

白炭黑/浇注型 PU 复合材料的性能研究

陈晓东¹,周南桥¹,欧阳伦炜²,张 海²

(1. 华南理工大学 聚合物新型成型装备国家工程研究中心,广东 广州 510640;2. 华工百川科技股份有限公司,广东 广州 510640)

摘要:采用原位聚合法制备白炭黑/浇注型 PU 复合材料,研究炭黑品种对复合材料性能的影响。试验结果表明,亲水型的白炭黑 AEROSIL 200 和疏水型的白炭黑 AEROSIL R972 在聚己内酯二醇(PCL)中的分散性和稳定性较好,对 PCL 浇注型 PU 复合材料有显著补强、增韧和提高材料高温使用性能的作用。

关键词:浇注型 PU;白炭黑;原位聚合;补强

中图分类号: TQ330.38+3; TQ334.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2008)11-0652-05

浇注型 PU 具有硬度范围宽,强度、模量和弹性高以及耐磨、耐油、耐化学腐蚀、耐老化、耐辐射等优良性能,被广泛应用于国防、冶金、矿山、机电、纺织、制鞋和汽车等众多领域。但浇注型 PU 仍存在内耗大、耐热性能差等不足,使其应用受到限制。

气相法白炭黑是由硅或有机硅的氯化物高温水解生成的带有表面羟基和吸附水的超微细二氧化硅粉末,具有粒径小(小于 100 nm)、比表面积大(一般大于 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、化学纯度高、分散性能好等特点,在橡胶、涂料、医药、造纸等诸多工业领域得到广泛应用。白炭黑作为一种性能优异的纳米级补强填料已成功应用于橡胶材料的改性,可以提高橡胶的强度、抗撕裂性能、耐磨性能、老化性能和热稳定性等^[1-4]。

本工作采用原位聚合法制备白炭黑/浇注型 PU 复合材料^[5,6],探讨白炭黑对浇注型 PU 各项性能的影响,为进一步提高 PU 性能、拓宽其应用领域提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG),相对分子质量为 2 000,工业品,日本三菱化学株式会社产品;聚

作者简介:陈晓东(1973-),男,江苏南通人,华南理工大学在读博士研究生,主要从事高分子材料结构与性能关系及加工过程的研究。

己内酯二醇(PCL),相对分子质量为 2 000,工业品,英国苏威公司产品;2,4/2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI80/20),工业品,日本三井化学株式会社产品;3,5-二甲硫基-2,4/2,6-甲苯二胺(DADMT),工业品,山东淄博方中化工有限公司产品;气相法白炭黑,牌号 AEROSIL 200 和 AEROSIL R972,工业品,德国德固赛公司产品,详细技术参数如表 1 所示。

表 1 气相法白炭黑技术参数

项 目	牌 号	
	AEROSIL 200	AEROSIL R972
水溶性	亲水型	疏水型
外观	飞扬性白粉	飞扬性白粉
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	200 \pm 25	110 \pm 20
平均原生粒径/nm	12	16
pH 值(白炭黑在水性分散体系中的质量分数为 0.04)	3.7~4.7	3.6~4.4

1.2 基本配方

PU(变品种) 100,TDI80/20 17,DADMT 9.4,白炭黑 变品种、变量。

1.3 试样制备

(1) 白炭黑的分散

将聚合物多元醇加热至一定温度,置于高剪切搅拌分散机内,慢慢加入白炭黑,提速至 $4\ 000 \sim 5\ 000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 高速分散 15~30 min,得到白炭黑/多元醇分散体。

(2) 预聚物的制备

将白炭黑/多元醇分散体在 100~120 下真

空脱水 2~3 h,冷却至一定温度,在快速搅拌下加入计量的 TD180/20,自然升温反应 30 min,然后加热至 80 ℃ 保温反应 2~3 h,直至取样检测的异氰酸酯基质量分数为 0.034,真空脱泡后充氮气密封保存待用。

(3) 弹性体的制备

先将模具置于平板硫化机上预热 30 min;称取一定量的预聚物,边搅拌边加热至工艺温度,真空脱泡 1~2 min,然后加入计量的扩链剂迅速搅拌均匀 1~2 min;将胶液倒入模具中,待胶液达到凝胶点时,模压硫化 30~60 min 后脱模,并置于 100~110 ℃ 烘箱中二段硫化 16~24 h;室温停放 48 h 后测试性能。

1.4 测试分析

(1) 白炭黑分散性和稳定性

将白炭黑/多元醇分散体置于烘箱中在一定的温度下静置存放 48 h,观察是否发生沉淀或分层等现象;将预聚物在一定的温度下静置存放 48 h,观察是否发生沉淀或分层等现象;将白炭黑/PU 复合材料在液氮中脆断,断面喷金,用荷兰飞利浦公司生产的 Philip XL30 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察材料断面形貌以及白炭黑在复合材料中的分散性和团聚尺寸。

(2) 物理性能

采用美国 Instron 公司生产的 5566 型台式电子万能试验机分别按照 GB/T 528—1998 和 GB/T 529—1999 测定胶料的拉伸性能和撕裂强度;采用上海宏胜实业仪器有限公司生产的 LX-

A 型邵氏硬度计按照 GB/T 531—1999 测定胶料的邵尔 A 型硬度;采用上海化工机械四厂生产的 CJ-6A 型橡胶回弹性实验机按照 GB/T 1681—1991 测定胶料的回弹值。

(3) 热重 (TG) 分析

采用德国耐驰公司生产的 TG209 型热重分析仪测定胶料 TG 曲线,试样质量约 10 mg,氮气气氛,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围为 0~600 ℃。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑品种和用量对其分散性的影响

2.1.1 在多元醇和预聚物中的分散性和稳定性

白炭黑 AEROSIL 200 与 AEROSIL R972 最大的区别在于疏水型的白炭黑 AEROSIL R972 表面经过有机化处理,比表面积较小;亲水型的白炭黑 AEROSIL 200 表面未经处理,比表面积较大。因此两者在 PU 中的分散性、稳定性、补强作用和补强机理等方面有所不同。

纳米粒子改性浇注型 PU 制备的一项技术关键是如何使纳米粒子在胶液实现纳米级分散。AEROSIL 200 和 AEROSIL R972 粒子表面性质存在较大差异,因此有必要考察它们在多元醇及其预聚物中分散性和稳定性的差异。白炭黑用量为 2.5 和 5 份时不同品种白炭黑在多元醇和预聚物中的分散性和稳定性分别如表 2 和 3 所示。

从表 2 和 3 可以看出,在极性较低的 PTMG 多元醇中,表面经疏水处理的 AEROSIL R972 能

表 2 白炭黑(用量为 2.5 份)在多元醇和预聚物中的分散性和稳定性

白炭黑品种	多元醇品种	在多元醇中的分散性和稳定性	在预聚物中的贮存稳定性
AEROSIL 200	PTMG	分散后呈乳白色半透明状,存放 24 h 后开始沉淀析出	贮存 24 h 开始聚结沉淀析出
	PCL	分散后呈无色透明状,存放过程无变化	存放过程无析出
AEROSIL R972	PTMG	分散后呈无色透明状,存放过程无变化	存放过程无析出
	PCL	分散后呈无色透明状,存放过程无变化	存放过程无析出

表 3 白炭黑(用量为 5 份)在多元醇和预聚物中的分散性和稳定性

白炭黑品种	多元醇品种	在多元醇中的分散性和稳定性	在预聚物中的贮存稳定性
AEROSIL 200	PTMG	分散后呈乳白色,不透明,存放 12 h 后开始沉淀析出	贮存 12 h 开始聚结沉淀析出
	PCL	分散后呈无色透明状,存放过程无变化	存放过程无析出
AEROSIL R972	PTMG	分散后呈无色透明状,存放过程无变化	存放过程无析出
	PCL	分散后呈无色透明状,存放过程无变化	存放过程无析出

充分分散形成无色透明的均相体系,且预聚物贮存稳定性好;表面未经处理的 AEROSIL 200 分散性较差,预聚物贮存时发生沉淀析出,稳定性也较差。在极性较高的 PCL 多元醇中,两种白炭黑均有较好的分散性和稳定性,相应预聚物的贮存稳定性好。

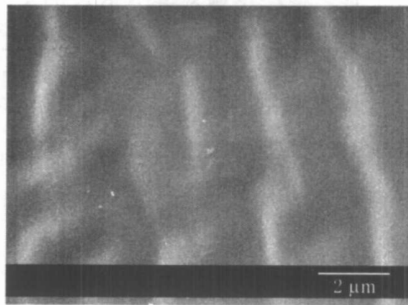
2.1.2 在浇注型 PU 中的分散性和热稳定性

不同品种白炭黑/PTMG 浇注型 PU 复合材料的 SEM 照片如图 1 所示,白炭黑用量为 5 份。

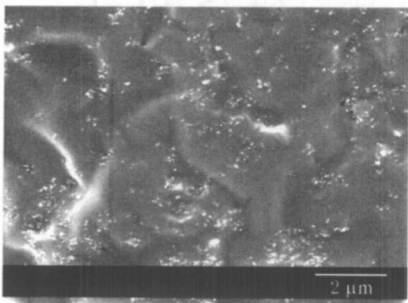
从图 1 可以清晰地观察到,由于白炭黑 AEROSIL R972 和 AEROSIL 200 表面性质不

同,其在极性较低的 PTMG 型 PU 中的分散性具有很大差异,亲水型的 AEROSIL 200 形成了比较明显的团聚,甚至出现了超过微米级的团聚体[见图 1(b)];疏水型的 AEROSIL R972 则形成了稳定且均匀的纳米级分散。这与白炭黑在多元醇和预聚物中的分散性和稳定性结果相吻合。

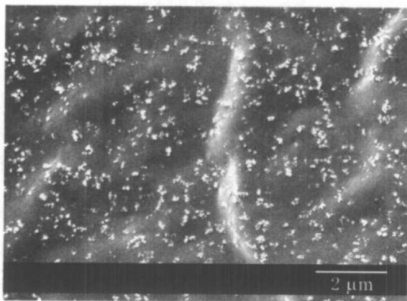
不同品种白炭黑/PCL 浇注型 PU 复合材料的 SEM 照片如图 2 所示,白炭黑用量为 5 份。



(a) 浇注型 PU

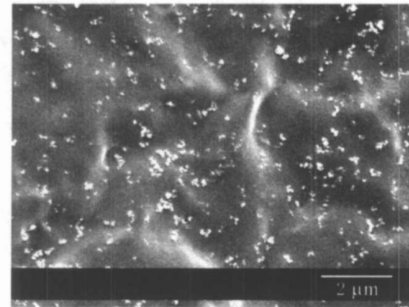


(b) 白炭黑 AEROSIL 200/PU 复合材料

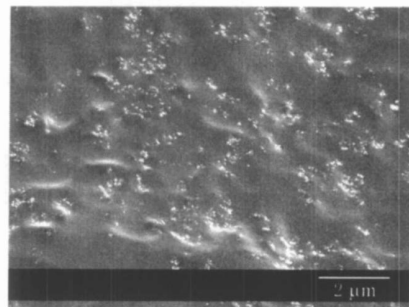


(c) 白炭黑 AEROSIL R972/PU 复合材料

图 1 不同品种白炭黑/PTMG 浇注型 PU 复合材料的 SEM 照片



(a) 白炭黑 AEROSIL 200/PU 复合材料



(b) 白炭黑 AEROSIL R972/PU 复合材料

图 2 不同品种白炭黑/PCL 浇注型 PU 复合材料的 SEM 照片

从图 2 可以看出,两种白炭黑在 PCL 浇注型 PU 中均能较好地分散,这是由于 PCL 体系极性较高的缘故。相对而言,亲水型的 AEROSIL 200 在复合材料中分散更为均匀。

不同品种白炭黑/PCL 浇注型 PU 复合材料的 TG 曲线如图 3 所示,白炭黑用量为 5 份。

从图 3 可以看出,白炭黑的引入有效地提高了 PU 的热降解温度,其中亲水型的 AEROSIL 200 由于表面有更多的活性基团而产生了更多有效的化学链接,相应复合材料的热降解温度提高了近 30 ,也佐证了白炭黑能够有效提高 PCL 浇注型 PU 的耐热性能。

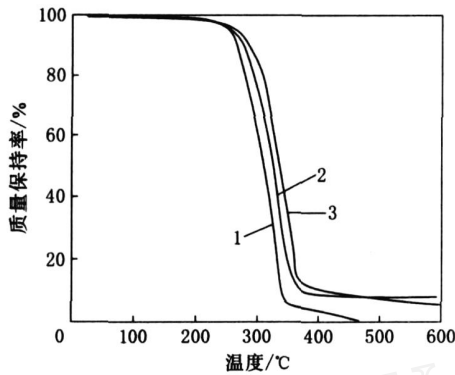


图 3 不同品种白炭黑/ PCL 浇注型 PU 复合材料的 TG 曲线

1—PU; 2—白炭黑 AEROSIL R972/ PU 复合材料;
3—白炭黑 AEROSIL 200/ PU 复合材料。

2.2 白炭黑品种和用量对白炭黑/ PCL 浇注型 PU 复合材料物理性能的影响

2.2.1 白炭黑 AEROSIL 200 用量的影响

白炭黑 AEROSIL 200 用量对白炭黑/ PCL 浇注型 PU 复合材料物理性能的影响如表 4 所示。

表 4 白炭黑 AEROSIL 200 用量对白炭黑/ PCL 浇注型 PU 复合材料物理性能的影响

项 目	白炭黑 AEROSIL 200 用量/ 份			
	0	2.5	4	5.5
邵尔 A 型硬度/ 度	81	81	82	83
100 % 定伸应力/ MPa	3.51	3.93	4.84	5.35
300 % 定伸应力/ MPa	8.01	8.75	10.10	12.62
拉伸强度/ MPa				
25	33.27	39.37	49.83	48.69
100	4.56	7.20	8.40	7.69
拉断伸长率/ %	526	544	642	531
拉断永久变形/ %	4	4	8	6
撕裂强度/ (kN · m ⁻¹)				
25	53	58	66	61
100	37	41	42	41
回弹值/ %	53	52	50	50

从表 4 可以看出,随着 AEROSIL 200 用量的增大,复合材料的硬度、100 % 和 300 % 定伸应力持续增大;拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度先增大后减小,在 AEROSIL 200 用量为 4 份时达到最大值,其 100 的拉伸强度和撕裂强度分别为 PU 的 1.84 和 1.13 倍;回弹值稍有下降。说明适量添加 AEROSIL 200 能显著提高 PU 的拉伸强度和拉断伸长率,并可提高 PU 在高温下的

强度和抗撕裂性能,具有增强、增韧和提高 PU 高温使用性能的作用。

2.2.2 白炭黑 AEROSIL R972 用量的影响

白炭黑 AEROSIL R972 用量对白炭黑/ PCL 浇注型 PU 复合材料物理性能的影响如表 5 所示。

表 5 白炭黑 AEROSIL R972 用量对白炭黑/ PCL 浇注型 PU 复合材料物理性能的影响

项 目	白炭黑 AEROSIL R972 用量/ 份			
	0	2.5	5	10
邵尔 A 型硬度/ 度	83	83	84	85
100 % 定伸应力/ MPa	4.33	4.58	5.22	6.06
300 % 定伸应力/ MPa	8.23	8.51	10.46	13.04
拉伸强度/ MPa				
25	39.24	40.70	46.39	40.42
100	8.48	9.43	12.72	15.11
拉断伸长率/ %	582	597	623	640
拉断永久变形/ %	6	6	8	12
撕裂强度/ (kN · m ⁻¹)				
25	80	86	100	104
100	41	69	80	87
回弹值/ %	51	50	48	48

从表 5 可以看出,随着 AEROSIL R972 用量的增大,复合材料的硬度、100 % 和 300 % 定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率、拉断永久变形和撕裂强度均呈增大趋势,尤其是 100 的拉伸强度和撕裂强度提高最显著,分别为 PU 的 1.78 和 2.06 倍;回弹值稍有下降。说明 AEROSIL R972 能显著提高 PU 的拉伸强度和拉断伸长率,尤其可较大幅度地提高 PU 在高温下的强度和抗撕裂性能,对 PU 起到增强、增韧以及提高热稳定性的作用。

2.3 不同品种白炭黑作用机理

AEROSIL R972 经有机化处理,表面大部分被有机物覆盖,活性羟基浓度大大降低,表面能大幅下降,在预聚体合成反应中能与异氰酸酯基发生化学反应的基团数量较少,故可推断白炭黑与 PU 分子链的结合方式主要是与极性较低的软段的物理吸附作用,这种结合能使软段之间形成大量的物理交联点,分散于软段中的白炭黑粒子则起到晶核的作用,促进软段的拉伸结晶,从而增强了软段,提高了 PU 的物理性能。添加 AEROSIL R972 的 PU 在拉伸过程中主要表现为材料逐渐

“发白”、试样温度升高,当材料断裂时“发白”现象立即消失,同时试样温度急剧降低,原因是材料快速拉伸过程可视为绝热过程,随着伸长率的增大,软段开始结晶放热,使试样温度升高,当断裂时材料恢复原状,熔融解晶吸热,使试样温度降低。

未经处理的 AEROSIL 200 表面有大量的活性羟基,能与异氰酸酯基发生反应形成化学键,在白炭黑粒子表面形成致密的氨基甲酸酯界面层而与硬段结合,分散在硬段中成为一个个活性填料中心点,促进硬段结晶与微相分离结构的形成,使硬段微区更加均匀地分布于软段基体中,从而提高了 PU 的各项性能。添加 AEROSIL 200 的 PU 在拉伸过程中主要表现为没有明显的“发白”现象,但材料强度和伸长率也显著提高,拉伸断裂时试样温度基本没有变化。

3 结论

(1) 亲水型的 AEROSIL 200 和疏水型的 AEROSIL R972 两种白炭黑在不同体系的 PU 中分散性和稳定性存在差异。AEROSIL 200 在 PCL 体系中具有较好的分散性、稳定性和补强效果,在 PTMG 体系中分散性和稳定性均较差,甚

至有超过微米级的团聚体存在;AEROSIL R972 在 PCL 和 PTMG 两种体系中均有较好的分散性和稳定性。

(2) 白炭黑 AEROSIL 200 和 AEROSIL R972 均对 PCL 浇注型 PU 复合材料有显著地补强、增韧和提高材料高温使用性能的作用。

参考文献:

- [1] Zhu Y, Sun D X. Preparation of silicon dioxide/polyurethane nanocomposites by a sol-gel process [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(3): 2 013-2 016.
- [2] Sung-II Lee, Yoon Bong Hahn, Kee Suk Nahm, et al. Synthesis of polyether-based polyurethane-silica nanocomposites with high elongation property [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2005, 16(4): 328-331.
- [3] Zhou S X, Wu L M, Sun J, et al. Effect of nanosilica on the properties of polyester-based polyurethane [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(1): 189-193.
- [4] Petrovic, Zoran S. Structure and properties of polyurethane-silica nanocomposites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76(2): 133-151.
- [5] 李莹, 于建, 郭朝霞. 原位聚合制备尼龙 6/ 纳米 SiO₂ 复合材料研究 [J]. 工程塑料应用, 2002, 30(9): 7-11.
- [6] 朱其永. 纳米复合材料制备技术及最新进展 [J]. 陶瓷学报, 2005, 26(1): 62-70.

收稿日期: 2008-05-17

Study on properties of silica/ cast PU composites

CHEN Xiaodong¹, ZHOU Nanqiao¹, OUYANG Lurwei², ZHANG Hai²

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Guangzhou SCUT Bestry Technology Joint-stock Co., Ltd, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effects of the silica type on the properties of silica/ cast PU composites prepared by in-situ polymerization were investigated. The test results showed that the dispersibility and stability of hydrophilic silica AEROSIL 200 and hydrophobic silica AEROSIL R972 in poly(-caprolactone) (PCL) were better; they could be used to strengthen and toughen silica/ cast PU composites and improve the high temperature performance of the composites.

Key words: cast PU; silica; in-situ polymerization; reinforcement

启事 根据有关部门通知,自 2008 年起本刊编辑部电话(010) 68228465 已经改为(010) 88629465, 电话兼传真(010) 68156717 改为(010) 88636717, 邮政编码 100039 改为 100143。敬请读者关注并相互转告。