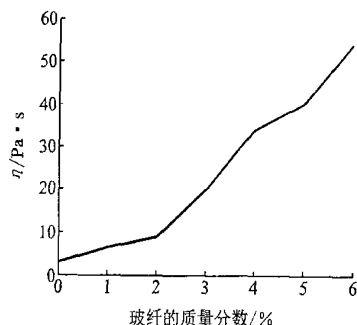


图 3 玻纤用量对玻纤/聚醚多元醇粘度的影响

Fig 3 Effect of glass fiber content on viscosity of glass fiber/ polyether polyols

图 3 是玻纤用量与玻纤/聚醚多元醇混合体系粘度的关系曲线。从图 3 可以看出: 随玻纤用量的增加, 体系粘度迅速上升。在玻纤增强硬质聚氨酯泡沫中, 玻纤一般加到聚醚多元醇中, 这一组分的粘度对后阶段异氰酸酯的混合有很大的影响, 粘度越大, 混合越不均匀, 各部分的反应进程和程度就不一致, 这将使泡沫材料的力学性能不平衡, 从而导致力学性能的下降。同时, 当粘度增大到不能混入玻纤时, 玻纤的加入量达到最大值, 这就限制了使用玻纤增强时的填料量。另一方面, 粘度越大, 玻纤分散越困难, 体系中集聚的玻纤束就越多, 最终在材料内部形成更多的薄弱点, 当受外力作用时, 在玻纤聚集处容易发生裂纹的扩展和纤维的脱粘, 从而导致这些区域先发生破坏。实验发现: 当玻纤用量超过 6% 后, 体系粘度从 $3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 上升到 $54 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 体系的流动性很差, 难以实现较好的混合分散和达到反应的要求。

2.3 玻纤/聚醚多元醇体系在外场作用下的分散

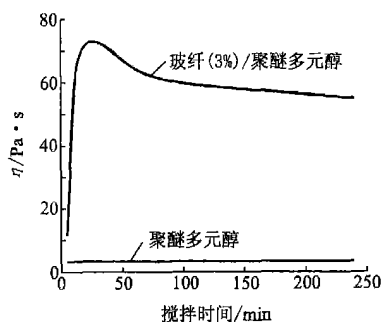


图 4 搅拌时间对玻纤/聚醚多元醇粘度的影响

Fig 4 Effect of mixing time on viscosity of glass fiber/polyether polyols

图 4 是玻纤 (3%) / 聚醚多元醇混合体系的粘度与混合时间的关系曲线。从图 4 可看出, 混合搅拌初期体系粘度迅速增加。这一现象可以这样解释: 玻纤与聚醚多元醇有一个浸润的过程, 在混合过程中, 玻纤表面的羟基和聚醚多元醇的羟基作用, 形成氢键, 因而体系的相互作用加强, 粘度很快增大。当体系的粘度达到最大时, 玻璃纤维和聚醚多元醇的浸润作用已经基本完成, 此时玻璃纤维在混合体系中的分散形态仍以束状为主 (见图 5a、图 5b)。图 4 中曲线的峰值给出了浸润作用达到平衡所需要的时间, 在实验研究的混合体系中, 浸润的平衡时间大约为 30 min。

在体系混合均匀、浸润作用到达平衡后, 剪切作用对粘度的影响开始成为主要因素, 图 4 中曲线的极值对应的时间就是两种作用转化的标志点。实验测定了纯聚醚多元醇的粘度与搅拌时间的关系曲线 (见图 4), 结果表明: 剪切搅拌对聚醚多元醇的粘度几乎没

有影响。在图 4 中, 随时间的增加, 玻纤/聚醚多元醇体系的粘度有明显的下降。这是因为剪切使束状玻纤逐渐分散为单丝, 均匀地混入聚醚多元醇中, 并与其有效结合, 从而降低了聚醚多元醇分子运动的阻力。因而玻纤/聚醚多元醇具有剪切变稀的特性。当搅拌时间达到 60 min 时, 玻璃纤维在混合体系中的基本以单丝分散形态 (见图 5c); 此后, 继续搅拌对玻璃纤维的分散作用已不明显 (见图 5d), 体系的粘度趋于稳定。

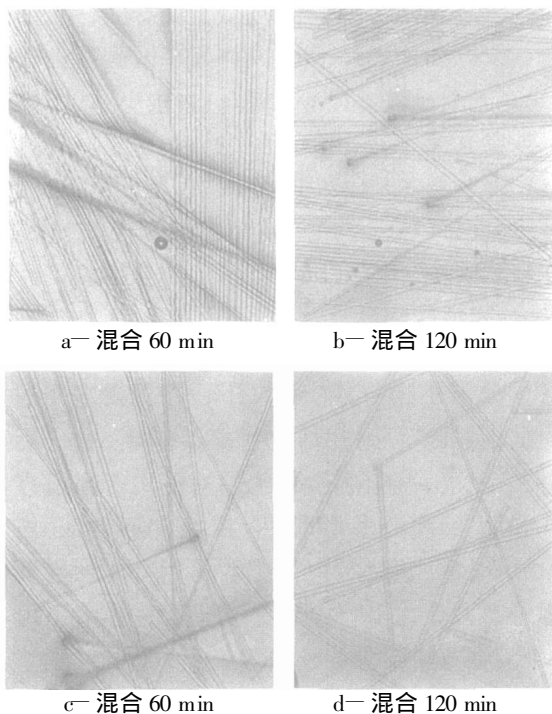


图 5 玻璃纤维在聚醚多元醇中的分散形态

Fig 5 Microphotos of glass fiber/polyether polyols mixed with different time

3 结论

1) 聚醚多元醇粘度具有明显的温度敏感性, 其粘流活化能为 51.4 kJ/mol 。温度对聚醚多元醇粘度的影响要大于其对 PAPI 的影响。温度升高, 聚醚多元醇粘度下降, 这将有利的填料在体系中的有效分散。

2) 玻璃纤维是硬质聚氨酯泡沫的重要增强填料, 研究表明: 玻纤含量增加, 混合体系粘度迅速上升, 当玻纤质量分数大于 6% 时, 体系粘度从 $3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 上升到 $54 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 体系流动性已经不能满足混合和反应的要求。

3) 玻璃纤维与聚醚多元醇的混合过程包括两相的相互接触和浸润。浸润过程中, 玻纤与聚醚多元醇

(下转第 67 页)

二次旋转组合正交实验方差分析, 得到 KGM/丙烯酸甲酯薄膜最佳组合为 $A_2B_2C_{-2}D_0E_0$, 即以石蜡用量 2.0 g、甘油 12 mL、过硫酸钾浓度 1.0×10^{-3} mol/L、反应时间 2.5 h、丙烯酸甲酯 8 mL 的比例和条件可得到拉伸性能、透明度和耐水性优良的高强度薄膜。

参 考 文 献

- 1 黄发荣. 化学世界, 1999, (11): 570
- 2 汤荣生, 穆军, 张道富. 食品科学, 1996, 27 (17): 62
- 3 李波, 谢笔钧. 食品科学, 2000, 21 (1): 19
- 4 罗学刚. 中国包装, 2000, 20 (1): 89

(上接第 16 页)

相互作用, 体系粘度迅速上升。研究发现, 浸润约 30 min 后体系粘度达到极大值。剪切作用对混合体系的粘度有降低的作用, 在作用 60 min 后粘度变化已经不明显。

参 考 文 献

- 1 方禹声, 朱吕民. 聚氨酯泡沫塑料. 第二版. 北京: 化学

(上接第 62 页)

题。针对分离后层析图像信息量相对增加, 但仍存在着由于物料目标几何结构小、目标之间对比度低而导致目标区域难以区分, 特征难以识别的问题, 而提出的多参数目标区域图像的提取和测量方法, 不仅充分利用层析图像独有的高密度分辨率、空间分辨率和动态范围的优势, 而且通过目标图像属性空间的扩展来剖析和细分目标形态图像, 从而, 提高了目标图像的分辨率。实验表明, 上述方法能有效地增加聚合物目标形态的信源容量和减少层析图像的噪声熵, 进而提高了目标图像的平均信息量和分辨率。

参 考 文 献

- 5 陈彦, 林晓艳, 罗学刚. 高分子材料科学与工程, 2003, 19 (3): 216
- 6 孙远明, 杨君, 张国权. 农业工程学报, 2002, 18 (3): 106
- 7 庞杰, 谢建华, 张甫生等. 农业工程学报, 2004, 20 (3): 157
- 8 Zheng Hua, DuYu-min Wu han University Journal of Natural Sciences 2002, 7 (1): 107
- 9 厉蕾, 左逢兴. 塑料技术标准手册—树脂. 制品试验方法. 北京: 化学工业出版社, 1996

(本文于 2005—03—31 收到)

工业出版社, 1994

- 2 姜志国, 江海红, 高宇等. 中国塑料, 2000, 14: 60
- 3 Blake J M, Yang W P, Anderson R D. Polym Eng Sci, 1987, 27: 1236
- 4 姜志国, 潘碧莲, 周亨近. 聚氨酯工业, 1997, (12): 23
- 5 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 修订版. 上海: 复旦大学出版社, 1990

(本文修改稿于 2005—04—14 收到)

- 1 余纛. 材料结构分析基础. 北京: 科学出版社, 2000
- 2 李礼夫, 周南桥. 华南理工大学学报, 1999, 27 (7): 1
- 3 瞿金平, 胡汉杰. 聚合物成型原理及成型技术. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 4 章毓晋. 图像分割. 北京: 科学出版社, 2001
- 5 Castleman K R. 数字图像处理. 北京: 电子工业出版社, 1998
- 6 Gonzalez R C, Woods R E. 数字图像处理. 北京: 电子工业出版社, 2004
- 7 陶纯堪, 陶纯匡. 光学信息论. 北京: 科学出版社, 2004
- 8 肖明珠, 陈光禹. 系统工程与电子技术, 2004, 26 (3): 373

(本文于 2005—04—11 收到)

Inclosia Solutions 与韩国摩新株式会社签订 EXO 技术许可协议

陶氏化学公司下属的 Inclosia Solutions 于 2005 年 6 月 21 日宣布与韩国摩新株式会社签订技术许可协议。摩新株式会社是键盘、外壳和薄膜射出模具等电信设备零部件的精密和美学塑模行业领先的供应商。根据协议条款, Inclosia Solutions 将授权摩新株式会社使用 EXO 二次注塑成型系统系列的功能和技术, 允许该公司在现有大量塑模和着色专业技术中应用更多先进的装饰技术。

EXO 二次注塑成型系统技术是一项能够将包括木材、金属和设计师布料(皮革、金属、麂皮或帆布)在内的多种装饰性材料加入到注塑塑料外壳中的制造工艺。在 EXO 工艺中, 装饰性嵌件放入钢制模具的内腔, 通过注模加工与塑料结合为一体。最后形成非常美观和耐用的外壳材料, 可以为大规模生产环境制造的产品增添真实材料的自然外观。利用多功能的精密注模和高级材料层压工艺, EXO 技术极大地提高了选择装饰材料的设计灵活性, 缩小美观时尚与移动电话、手持电子设备、化妆品和汽车等多种产品的外壳材料的差距。

更详尽的报道, 请登陆 www.plast-ind.com.cn 塑料工业网。