Acta Materiae Compositae Sinica

第 30 卷 第1期 2月 2013年 Vol. 30 No. 1 February 2013

文章编号: 1000-3851(2013)01-0218-05

湿度对玻璃微珠增强硬质聚氨酯复合泡沫 塑料黏弹力学性能影响

韦兴文、李 明、周筱雨、王

(中国工程物理研究院 化工材料研究所, 绵阳 621900)

摘 要: 实验研究了温度与湿度因素对玻璃微珠增强硬质聚氨酯复合泡沫塑料(玻璃微珠/RPUF)黏弹力学性能 的影响。结果表明,湿度对黏弹力学性能有显著的影响,随着湿度的增加,玻璃微珠/RPUF的储能模量减小,刚 度下降,力学损耗因子值增加,蠕变柔量增大,柔韧性增强。湿度对玻璃微珠/RPUF弯曲蠕变性能的影响具有类 似于时间-温度等效原理的等效关系,并给出了60°C/50%RH参考温湿度下玻璃微珠/RPUF的蠕变主曲线和平 移因子。

关键词: 硬质聚氨酯泡沫塑料;湿度;黏弹力学性能;时间-温度等效原理

中图分类号: TB332 文献标志码:

Influence of humidity on viscoelastic behavior of glass microsphere reinforced rigid polyurethane syntactic foams

WEI Xingwen, LI Ming, ZHOU Xiaoyu, WANG Xi, LI Jingming* (Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

The viscoelastic behavior of glass microsphere reinforced rigid polyurethane syntactic foams (glass microsphere/RPUF) under different temperatures and humidities was investigated. The experimental results show that temperature and humidity have an obvious effect on viscoelastic behavior of glass microsphere/RPUF. With increasing the relative humidity, the loss factors value increases while the storage modulus decreases. Under the same temperature, the creep compliance increases as humidity increasing. Using the time - humidity super-position principle, each master curve can be shifted to collapse into the reference master curve by introducing shift factors for humidity, and the master curves of creep compliance at reference temperature (60 °C) and humidity (50 % RH) are put forward.

Keywords: rigid polyurethane foam; humidity; viscoelastic behavior; time - temperature super-position principle

硬质聚氨酯泡沫塑料(RPUF)是指在一定负荷 作用下不发生明显形变, 当负荷过大发生形变后不 能恢复到初始状态的聚氨酯泡沫材料。由于具有质 量轻、导热系数低和力学性能好等优点, RPUF 作 为隔热、缓冲和填充材料得到了较为广泛的应 用[1-2]。但单一的 RPUF 作为支撑结构材料时,其 压缩强度和冲击强度均较小,需要通过加入无机填 料改善其力学性能,如向泡沫塑料中添加玻璃纤 维[3-4],或加入玻璃微珠[5-6]形成复合泡沫塑料等, 均可显著提高比刚度和比强度[7]。但是,由于聚氨 酯本身的亲水特性和泡孔结构的吸湿特性, RPUF 在不同湿热环境下的形稳性、力学性能和长期贮存 性能备受关注,国内外在 RPUF 吸湿动力学方面已 开展了很多研究工作[8-10]。随着环境相对湿度的变 化, RPUF 材料的尺寸会发生可逆变化: 相对湿度 增大,材料尺寸增大;相对湿度降低,材料尺寸减 小[11-12]。RPUF的吸湿率随环境温湿度的增高而 明显增大;但吸湿量对 RPUF 常温下的拉伸强度和 压缩强度影响较小[13]。不过,湿热老化导致 RPUF 的10%定应变压缩应力和氨基甲酸酯指数不断下 降,二者之间具有显著的相关性,酯键水解是导致 RPUF 压缩性能下降的主要原因[14-15]。这些研究

收到初稿日期: 2011-12-01; 收到修改稿日期: 2012-04-23; 网络出版时间: 2012-09-17 15:38:28 网络出版地址: www. cnki. net/kcms/detail/11. 1801. TB. 20120917. 1538. 005. html

基金项目: 国家自然科学基金(10832003)

通讯作者: 李敬明, 研究员, 主要从事高分子材料老化研究工作 E-mail: jmli7288@163. om

工作为 RPUF 在湿热环境下的耐用性评价提供了基础数据,但含湿量对 RPUF 黏弹力学性能影响的研究文献尚未见报道。本文中以玻璃微珠/RPUF 为对象,采用动态力学分析仪从实验方面研究湿度对玻璃微珠/RPUF 黏弹性能的影响,并对温度-湿度-时间相关性进行分析。

1 实验材料及方法

1.1 实验样品

实验对象为玻璃微珠/RPUF,闭孔结构,密度约为 $0.5~\mathrm{g/cm^3}$,动态力学性能和蠕变实验样品规格均为 $25~\mathrm{mm}\times5~\mathrm{mm}\times2.5~\mathrm{mm}$ 。

1.2 实验原理

动态力学分析仪(DMA)是黏弹性能材料表征的全能工具,它通过对被测样品施加一个动态力并检测样品的响应,计算得到两个基本力学参量: (1) 储能模量(E'),反映材料黏弹性中的弹性部分,是衡量材料有效刚度的物理量,正比于每一周期中储存并能恢复的最大能; (2) 损耗模量(E''),反映材料黏弹性中的黏性成分,表征材料的阻尼性能,正比于每一周期中以热的形式消耗的净能量。材料的阻尼也称为力学内耗,用 $\tan \delta$ 表示,等于材料的损耗模量(E'')与储能模量(E')之比[16-17]。

设施加在试样上的交变应力为 σ ,产生的应变为 ϵ ,由于聚合物黏弹性的关系,应变滞后于应力,滞后相位角为 δ ,则

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \tag{1}$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \tag{2}$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \tag{3}$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \tag{4}$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \tag{5}$$

式中: σ_0 和 ε_0 分别为交变应力振幅和应变振幅; ω 为交变应力角频率。

对于三点弯曲加载模式,在恒力F作用下,应力和应变计算如下:

$$\sigma = \frac{3FL}{2w h^2} \tag{6}$$

$$\varepsilon = \frac{3h\,\theta}{4L^2 \left[1 + \frac{12}{5}(1+\nu)\left(\frac{h}{L}\right)^2\right]} \tag{7}$$

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} \tag{8}$$

式中: L 为样品长度; h 为样品厚度; w 为样品宽

度; θ 为梁中心形变量; ν 为泊松比;J为蠕变柔量。 1.3 实验过程

动态力学性能测试与蠕变试验均采用美国 TA 公司 Q800 型动态力学分析仪进行,三点弯曲加载模式,跨距长 20 mm。动态力学性能测试共计 6 组,蠕变实验共计 8 组,每组样品数量均为 3 发。

考虑到低应力加载更为接近于玻璃微珠/RPUF的实际使用环境,蠕变实验应力为 2 MPa,蠕变温度分别为 60 ℃和 80 ℃;相对湿度为 50% RH、70% RH、80% RH和 90% RH。储能模量和损耗因子测试频率为 1 Hz,控制振幅 20 μ m,测试温度别为60 ℃、70 ℃和 80 ℃;湿度范围为 10% RH~90%RH。

试验过程中由程序自动控制温度和湿度,温度和湿度控制精度分别为 ± 1 \mathbb{C} 和 $\pm 5\%$ RH,升温速率 1 \mathbb{C} /min,加湿速率 0.5%RH/min。为了有效保持玻璃微珠/RPUF 含湿量在实验中的稳定,试验前,先在相应的温度和湿度条件下平衡 1 h,保证材料充分吸湿。

2 结果与讨论

2.1 湿度对玻璃微珠/RPUF 黏弹性能的影响

图 1 为玻璃微珠/RPUF 在 60、70 和 80 ℃下的储能模量和损耗因子随湿度变化的曲线。

由图 1(a)可见,湿度对玻璃微珠/RPUF 的储 能模量影响比较明显,随着湿度的增加,玻璃微 珠/RPUF的储能模量降低;在10%RH~90%RH 湿度范围内,湿度的增加对模量的影响近似线性降 低。由图 1(b)可见, 损耗因子值随湿度增加而增 大,这表明材料的柔韧性增强,即湿度对玻璃微 珠/RPUF 具有增塑作用。在 10% RH~60% RH 湿度范围内,湿度的增加对损耗因子的影响近似线 性增大; 当相对湿度较高时(>60%RH), 随着湿 度的增大,湿度对损耗因子影响有所增强,且随着 温度增高,效应更为明显。对比图 1(b)不同温度 下的损耗因子随相对湿度的变化趋势, 还可以看 出,温度对损耗因子的影响也非常显著,在80℃温 度下,当相对湿度达到 60% RH 时,随着湿度的增 加,损耗因子呈指数增大。因此,不同温度下湿度 对玻璃微珠/RPUF 的增塑增韧机制有所不同,较 低温度下表现为泡孔吸湿物理影响,温度和湿度具 有耦合效应,这是因为随着温度的增高,水分子的 渗透能力也随之增强,即随着环境温度和湿度的升

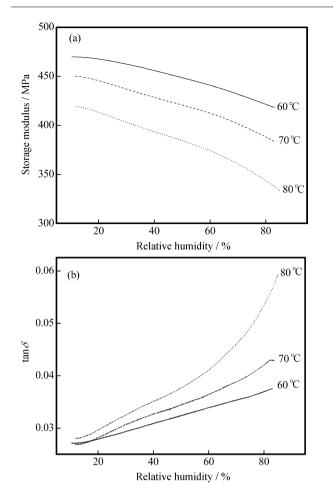


图 1 60 ℃、70 ℃和 80 ℃温度下湿度对玻璃微珠/RPUF 储能模量和损耗因子的影响

Fig. 1 Comparison of storage modulus and $\tan\delta$ of glass microsphere/RPUF under different humidity conditions at 60 °C , 70 °C and 80 °C

高,泡沫塑料的吸湿率明显增大[12];但当温度较高时,水分子可能导致聚氨酯材料酯键水解[14-15]。

2.2 湿度对玻璃微珠/RPUF 蠕变性能的影响

众所周知,温度对材料力学性能的影响可以用时间-温度等效原理描述,那么,湿度与时间也应该存在类似的等效关系。郑高飞等[18-19]以尼龙6材料作为研究对象,从实验与理论两个方面分析了湿度与时间因素对高分子材料力学性能的影响,从理论上对湿度-时间等效性进行了推导。为了定量地描述玻璃微珠/RPUF黏弹性能的时间-湿度等效关系,在不同湿度下进行静态蠕变试验。

如前所述,在 60 ℃ 附近,湿度对玻璃微珠/ RPUF 黏弹性能影响呈现出近似线性关系,如果温 度过低,则湿度对蠕变性能的影响不是很明显;反 之,温度过高可能因为酯键水解导致材料化学降

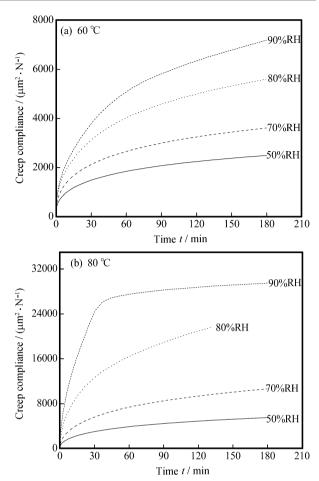


图 2 60 ℃和 80 ℃下不同湿度的玻璃微珠/RPUF 蠕变柔量曲线

解。考虑到温度与湿度的耦合效应,选择了试验温度为 $60 \, ^{\circ} \, ^{\circ}$

2.3 时间-湿度等效性分析

与时间-温度等效原理^[20]类似,在时间-湿度等效分析中引入湿度平移因子 a_H ,设参考湿度为 H_r ,时间为 t_r 时,蠕变柔量函数为 $J(H_r,t_r)$ 。在湿度为 H,时间为 t 时,蠕变柔量函数为 J(H,t),则 $J(H,t)=J(H_r,t_r/a_H)$ (9) 式中: a_H 为平移因子(shift factor),它是相对湿度

H 的函数。参照温度-时间等效关系中的平移方程, a_H 可由下式计算得到:

$$\lg a_{H} = \frac{-C_{1}(H - H_{r})}{C_{2} + (H - H_{r})}$$
(10)

式中: C_1 和 C_2 为常数,可根据实验结果拟合得到。在一定温度范围内,不同温度下,湿度对玻璃微珠增强泡沫塑料蠕变影响规律相似。不失一般性,以60 $^{\circ}$ 下蠕变柔量作双对数图,如图 3 所示。可见,不同湿度下蠕变柔量曲线在双对数坐标下近似为直线,几乎相互平行,因此,可以通过平移不同湿度下的蠕变柔量曲线到参考湿度下获得主曲线。以 50%RH 为参考湿度,得到双对数坐标下蠕变柔量主曲线,见图 3,并得到不同湿度下的平移因子,见图 4。

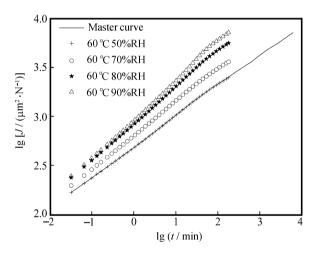


图 3 60 ℃下不同湿度的玻璃微珠/RPUF 蠕变柔量双对数图 Fig. 3 Double logarithmic plot of the creep compliance of glass microsphere/RPUF under different humidity conditions at 60 ℃

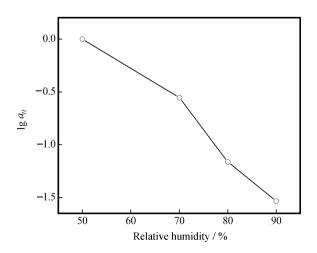


图 4 玻璃微珠/RPUF 平移因子与相对湿度的关系 Fig. 4 Shift factor vs relative humidity for glass microsphere/RPUF

利用式 (10) 对图 4 的数据拟合可得: C_1 = -3.71, C_2 = -134.74, 由此,可以得到湿度与平移因子的关系函数

$$\lg a_H = \frac{3.71 \times (H - 50)}{-134.74 + (H - 50)} \tag{11}$$

有了湿度与平移因子的关系函数,就可通过参考湿度蠕变主曲线平移得到任意湿度下玻璃微珠/RPUF的蠕变柔量曲线。

忽略瞬时弹性响应,蠕变柔量函数 J(t) 在数学上可以用幂函数模型来精确描述[21-22]:

$$J(t) = (t/\tau)^{\beta} \tag{12}$$

式中: τ 为特征驰豫时间; β 为形状参数;t 为蠕变时间。

利用式(12)对图 3 蠕变柔量主曲线进行拟合可确定特征驰豫时间 τ 和形状参数 β ,表 1 为拟合参数值,60 $\mathbb{C}/50\%$ RH 实验主曲线与理论曲线见图 5。

由表 1 可见,相关系数 R 几乎接近于 1,即利用幂函数模型能很好描述 50% RH 湿度下玻璃微珠/RPUF 蠕变柔量。由图 5 也可以看到蠕变柔量

表 1 60 ℃/50%RH 参考温湿度下玻璃微珠/RPUF 蠕变柔量主曲线参数拟合结果

Table 1 Parameter value of creep master curve of glass microsphere/RPUF at reference temperature(60 °C) and humidity(50%RH)

Parameter	$ au/ ext{min}$	β	R^2
Value	8.726 \times 10 ⁻¹⁰	0.300	0.9997

Note: τ —Relaxation time; β —Shape factor; R—Correlation coefficient.

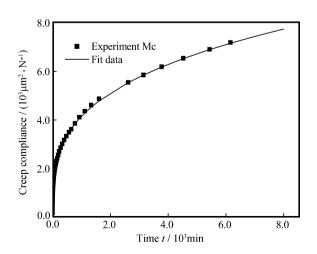


图 5 50%RH 参考湿度下玻璃微珠/RPUF 蠕变柔量主曲线

Fig. 5 Creep compliance master curve of glass microsphere/RPUF under 50 %RH

的理论曲线与通过实验曲线获得的叠合主曲线非常 吻合。蠕变柔量主曲线给出了在参考温湿度下玻璃 微珠/RPUF的长时蠕变性能,这样即可通过短时 蠕变试验预测玻璃微珠/RPUF的长期贮存性能。

3 结 论

- (1) 随着湿度的增加,玻璃微珠增强硬质聚氨酯复合泡沫塑料(玻璃微珠/RPUF)的刚度下降,储能模量变小,柔韧性增强,损耗因子值增加,蠕变柔量增大,且增幅随湿度增加而增大。
- (2)湿度对玻璃微珠/RPUF 蠕变性能的影响 具有类似于时间-温度等效原理的湿度-时间等效关 系,并给出在 60 ℃/50 % RH 参考温湿度下玻璃微 珠/RPUF 的湿度-时间的蠕变柔量主曲线和湿度平 移因子函数。
- (3) 通过湿度平移因子函数和参考湿度下蠕变 柔量主曲线可以得到任意湿度下的长时蠕变性能, 为评估玻璃微珠/RPUF 在湿热环境下长期使用的 形稳性和力学性能提供途径。

参考文献:

- [1] 朱吕民,刘益军. 聚氨酯泡沫塑料 [M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社,2004.
 Zhu Lümin, Liu Yijun. Polyurethane foam plastic [M]. 3rd edition. Beijing; Chemical Industry Press, 2004.
- [2] 丁雪佳, 薛海蛟, 李洪波. 硬质聚氨酯泡沫塑料研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28(2): 278-281.
 Ding Xuejia, Xue Haijiao, Li Hongbo. Review of rigid polyurethane foam plastic [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 28(2): 278-281.
- [3] 卢子兴, 邹 波. 短纤维增强泡沫塑料力学行为的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2005, 22(5): 1-8.

 Lu Zixing, Zou Bo. Advance of studies on the mechanical behavior of short fiber reinforced foams [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(5): 1-8.
- [4] 邹 波, 卢子兴. 单向短纤维增强泡沫塑料力学性能分析 [J]. 复合材料学报, 2008, 25(5): 98-103.

 Zou Bo, Lu Zixing. Analysis for mechanical properties of unidirectional short fiber reinforced foam plastics [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(5): 98-103.
- [5] 刘元俊, 冯永强, 贺传兰, 等. 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 [J]. 复合材料学报, 2006, 23(2): 65-70.

 Liu Yuanjun, Feng Yongqiang, He Chuanlan, et al. Compressive properties and thermal stability of glass bead reinforced rigid polyurethane foams [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(2): 65-70.
- [6] 卢子兴, 邹 波, 李忠明, 等. 空心微珠填充聚氨酯泡沫塑料的力学性能 [J]. 复合材料学报, 2008, 25(6): 175-180. Lu Zixing, Zou Bo, Li Zhongming, et al. Mechanical properties of polyurethane foams filled by micro-spheres [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(6): 175-180.
- [7] 周秋明,王建华,田春蓉. 硬质聚氨酯泡沫塑料增强技术研究 [C]//2006 年全国高分子材料科学与工程研讨会. 绵阳. 中国 化学会,中国机械工程学会,中国材料研究学会, 2006. Zhou Qiuming, Wang Jianhua, Tian Chunrong. Study on enhancement technology of rigid polyurethane foam [C]//2006 National Polymer Materials Science and Engineering Symposium. Mianyang: Chinese Chemical Society, Chinese Mechanical Engineering Society, Chinese Materials Research

- Society, 2006.
- 8] 陈晓丽,张 凯,王彤伟,等. 高密度聚氨酯硬泡吸失水性能的研究[J]. 聚氨酯工业,2003,18(3):47-49. Chen Xiaoli, Zhang Kai, Wang Tongwei, et al. Study on water absorption - desorption properties of high density [J]. Rigid Polyurethane Foam Materials, 2003, 18(3):47-49.
- [9] Sabbahi A, Vergnaud J M. Absorption of water by polyurethane foam modeling and experiments [J]. European Polymer Journal, 1993, 29(9): 1243-1246.
- [10] Sabbahi A, Bouzon J, Vergnaud J M. Absorption desorption history of water at 100 degree by polyurethane foam [J]. European Polymer Journal, 1994, 30(5); 657-660.
- [11] 杨建斌, 张文瑞. 硬质聚氨酯泡沫塑料的湿膨胀性能研究 [J]. 聚氨酯工业, 2009, 24(3): 9-12.
 Yang Jianbin, Zhang Wenrui. Study on humidity expansion property of PURF [J]. Rigid Polyurethane Foam Materials, 2009, 24(3): 9-12.
- [12] 冯 青,李 敏,顾轶卓,等. 不同湿热条件下碳纤维/环氧复合材料湿热性能实验研究 [J]. 复合材料学报,2010,27(6):16-20.
 Feng Qing, Li Min, Gu Yizhuo, et al. Experimental research on hygrothermal properties of carbon fiber/epoxy resin composite under different hygrothermal conditions [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(6):16-20.
- [13] 李敬明,周筱雨,颜熹琳. 增强硬质聚氨酯泡沫塑料的吸湿效应研究 [J]. 塑料工业,2009,37(S1):54-56.
 Li Jingming, Zhou Xiaoyu, Yan Xilin. Moisture absorption effect study of reinforced rigid polyurethane foams [J]. China Plastics Industry, 2009, 37(S1):54-56.
- [14] 刘元俊,吴立军,贺传兰. 硬质聚氨酯泡沫塑料贮存寿命预测研究 [J]. 中国塑料,2005,19(5):88-90. Liu Yuanjun, Wu Lijun, He Chuanlan. Study on the prediction of store lifetime of rigid polyurethane foams [J]. China Plastics, 2005, 19(5):88-90.
- [15] 刘元俊, 贺传兰, 邓建国. 硬质聚氨酯泡沫塑料室内贮存老化机理研究 [J]. 含能材料, 2006, 14(1): 56-58.
 Liu Yuanjun, He Chuanlan, Deng Jianguo. Aging mechanism of rigid polyurethane foam at indoor storage conditions [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2006, 14(1): 56-58.
- [16] 王 嵩,卢子兴. 复合泡沫塑料的动态力学热分析 [C]//第十五届全国复合材料学术会议论文集(下册). 北京: 国防工业出版社, 2008.
 Wang Song, Lu Zixing. Dynamic mechanical thermal analysis of the syntactic foam [C]// 15th National Conference on Composite Materials. Beijing: National Defence Industry Press, 2008.
- [17] 里德, 迪恩. 聚合物和复合材料的动态测试 [M]. 过梅丽,刘士昕,译. 上海: 上海科学技术文献出版社,1986.
 Read B E, Dean G D. The determination of dynamic properties of polymers and composites [M]. Guo Meili, Liu Shixin, trans. Shanghai: Shanghai Scientific and Technological Literature Publishing House Co Ltd, 1986.
- [18] 郑高飞, 亢一澜, 富东慧. 高分子材料湿度含量对其力学性能的影响实验研究 [J]. 实验力学, 2003, 18(1): 23-27. Zheng Gaofei, Kang Yilan Fu Donghui. An experimental research for the influence of moisture content on the mechanical properties of polymer material [J]. Journal of Experimental Mechanics, 2003, 18(1): 23-27.
- [19] 郑高飞, 亢一澜,盛 京. 湿度与时间因素对高分子材料力学性能影响研究 [J]. 中国科学 E: 工程科学, 材料科学, 2004, 34(11): 1222-1233.

 Zheng Gaofei, Kang Yilan, Sheng Jing. Research for the influence of moisture content and time on the mechanical
- properties of polymer material [J]. Science in China Ser. E: Engineering & Materials Science, 2004, 34(11): 1222-1233.
 [20] 克里斯坦森,著. 黏弹性力学引论 [M]. 郝松林,老 亮,译. 北京: 科学出版社, 1990.
 Christensen Richard M. Theory of viscoelasticity: An
- introduction [M]. Hao Songlin, Lao Liang, trans. Beijing: Science Press, 1990. [21] Hu Huiwen, Sun C T. The characterization of physical aging in polymeric composites [J]. Composites Science and
- Technology, 2000, 60(14); 2693-2698.

 [22] Hu Huiwen, Sun C T. The equivalence of moisture and temperature in physical aging of polymeric composites [J].

 Journal of Composites Materials, 2003, 37(10); 923-928.