

改性超细滑石粉及其对聚氨酯弹性体性能的影响

陈亚东 张慧波 彭振博

(宁波职业技术学院, 宁波 315800)

摘要 研究了超细滑石粉的改性及其对聚氨酯(PUR)弹性体性能的影响。结果表明,当采用质量分数为1.0%~1.2%的硅烷偶联剂(γ -氨丙基三乙氧基硅烷)处理超细滑石粉时能获得分散性良好、活性指数较高的改性超细滑石粉;在PUR基体中添加约15%的改性超细滑石粉时,此种PUR弹性体具有较好的综合力学性能,良好的耐油性、耐水性及加工收缩性、尺寸稳定性。

关键词 超细滑石粉 聚氨酯弹性体 改性 性能

以无机矿物填充聚合物既能提高聚合物的综合性能,又能降低材料成本,因而越来越得到人们的重视^[1-2]。在常用的无机填料中,滑石粉以其良好的填充性能而得到了广泛应用。将滑石粉超细粉碎后,其表面积增大,因而与基体的接触面积也增大。当材料受冲击时产生更多的屈服,能吸收更多的冲击能^[3-4]。但在实际使用中因滑石粉表面含有亲水基团而具有较高的表面能,其与疏水性的聚合物亲和性较差,因而需对滑石粉粒子进行表面处理以改善滑石粉与聚合物二者之间的界面结合力,提高滑石粉粒子与聚合物的均匀分散性及相容性。

采用偶联剂处理无机填料是应用最广、发展最快的一种技术。偶联剂分子中通常含有极性与非极性基团,它既可与滑石粉表面的化学基团形成稳固的化学键,又可与聚合物反应,在无机相与有机相之间起到连接的桥梁作用,从而把两种不同性质的材料牢固地结合起来^[5],改善滑石粉与聚合物之间的相容性,增强填充复合体系中组分界面之间的相互作用^[6]。笔者分析了不同偶联剂及不同偶联剂用量对超细滑石粉(以下简称“滑石粉”)分散性及活性的影响,研究了改性滑石粉对聚氨酯(PUR)弹性体性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

滑石粉:性能指标见表1,辽宁海城滑石粉厂;

表1 滑石粉的性能指标

项目	SiO ₂ 含量/%	Fe ₂ O ₃ 含量/%	密度/g·cm ⁻³	粒径/ μ m	比表面积/cm ² ·g ⁻¹	白度/%	含水率/%	pH值
数值	≥60	≤0.3	2.7	3.0	3200	97	≤0.3	8.0~10.0

γ -氨丙基三乙氧基硅烷:KH-550,南京翔飞化学研究所;

γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷:KH-560,

南京翔飞化学研究所;

异丙氧基三(磷酸二辛酯)钛酸酯:NXT-102,南京翔飞化学研究所;

氧乙酸酯双(二辛基磷酸酯)钛酸酯:NXT-311W,南京翔飞化学研究所;

聚醚:N-204,江苏钟山化工有限公司;

邻苯二甲酸二丁酯(DBP):试剂级,浙江杭州双林化工试剂厂;

1,2-丙二醇(PG):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。

1.2 主要仪器与设备

显微镜:XSZ-107D型,宁波永新光学股份有限公司;

电子万能试验机:CM5104型,深圳市新三思计量技术有限公司。

1.3 试样制备

(1) 滑石粉的表面处理

分别将不同类型的偶联剂相对于不同滑石粉用量配制成95%乙醇溶液,加入滑石粉中,再加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60s,间歇时间20s,工作次数45次,功率600W左右,变幅杆15mm;工作循环为两次,总时间为2h。处理后取出晾干,再放入120℃的烘箱中干燥1h,备用。

(2) 滑石粉填充PUR试样制备

将聚醚加入500mL装有温度计和搅拌器的4口烧瓶中,在100~110℃下真空脱水1h,然后降至80℃,按配比加入经表面处理的滑石粉搅拌30min

后,再加入定量的 TDI, 80℃保温反应 1 h 后降温至 55℃, 加入 DBP 和扩链剂 PG, 快速搅拌, 控制反应温度不得超过 90℃, 10 min 后把反应物倒入温度为 80 ~ 100℃涂有脱膜剂的模具中, 在 130℃固化 6 h, 制得各种用不同偶联剂改性的滑石粉填充 PUR 弹性体试样。

1.4 测试与表征

(1) 显微镜观察: 用显微镜观察改性滑石粉在 PUR 中的分散状态。

(2) 活化指数测定: 取 1 ~ 2 g 经表面处理的滑石粉样品, 注入 50 mL 蒸馏水, 充分震荡后, 静置 2 h, 取上层漂浮粉体, 烘干至衡重, 按 (1) 式计算活化指数。

$$\text{活化指数} = \frac{\text{漂浮的粉体质量}}{\text{粉体总质量}} \times 100\% \quad (1)$$

(3) 溶胀性测试: 裁取试样尺寸为 1.5 cm × 1.5 cm × 0.5 cm, 称重后用 99% 的环己酮室温浸泡 24 h, 晾干表面, 按 (2) 式计算增重率:

$$\eta = \frac{\Delta W}{W} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η ——增重率;

$$\Delta W = W' - W;$$

W' ——浸泡 24 h 后的 PUR 试样的质量, g;

W ——浸泡前 PUR 试样的质量, g。

(4) 耐油性测试: 裁取试样尺寸为 1.5 cm × 1.5 cm × 0.5 cm, 称重后放入 50℃油中, 浸泡 7 d 后取出擦拭干净, 按 (3) 式计算增重率:

$$\eta = \frac{\Delta G}{G_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $G = G - G_0$;

G ——浸泡 7 d 后的 PUR 试样的质量, g;

G_0 ——浸泡前 PUR 试样的质量, g。

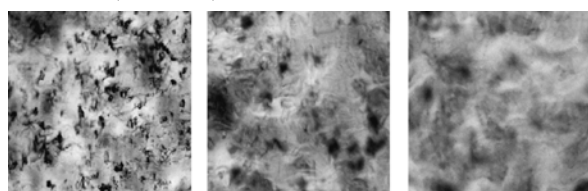
(5) 拉伸性能测试: 拉伸性能按 GB/T 1042 - 1992 测试, 拉伸速率 50 mm/min, 环境温度 25℃, 湿度 30%。

2 结果与讨论

2.1 改性滑石粉在 PUR 中的分散状态

一般认为偶联剂的活化处理以处理剂在填料粒子表面形成单分子膜为最佳^[5]。图 1 为滑石粉及不同用量的偶联剂 (KH-550) 改性滑石粉在 PUR 中分散的显微镜照片。从图 1 可以看到, 未经偶联剂处理的滑石粉, 其表面能非常高, 容易造成粒子的团聚 (见图 1a) 而过多的偶联剂则在滑石粉表面形成

多层物理吸附的界面^[7], 同样不利于滑石粉粒子的分散 (见图 1b); 将偶联剂质量分数控制在 0.5% ~ 1.5% 时其分散性良好, 得到滑石粉粒子分布均匀的分散体系 (见图 1c)。

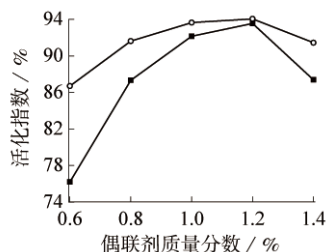


(a) 未经表面处理; b—经 5% ~ 10% KH-550 偶联剂处理;
c—经 0.5% ~ 1.5% KH-550 偶联剂处理

图 1 滑石粉及不同偶联剂含量的改性滑石粉在 PUR 中分散的显微镜照片 (×400)

2.2 改性滑石粉活化指数分析

对不同含量的两种偶联剂处理的改性滑石粉进行活化指数的测定, 结果如图 2 所示。从图 2 可以看到, 改性滑石粉的活化指数并不随偶联剂含量的增加而持续增大。就 KH-550 硅烷偶联剂而言, 随着其含量的增加, 改性滑石粉的活化指数增加得比较平缓, 在较大的含量范围内具有较高的活性, 且在其质量分数为 1.0% ~ 1.2% 时其活化指数达到最大值, 而后呈平缓降低; 而使用 NXT-311W 钛酸酯偶联剂时, 改性滑石粉的活化指数随偶联剂含量的增加而变化的幅度较硅烷偶联剂的大, 但达到较高活性时的偶联剂含量范围窄, 在实际操作中对偶联剂的用量难以控制。综合图 2 可知, 硅烷偶联剂的活化性能总体上要优于钛酸酯偶联剂。



■—NXT-311W 钛酸酯偶联剂; ○—KH-550 硅烷偶联剂

图 2 不同含量的两种偶联剂改性滑石粉的活化指数

2.3 改性滑石粉对 PUR 弹性体性能的影响

(1) 力学性能

表 2 列出分别用硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂改性的滑石粉填充 PUR 弹性体的拉伸性能。从表 2 可看出, 经表面处理改性滑石粉的填充改性效果优于未经表面处理的滑石粉, 它们能使 PUR 弹性体的拉伸性能得到较明显的改善, 但因偶联剂的不同, PUR 弹性体的性能提高幅度也有所不同, 填充经

KH-550 改性的滑石粉后, PUR 弹性体的拉伸强度、断裂伸长率和拉伸弹性模量均比未改性时有较大幅度的提高。而填充经 KH-560 和钛酸酯偶联剂改性的滑石粉后, PUR 弹性体的拉伸性能提高幅度较小,甚至有所降低。

表 2 不同偶联剂对滑石粉¹⁾填充 PUR 弹性体拉伸性能的影响

项 目	未改性	偶联剂 ²⁾ 类型			
		KH-550	KH-560	NXT-102	NXT-311W
拉伸强度 / MPa	6.98	9.87	7.77	7.18	8.69
断裂伸长率 / %	248.58	278.60	253.43	246.74	249.48
拉伸弹性模量 / MPa	5.56	6.64	5.72	6.53	6.02

注:1) 滑石粉用量 15%;2) 偶联剂用量为滑石粉用量的 1.2%,下同。

图 3 ~图 5 分别示出在 PUR 中加入扩链剂 PG、硬段含量为 42.6% 的条件下改性滑石粉(含 1.2% KH-550)用量对 PUR 弹性体拉伸强度、断裂伸长率和硬度的影响。

由图 3 ~图 5 可以看出,添加改性滑石粉后, PUR 弹性体的综合力学性能都有所提高,但随改性

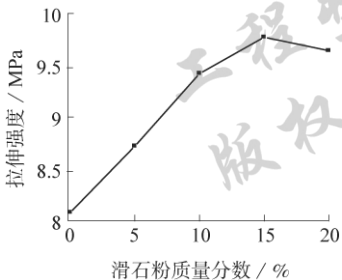


图 3 滑石粉用量对 PUR 弹性体拉伸强度的影响

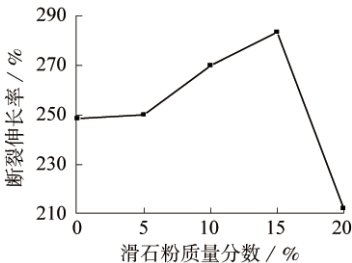


图 4 滑石粉用量对 PUR 弹性体断裂伸长率的影响

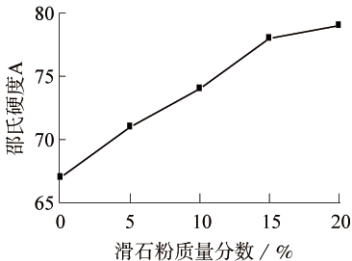


图 5 滑石粉用量对 PUR 弹性体硬度的影响

滑石粉用量的不同,各项力学性能指标变化趋势不同。随着改性滑石粉用量的增加,硬度逐渐增大;而拉伸强度在滑石粉质量分数达到 15% 后开始下降;断裂伸长率在滑石粉质量分数为 15% 时达到最大值,而后迅速下降。这是因为改性滑石粉在 PUR 分子中起到联接大分子的核心作用,适量的加入对 PUR 弹性体起到一定的增强、增韧作用,但用量太多时则会阻碍 PUR 软硬段分子链的联接,尤其在加入扩链剂之前将改性滑石粉加入反应器中且反应了一段时间后,过多的改性滑石粉就会明显地影响 PUR 扩链的形成,导致其强度及延伸性能降低。

(2) 耐油性

PUR 弹性体因具有较好的耐磨性、回弹性、气密性和减震性能等特性而常被用作各种密封件,尤其是 PUR 耐油密封件在汽车、飞机、火车、吊车和矿山机械等方面的应用越来越广泛。在国外,各种汽车用 PUR 耐油密封件已成为一种规定应用的工程配件,小汽车使用的耐油非金属配件(包括油封、油囊、垫圈、垫片)用量相当可观。因此 PUR 弹性体的耐油性是其非常重要的一项性能指标。表 3 列出纯 PUR 及改性滑石粉填充 PUR 弹性体的耐油性对比。

表 3 纯 PUR 及改性滑石粉填充 PUR 弹性体的增重率对比

材料	汽油	压力油	机械润滑油	煤油	润滑油	样品外观
改性滑石粉填充 PUR	0.03	0.02	0.02	0.03	0.01	完好
纯 PUR	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	完好

注:改性滑石粉(含 1.2% KH-550)用量为 15%。

从表 3 可以看出, PUR 弹性体在常用的各种油中浸泡后其质量几乎没有太大的变化。这是因为 PUR 弹性体与非极性矿物油的亲和性好,几乎不受侵蚀。由表 3 还可看出,改性滑石粉填充 PUR 弹性体的耐油性优于纯 PUR 弹性体,从样品外观看,几乎没有变化。

(3) 其它物理性能

改性滑石粉填充 PUR 弹性体不仅能减少原料的用量,显著降低成本,而且其尺寸稳定性、热稳定性均得到改善,吸水率和成型收缩率明显降低,如表 4 所示。

从表 4 可知,改性滑石粉填充 PUR 弹性体的密度有所上升,但吸水率降低近 50%,尺寸稳定性变好,成型收缩率变小,这些特性对于提高制品性能并

表 4 改性滑石粉填充 PUR 弹性体的其它物理性能

项目	改性滑石粉填充 PUR 弹性体	纯 PUR
颜色	乳白色	淡黄色
密度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.28	1.15
吸水率/%	0.34	0.63
成型收缩率	小	大
尺寸稳定性	好	较差

注:改性滑石粉(含 1.2% KH-550)用量为 15%。

降低 PUR 弹性体的制作成本都有积极的作用。

3 结论

- (1) 采用硅烷偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)改性滑石粉能显著提高 PUR 弹性体材料的力学性能。随着改性滑石粉用量的增加(不得超过 15%),PUR 弹性体材料的综合力学性能提高。
- (2) KH-550 偶联剂质量分数为 1.0% ~1.2% 时能提高滑石粉的分散性,并获得较高的活化指数。
- (3) 改性滑石粉的加入能改善 PUR 弹性体材料的耐油性,减小制品成型收缩率及吸水率,提高制品

的尺寸稳定性。

参考文献

[1] Dennis H R, Hunter D L, Chang D, et al. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites[J]. Polym, 2001, 42: 9 513 - 9 522.

[2] Cheon H P, Park O Ok, Jae Gon Lim, et al. The fabrication of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties[J]. Polym, 2001, 42: 7 465 - 7 475.

[3] 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.

[4] Salih Benli, İlk ü Yilmazer, Fikret Pekel. 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.

[5] Zhou S X, Wu L M, Sun J. Effect of nanosilica on the properties of polyester based polyurethane[J]. Appl Polym Sci, 2003, 88(1) : 189 - 193.

[6] 陈宏刚, 项素云. 偶联剂及其应用[J]. 塑料科技, 1996(1) : 15 - 20.

[7] 袁世平, 赵恒绿. 活化硅灰石粉新型填料的研制以及在 PVC 电缆土的应用[J]. 塑料工业, 1994(1) : 46 - 48.

MODIFICATION OF SUPER FINE TALC POWDER AND THE EFFECT ON PROPERTIES OF POLYURETHANE ELASTOMER

Chen Yadong, Zhang Huibo, Peng Zhenbo

(Ningbo Vocational and Technical College, Ningbo 315800, China)

ABSTRACT The modification of super fine talc powder and the effect on properties of polyurethane elastomer were investigated. The results showed that the talc powder treated by 1.0% - 1.2% silane coupling agent of γ -aminopropyl triethoxy silane(KH - 550) had favorable dispersibility and high activity index. When the addition level of modified talcum powder was about 15%, the polyurethane elastomer had good comprehensive mechanical properties, oil resistance, water resistance, processing contractility and dimensional stability.

KEYWORDS super fine talc powder, polyurethane elastomer, modification, property

北京星贝达化工材料有限公司

美国大湖化学公司指定经销商: 十溴联苯醚、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙、聚酯, 热稳定性好, 不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金, 且热稳定性好)、磷酸酯(无卤阻燃 PC 用) 系列阻燃剂; 抗氧剂: 1010、168、DSTP、330、GP-45(245)、TBM6(300)。

湖南嘉星铋业公司专售商: 三氧化二铋、铋酸钠(塑料用)、硫化铋(粉/块)、铋锭。

阿托菲纳(阿科玛) 指定经销商: 核-壳增韧剂 MBS(E-920, C223)/ACR(D440, D320) 和三元共聚增韧剂(聚酯或尼龙专用)(AX8900, LOTADER4700, LOTADER3210), EMA, EBA 等。

本公司还销售: POE、乙丙胶、SBS、SEBS、EAA、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

常年招聘销售人员

总公司地址: 北京上地信息路 1 号国科创业园 1-802(100085)	电话: 010-82895069 82895074
http://www.starbetter.com E-mail: sales@starbetter.com, info@starbetter.com	
广州办事处: 东圃商业大厦 A-515(510660)	电话: 020-82308865 28876060
上海湖盟化工公司: 中山北路 2918 号 1-1415 (200063)	电话: 021-62164991 51272622