

## 综合性高分子化学实验设计：硬质聚氨酯泡沫材料制备与性能表征

杨凯, 毕戈华, 张永, 靳德林, 徐子崴, 王倩, 邢令宝\*

山东理工大学化学化工学院, 山东 淄博 255000

**摘要:** 针对传统“高分子化学实验”课程教学中, 存在综合性、研究性实验项目少, 不能支撑“新工科”人才实践和创新能力培养要求等问题, 开发了硬质聚氨酯泡沫材料制备与性能表征综合实验项目。采用全水发泡体系, 通过调节发泡剂和阻燃剂用量, 制备了七组聚氨酯泡沫材料, 然后采用国标方法表征了材料的表观密度、压缩强度和氧指数, 分析了发泡剂和阻燃剂不同配比对泡沫材料性能的影响及原因。本实验贴近高分子产业发展, 突出综合性和研究性, 教学过程实现了基本实验技能与科学研究方法训练的有机结合, 有助于提升高分子化学实验课程“创新性、高阶性和挑战度”, 支撑“新工科”人才培养。

**关键词:** 新工科; 硬质聚氨酯泡沫; 高分子化学实验; 综合实验项目

**中图分类号:** G64; O6

## Comprehensive Polymer Chemistry Experiment Design: Preparation and Characterization of Rigid Polyurethane Foam Materials

Kai Yang, Gehua Bi, Yong Zhang, Delin Jin, Ziwei Xu, Qian Wang, Lingbao Xing\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, Shandong Province, China.

**Abstract:** In response to the problems of lack of comprehensive and research-oriented experimental projects in traditional “Polymer Chemistry Laboratory” courses, which cannot meet the requirements for practical and innovative abilities of “emerging engineering” talents, a comprehensive experimental project on the preparation and characterization of rigid polyurethane foam materials has been developed. By using a fully water-based foaming system and adjusting the dosage of foaming agent and flame retardant, seven groups of polyurethane foam materials were prepared. Then, the apparent density, compressive strength, and oxygen index of the materials were characterized using national standard methods. The influence and reasons for different ratios of foaming agent and flame retardant on the properties of foam materials were analyzed. This experiment closely aligns with the development of the polymer industry, highlighting comprehensiveness and research-oriented nature. The teaching process integrates basic experimental skills with scientific research methods training, which helps enhance the “innovativeness, high-level thinking, and challenge” of the polymer chemistry laboratory course and support the cultivation of “emerging engineering” talents.

**Key Words:** Emerging engineering education; Rigid polyurethane foam; Polymer chemistry experiment; Comprehensive experimental project

### 1 引言

为应对新一轮科技革命与产业变革, 支撑国家创新驱动发展, 2017年, 教育部启动并积极推进

收稿: 2023-08-09; 录用: 2023-08-30; 网络发表: 2023-10-11

\*通讯作者, Email: lbxing@sdut.edu.cn

基金资助: 山东省化学教指委教学研究项目(SDHX-ZD-2022-8); 山东理工大学课程思政教育教学改革项目

“新工科”建设<sup>[1]</sup>。“新工科”人才培养以为国家培养实践能力强、创新能力强、具备国际竞争力的高素质复合型人才为目标<sup>[2,3]</sup>。积极革新教学内容,创新教学方法,提升课程的“创新性、高阶性和挑战度”,对支撑“新工科”人才培养质量提升具有十分重要的意义<sup>[2,3]</sup>。

高分子化学实验是面向高分子专业,或化学专业、应化专业和化工专业高分子培养方向开设的基础实验课程,是培养高分子科学领域人才的核心实践课程。该课程在多数高校的实验内容主要是本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合四大基本聚合方法,这对提升学生高分子化学实验基本技能非常重要<sup>[4,5]</sup>。但上述实验一般为演示性和验证性实验,高分子化学实验教学中仍存在综合性、研究性实验项目偏少的问题,无法达到“两性一度”的课程建设要求,不能很好地支撑“新工科”人才对实践和创新能力培养的要求<sup>[4,5]</sup>。这主要是由于多数聚合物制备过程时间偏长、合成工艺控制要求相对严格、材料性能评价角度偏少,而不便于设计成综合性实验项目。因此本项目开发了聚合物制备速度快、操作难度适中、贴近高分子产业发展的综合性、研究性实验项目,以提升本课程的“创新性、高阶性和挑战度”,支撑高分子科学领域“新工科”人才培养。

聚氨酯(Polyurethane, PU),是指分子结构中含有氨基甲酸酯结构单元的聚合物,是一类产品形态多样的多用途合成树脂。它以泡沫塑料、弹性体、涂料、胶黏剂、纤维、合成革以及铺装材料等产品形式,广泛地应用于交通运输、建筑、家具、纺织服装、石油化工、医疗和国防等领域,逐渐发展成为世界上第五大合成材料<sup>[6-8]</sup>。近十几年,中国是全球聚氨酯材料发展最快的国家,已经成为最大的聚氨酯生产国和消费国,占全球45%以上<sup>[7]</sup>。聚氨酯材料也已被列为国家重点发展的先进新材料<sup>[9]</sup>。硬质聚氨酯泡沫材料是我国聚氨酯材料中占比最大的产品形式,具有质轻、强度高和绝热性能好等优点,是世界公认的规模化应用中综合性能最佳的保温材料,广泛应用于冷库、建筑、管道、家电和船舶等领域<sup>[10]</sup>。

作为近十几年快速发展起来的新材料,聚氨酯相关实验项目在传统的高分子实验教学中一般不被涉及。将贴近高分子产业发展的聚氨酯制备实验项目融入教学过程,可以丰富课程内容,提升学生创新创业能力。另一方面,硬质聚氨酯泡沫材料具有制备速度快(一般1到5分钟成型,30分钟到1小时熟化)、性能测试角度多样以及物料配比对制品性能影响明显等特点<sup>[8]</sup>,这便于将其开发成综合性、研究性实验项目,更好地支撑学生科学探究和创新意识的培养。本团队基于文献调研和已有研究基础<sup>[11,12]</sup>,设计开发了硬质聚氨酯泡沫材料制备与性能表征综合实验项目。

## 2 实验部分

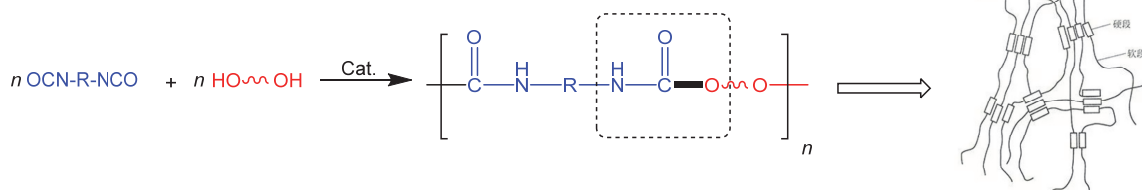
### 2.1 实验原理

聚氨酯是以多异氰酸酯和多元醇为基本原料,通过逐步加成聚合反应形成的一类以氨基甲酸酯为结构单元的高分子化合物(图1a)。微观形态结构中,强极性的氨基甲酸酯等基团通过分子间氢键,聚集形成硬段微相区;极性较弱的聚醚或聚酯链段聚集在一起形成软段相区,产生微观相分离,赋予聚氨酯材料极宽的力学性能范围(图1a)<sup>[8]</sup>。聚氨酯泡沫塑料,是指大量微细孔和聚氨酯树脂孔壁经络组成的多孔性聚氨酯材料。在聚氨酯泡沫制备中,物料中的水作为化学发泡剂,与异氰酸酯反应生成不稳定的氨基甲酸中间体后,分解释放CO<sub>2</sub>气体形成泡孔,即发泡反应(图1b)。多异氰酸酯和多元醇在催化剂、发泡剂、匀泡剂和阻燃剂等助剂的协同作用下,经历泡孔形成、泡沫增长和泡沫稳定三个阶段后形成多孔材料(图1c)<sup>[8,11]</sup>。通过调整原料品种及配方等,可以调控软段长度及交联密度等,制备不同软硬程度的聚氨酯泡沫材料,主要分为弹性较好的软质聚氨酯泡沫材料、脆性的硬质聚氨酯泡沫材料和介于两者之间的半硬质聚氨酯泡沫材料三类<sup>[8,11]</sup>。

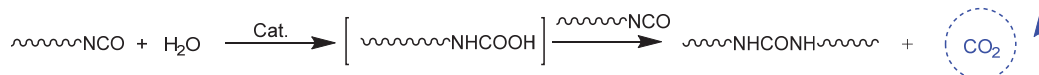
在聚氨酯泡沫制备中,还经常使用氯氟烃类或烷烃类低沸点物理发泡剂,它们可以吸收上述加成聚合反应放出的热量而气化发泡<sup>[8,11]</sup>。但上述物理发泡剂存在沸点低不易存储、污染环境或易燃易爆等问题,在基础实验教学中不便使用。因此本作品采用纯水发泡体系,选用与之适配的聚醚多元醇、催化剂和匀泡剂等,制备过程绿色安全。

硬质聚氨酯泡沫材料作为保温材料，一般需要测试表观密度、压缩强度、尺寸稳定性、闭孔率、导热系数和氧指数等。综合考虑仪器设备通用性和性能测试时长等因素，本作品选择表观密度、压缩强度和氧指数为材料性能测定指标<sup>[8,11]</sup>。泡沫材料表观密度主要取决于泡沫形成过程中气体生成量，可以通过调整配方中发泡剂水的用量，制备一系列不同密度的泡沫材料。压缩强度，是指在试样上施加载荷直至试样发生屈服现象或者破坏时，试样单位面积所承受的压力，是表征泡沫材料机械性能和承压能力的重要指标。氧指数，是指试样在氧氮混合气流中，维持平稳燃烧所需的最低氧气浓度，以氧气所占体积百分数的数值来表示，是判断材料阻燃性能的重要指标。未经过阻燃处理的硬质聚氨酯泡沫为易燃材料，在建筑保温等领域应用受限，可以采用配方中添加阻燃剂或选用阻燃聚醚来提高材料阻燃性能<sup>[8,11]</sup>。

### a 聚氨酯制备原理



### b 发泡反应原理



### c 泡沫形成过程

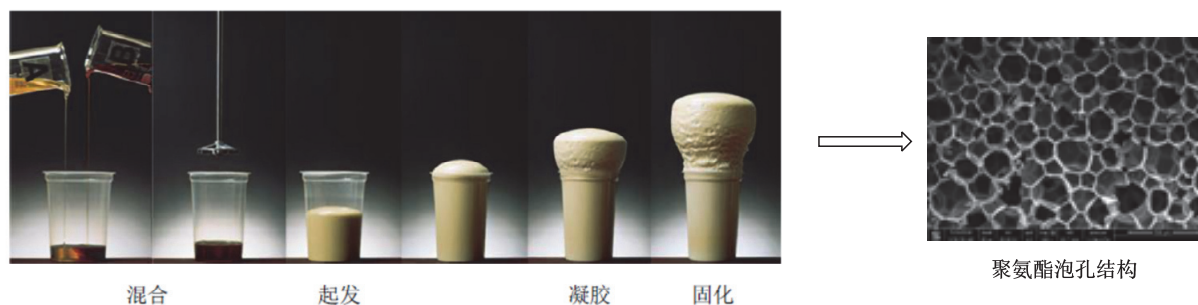


图1 硬质聚氨酯泡沫制备原理简介

## 2.2 试剂

聚醚多元醇G350，佳化化学股份有限公司；磷酸三(1-氯-2-丙基)酯，阻燃剂TCPP，青岛联美化工有限公司；甲基膦酸二甲酯，阻燃剂DMMP，青岛联美化工有限公司；五甲基二乙烯三胺，催化剂PC-5，赢创特种化学(上海)有限公司；*N,N*-二甲基环己胺，催化剂PC-8，赢创特种化学(上海)有限公司；三乙烯二胺(33%的乙二醇溶液)，催化剂A33，赢创特种化学(上海)有限公司；泡沫稳定剂B8433，德国高施米特公司；多苯基多异氰酸酯，PM200，烟台万华化学股份有限公司。以上试剂均为工业级，都是聚氨酯行业通用、市售可得原料。

## 2.3 仪器和表征方法

泡沫制备仪器：电子天平，AUW220D型，日本岛津公司；高速分散机，SF0.4KW型，江阴市永宏化工机。性能测试仪器：万能材料试验机，Gotech TCS-2000型，高铁科技股份有限公司；氧指数分析仪，HG-JF3A型，江苏卓恒测控技术有限公司。

表征方法:

(1) 样块制备。

首先用切刀将泡沫去皮,再切成规格为50 mm × 50 mm × 50 mm的样块A,用于表观密度测定;切成规格大约为125 mm × 10 mm × 10 mm的长条样块B,用于氧指数测定;切成规格为50 mm × 50 mm × 50 mm的样块C,并标注水平及垂直面,用于压缩强度测定。

(2) 表观密度测定。

取样块A,按照GB/T 6343-2009《泡沫塑料及橡胶表观密度的测定》的方法测定泡沫样品的表观密度。首先用电子天平称量泡沫试样的质量,记作 $m$ ;根据长、宽、高计算样块体积 $V$ ;最后通过 $m/V$ 计算得出表观密度 $\rho$ (单位为 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )。

(3) 压缩强度测定。

按照GB/T 8813-2008《硬质泡沫塑料压缩性能测定》测定泡沫样品的压缩强度。将样块C沿垂直方向放在万能材料试验机中间,通过电脑操作,设定预载为100 pa,压缩速度为10  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ,测出泡沫塑料样品的压缩强度(单位为kPa)。

(4) 氧指数测定。

按照GB/T 2406.2-2009《塑料用氧指数法测定燃烧行为》的方法,使用氧指数分析仪测定泡沫样品的氧指数。首先,将样块B垂直固定于透明燃烧筒内,调控一定比例的向上流动氧氮混合气流。待气流稳定后,点燃试样上端,观察燃烧现象:试样的燃烧时间超过3 min或火焰前沿超过样块一半时,需降低氧气浓度;试样的燃烧时间不足3 min或火焰前沿不到样块一半时,需提高氧气浓度;如此反复操作,从上下两侧逐渐接近规定值,至两浓度差小于0.2%,即为氧指数。

## 2.4 实验步骤

(1) 基于本团队前期研究基础和文献调研结果<sup>[11,12]</sup>,设计了如表1所示的聚醚多元醇组合料(简称白料)配方表:聚醚多元醇选用纯水发泡体系下性能较好的G350型聚醚;选用TCPP和DMMP这两种常用的含卤和磷系阻燃剂;催化剂体系选用催化剂PC-5、PC-8和A33复配体系,并选用B8433型硅油作为泡沫稳定剂。7个配方中保持聚醚、催化剂和泡沫稳定剂用量不变,调节不同比例的水和阻燃剂。

依据配方表1,每个配方配制约350 g白料:根据配方比例依次称取各物料于300 mL一次性塑料杯中,用玻璃棒在室温下搅拌5-10 min,并依次编号为料1-7,完成白料配制。

表1 聚醚多元醇组合料配方(单位: g)<sup>a</sup>

原料	料1	料2	料3	料4	料5	料6	料7
聚醚G350	100	100	100	100	100	100	100
阻燃剂TCPP	25	25	25	0	30	15	0
阻燃剂DMMP	0	0	0	0	0	15	30
发泡剂水	2	3	4	3	3	3	3
催化剂PC-5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
催化剂PC-8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
催化剂A33	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
泡沫稳定剂B8433	2	2	2	2	2	2	2

<sup>a</sup>物料以质量比计算;每100 g聚醚加入相应质量比例的其他物料

(2) 泡沫制备:将100 g多苯基多异氰酸酯PM200(简称黑料)称量加入100 g白料中,使用高速分散机在800  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下搅拌10 s左右,将混匀的物料倒入纸质模具中,观察泡沫生长过程,待体积不再

变大后,测试材料是否还有“拉丝”现象,彻底结皮后,记录时间,继续放置熟化30 min,泡沫材料制备完成。每个配方平行制备三个泡沫材料,并依照2.3小节的样块制备方法制备三组样块(制备的泡沫材料与样块如图2所示)。

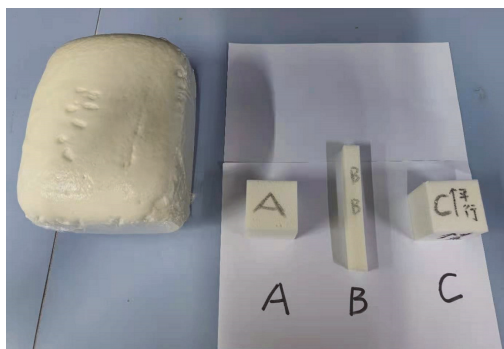


图2 制备的硬质聚氨酯泡沫及表征样块

(3) 依照2.3小节的表征方法,测定上述过程制备的21个泡沫样品的表观密度、压缩强度和氧指数,即每个配方平行测定三组数据,取平均值为最终数据。

需要说明的是,虽然氧指数测定需要点火操作,看似存在一定危险。但氧指数测定过程在通风橱中进行,规范操作下非常安全。本科实验教学中,很多学生不能理性分析和对待实验过程中的安全隐患,经常出现过于谨慎而不敢进行实验等现象。因此实验教学中,引入此类有一定难度和挑战性的实验操作,有利于培养学生实验安全意识、实验信心和理性分析判断实验安全隐患的能力,提升学生实践能力。

### 3 结果与讨论

七组聚氨酯泡沫材料表观密度、压缩强度和氧指数测定结果如表2所示。

表2 不同配方制备硬质聚氨酯泡沫性能表征结果

项目	料1	料2	料3	料4	料5	料6	料7
表观密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	67.2	45.6	37.1	37.8	46.1	45.1	44.1
压缩强度/kPa	442.2	303.8	188.1	188.4	280.2	252.8	212.6
氧指数/%	21.6	21.5	21.4	< 21	21.8	23.1	22.8

由料1、料2和料3数据对比发现,随着水的用量提高,气体生成量增大而使密度下降,同时气体溢出量(未被封闭在泡沫内气体)也逐渐增大而使密度下降趋势变缓;另一方面,随着材料密度下降,泡孔壁厚度减下,泡沫材料承压能力下降,压缩强度明显减小。还发现在同等比例阻燃剂情况下,不同密度材料阻燃性能相当。

由料2和料4-7数据发现,不加阻燃剂的料4制备泡沫材料为易燃材料,在空气条件下即可持续燃烧;随着阻燃剂用量提升(料2 vs. 料5),材料阻燃性能略有升高,而使用复配阻燃剂较单一阻燃剂时(料6 vs. 料5和料7),材料阻燃性能提升明显。实验结果还表明,在此配方体系中,单一使用DMMP较TCPP有更好的阻燃效果(料5 vs. 料7)。另外,我们还发现在水用量一样的条件下,随着阻燃剂用量提高,材料表观密度基本不变,但是压缩强度逐渐下降,尤其是使用DMMP越多,压缩强度下降越大。这主要是因为两种阻燃剂,都有一定的“溶剂”作用,而产生“溶泡”现象,损伤泡孔壁,使压缩强度下降。需要说明的是,料4未加入任何阻燃剂,因此虽然也是加入3份水,但水在白料中占比是

提升的，而使制备泡沫材料表观密度和压缩强度明显下降。

综合上述研究过程，本项目设计了如表3所示的《硬质聚氨酯泡沫材料制备与性能表征》实验项目教学建议。教学过程以40人左右为例，分成20小组，每组配制约120 g白料，制备一个泡沫材料；另外指导教师制备一个泡沫材料进行材料制备和性能表征演示实验，共计21组材料与实验数据，对应于表1和表2。最后汇总所有实验数据，引导学生采用科学研究方法完成实验数据处理、实验结果讨论与分析等。本实验项目建议指导教师1–2名，实验学时8–10学时，约8小时，根据学情分析和实验室条件选择性能表征。

表3 “硬质聚氨酯泡沫材料制备与性能表征”实验项目教学建议

项目	实验环节	教学内容	教学时长	注意事项	备注
1	聚氨酯泡沫制备  表征方法介绍	1) 指导教师讲授聚氨酯泡沫制备原理及方法 2) 指导教师以料1-1为例演示白料配制及聚氨酯泡沫制备方法与过程 3) 学生分组配制白料，制备泡沫  教师讲授表观密度、氧指数和压缩强度测定实验原理及方法	1.5 h	1) 高速分散机搅拌时要尽量充分 2) 实验中注意减少物料飞溅	1) 泡沫制备后需要放置熟化30 min，在此期间进行表征方法理论讲授 2) 建议配备5–7台电子天平和高速分散机或机械搅拌
2	性能表征	1) 表观密度测定 2) 压缩强度测定 3) 氧指数测定 4) 三大组循环	0.5 h 1 h 1.5 h 约4.5 h	强调要求氧指数测定按照实验规程操作进行	1) 分三大组循环进行 2) 建议配备一台万能材料试验机 3) 建议配备两台氧指数测定仪，如果仅使用一台氧指数仪，可根据已有实验结果给定学生相对准确氧指数参考数据，以便快速测定
3	数据汇总与处理	1) 汇总21组表征数据 2) 每小组计算平均值，参考表2制作性能表征数据表	0.5 h	数据汇总时，注意检查是否存在偏差过大实验数据组	指导教师料1-1制备泡沫实验数据作为一组汇总
4	结果与讨论	分小组分析实验数据，完成实验结果总计与讨论报告	1 h		注意引导启发学生透过实验数据总结和发现更多实验结果，并分析可能原因
5	实验总结	1) 教师与学生讨论总结实验过程 2) 收拾实验室、完成实验	0.5 h		
6	总计		8 h		

为了进一步提高本实验的创新性、高阶性和挑战度，本项目根据学生情况还可以增加学生自主设计配方和增加自选性能测试环节。(1) 自主设计配方环节主要以如下方式开展：a) 经过上述实验环节的训练，可以引导学生继续查阅相关资料并在原配方基础上自主设计配方，以提升材料的阻燃等综合性能，例如自主设计三元阻燃体系或使用阻燃聚醚等。然后学生提交配方和实验方案，并附实验设计合理性分析报告；b) 由指导教师确认实验方案安全性后，学生可自主开展实验并提交实验报告等。(2) 自选性能测试环节可以引导学生测试材料的保温性能等，但考虑到导热系数测定仪价格高昂，大部分基础实验室不具备测试条件，可以引导学生进行保温性能竞赛。例如各组同学分别制备材料厚度和形状一致的保温盒，加入等质量碎冰，对比各组的保温效果等，实现泡沫材料保温性能的定性评价。

山东理工大学化学化工学院开发的“聚氨酯绿色发泡虚拟仿真实验项目”在国家虚拟仿真实验

教学项目共享服务平台已获认证<sup>[13]</sup>, 本作品所开发实验项目还可以与其结合, 探索“线上虚拟仿真实验+线下实操实验”的教学模式, 提升实验课程教学质量。

#### 4 结语

本项目将国家重点发展的聚氨酯材料引入高分子化学实验教学, 开发了一个全水发泡体系的硬质聚氨酯泡沫材料制备与性能表征综合实验项目。通过调节发泡剂和阻燃剂用量, 制备了七组聚氨酯泡沫材料, 然后采用国标方法表征了材料的表观密度、压缩强度和氧指数, 分析了发泡剂和阻燃剂不同配比对泡沫材料性能的影响及原因。

本项目材料制备过程操作简便、成型快速、绿色安全, 性能表征方法均为高分子材料领域常用技术手段, 适合于培养学生基本实验技能。实验教学中引入发泡剂和阻燃剂变量, 引导学生建立高分子材料中“合成-结构-性能-应用”思维模式。同时实现了基本实验技能与科学研究方法训练的有机结合, 有助于培养学生的创新意识和创新思维, 提升学生基本科研能力。最后, 本项目基于实验内容设计了适合本科实验教学的教学过程, 希望对高分子化学实验课程“创新性、高阶性和挑战度”提升, 以及“新工科”人才培养质量提升有一定作用。

#### 参 考 文 献

- [1] 教育部高等教育司关于开展新工科研究与实践的通知. [2023-03-01]. [http://www.moe.gov.cn/s78/A08/tongzhi/201702/t20170223\\_297158.html](http://www.moe.gov.cn/s78/A08/tongzhi/201702/t20170223_297158.html)
- [2] 教育部关于加快建设高水平本科教育全面提高人才培养能力的意见. [2023-03-01]. [http://www.moe.gov.cn/srcsite/A08/s7056/201810/t20181017\\_351887.html](http://www.moe.gov.cn/srcsite/A08/s7056/201810/t20181017_351887.html)
- [3] 贾广信, 焦伟洲, 李裕. 教育理论与实践, **2021**, *41* (9), 48.
- [4] 雷洪, 霍冀川, 张廷红, 黄鹤燕. 大学化学, **2021**, *36* (5), 2010083.
- [5] 陈荣源, 张晓静, 何领好, 张忠厚, 韩琳, 杨皓然, 周立明. 广州化工, **2021**, *49* (7), 168.
- [6] Delebecq, E.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 80.
- [7] 朱长春, 吕国会. 聚氨酯工业, **2015**, *30* (3), 1.
- [8] 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [9] 国务院关于印发《中国制造2025》的通知. [2023-03-01]. [http://www.gov.cn/zhengce/content/2015-05/19/content\\_9784.htm](http://www.gov.cn/zhengce/content/2015-05/19/content_9784.htm)
- [10] Guo, A.; Javni, I.; Petrovic, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *77*, 467.
- [11] 李新超, 毕戈华, 魏伟, 黄骏峰, 毕玉遂. 聚氨酯工业, **2017**, *32* (5), 60.
- [12] 毕玉遂, 毕戈华. 碳酸有机胺盐类化合物及其作为发泡剂的用途. 中国, CN107089910A[P]. 2017-08-25.
- [13] 国家虚拟仿真实验教学项目共享服务平台: 聚氨酯绿色发泡虚拟仿真实验项目. [2023-09-27]. <http://www.ilab-x.com/details/v4?id=3353&isView=true>