

PUR 弹性体/超细滑石粉复合材料的结构及性能研究^{*}

陈亚东 张时魁 张慧波 张永春

(宁波职业技术学院生化系, 宁波 315800)

摘要 通过对聚氨酯(PUR)弹性体/超细滑石粉复合材料进行X射线衍射、红外光谱和热重分析,研究了该复合材料的结构及性能。结果表明,在PUR弹性体中添加适量(质量分数15%左右)的超细滑石粉,可使滑石粉与PUR弹性体相互融合,形成了异相成核的复合结构,从而使PUR弹性体中的软段、硬段、滑石粉颗粒形成相互作用的聚集体系,提高了PUR弹性体的综合力学性能及热稳定性。

关键词 聚氨酯弹性体 超细滑石粉 复合材料 性能

聚氨酯(PUR)树脂是由异氰酸酯与多元醇反应制成的一种具有氨基甲酸酯链段重复结构单元的高分子材料,其弹性模量介于橡胶和塑料之间,既有橡胶的柔性,又有塑料的刚性,具有良好的使用性能、加工性能和优异的耐磨性、耐冲击性、耐低温、耐臭氧、绝缘等特性,是应用较为广泛的一种新型的高分子材料。对PUR弹性体进行改性使其成为高性能的工程材料,是高分子材料科学与工程应用的重要内容^[1]。

在有机高分子材料中填充无机矿物制成复合材料,是提高高分子材料的综合性能、降低材料成本的有效方法^[2]。超细滑石粉(以下简称“滑石粉”)是一种新型无机填料,其化学成分主要是硅、铝、镁等的复合盐。因滑石粉中含铁等杂质极少,白度高,且有较低的折光指数和细而均匀的粒径,因而添加适量滑石粉的高分子材料仍能呈现出良好的半透明性和外表颜色。纯滑石的结构由一层水镁石($\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$)夹于两层二氧化硅之间构成,层间彼此叠加,相邻的滑石层依靠弱的范德华力结合。当对其施加剪切作用时,很容易发生层间的相互滑动。滑石粉对大多数化学试剂呈现惰性,与酸接触不分解,是电的不良导体,导热性低且耐热冲击性高,加热到900℃的高温仍不分解。滑石粉的这些优良性质使它成为一种很好的填充剂^[3],可用于高分子材料的填充。

用滑石粉来改性PUR弹性体,是改善PUR的综合力学性能及热性能、开拓滑石粉改性高分子材料应用领域的一种有益尝试。

笔者利用经硅烷偶联剂处理的滑石粉与PUR弹性体制成了PUR弹性体/滑石粉复合材料,并研究了这种复合材料的结构及滑石粉对PUR的热学、力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

聚醚多元醇:N-204,江苏钟山化工有限公司;

1,4-丁二醇(BDO):分析纯,中国医药上海化学试剂公司;

甲苯二异氰酸酯(TDI):2,4/2,6-异构体(质量比80/20),工业品,日本三井武田株式会社;

超细滑石粉:10 μm,辽宁海城滑石粉厂;

硅烷偶联剂:KH-550(γ-氨丙基三乙氧基硅烷),南京翔飞化学研究所。

1.2 实验仪器

全自动X射线衍射(XRD)仪:D/Max2400型,日本Rigaku公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Avatar370型,美国Nicolet公司;

热重(TG)分析仪:STA409型,德国Netzsch公司;

电子万能试验机:CM5104型,深圳新三思集团。

1.3 试样制备

(1) 滑石粉表面处理

将KH-550按滑石粉质量的1%配制成95%的乙醇溶液,加入滑石粉中,再放入低频超声空化场发生器中,调整超声波工作条件为工作时间60 s,间歇时间20 s,工作次数45次,功率600 W左右,变幅杆为15 mm;工作循环两次,总工作时间为2 h。处理后取出晾干,再放入120℃的烘箱中干燥1 h,备用。

(2) 试样制备

^{*} 宁波市自然科学基金重点资助项目(2007 A610036)

收稿日期:2008-06-17

PUR 弹性体/滑石粉复合材料的制备工艺流程如图 1 所示。

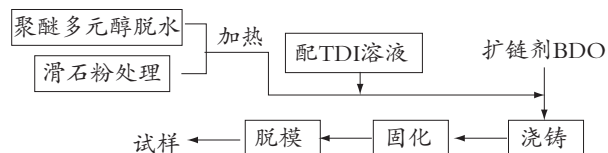


图 1 PUR 弹性体/滑石粉复合材料的制备工艺流程

根据图 1 所示的工艺流程,将聚醚多元醇加入 500 mL 装有温度计和搅拌器的 4 口烧瓶中,在 100 ~110℃下真空脱水 1 h,然后降温到 80℃,加入滑石粉,搅拌 30 min 后再加入定量的 TDI 溶液,80℃保温反应 1 h,再降温到 55℃后加入扩链剂 BDO,快速搅拌,控制反应温度不超过 90℃,10 min 后将反应物倒入温度为 80 ~100℃的涂有脱膜剂的模具中,在 130℃下固化 6 h,脱模后制成标准试样。

1.4 测试与表征

(1) XRD 分析:实验条件为 Cu 靶, K_{α} ($\lambda = 0.154$ nm) 辐射,后单色管,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描速率为 $2(^{\circ})/\text{min}$,试样为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的光滑小片。

(2) FTIR 分析:光谱范围 $350 \sim 7\,400\text{ cm}^{-1}$,设定分辨率为 0.1 cm^{-1} 。

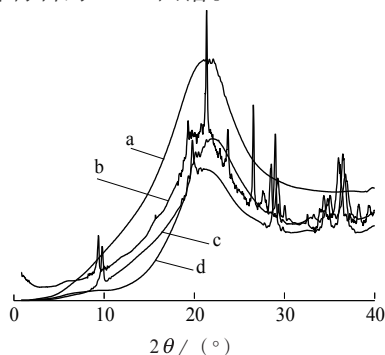
(3) TG 分析:试样为 4 ~10 mg,气氛为 N_2 ,气流量为 80 mL/min,测试范围为 $-70 \sim 100^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

(4) 拉伸性能按 GB/T 1042-1992 测试,拉伸速率 50 mm/min,环境温度 25℃,湿度 30%。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 为纯 PUR 弹性体及其填充不同含量滑石粉复合材料的 XRD 图谱。



滑石粉质量分数: a—0; b—15%; c—10%; d—5%

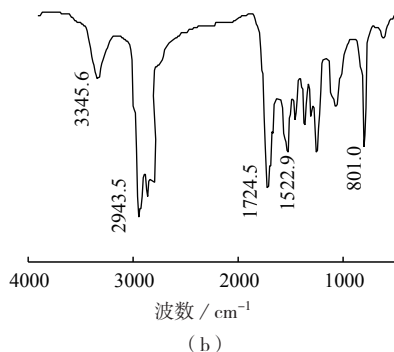
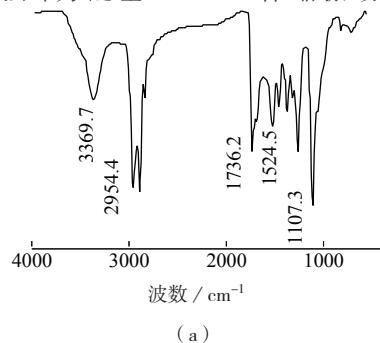
图 2 纯 PUR 弹性体及填充不同含量滑石粉复合材料的 XRD 图谱

从图 2 可以看出,纯 PUR 在 2θ 为 21° 处出现包峰,且无明显尖锐峰出现,表明以无定形结构为主;

随着滑石粉的加入,复合材料中滑石粉 (001) 面尖锐衍射峰明显向小角方向移动,表明滑石粉片层的层间距因为 PUR 大分子的加入而进一步增大,这是插层聚合过程中大分子链进入滑石粉的两个 SiO_2 层间的表现;随着滑石粉含量的增加,向小角方向移动的衍射峰明显增强,吸收特征更加明显。这主要是因为滑石粉为片状结构,原位聚合释放出大量的热可使部分滑石粉层间的范德华键被破坏,进而可能因其层间距太大而发生层间剥离^[4],插层聚合淡化了滑石粉颗粒与 PUR 分子之间的界面,达到 PUR 与滑石粉之间相互融合。另外,从图 2 还可看出,加入质量分数 5% 滑石粉的 PUR 弹性体在 2θ 为 10° 、 24° 、 27° 处均未出现衍射峰,这可能是因为添加量太少、分散不均,不能体现滑石粉本身特征所致。由此也可以推断填充少量滑石粉对制备 PUR 弹性体/滑石粉复合材料的意义不是很大。

2.2 FTIR 表征

图 3 为纯 PUR 弹性体及其填充滑石粉的复合材料在常温下的 FTIR 图谱。由图 3a 可见,聚醚型 PUR 有如下特征峰: $3\,369.7\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰是硬段 N—H 伸缩振动, $1\,736.2\text{ cm}^{-1}$ 处的窄强峰为 C=O 伸缩振动, $1\,524.5\text{ cm}^{-1}$ 处的短峰为 —OH 基与 —NCO 反应生成酰胺基 NHCO 的吸收峰, $1\,107.3\text{ cm}^{-1}$ 处的强峰为醚基 C—O—C 伸缩振动, $2\,954.4\text{ cm}^{-1}$ 处的强峰为醚基 C—O—C 伸缩振动。



a—滑石粉含量为 0; b—滑石粉质量分数为 15%

图 3 纯 PUR 弹性体及其填充滑石粉复合材料的 FTIR 图谱

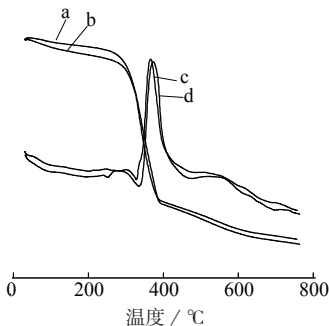
cm^{-1} 处的较宽短峰则是饱和 C—H 的伸缩振动^[5]。

由图 3b 可见, $2\,943.5\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,724.5\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,522.5\text{ cm}^{-1}$ 三处特征峰依然存在, 并变化不大, $3\,345.6\text{ cm}^{-1}$ 处的硬段 N—H 的伸缩振动峰形变短, 这是因为受到了某种阻碍。特别应说明的是在 801.0 cm^{-1} 处出现了尖而长的强峰, 正是 Si—O—Si 的特征峰^[6], 说明 PUR 大分子链插入滑石粉 SiO_2 层间, 发生了聚合反应, 使原本相对自由的分子链运动受到滑石粉 SiO_2 片层的限制, 在 PUR 基体中起到交联点的作用, 这与 $3\,345.6\text{ cm}^{-1}$ 处的峰形变短、硬段 N—H 伸缩振动受到了某种阻碍相吻合。

2.3 热性能分析

(1) PUR 弹性体/滑石粉复合材料的 TG - DTA 分析

图 4 为纯 PUR 弹性体及其填充滑石粉复合材料的 TG - DTA 曲线。从图 4 可以看出, 纯 PUR 弹性体的热失重起始温度为 $268\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而 PUR 弹性体/滑石粉复合材料的热失重起始温度为 $272\text{ }^{\circ}\text{C}$, 表明滑石粉的加入改善了材料的耐热性, 使得材料的热稳定性有所提高; 从图 4 还可以看出, c、d 曲线分别在 $342\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $339\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有明显的吸热峰, 这主要是低分子物质分解、挥发吸热所致, c、d 曲线还表明两种材料在 $387\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $389\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时存在放热峰, 可以认为是碳链氧化断裂放出较大的热能。以上热分析表明在 PUR 弹性体中添加滑石粉后对材料的热性能有一定程度的改善, 但影响不是很大。



a、c—滑石粉含量为 0 (a 为 TG 曲线; c 为 DTA 曲线);
b、d—滑石粉质量分数为 15% (b 为 TG 曲线; d 为 DTA 曲线)

图 4 纯 PUR 弹性体及其填充滑石粉复合材料的 TG - DTA 曲线

(2) PUR 弹性体/滑石粉复合材料的 DSC 分析

表 1 是根据 DSC 测定结果得到的纯 PUR 弹性体及其填充滑石粉复合材料的结晶过程参数。从表 1 可看出, 添加滑石粉后, 熔点 T_m 变化不大, 结晶温度 T_c 有所提高, 结晶起始温度 T_{oi} 及终止温度 T_{of} 也均有所上升, 结晶温度范围 ΔT 变宽, 说明滑石粉的

加入对 PUR 大分子的软段起到了一定的异相成核作用^[7], 使硬段数量增加, 但受到了滑石粉层间的牵制, 与 FTIR 分析结果基本符合。

表 1 纯 PUR 弹性体及其填充滑石粉复合材料的结晶参数					
材 料	$T_m / ^{\circ}\text{C}$	$T_c / ^{\circ}\text{C}$	$T_{oi} / ^{\circ}\text{C}$	$T_{of} / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta T / ^{\circ}\text{C}$
纯 PUR 弹性体	110.2	92.4	88.7	96.2	7.5
PUR 弹性体复合 ¹⁾ 材料	110.4	93.6	89.6	97.8	8.2

注: 1) 含滑石粉质量分数为 15%。

2.4 PUR 弹性体/滑石粉复合材料的力学性能

表 2 为在相同条件下不同滑石粉含量的 PUR 弹性体复合材料的力学性能。

表 2 滑石粉含量对 PUR 弹性体复合材料力学性能的影响				
滑石粉质量分数 / %	硬度 (邵 A)	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	拉伸弹性模量 / MPa
0	66	8.48	278.58	4.86
5	70	8.44	276.10	4.88
10	74	8.69	269.97	4.94
15	76	9.77	268.43	5.12
20	85	8.02	212.37	3.31

从表 2 可见, 随着滑石粉含量的增加, 复合材料的硬度增大, 拉伸强度先增大后减小, 断裂伸长率则一直下降; 在质量分数为 15% 时, 拉伸强度达到最高, 滑石粉继续增加时拉伸强度出现较大幅度的下降; 断裂伸长率在滑石粉质量分数不超过 15% 之前变化比较平稳, 并呈下降趋势, 继续增加滑石粉时复合材料的断裂伸长率出现了较大幅度的下降; 复合材料的拉伸弹性模量也有类似的变化, 在滑石粉质量分数不超过 15% 时平缓上升, 继续增加滑石粉时复合材料的拉伸弹性模量也出现了较大幅度的下降。这是因为滑石粉在 PUR 大分子中起到连接大分子的核心作用, 加入适量滑石粉对 PUR 起着一定的增强、增韧作用, 但填充量太多时则会阻碍 PUR 软硬段分子链连接, 尤其是滑石粉在加扩链剂之前加入到反应器中且反应了一段时间, 就更加影响了扩链反应, 导致其力学性能下降。

综合上述分析, 笔者认为利用滑石粉的特性, 对 PUR 弹性体进行改性是可行的, 合适的滑石粉添加量既可以起到填充作用, 又可以作为牵制 PUR 大分子的核心分布在基体之中, 充分体现了滑石粉颗粒的“核心桥梁”作用^[8], 从而使 PUR 弹性体中的软段、硬段、滑石粉颗粒形成相互作用的聚集体系, 当这种 PUR 弹性体体系受到外力时, 体系中的各部分发挥各自特征优势, 在一定范围内起到了增强增韧作用。

3 结论

(1) 通过 XRD 分析及 DSC 测试证明, 在 PUR 弹性体中添加滑石粉后, PUR 大分子插入滑石粉的层间, 而且随着滑石粉含量的增多, 异相成核特征更加明显。

(2) FTIR 分析证明了添加滑石粉后, PUR 弹性体与滑石粉形成交联, 滑石粉起到了核心桥梁作用。

(3) TG 分析表明, 添加滑石粉有提高复合材料热稳定性的趋势, 但影响不大。

(4) 适量填充滑石粉能提高 PUR 弹性体的综合力学性能。

参考文献

[1] Salih B, İlk ü Y, Fikret P, et al. Effect of fillers on thermal and mechanical properties of polyurethane elastomer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 68(7) : 1 057 - 1 065.

[2] 唐卫华, 金日光. 我国刚性粒子增韧 HDPE 的研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2001, 13(2) : 59 - 64.

[3] 谢海安, 金小刚. 滑石粉的改性及应用[J]. 国外建材科技, 2001, 22(3) : 31 - 34.

[4] 叶邦格, 姜俊, 胡萍, 等. 超细滑石粉改性 MC 尼龙的研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(10) : 23 - 25.

[5] 吴励行. 现代仪器分析在聚氨酯中的应用(连载十): 红外光谱在聚氨酯研究和生产中的应用[J]. 聚氨酯工业, 2000, 15(2) : 50 - 52.

[6] 王正熙. 红外光谱分析和鉴定[M]. 成都: 四川大学出版社, 1989.

[7] 李宏鹏, 何素芹, 曹应民, 等. 滑石粉的成核作用对尼龙 66 的力学性能及非等温结晶行为的影响[J]. 塑料科技, 2006, 34(4) : 64 - 68.

[8] Zhou Shuxue, Wu Limin, Sun Jian, et al. Effect of nanosilica on the properties of polyester-based polyurethane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(1) : 189 - 193.

RESEARCH ON STRUCTURE AND PERFORMANCE OF POLYURETHANE ELASTOMER/SUPERFINE TALCUM POWDER COMPOSITE

Chen Yadong, Zhang Shikuī, Zhang Huibo, Zhang Yongchun

(The Department of Biological and Chemical Engineering, Ningbo Vocational and Technical College, Ningbo 315800, China)

ABSTRACT The structure and performance of polyurethane elastomer/superfine talcum powder composites were investigated by X ray diffraction (XRD), FTIR spectra and thermo gravimetric analysis (TG - DTA、DSC). The results showed that talcum powder and polyurethane elastomer formed compound structure of heterogeneous nucleation when the content of superfine talcum powder was right(such as 15%), which caused the soft segments, hard segments and talcum powder of polyurethane elastomer to form interactional congeries system and the integrated mechanical properties and thermostability of polyurethane elastomer were improved.

KEYWORDS polyurethane elastomer, superfine talcum powder, composite, performance

上海材料研究所招聘高级研发人员

上海材料研究所已有 60 余年历史。原属国家从事材料技术开发的综合性部属研究机构, 现已成为既有自主创新能力又有高新技术产品的面向国内外市场的高新科技企业(详见 www.srim.com.cn)。

为进一步提升技术创新和自主研发能力, 增强本所核心竞争力, 现向社会招聘若干名高级研发人员, 欢迎符合条件者应聘。

招 聘 岗 位 及 要 求

序号	招聘岗位	人数	专业要求	学历	性别	年龄	薪酬(万元)	岗 位 要 求	备 注
1	工程塑料及功能材料高级研发人员	1	高分子材料及相关专业	硕士以上	男	40岁以下	10~15	1. 高分子材料及相关专业毕业, 高级以上技术职称。 2. 有 10 年以上从事功能高分子材料、工程塑料研发或生产工作经历, 作为主要负责人承担过省部级以上重大科研、生产项目, 并获得相关奖项。 3. 有较强的组织管理能力, 能够组建并带领团队开展工作。 4. 担任研究所技术岗位或中层以上技术管理岗位或带项目者优先考虑。	外地来沪者可提供二室一厅廉租住房, 3 年后胜任本岗位工作并根据所创效益可给予相应购房补贴
2	功能涂料研发工程师	1	高分子材料及相关专业	本科以上	男	40岁以下	10	1. 高分子材料及相关专业毕业, 高级以上技术职称。 2. 有 8 年以上从事功能涂料技术及研发工作经历, 独立承担过省部级以上重大科研、生产项目。 3. 能独立进行市场前景良好的功能涂料新产品的研发、生产及管理, 具有开拓并驾驭市场的能力。 4. 有在涂料研究所或涂料厂工作经历或带项目者优先考虑。	外地来沪者可提供二室一厅廉租住房, 3 年后胜任本岗位工作可给予购房补贴