

丙烯酸酯类聚氨酯/SiO₂纳米复合材料制备及性能研究^{*}

高丽君 周立明 孙光辉 方少明 魏新芳

(郑州轻工业学院,河南省表界面科学重点实验室,郑州 450002)

摘要 用原位聚合法制备丙烯酸酯类聚氨酯/SiO₂纳米复合材料,通过透射电子显微镜研究了纳米 SiO₂在基体中的分散情况,并对材料的力学性能和光学性能进行了研究。结果表明,纳米 SiO₂在基体中分散很好;当纳米 SiO₂的质量分数为 1.5% 时,复合材料的综合力学性能最佳,其拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度分别为 34.20 MPa、56.15% 和 81.52 kJ/m²,与纯丙烯酸酯类聚氨酯相比分别提高了 52.75%、81.19% 和 149%;且该复合材料的透光率在 80% 以上。

关键词 纳米 SiO₂ 丙烯酸酯类聚氨酯 原位复合 纳米复合材料

丙烯酸酯类聚氨酯大单体^[1]具有高透明性、耐高温、耐腐蚀等特点。这种材料在高档灯具、照明器材、光学材料、广告材料、医用玻璃、建筑玻璃等民用透明材料领域具有广泛的应用,同时在航空航天、飞机、军事等领域也具有独特的性能优势。随着国际竞争的加剧和科技的进步,在某些领域对透明材料的性能提出了更高的要求,即高透明性、高耐热性、高抗冲击性等。目前常用的方法是采用物理或化学方法对其进行改性,在一定程度上可以提高其某些性能,但不可避免地会使材料的透明性大幅下降。如何在保持材料透明性的基础上提高材料的耐热性能和力学性能则成为问题的关键。自聚合物基纳米复合材料发现以来,采用以聚合物为基体,加入无机纳米材料进行复合的方法成为解决这个问题最有效的手段^[2-5]。笔者采用原位聚合法制备了纳米复合材料,探讨了纳米 SiO₂的加入对丙烯酸酯类聚氨酯材料力学性能及其它性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

异佛尔酮-二异氰酸酯(IPDI):工业品,上海和氏璧化工有限公司;

甲基丙烯酸-β羟乙酯(HEMA):化学纯,天津化学试剂研究所;

聚乙二醇:PEG400,化学纯,天津科密欧化学试剂开发中心;

二月桂酸二丁基锡(DBTL):分析纯,北京化工厂;

偶氮二异丁腈(AIBN):化学纯,天津市福晨化学试剂厂;

纳米 SiO₂:工业品,河南大学纳米材料研究中心。

1.2 仪器设备

电子万能试验机:CM-6104型,深圳市新三思计量技术有限公司;

简支梁冲击试验机:XJJ-5型,承德金建检测仪器有限公司;

热重分析(TG)仪:NETZSCH-499C型,德国耐驰公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM 100CX-II型,日本电子株式会社;

透光率/雾度测定仪:WGT-S型,上海精密科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

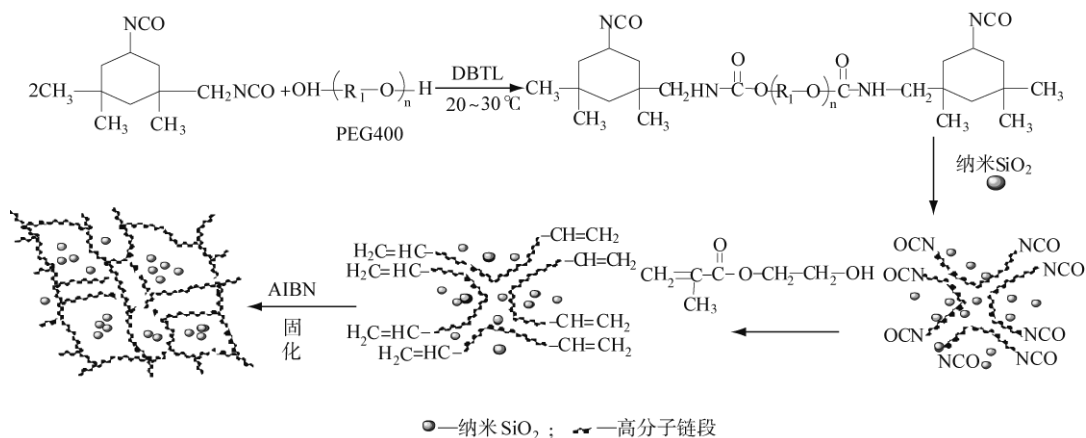
称量 20.00 g PEG400 和 22.20 g IPDI 放入圆底烧瓶中,于 22℃ 搅拌反应 20 min 后加入 DBTL(催化剂)至反应溶液变清;加入纳米 SiO₂继续搅拌 5 min,控制温度在 25~30℃ 进行超声波分散 30 min,然后加入 13.00 g HEMA 搅拌 20 min,待体系变粘,再加入 AIBN,真空抽泡,浇入自制的玻璃模具中,放入烘箱中在 40℃/2 h、50℃/2 h、60℃/2 h、75℃/6~7 h 工艺条件下固化,即制得丙烯酸酯类聚氨酯/SiO₂纳米复合材料。将固化后的复合材料裁切成标准试样。其制备流程及反应过程见图 1。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试,温度为(25±5)℃,相对湿度为(65±5)%,拉伸速率为(10±0.5) mm/min, I 型试样,尺寸为 150 mm×10(20) mm×4 mm;

冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试,温度为(25

^{*} 河南省自然科学基金资助项目(0611022700)、郑州市科技攻关项目(052SGYG23127)

图1 丙烯酸酯类聚氨酯/SiO₂纳米复合材料制备流程及反应过程图

±5)℃,相对湿度为(65±5)%,试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm;

透光率按 GB/T 2410-1980 测试,温度为(23±5)℃,相对湿度为(65±5)%,试样尺寸为50 mm×50 mm,光源为标准 C 光源;

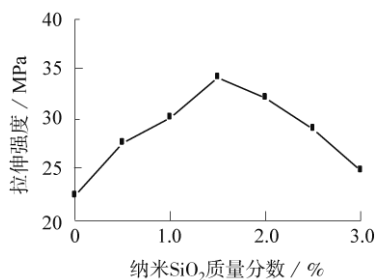
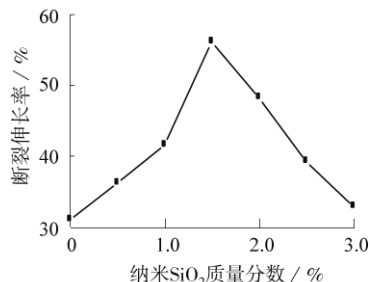
热重/微分热重分析(TG/DTG)采用 N₂ 气氛,起始温度为 30℃,结束温度为 550℃,升温速率为 10.0℃/min。

将复合材料经纳米切片之后用 TEM 附铜网观察微观形貌,电压为 80 kV。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 含量对复合材料力学性能的影响

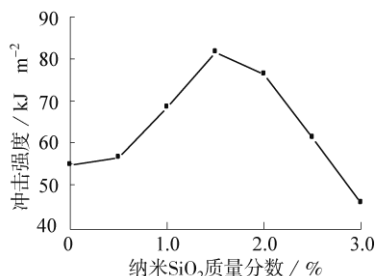
图2、图3分别是纳米 SiO₂ 含量对复合材料拉伸强度、断裂伸长率的影响。

图2 纳米 SiO₂ 含量对复合材料拉伸强度的影响图3 纳米 SiO₂ 含量对复合材料断裂伸长率的影响

由图2、图3可知,随着纳米 SiO₂ 含量的增加,

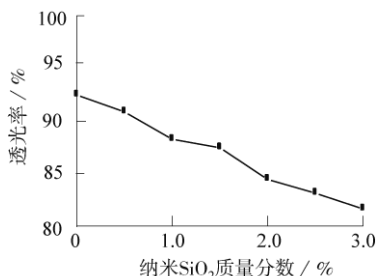
复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均出现先上升后下降的趋势。当纳米 SiO₂ 质量分数为 1.5% 时,拉伸强度达到最大值 34.20 MPa,断裂伸长率也达到最大值 56.15%,分别比纯丙烯酸酯类聚氨酯提高了 52.75% 和 81.19%。这主要是因为纳米 SiO₂ 具有高韧性、高强度等特点,并且本身具有较高的物理或化学反应活性,易与聚合物达到分子水平的结合,从而可以有效地改善材料的韧性、延展性和脆性等力学性能。但是当纳米 SiO₂ 在基体中达到一定量时,其粒子易出现硬团聚现象,难以在基体中分散均匀,造成在纳米 SiO₂ 质量分数大于 1.5% 时材料的拉伸性能下降。

图4是纳米 SiO₂ 含量对复合材料冲击强度的影响。从图4可以看出,复合材料的冲击强度也呈现先上升后下降的趋势,当纳米 SiO₂ 质量分数为 1.5% 时达到最大值 81.52 kJ/m²,比纯丙烯酸酯类聚氨酯提高了 149%。由此可见,纳米 SiO₂ 的加入可以有效地提高材料的力学性能。

图4 纳米 SiO₂ 含量对复合材料冲击强度的影响

2.2 纳米 SiO₂ 含量对复合材料透光率的影响

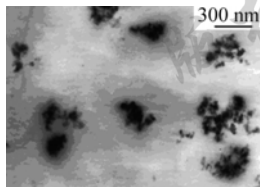
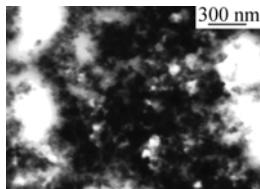
丙烯酸酯类聚氨酯具有高透明性能,加入不同量的纳米 SiO₂ 对材料光学性能有一定影响。图5为纳米 SiO₂ 含量对复合材料透光率的影响。由图5可以看出,随着纳米 SiO₂ 含量的增加,材料的透光率

图5 纳米 SiO₂ 含量对复合材料透光率的影响

逐渐下降,但材料依然具有较好的透光性能,整体上复合材料的透光率都在80%以上。其中在复合材料综合性能最佳点(纳米 SiO₂质量分数为1.5%)透光率为87.5%,比纯丙烯酸酯类聚氨酯的透光率下降了5%。

2.3 纳米 SiO₂ 在复合材料中的分散

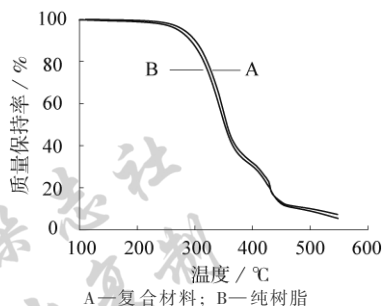
图6和图7分别是纳米 SiO₂质量分数为1.5%和3%的丙烯酸酯类聚氨酯的TEM照片。由图6可以看出,纳米 SiO₂很均匀地分散在聚氨酯基体中,这主要是因为丙烯酸酯类聚氨酯本身具有规整的网络结构,纳米 SiO₂被有效地限制在其分子网络结构之中,由于纳米 SiO₂的比表面能大,被分散的纳米 SiO₂局部出现软团聚的现象。从整体上来看,纳米 SiO₂均匀地分散在基体中。

图6 纳米 SiO₂质量分数1.5%的复合材料的TEM照片图7 纳米 SiO₂质量分数3%的复合材料的TEM照片

由图7可以看出,纳米 SiO₂在整个聚氨酯基体中出现大量的硬团聚现象,其分子的网格效应基本上已经不起作用。这也证明当纳米 SiO₂含量过高时复合材料的力学性能大幅度下降,甚至会比没有添加纳米 SiO₂时更低。

2.4 复合材料的TG分析

图8是纯树脂和SiO₂质量分数为1.5%的复合材料的TG曲线。从整体上看复合材料和纯树脂的热分解都分两个阶段进行,这与聚氨酯分子链中含有硬段和软段两种不同结构的链段有关。从图8可以看出,复合材料比纯树脂具有更好的耐热性,且复合材料硬段分解的温度为276.5℃,比纯树脂的263.0℃提高了13.5℃,可见尽管纳米 SiO₂的含量很少,但是由于其具有很高的耐热性,使得材料的耐热性有一定的提高。

图8 纯树脂和SiO₂质量分数1.5%的复合材料的TG曲线

3 结论

采用原位聚合法可制备丙烯酸酯类聚氨酯/SiO₂纳米复合材料。当纳米 SiO₂的质量分数为1.5%时,复合材料的综合力学性能最佳,与不加纳米 SiO₂时相比,其拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度分别提高了52.75%、81.19%和149%,且该复合材料的透光率在80%以上。故该复合材料有望应用在对力学强度和透明性要求高的高科技行业中。

参考文献

- [1] 方少明,周立明,高丽君,等. 聚氨酯丙烯酸酯大单体的合成与性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(5): 109-112.
- [2] 马继盛,漆宗能,张树范. 聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料的合成、结构与性能[J]. 高分子学报, 2001(3): 325-328.
- [3] 郭润德,童筱莉,费正新. 聚氨酯/纳米 SiO₂原位复合互贯网络材料研究[J]. 机械工程材料, 2005(4): 27-30.
- [4] Rong Minzhi, Zhang Mingqiu, Zhang Yongxiang, et al. Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism[J]. Polymer, 2001, 42(7): 3301-3304.
- [5] Chen T K, Tien Y I, Wei K H. Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites[J]. Polymer, 2000, 41(4): 1345-1353.

STUDY ON PROPERTY AND PREPARATION OF POLYURETHANE ACRYLATE/NANO-SiO₂ COMPOSITE

Gao Lijun, Zhou Liming, Sun Guanghui, Fang Shaoming, Wei Xinfang

(Zhengzhou University of Light Industry, Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT Polyurethane acrylate (PUA) / nano-SiO₂ composites were prepared by in situ polymerization. The dispersion of nano-SiO₂ in PUA was researched by TEM, and the mechanical property and optical property of composites were studied. The results showed that nano-SiO₂ dispersed in PUA matrix on nano-scale; when the mass ratio of nano-SiO₂ was 1.5%, the tensile strength, elongation at break and impact strength are about 34.20 MPa, 56.15% and 81.52 kJ/m², separately, increasing 52.75%, 81.19% and 149% compared to pure PUA. The transmission of PUA composite was above 80%.

KEYWORDS nano-SiO₂, polyurethane acrylate, in situ polymerization, nano-composite

2007 年中国注塑年会顺利召开

2007 年 9 月 14 日至 16 日, 由中国塑料机械工业协会主办, 宁波市塑料机械行业协会、中国注塑网、上海和氏璧化工有限公司协办的“2007 年中国注塑年会”在中国塑机之都——宁波顺利召开。

本次会议共有 100 多家单位近 200 名代表参加。会议首先由中国塑料机械工业协会理事长张静章先生作“构建交流平台, 为提升塑料产业而努力”的主题报告, 接着由宁波市塑机协会史波先生、上海和氏璧化工有限公司李明先生作了热情洋溢的致辞。

年会主题演讲精彩纷呈, 高潮迭起, 分别有北京化工大学杨伟民教授作的“关于注塑机的最新技术和成型工艺”, 北京化工大学王兴天教授作的“注塑机节能、精密的关键技术”、郑州大学陈静波教授作的“注塑模具热点技术”等。宁波海天、广东震雄、广东东华、广东力劲汇报了企业荣获中国名牌情况。国家商务部产业损失局兰玉强先生作了“贸易壁垒及欧盟 REACH 法规的应对”的报告。会议还安排了产品发布, 如上海和氏璧化工有限公司介绍了其最新开发的塑料原材料及注塑工艺, 日本旭化成公司介绍了其开发的“爱塑洁”螺杆清洗剂。

本次年会主题突出, 内容丰富, 形式新颖, 充满活力, 是全国塑料机械行业的历史性盛会。促进了注塑行业企业与企业之间、注塑加工行业与设备及配套企业之间, 企业与政府之间、地区与地区之间的广泛交流与合作。(工塑)

巴斯夫推出新型高性能聚亚苯基砜产品

在现有 Ultrason S (PSU) 和 Ultrason E (PESU) 两类产品的基础上, 巴斯夫推出第三类聚芳砜材料, 即聚亚苯基砜 Ultrason P (PPSU)。第一批产品型号为 Ultrason P 3010, 现已上市。Ultrason P 综合了 Ultrason E 的高熔点和 Ultrason S 的低吸水优点, 同时具有优越的耐化学药品性能。大多数高性能无定形塑料抵抗缺口冲击力较差, 在一定压力下便会发生缺口断裂, Ultrason P 则在拥有良好抗缺口冲击力方面拥有独特优势。卡比缺口冲击试验证明, Ultrason P 的这一性能特点尤为突出, 其冲击数值几乎是其它抗高温无定形塑料的 10 倍。同时, 在高温蒸气条件下, 灭菌效果显著优于同类塑料。即使接触强力清洁剂、消毒剂或高温, 经过多达 2000 轮的蒸汽熨烫, Ultrason P 仍能保持原状。除此之外, Ultrason P 还具有良好的防火性。Ultrason P 最主要的应用领域为管道接件和阀门, 此类零部件通常需接受严格的锤打测试, 对塑料产品的质保期要求往往长达 40 a。飞机制造领

域对防火安全的要求很高。一旦发生火灾, Ultrason P 产生的热量少, 几乎不释放有害气体, 是最佳材料选择。机舱座椅罩、灯罩、通风阀、座椅上方置物箱及飞机食品储存柜都可应用该塑料。农业方面, 牛奶生产对杀菌及抗清洁剂的要求特别高, 应用于此后, Ultrason P 可充分发挥功能, 同时也适用于挤奶系统的透明部件。目前, Ultrason P 正在接受食品及饮用水的可接触性性能测试。

Ultrason P 由巴斯夫位于德国路德维希港的 Ultrason 装置生产, 年产能已经从 6000 t 增至 12000 t。除了生产透明的 Ultrason P 外, 该装置还将生产白色和黑色 Ultrason P 3010。(中化信网)

《国外塑料》2008 年征订启事

《国外塑料》是国家科委、国家新闻出版署批准出版的全国性自然科学技术期刊, 由中国塑料加工工业协会主办, 国内外公开发行, 《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》、《万方数据-数字化期刊群》、《中文科技期刊数据库》全文收录期刊, 《中国核心期刊(遴选)数据库》来源期刊, 《中国学术期刊综合评价数据库》统计源期刊。《国外塑料》坚持“报道国外塑料先进科技, 传播中国塑业优秀成果”编辑理念, 竭诚为行业的持续健康发展服务。作为中国塑协的信息平台, 以权威的资讯报道全球塑料工业的发展, 全面介绍世界各国塑料产业的创新观念、领先技术和解决方案, 是瞭望国际同业的窗口; 作为中国塑协的国际交流媒体, 与主要国家的塑料行业协会和媒体建立了合作和交流, 搭起沟通中外的桥梁。本刊专注产业经济, 信息集群, 先进实用, 在众多专业期刊中独树一帜。主要栏目: 天下塑业、特别报道(热点透视、行业聚焦、新闻分析)、名家讲坛、前沿科技(专题文章、研究开发、新品及应用、企业·视窗)、综述·专论、国家专辑、市场·资讯 & 商机。“关注行业热点、难点、重点, 聚焦企业、技术、产品和人”是编辑的着力点, “贴近企业, 突出创新”是刊物总体特色, 是一本全面解读世界塑业与中国塑业的权威杂志。

《国外塑料》为月刊, 每月 1 日出版, 大 16 开本, 全彩铜版纸精印, 全年定价 288 元(含邮寄费), 可随时与编辑部联系订阅。

地址: 北京东长安街 6 号 139 室 邮编: 100740

电话: 010-65252039(编辑部) 65254996(征订发行)

传真: 010-65251538

网址: www.worldplas.com.cn

E-mail: edit@worldplas.com.cn