

第六届军品防护与包装发展论坛专栏

纳米微球增强聚氨酯泡沫的制备及抗冲击应用

钟发春¹, 刘忠平¹, 朱珈庆^{1,2}, 吴先前³, 敬仕明¹

(1.中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2.重庆交通大学, 重庆 400074;

3.中国科学院力学研究所, 北京 100190)

摘要: **目的** 获得基于纳米颗粒增强的冲击吸能材料。**方法** 基于剪切增稠液体技术, 将纳米微球分散于多元醇基体中, 制备中低密度的软质聚氨酯泡沫材料, 利用 SEM、SHPB、落锤冲击和爆炸冲击波试验分析材料的结构、冲击吸能特性和冲击波衰减特性。**结果** 纳米微球增强聚氨酯泡沫材料具有优异的冲击吸能特性和冲击波衰减能力。**结论** 纳米微球增强聚氨酯泡沫材料可以应用于护具装备、缓冲包装和冲击波防护领域。

关键词: 纳米微球; 聚氨酯泡沫; 冲击吸能; 冲击波衰减

中图分类号: TQ328.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)01-0167-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.01.026

Preparation and Impact Protection Application of Nano-microsphere Enhanced Polyurethane Foams

ZHONG Fa-chun¹, LIU Zhong-ping¹, ZHU Jia-qing^{1,2}, WU Xian-qian³, JING Shi-ming¹

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

2. Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 3. Institute of Mechanics,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain the impact energy absorption materials enhanced by nano-particles. Based on the shear thickening fluid technology, nano-microsphere was dispersed in polyol and soft middle-density polyurethane foams were prepared. SEM, SHPB, drop hammer impact test and explosive shock wave test were used to analyze the structure, impact energy absorption and shock wave attenuation of the foams. The results indicated that nano-microsphere enhanced polyurethane foams had excellent impact energy absorption and shock wave attenuation. The said foams can be applied in protective gear, cushioning packaging and shock wave protection area.

KEY WORDS: nano-microsphere; polyurethane foam; impact energy absorption; shock wave attenuation

缓冲包装可以有效防止产品在装卸、运输等流通过程中遭受冲击和振动产生的机械损伤。缓冲材料包括纸、瓦楞纸板、刨花、橡胶、泡沫橡胶等,最常用的有聚苯乙烯、聚氨酯、聚乙烯泡沫材料和聚乙烯气泡薄膜等,国外还将胶粘纤维用作缓冲材料^[1-2]。软质聚氨酯泡沫具有弹性,且复原性、抗疲劳性好,是

最常用的缓冲材料^[3-4],文献[5—8]对这些材料的缓冲机理及缓冲性能进行了理论研究和实验分析。聚氨酯材料的结构和性能可以通过控制软硬链段结构和比例来控制材料的微相分离结构,进而实现对材料力学性能的设计调控^[9-13]。

BASF Wyandott 开发了一种 Rest Easy 聚氨酯泡

收稿日期: 2019-09-18

基金项目: 陆军预研资助项目(0914)。

作者简介: 钟发春(1970—),男,研究员,主要研究方向为冲击防护材料。

沫,具有可燃性小、回弹性高等优点,且价格低廉,特别适用于制作折叠式家具和仪表板等^[14]。杜邦携手英国 D3O 公司开发了新型多用途塑料防护材料,这种产品暂名为“杜邦 Hytrel 加强型 D3O”,是一种新材料,目标是用于工业保护、工装和电子产品市场等领域。D3O 材料有相关专利及专有技术,用于生产柔软、易弯曲、对速度敏感的亮橙色材料,这种材料减振性能高,可用于制造防碰撞保护产品。为了防止殉爆,美军把这种具有质量轻、多孔、可吸收动力冲击波和减震等特点的材料填充在弹药包装容器中,防止弹药发生殉爆^[15]。

在现代战争和应急救援中,都需要采取缓冲防护材料对重要装备和人员进行保护,英国 D3O 公司基于剪切增稠凝胶吸能材料,研发了多款护具装备用于个体防护和包装防护。文中基于剪切增稠液体(Shear Thickening Fluid,简称 STF)技术,利用纳米二氧化硅微球和聚氨酯多元醇复合,通过配方设计和固化工艺研究制备纳米微球增强抗冲击泡沫材料;利用 SHPB(霍普金森压杆)方法和落锤试验装置评估这种材料的冲击吸能特性,测试材料的爆炸冲击波衰减特性,并探讨这类材料在护具装备和殉爆防护方面的应用。

1 纳米微球增强的聚氨酯泡沫材料制备

文中实施过程见图 1,将计量的多元醇和自制纳米微球,以及发泡剂、催化剂、表面活性剂等助剂,通过特定的工艺混合,配成 A 料;异氰酸酯作为 B 料。将物料温度控制在 20~30 °C, A 料和 B 料在容器中快速机械搅拌混合,浇注到模具中(可以依据使用要求增加 TPU 和编织布覆膜,提高样品的耐磨性能),模具温度为 40~50 °C,反应 30 min 后脱模,最后在 80 °C 熟化 2 h,得到纳米颗粒增强聚氨酯弹性体泡沫材料。通过调控多元醇的种类和组成比例可以调整泡沫材料中基体聚合物的软硬链段比例和玻璃化温度,从而改善材料的低温性能,同时通过增加纳米微球的含量可以改进材料的抗冲击性能。

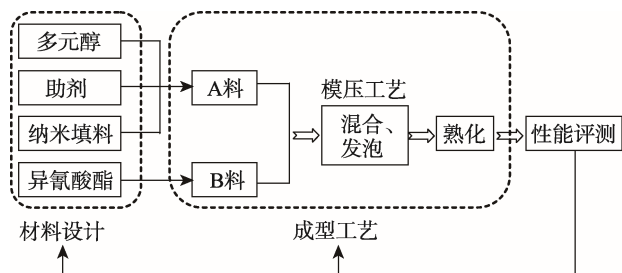


图 1 纳米微球增强聚氨酯泡沫材料制备工艺流程

Fig.1 Preparation process of nano-microsphere enhanced polyurethane foams

对所得材料(样品)进行冲击性能测试,并对配方和工艺参数做相应调整,得到结构性能优化的材料和样品(见图 2)。



图 2 纳米微球增强聚氨酯泡沫材料样品

Fig.2 Samples of nano-microsphere enhanced polyurethane foams

2 纳米增强泡沫材料的结构与性能

2.1 纳米增强泡沫材料的微观结构

采用 SEM 分析了纳米增强抗冲击泡沫材料的微观结构,发现泡沫材料具有闭孔结构,泡孔直径小于 100 μm ,且分布比较均匀;其中纳米粒子分布在泡孔壁中,呈数颗团聚的状态,与英国 D3O 材料的微观结构基本一致,见图 3。

2.2 纳米增强泡沫材料的 SHPB 动态冲击性能

通常软材料强度较低、吸能性能较差,一直是制约其在吸能领域广泛应用的重要因素。近年来,通过在软材料中填充粘胶液或固体颗粒,使得常规软材料在冲击条件下具有较高的吸能性能,在低速冲击防护领域具有很好的应用前景。文中采用霍普金森压杆(Split Hopkinson Pressure Bar, SHPB)实验,获得了纳米增强泡沫材料在不同冲击速度下的吸能能力,并和 D3O 材料做了对比,见图 4。

由于软材料的强度较低,因此实验中为了提高透射信号的幅值,子弹、入射杆和透射杆均采用低阻抗的 7075 铝合金材料,其名义屈服应力可达 530 MPa。子弹、入射杆和透射杆的尺寸分别为 $\phi 19 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$, $\phi 19 \text{ mm} \times 1800 \text{ mm}$, $\phi 19 \text{ mm} \times 1500 \text{ mm}$ 。此外,入射杆和透射杆上的应变信号通过高灵敏度的半导体应变片进行测量。实验中将纳米增强泡沫材料裁切成 $\phi 14 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的圆柱体,其中编号为 1#, 2#, 3#, 4#, 纳米微球增强抗冲击泡沫材料的密度为 0.49~0.52 g/cm^3 , D3O 试样的密度为 0.62 g/cm^3 。

测试结果表明,各种材料经屈服后展现出应力平缓上升阶段,且 2#, 3#, 4# 以及 D3O 材料具有明显的

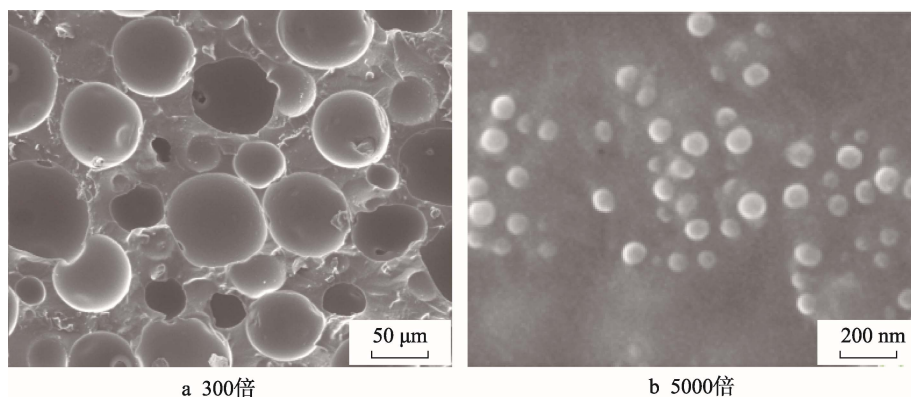


图 3 纳米微球增强聚氨酯泡沫材料的 SEM 照片

Fig.3 SEM photographs of nano-microsphere enhanced polyurethane foams

应变率强化效应。与 D3O 材料相比, 1[#], 2[#], 3[#], 4[#] 材料更柔软。基于实验结果分析, 发现 1[#], 2[#], 3[#], 4[#] 材料及 D3O 均具有良好的吸能性能, 单位质量吸能能力由小到大依次为 1[#], 2[#], 3[#], 4[#], D3O。此外, 随着变形量增加, 4[#] 材料的单位质量吸能能力逐渐接近 D3O 材料。在应变为 35% 时, 4[#] 材料的单位质量吸能能力达到 D3O 材料吸能能力的 85%。

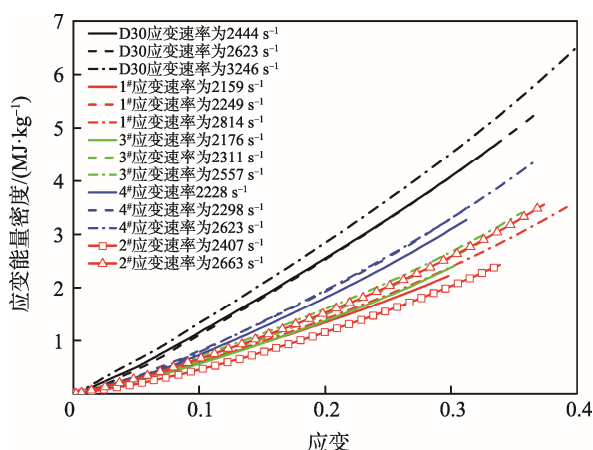


图 4 不同泡沫的应变能量密度随着应变的变化

Fig.4 Strain energy density of different foams varying with the strain

2.3 纳米微球增强泡沫材料的落锤冲击性能

利用落锤试验机测试了纳米增强抗冲击泡沫材料在室温 (23 °C) 和低温 (-10 °C) 条件下的抗冲击性能。样品厚度为 10 mm, 密度在 0.2~0.6 g/cm³ 间, 可调控, 硬度 (Shore A) 为 20~60。不同密度和硬度的抗冲击泡沫材料样品在不同温度 (-10 °C 和 23 °C) 下、不同冲击能量作用下的防护结果对比见图 5—6, 可以看出在常温条件下, 泡沫材料具有非常优异的抗冲击吸能特性; 在 10 J 的冲击作用下, 样品穿透力在 1~3 kN 之间, 随密度变化不大。在更高的冲击能量 (50 J) 作用下, 高密度样品具有更好的抗冲击性能。此外, 硬度的影响也不可忽视。

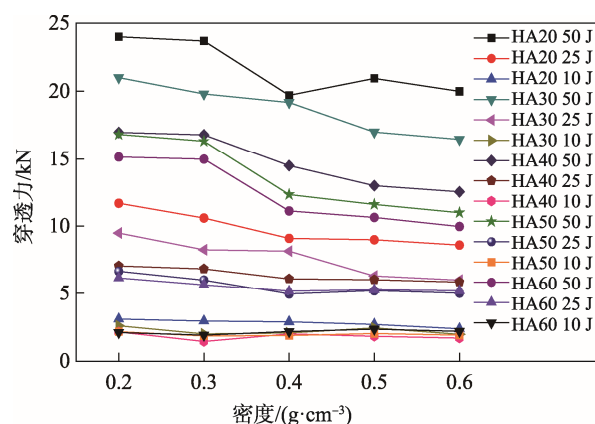


图 5 23 °C 时泡沫材料的落锤冲击吸能随密度和硬度的变化趋势

Fig.5 Trend of drop hammer impact energy absorption of foams varying with density and hardness at 23 °C

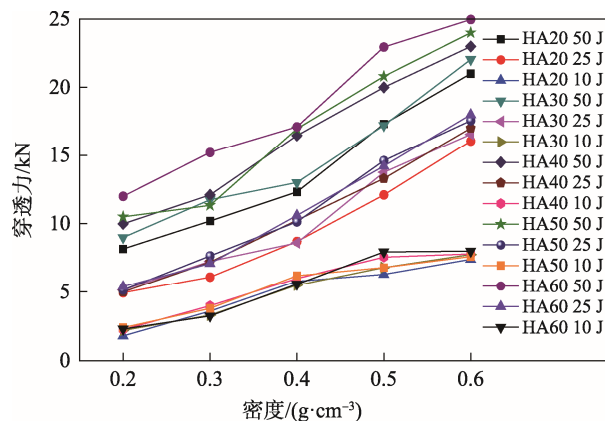


图 6 -10 °C 时泡沫材料的落锤冲击吸能随密度和硬度的变化趋势

Fig.6 Trend of drop hammer impact energy absorption of foams varying with density and hardness at -10 °C

在低温条件下, 低密度 (0.2~0.3 g/cm³) 泡沫样品具有更好的冲击吸能特性, 可以满足大多数冲击防护的需求。高密度 (0.4~0.6 g/cm³) 样品由于硬度高、变形小、抗冲击吸能下降显著 (见图 6), 因此, 改变样品的低温性能非常必要。

为了克服 D3O 类抗冲击材料不耐撕裂的缺点,文中采用三维编织纤维布作为预埋增强骨架,将纳米增强泡沫材料的原料按设计比例混合后浇注于其中发泡固化,得到了纳米增强/三维编织复合泡沫材料。按 EN1621—1 标准(落锤应在样品表面造成 50 J 能量的冲击作用,其质量为 (5000 ± 10) g,且与样品的接触面尺寸为 $40 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$),采用落锤冲击测试了纳米增强泡沫材料的冲击吸能特性,结果见表 1。

表 1 几种纳米增强/三维编织抗冲击泡沫材料的抗冲击性能

Tab.1 Impact resistance of several nano-reinforced/3D braiding impact-resistant foams

样品编号	样品信息描述	硬度范围(HA)	样品质量/g	冲击力峰值/kN
20170506-A	A	33~50	80	11.93
20170506-B	B	32~36	78	12.47
20170506-C-1	C	37	83	12.40
20170506-C-2	D	39~52	78	12.54
20170506-D-1	纯泡沫材料	36	80	13.96
20170506-D-2	纯泡沫材料	38	80	13.92

由表 1 可知, A, B, C, D 分别为 4 种纳米增强/三维编织布嵌入泡沫材料后的样品, 4 种样品间的差别不大, 相比于纯纳米增强抗冲击泡沫材料, 峰值降低约 1.5~2 kN, 表明添加三维编织骨架后, 材料的抗冲击性能有所提升, 满足 EN1621-1 护具标准, 其吸能性能与 D3O 相当。

2.4 泡沫样品的冲击波衰减特性

开展了抗冲击泡沫材料对炸药爆炸冲击波的衰减试验, 试验结构见图 7。

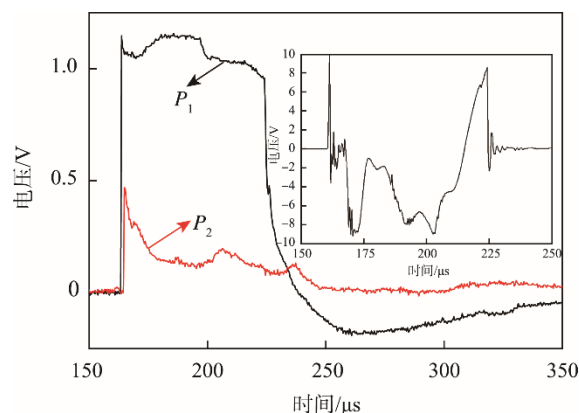


图 7 泡沫材料 TNT 爆炸冲击波加载试验

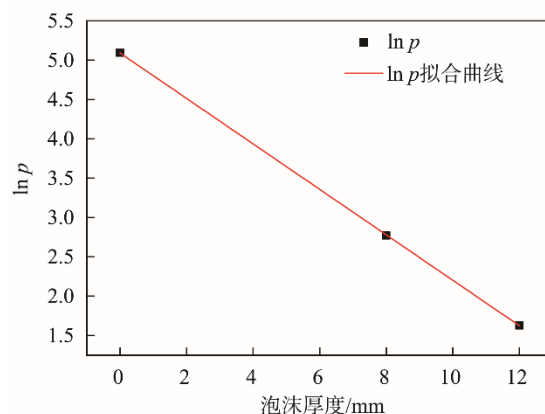
Fig.7 Load test of TNT explosive shock wave of foams

将密度为 0.45 g/cm^3 , 尺寸为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的 3 块泡沫材料叠加, 在最上面的泡沫材料和炸药(100 g TNT 药柱)间中心位置放置第 1 片 PVDF 压力传感器; 第 2 块泡沫与第 3 块泡沫间以及第 3 块泡沫背面中心位置各放置 1 片 PVDF 压力传感器, 分

别标记为 CH0, CH1 和 CH2, 测得的电压和对应的冲击波超压分别为 -3.6035 V , 16.3 GPa ; -1.1475 V , 1.6 GPa ; 0.45898 V , 0.51 GPa (见图 8)。



a PVDF 传感器测得的冲击波衰减信号



b 冲击波超压随泡沫厚度的变化

图 8 PVDF 传感器测得的泡沫材料冲击波衰减特性

Fig.8 Shock wave attenuation property of foams determined by PVDF sensor

以泡沫材料的冲击波超压对数值 ($\ln p$) - 泡沫厚度 (x) 作图见图 8b, 表明二者之间存在很好的线性关系。12 mm 的泡沫材料可以将超压为 16.3 GPa 的冲击波衰减到 0.51 GPa , 表明该类材料具有良好的冲击波衰减特性, 满足弹药殉爆的防护需求。

3 纳米增强抗冲击泡沫材料的应用研究

3.1 单兵防护护具应用

针对单兵模块化护具使用要求, 采用覆 TPU 膜和单层增强尼龙布, 制备了模块化护具样品 (见图 9, 厚度小于 10 mm , 密度约为 $0.4 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$), 并按单兵护具标准 (2.5 kg 落锤, 冲击能量为 3 J) 测试了抗冲击性能, 见表 2。结果表明, 所有护具样品的冲击力均小于 1.2 kN , 优于现有护具的冲击防护指标。

表 2 模块化护具样品的落锤冲击测试结果
Tab.2 Drop hammer impact test results of modular protective equipment sample

编号	测试值/mV	冲击力/kN
1	376.5	1.17
2	376	1.00
3	365.5	0.70

同时,考虑到纳米微球增强聚氨酯泡沫材料具有优异的冲击防护性能,因此可以将这类材料用作鞋

垫、头盔内衬以及护背、护肩等护具装备(见图 9)。

3.2 金属/吸能层/芳纶复合防护结构应用

考虑实战过程中的爆炸冲击波和破片防护需求,文中设计制备了防弹钢板/纳米微球增强聚氨酯泡沫材料/芳纶纤维板夹芯结构的复合防护结构(见图 10),其中吸能层分别采用纳米增强抗冲击材料、STF 填充金属点阵板、STF 凝胶,可以有效防护爆炸冲击波和破片。

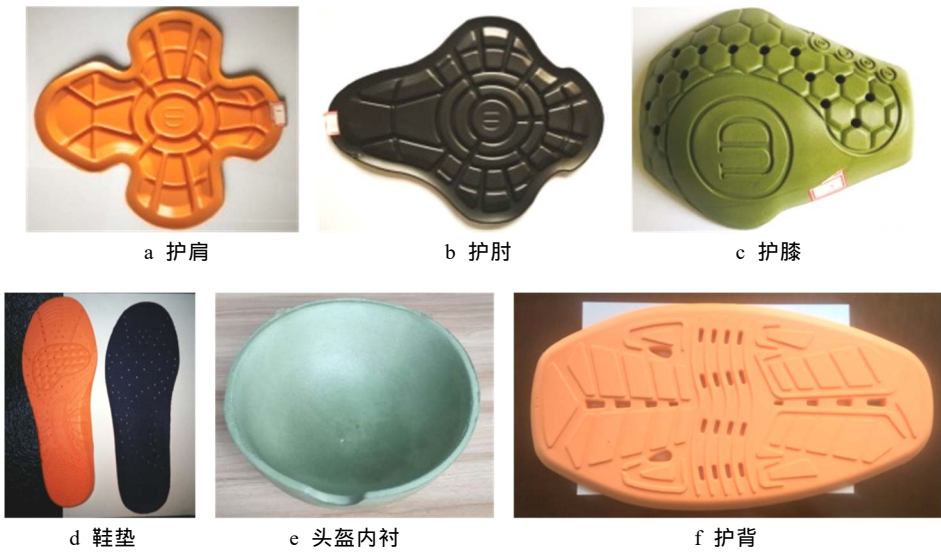


图 9 采用覆膜工艺制备的部分护具样品
Fig.9 Protective equipment samples of foams prepared by tectorial membrane process

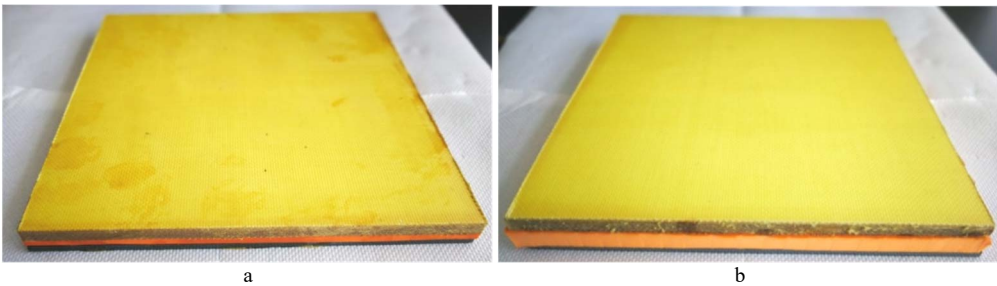


图 10 金属/吸能层/芳纶板复合防护结构
Fig.10 Combined protective structure of metal plate/energy absorbing layer/aramid fiber plate

4 结语

纳米微球增强的软质聚氨酯泡沫材料具有优异的动态冲击吸能特性, SHPB 冲击测试表明其吸能能力非常接近英国的 D3O 材料; 落锤冲击试验表明由其研制而成的个体护具装备具有良好的缓冲防护性能, 优于现有单兵护具。通过覆膜模压成型技术可以将其制成覆膜或覆布结构形式, 可进一步提升防护性能和舒适性。采用三维编制结构浇注成型的纳米微球增强软质聚氨酯泡沫材料可克服 D3O 材料易开裂的

缺点, 且可进一步提升缓冲防护能力。爆炸冲击衰减试验表明, 厚度为 1.2 cm 的纳米微球增强聚氨酯泡沫材料可以将 16.3 GPa 的冲击波衰减到 0.51 GPa, 满足弹药冲击波殉爆防护的需要。

基于文中的研究结果, 可以初步确认纳米微球增强软质聚氨酯泡沫材料可以应用于缓冲包装、单兵防护装备、武器弹药包装等领域。

参考文献:

[1] 辛丽颖. 缓冲包装材料的应用及发展[J]. 印刷技术,

- 2016(10): 42—43.
XIN Li-ying. Application and Development of Cushioning Packaging Materials[J]. Printing Technology, 2016(10): 42—43.
- [2] 滑广军, 谢勇, 李凤玲. 组合缓冲包装衬垫的缓冲性能研究[J]. 包装工程, 2016, 37(17): 108—111.
HUA Guang-jun, XIE Yong, LI Feng-ling. Study on Cushioning Performance of Combined Cushioning Packaging Gasket[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(17): 108—111.
- [3] 张海荣, 张磊, 郑鹏, 等. 缓冲包装用可生物降解聚氨酯泡沫塑料的制备与性能研究[J]. 聚氨酯, 2008(2): 94—96.
ZHANG Hai-rong, ZHANG Lei, ZHENG Peng, et al. Study on Preparation and Properties of Biodegradable Polyurethane Foam for Cushioning Packaging[J]. Polyurethane, 2008(2): 94—96.
- [4] 张勇, 谢卫红, 陈力, 等. 填充聚氨酯泡沫蜂窝纸板缓冲性能试验[J]. 解放军理工大学学报(自然科学版), 2014, 15(2): 139—145.
ZHANG Yong, XIE Wei-hong, CHEN Li, et al. Test on Cushioning Performance of Honeycomb Paperboard Filled with Polyurethane Foam[J]. Journal of PLA University of Technology (Natural Science Edition), 2014, 15(2): 139—145.
- [5] 张华良, 刘乘. 包装材料缓冲特性曲线研究及其在缓冲设计中的应用[J]. 西北轻工业学院学报, 1990, 8(3): 45—48.
ZHANG Hua-liang, LIU Cheng. Study on Cushioning Performance Curve of Packaging Materials and Its Application in Cushioning Design[J]. Journal of Northwest Institute of Light Technology, 1990, 8(3): 45—48.
- [6] 卢富德, 高德. 考虑蜂窝纸板箱缓冲作用的产品包装系统跌落冲击研究[J]. 振动工程学报, 2012, 25(3): 335—341.
LU Fu-de, GAO De. Study on Drop Impact of Product Packaging System Considering Cushioning Effect of Honeycomb Carton[J]. Journal of Vibration Engineering, 2012, 25(3): 335—341.
- [7] 徐晓锋. 新材料 D3O 造就的神奇滑雪服[J]. 中国纤检, 2006(5): 48.
XU Xiao-feng. Magical Ski Suits Made of New Materials D3O[J]. China Fiber Inspection, 2006(5): 48.
- [8] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 5—12.
LI Shao-xiong, LIU Yi-jun. Polyurethane Resin and Its Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 5—12.
- [9] 陈鼎南. 聚氨酯浇铸设备及制品工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 27—21.
CHEN Ding-nan. Polyurethane Pouring Equipment and Its Product Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 27—21.
- [10] 孔宪志, 孙东洲, 祝铁军, 等. J-189 双组份聚氨酯胶粘剂的研制[J]. 粘结, 2004, 25(1): 19—21.
KONG Xian-zhi, SUN Dong-zhou, ZHU Tie-jun, et al. Preparation of J-189 Two-component Polyurethane Adhesive[J]. Adhesion, 2004, 25(1): 19—21.
- [11] 钟萍. 聚氨酯(脲)涂层冲蚀磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2007, 27(5): 557—450.
ZHONG Ping. Study on Erosion Wear Properties of (Urea) Coatings[J]. Journal of Tribology, 2007, 27(5): 557—450.
- [12] 刘玉田. 聚氨酯结构胶粘剂[J]. 世界橡胶工业, 2002, 29(3): 26—28.
LIU Yu-tian. Polyurethane Structural Adhesive[J]. World Rubber Industry, 2002, 29(3): 26—28.
- [13] 廖圣洁, 林国欣, 杨秀深. 空降携行装备缓冲包装设计与分析[J]. 包装工程, 2016, 37(17): 11—14.
LIAO Sheng-jie, LIN Guo-xin, YANG Xiu-shen. Design and Analysis of Cushioning Packaging for Airborne Equipment[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(17): 11—14.
- [14] 徐兰英. 新型 Rest Easy 聚氨酯泡沫缓冲垫[J]. 聚氨酯工业, 1986(2): 52.
XU Lan-ying. A New “Rest Easy” Type of Polyurethane Foam Buffer Pad[J]. Polyurethane Industry, 1986(2): 52.
- [15] 郑智, 安雅琴, 李振克. 美军弹药包装的方式、技术及特点[J]. 外军军交运输, 2013(4): 27—28.
ZHENG Zhi, AN Ya-qin, LI Zhen-ke. Packaging Methods, Techniques and Characteristics of US Military Ammunition[J]. Foreign Military Transportation, 2013(4): 27—28.