

纤维素在聚氨酯软泡材料中的增强研究

袁大有¹ 黄华栋^{2*} 王鹤³

1 苏州健睿电子机械有限公司 / 苏州市高性能胶辊制备工程技术研究中心, 江苏 苏州 215216; 2 苏州工业职业技术学院, 江苏 苏州, 215104; 3 青岛科技大学 高分子科学与工程学院 / 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042

摘要: 选用高强度、高模量、高刚度且低成本的纤维素作为生物质填料, 采用一步法自由发泡工艺制备软质聚氨酯泡沫材料, 探究纤维素用量对聚氨酯软泡结构、硬度、回弹性、压缩和拉伸等性能的影响。实验表明, 随着纤维素用量由 0 份增加到 2 份, 聚氨酯软泡材料的密度呈线性增加, 硬度、拉伸强度以及撕裂强度提高, 而开孔率略微降低, 回弹性呈降低趋势, 整体泡孔均匀细密, 但纤维素用量超过 2 份后不能起泡。与空白样相比, 当剑麻纤维素添加量达到 2 份时, 聚氨酯软泡材料的拉伸强度可提高 59%, 撕裂强度可提高 27%。实验结果表明, 将剑麻纤维素作为填料用于制备高性能聚氨酯软泡材料方面有很大的应用潜力, 有利于进一步实现生物质资源的高值化应用。

关键词: 纤维素; 聚氨酯软泡; 密度; 回弹性; 拉伸强度

Strengthening of Cellulose in Polyurethane Soft Foam Material

Yuan, Dayou¹ Huang, Huadong^{2*} Wang, He³

1 Suzhou Jianrui Electronic Machinery Co., LTD. / Suzhou High Performance Rubber Roller Preparation Engineering Technology Research Center, Suzhou, Jiangsu 215216

2 Suzhou Vocational Institute of Industrial Technology, Suzhou, Jiangsu province 215104

3 College of Polymer Science and Engineering / Key Laboratory of Rubber and Plastic Materials and Engineering, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong province 266042

Abstract: This paper investigates the influence of cellulose content on the properties of flexible polyurethane foam materials prepared using a one-step free foaming process. Cellulose, chosen for its high strength, modulus, stiffness, and low cost, was used as a biomass filler. The experiment demonstrated that as the amount of cellulose increased from 0 parts to 2 parts, the density of the foam material increased linearly resulting in an increase in hardness, tensile strength, and tear strength. However, porosity slightly decreased, and resilience showed a decreasing trend. The overall foam pores were uniform and fine, but no foam could form after the amount of cellulose exceeded 2 parts. When compared with the blank sample, the addition of sisal cellulose up to 2 parts resulted in a 59% increase in tensile strength and 27% increase in tear strength of polyurethane soft foam material. These findings suggest that sisal cellulose has great potential as a filler in the preparation of high-performance polyurethane soft foam materials, which can further promote the high-value application of biomass resources.

Keywords: Cellulose; Polyurethane soft foam; Density; Resilience; Tensile strength

DOI: 10.62639/sspis08.20240101

聚氨酯软泡 (Flexible Polyurethane Foam, FPUF) 是一种由多元醇和异氰酸酯反应制备的具有一定弹性的聚氨酯泡沫, 可进行一定程度的压缩, 从而提供缓冲效果, 在过滤、隔音、防震和隔热保温等方面发挥着重要作用^[1,2]。为了拓宽聚氨酯材料的应用领域, 使聚氨酯泡沫得到更广泛的应用, 常需要添加各种功能化纳米无机填料来优化聚氨酯泡沫的综合性能。近年来, 随着化石能源日益减少的加剧, 人们对开发新型可持续和环保材料的兴趣日益浓厚, 可再生资源在聚氨酯产品中的应用引起了人们的关注。纤维素作为一种大自然中存在的天然高分子材料, 来源丰富且可再生, 成本低廉, 满足绿色可持续发展的需求。通过物理机械剪切作用或者化学水解可以将天然纤维素微纤化而获得纳米纤维素, 化学结构主要是通过 β -1,4 糖苷键将 D-吡喃葡萄糖环相互连接而成的线性高聚物^[3,4], 分子中含有大量不同化学活性的羟基, 主要有纤维素纳米晶 (CNC)、

纤维素纳米颗粒、纤维素纳米纤维 (CNF) 三种形式。其中纤维素纳米微晶 (CNC) 不仅具有低密度、可降解、绿色可再生等环保特点, 同时又具有高强度、高模量、高长径比、高比表面积等优点^[5], 因此, 为聚氨酯泡沫材料的增强填料提供了基础。Sanghyeon Ju 等人^[6]研究发现 CNC 的加入能改善聚氨酯中氨基甲酸酯键的氢键, 1 wt% 的添加量可显著降低聚氨酯泡沫材料的收缩率。Natalie M. Girouard 等人^[7]研究利用异佛尔酮二异氰酸酯中两个异氰酸酯基团 (-NCO) 与 CNC 的羟基进行反应制备改性纤维素纳米晶体, 并且发现改性后 CNC 有利于提高拉伸强度而不损害断裂伸长率。本文选用纤维素作为聚氨酯软泡材料的改性填料, 探究剑麻纤维素用量对于聚氨酯软泡泡孔结构、回弹性、压缩及拉伸等性能影响, 为 CNC 的高值化利用和聚氨酯软泡改性机制的理解提供理论依据。

一、实验部分

(一) 原材料

甲苯二异氰酸酯 (TDI)，万华化学集团股份有限公司产品；聚醚多元醇 (N330，羟值 5500)，山东蓝星东大有限公司产品；纤维素，由广西剑麻公司提供；催化剂辛酸亚锡，牌号为 Kosmos T9，由赢创 (中国) 投资有限公司产品；催化剂 A-1、催化剂 A-33、硅油 L-580 均为化学纯，由迈图高新材料有限公司提供，去离子水作为发泡剂。

(二) 聚氨酯软泡的制备

表 1 组料基本配方

Table 1 Basic Formula of Composite Materials

原料	1#
聚醚	100
纤维素	变量，分别为 0, 0.5, 1, 1.5, 2
催化剂 A-1	1.25
催化剂 A-33	2.5
Kosmos T-9	1
去离子水	2.5
硅油 L-580	2
TDI	30.13

设定异氰酸根比例系数为 1.05，将一定量的多元醇 N330 倒入准备好的烧杯中，再向其中加入不同质量的剑麻纤维素，使用电动搅拌器进行搅拌，搅拌速率为 800 r/min，然后超声处理 25 min，使剑麻纤维素在多元醇中充分分散。接着，将含有剑麻纤维素的多元醇与表面活性剂、催化剂、发泡剂进行充分混合，获得 A 组分。随后将 TDI 快速倒入 A 组分中，在 1300 r/min 下高速搅拌 10 s，然后将混合物倒入模具中进行发泡、成型。在室温下放置 24 h 熟化脱模，获得所需样品。

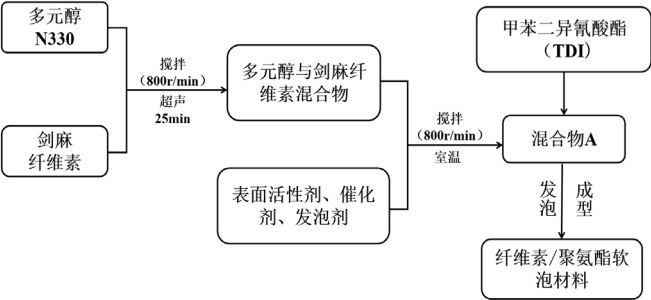


图 1 纤维素 / 聚氨酯软泡材料制备流程

Figure 1 Preparation process of cellulose / soft polyurethane foam material

(三) 性能测试

泡沫密度根据 GB/T 6343-2009 测定；拉伸强度和伸长率按照 GB/T 6344-2008 测定，拉伸速率 500 mm/min；撕裂强度按 GB/T 10808-2006 测试，测试速率为 50 mm/min；开孔率按照 GB/T 10799-2008 测定；回弹性按 GB/

T 10808-2006 测定；选用排水法测量聚氨酯泡沫材料的开孔率。在量筒中倒入水，记体积为 V_1 ；之后将制备好的试样放入该量筒中，在低温下抽真空 20 min，让水充分填满泡孔，记试样完全浸没在水中时的体积为 V_2 ；将试样取出，记剩余水的体积为 V_3 。按公式 (1) 计算材料的开孔率 P (%)：

$$P = \frac{V_1 - V_3}{V_2 - V_3} \times 100\% \tag{1}$$

其中， P ：开孔率，%； $(V_1 - V_3)$ 为孔泡沫被水所填补的体积； $(V_2 - V_3)$ 为整个泡沫的总体积。

二、结果与讨论

(一) 对聚氨酯软泡材料密度和开孔率的影响

图 2 和图 3 表示纤维素用量对软质聚氨酯泡沫材料表观密度和开孔率的影响。由图可知，随着纤维素的用量增加，聚氨酯软泡的表观密度呈线性增大趋势，开孔率略微减低。与空白样相比，添加 2 份纤维素后 PU 软泡密度增加 60%。原因在于纤维素作为一种刚性填料，加入后会提高泡壁的强度，另外加入纤维素后使得混合物粘度增大，导致泡孔增长阻力增大，进而导致聚氨酯发泡材料的密度变大。同时，考虑到纤维素作为填料加入配方中，可以起到成核剂的作用，导致泡孔孔径降低且数量增加，从而使泡沫的密度增加。实验中发现，当纤维素用量超过 2 份时，混合过程中易出现团聚效应，泡孔均匀性较差。

随着纤维素用量的增多，由于凝胶反应形成的泡孔强度增大，气体压力升高引起的壁膜拉伸不易被拉破，气体破裂处逸出的难度增大，因此开孔率降低。

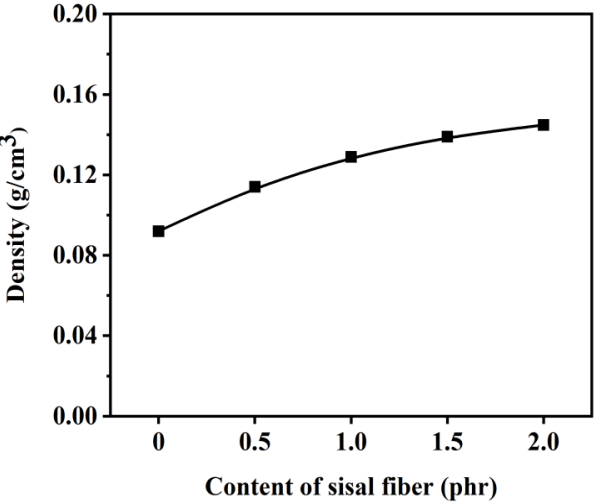


图 2 剑麻纤维素用量对软质聚氨酯发泡材料表观密度的影响

Figure 2 Effect of sisal cellulose concentration on apparent density of soft polyurethane foam material

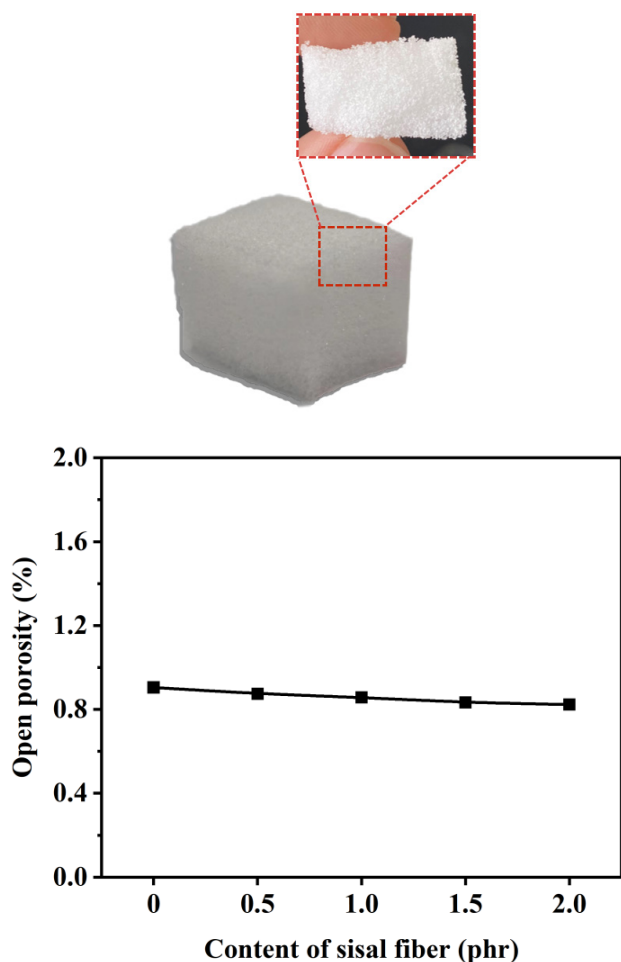


图3 剑麻纤维素用量对软质聚氨酯发泡材料开孔率的影响
Figure3 Effect of sisal cellulose concentration on open porosity of soft polyurethane foam material

(二) 对聚氨酯软泡材料力学性能的影响

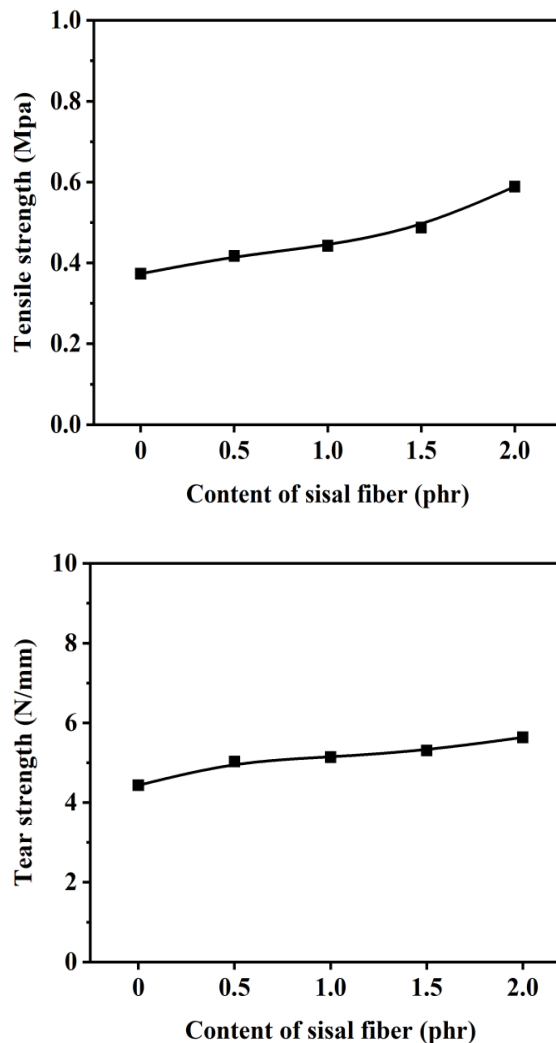
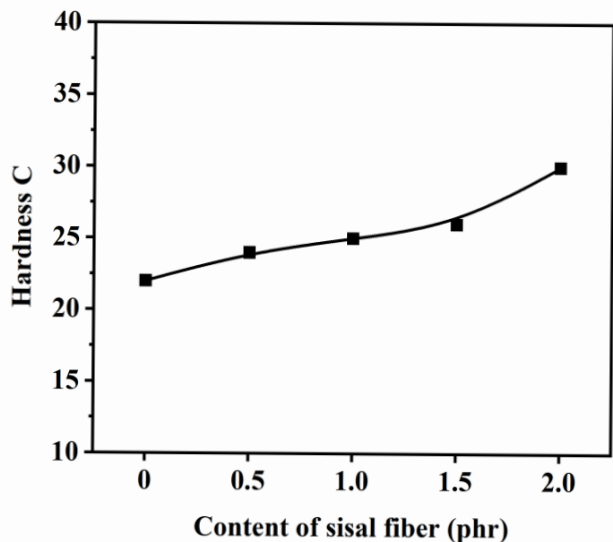


图4 剑麻纤维素用量对软质聚氨酯发泡材料力学性能的影响
Figure 4 Effect of sisal cellulose concentration on the soft polyurethane foam material hardness

图4是聚氨酯软泡材料的力学性能随纤维素加入量的变化关系。随着纤维素用量的增加,泡沫材料的硬度、拉伸强度和撕裂强度均呈上升趋势。这是由于剑麻纤维素作为一种自身具有高强度与高刚性的材料被引入聚氨酯软泡体系中,可以有效增大泡壁强度,提高了泡沫材料整体的硬度。另外,纤维素分子链上含有的羟基基团可与聚氨酯软泡体系发生反应,起到改善填料与聚氨酯软泡材料的界面结合的能力,从而能够更好地抵抗外力,使得材料整体的拉伸和撕裂性能有所提高。

(三) 回弹性

纤维素用量对聚氨酯软泡材料回弹性能的影响,如图5所示。纤维素的加入降低了泡沫材料的回弹率,分析认为纤维素具有较高强度与刚性,随着其用量增加,硬度增大,导致回弹性能降低。此外,泡沫的开孔率也是影响其回弹性能的重要因素之一,开孔率降低,泡沫制品的回弹率也随

之降低, 这与前面得到的结论是一致的。

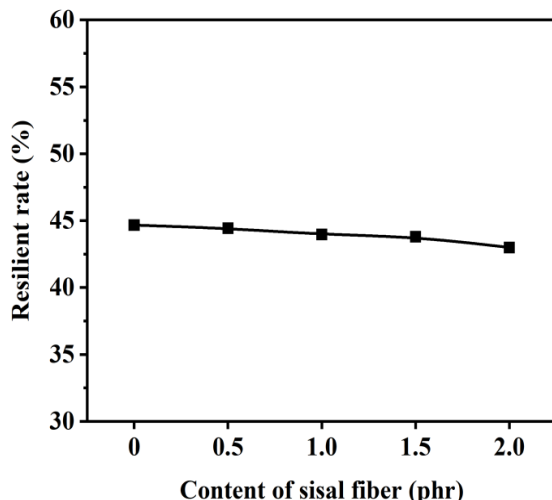


图 5 剑麻纤维素用对软质聚氨酯发泡材料回弹性的影响
Figure 5 The effect of sisal cellulose content on resilience of soft polyurethane foam material

三、结论

(1) 随着纤维素用量的增加, 软质聚氨酯泡沫材料的开孔率降低, 密度和硬度升高。

(2) 随着纤维素用量的增加, 软质聚氨酯泡沫材料的拉伸强度、撕裂强度得到提升, 材料回弹性略有降低。当剑麻纤维素添加量达到 2 份时, 泡沫的拉伸强度和撕裂强度达到最高。

(3) 软质聚氨酯 / 纤维素泡沫材料的整体泡孔均匀细密, 但纤维素用量超过 2 份后不能

起泡。

参考文献:

- [1] 万齐华, 吴斌. 环保泡沫软化剂在聚氨酯软泡中的应用研究 [J]. 聚氨酯工业, 2022, 37(5):20-23.
- [2] 张文凯, 信延垒, 周权. 低挥发有机硅匀泡剂在聚氨酯软泡中的应用评价 [J]. 聚氨酯工业, 2020, 35(3):24-27.
- [3] 马焕庆. 多元羧酸及纤维素基复合气凝胶的制备及其应用 [D]. 中国石油大学 (北京), 2017.
- [4] 熊开峰. 玉米芯纳米纤维素的制备及其在聚氨酯泡沫塑料中的应用 [D]. 广西大学, 2021.
- [5] Leng, W.; Li, J.; Cai, Z. Synthesis and characterization of cellulose nanofibril-reinforced polyurethane foam. *Polymers* 2017, 9, 597.
- [6] Sanghyeon Ju, Ajeong Lee, Youngeun Shin, et al. Preventing the Collapse Behavior of Polyurethane Foams with the Addition of Cellulose Nanofiber[J]. *Polymers*, 2023, 15, 1499.
- [7] Natalie M Girouard, Shanhong Xu, Gregory T Schueneman, et al. Site-Selective Modification of Cellulose Nanocrystals with Isophorone Diisocyanate and Formation of Polyurethane-CNC Composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(2): 1458 - 1467.

(作者简介: 袁大有 (1987-), 男, 江苏徐州, 技术总监。

研究方向: 高性能胶辊制备技术。

王鹤 (1985-), 女, 山东青岛, 副教授, 博士, 主要从事高性能橡胶复合材料制备、结构与性能以及生物质材料在橡胶中的高值化利用等方面的研究工作。

通讯作者: 黄华栋 (1976-), 男, 江苏徐州, 工学硕士, 副教授。研究方向: 先进制造技术。

基金项目: 苏州市高性能胶辊制备工程技术研究中心基金 (SZG2023204); 江苏高校青蓝工程基金 (2020); 青岛科技大学产学研项目基金 (20233702031385)。

(上接第 14 页)

发展和低碳生态理念的贯彻。依照低碳生态理念作出的园林规划能够使人居环境得到有效提升, 并使城市风貌更加多彩, 进而提升城市的整体形象。从园林功能性的角度考量, 低碳生态理念应当成为园林规划的核心指导理念。只有充分贯彻低碳生态理念, 才能为城市居民提供更好的生态空间和更加完备的城市生态系统。

五、结语

总而言之, 本文通过对依据低碳生态理念所建立的园林规划原则进行分析, 阐述了当前阶段园林规划中低碳生态理念的运用存在着哪些问题, 并进一步总结低碳生态理念在园林规划中的应用应当遵循哪些重要原则, 展望了在未来的园林规划中低碳生态理念所能够发挥的作

用。希望本文对低碳生态理念在园林规划中的实践的分析, 能够为行业的发展提供一些可以参考的思路, 推动低碳生态理念得到更好地运用, 使园林规划的作用得到更加充分地发挥, 进一步助力可持续发展和碳中和目标的实现。

参考文献:

- [1] 颜佳, 孙芝倩, 王玉萍. 基于碳中和视角的深圳光明科学城中心区生态设计探讨 [J]. 广东园林, 2022, 44(02): 2-6.
- [2] 宋兴蕾. 基于低碳理念的园林规划与设计 [J]. 花卉, 2019, (24): 74-75.
- [3] 舒也, 包志毅. 低碳园林理念下的城市植物景观规划设计问题与对策 [J]. 景观设计, 2019, (01): 14-19.
- [4] 王洪成, 杨宁. 低碳发展与合作创新——天津低碳创意花园的建设与管理运营 [J]. 中国园林, 2018, 34 (S2): 34-38.
- [5] 卢丹. 豫北地区低碳园林景观设计探究 [D]. 西北农林科技大学, 2017.