

金尾矿用量对聚氨酯性能的影响

李凯斌¹, 杨智婷¹, 周春生¹, 任有良¹, 李仲谨^{1,2*}

(1. 商洛学院化学工程与现代材料学院, 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000;
2. 陕西科技大学, 教育部轻工化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:以异佛尔酮二异氰酸酯、聚己内酯二醇、二羟甲基丁酸和季戊四醇三丙烯酸酯等为主要原料, 掺杂表面处理后的金尾矿, 利用原位聚合法制备聚氨酯乳液及薄膜材料, 探讨了金尾矿质量对聚氨酯乳液稳定性及薄膜透光率、结晶性、耐水性、拉伸性能、热稳定性等性能的影响。结果表明, 随着金尾矿质量的增加, 聚氨酯乳液的稳定性下降, 聚氨酯薄膜的结晶性增强, 耐水性提高, 透光率降低, 热稳定性增加, 拉伸强度先增大后减小, 断裂伸长率始终呈现下降趋势。过量的金尾矿会影响到体系的相容性, 使得吸水率减小幅度和透光率下降幅度均较小, 甚至会使其热稳定性有所下降。

关键词: 聚氨酯; 金尾矿; 透光率; 热稳定性

中图分类号: TQ31

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)09-0123-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.09.028

Effects of gold tailings dosage on properties of polyurethane

LI Kai-bin¹, YANG Zhi-ting¹, ZHOU Chun-sheng¹, REN You-liang¹, LI Zhong-jin^{1,2*}

(1. College of Chemical Engineering and Modern Materials, Shangluo University, Shangluo 726000, China;

2. Key Laboratory of the Chemistry and Technology of Light Auxiliary Chemicals, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Polyurethane emulsion and film materials are prepared by in situ polymerization method using isophorone diisocyanate, polycaprolactone glycol, dimethylol butyric acid and pentaerythritol triacrylate as main raw materials and doping with gold tailings after surface treatment. The effects of gold tailings dosage on the stability of polyurethane emulsion, and the light transmittance, crystallization, water resistance, tensile property and thermal stability of the film prepared are discussed. The results show that with the increasing dosage of gold tailings, the stability of polyurethane emulsion decreases, and the crystallization, water resistance, light transmittance, and thermal stability of polyurethane film enhances, increases, decreases and increases respectively. The tensile strength of polyurethane film increases at first and then decreases, while its elongation at break decreases always. However, the excessive gold tailings dosage can affect the compatibility of the system, which causes both water absorption rate and light transmittance to decrease slightly and even make the thermal stability decrease.

Key words: polyurethane; gold tailings; light transmittance; thermal stability

聚氨酯(PU)作为一种具有耐磨、韧性好等特性的高分子材料,广泛应用于各类木器、化工设备及电讯器材等的表面涂饰^[1-3],但由于其耐水性和耐热性一般,使其应用受到一定的限制。金尾矿是选矿企业在选取有用矿物后排放的废弃物,多年来,随着金矿资源的开发,金尾矿的堆积量逐年增加,不仅污染环境,而且对下游人居安全造成威胁。对金尾矿的综合利用有多种方法,但多用于制备水泥等建筑材料^[4-6],将其用于高分子材料的改性的文献研究鲜见报道。

用金尾矿改性聚氨酯高分子材料,并将其制备成复合材料,既可以消耗金尾矿,变废为宝,又兼具无机材料与高分子材料两者的优异性能,在一定程度上可提高聚氨酯材料的耐水性和耐热性能。基于此,笔者用表面处理后的金尾矿作掺杂剂,加入到聚

氨酯合成单体中,制备出金尾矿改性聚氨酯乳液和薄膜材料,并探讨金尾矿质量对聚氨酯乳液的离心稳定性以及薄膜的结晶性、透光率、耐水性、热稳定性等性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

X射线衍射仪, X'Pert Powder型, 荷兰帕纳科公司生产; 紫外-可见分光光度计, 721G型, 上海仪电分析仪器有限公司生产; 精密定时电动搅拌器, JJ-1型, 江苏金坛荣华仪器制造有限公司生产; 同步热分析仪, STA449F3型, 德国 NETZSCH 公司生产; 飞鸽牌离心机, 80-2B型, 上海安亭科学仪器厂生产。

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 工业级, 德国固萨公司生产; 聚己内酯(PCL)、二羟甲基丁酸

收稿日期: 2017-03-25

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程项目(2012KTDZ02-02-01); 陕西省自然科学基金研究计划项目(2016JM5092); 商洛学院自然科学基金项目(15SKY003); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(201711396019); 商洛学院大学生创新项目(2017069)

作者简介: 李凯斌(1989-), 男, 硕士, 助教, 主要从事高分子-无机复合材料的研究, 515054843@qq.com; 李仲谨(1946-), 男, 学士, 教授, 主要从事环保高分子复合材料的研究, 通讯联系人, 13186249066, lizhj@sust.edu.cn。

(DMBA),分析纯,Alfa Aesar(天津)化学有限公司生产;丙酮,分析纯,杭州精欣化工有限公司生产;季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),分析纯,成都西亚化工股份有限公司生产;三乙胺(TEA),分析纯,天津市北联精细化学品开发有限公司生产;金尾矿,商洛某矿产企业生产;OP-10 乳化剂,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产。

1.2 改性聚氨酯乳液的制备

称取一定量的金尾矿和 OP-10 乳化剂于烧杯中,磁力搅拌 1 h,备用。将一定量的 IPDI、PCL、DMBA 和丙酮加入至三口烧瓶中,80℃ 下反应 1 h。加入经 OP-10 乳化剂表面处理的金尾矿,反应 0.5 h 后降温至 50℃,将 PETA 加至反应体系中,50℃ 反应 3 h。向体系中逐滴加入 TEA 反应 0.5 h,在高速搅拌下向体系中加入去离子水,调节固含量为 30%,即制得金尾矿改性聚氨酯乳液。改变金尾矿质量分别为 0.1、0.15、0.2 g,探究金尾矿质量对改性聚氨酯性能的影响。

1.3 改性聚氨酯薄膜的制备

准确称取 20 g 改性聚氨酯乳液于 150 mm × 150 mm × 150 mm 的聚四氟乙烯模具中,以保证固化后的涂层厚度为 0.55 ~ 0.57 mm,室温条件下静置数天,自然固化成膜,将其置于 40℃ 真空干燥箱中烘干,放入干燥器中备用。

1.4 表征与性能分析

1.4.1 离心沉淀率的测定

利用上海飞鸽牌 80-2B 台式低速离心机将聚氨酯乳液在 800 r/min 的转速下离心 5 min。计算沉淀率:

$$\text{沉淀率} = (\text{沉淀质量} / \text{加入金尾矿质量}) \times 100\%$$

1.4.2 XRD 的测定

取 10 mm × 20 mm 大小的聚氨酯薄膜试样,利用荷兰帕纳科公司生产的 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 测试,以表征其结晶性能,衍射角扫描范围为 10 ~ 90°,Cu 靶 K α 线。

1.4.3 透光率的测定

利用上海仪电分析仪器有限公司生产的紫外分光光度计对聚氨酯薄膜进行透光率测定。取同等大小和厚度相同的聚氨酯薄膜试样,在 350 nm 波长下测聚氨酯薄膜的透光率。

1.4.4 吸水率的测定

取 10 mm × 10 mm 同等大小的改性聚氨酯薄膜试样,准确称其质量;再将其置于水中浸泡 24 h,用滤纸吸去样品表面多余水分后迅速称其质量,计算

其吸水率(W):

$$W = [(m_1 - m_0) / m_0] \times 100\%$$

其中: m_0 为聚氨酯薄膜试样吸水前的质量,g; m_1 为试样吸水后的质量,g。

1.4.5 热性能测试

利用德国 NETZSCH 公司生产的 STA449F3 型同步热分析仪对样品进行测试,试样质量为 2 ~ 5 mg,测试温度范围为 20 ~ 500℃,加温速率为 20℃/min,整个测试过程在气体流量为 20 mL/min 的氮气保护中进行。

1.4.6 拉伸性能的测定

薄膜的拉伸强度和断裂伸长率可通过台湾高铁科技有限公司生产的万能 TS 2000-S 力学测试仪测定,每个试样平行测定 3 次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 金尾矿质量对聚氨酯乳液稳定性的影响

金尾矿质量对聚氨酯乳液稳定性的影响如图 1 所示。

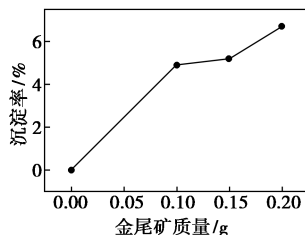


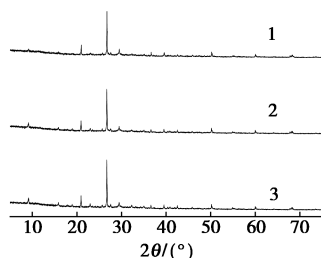
图 1 不同质量金尾矿制得的聚氨酯乳液的离心沉淀率

由图 1 可知,随着金尾矿质量的增加,聚氨酯乳液的离心沉淀率呈上升趋势。这是由于用 OP-10 乳化剂对金尾矿进行表面处理,聚氨酯合成单体吸附聚集在被 OP-10 乳化剂包裹的金尾矿表面,进一步形成以金尾矿为核的原位聚合,实现聚氨酯大分子链的增长,从而在一定程度上提高金尾矿无机物与聚氨酯高分子材料体系的相容性,但由于对金尾矿表面处理所用的 OP-10 乳化剂本身不能与聚氨酯的合成单体反应,无法接枝到聚氨酯分子链中,两者之间只是以分子间作用力相结合,因此,体系本身依然存在相容性问题,且随着金尾矿质量的增加,相容性问题愈加凸显,因此,聚氨酯乳液的离心沉淀率呈上升趋势。

2.2 金尾矿质量对聚氨酯薄膜结晶性的影响

不同质量的金尾矿制得的聚氨酯薄膜的 X 射线衍射图如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着金尾矿质量的增加,金尾矿在 21、27° 等处的特征衍射峰

强度有所增强;在9、17、23°等多处逐渐出现聚氨酯高分子硬段较弱的结晶峰,且峰强度随着金尾矿质量的增加而增强。这是由于引入金尾矿相当于提供了晶核,使得聚氨酯在固化过程中,其分子的硬段围绕着金尾矿发生有序化堆积或结晶,形成更加致密的三维网状结构,聚氨酯分子间作用力增加,结晶性增强,峰强度得以增强。



1—金尾矿 0.10 g-PU;2—金尾矿 0.15 g-PU;
3—金尾矿 0.20 g-PU

图2 不同质量金尾矿制得的聚氨酯薄膜的X射线衍射图谱

2.3 金尾矿质量对聚氨酯薄膜透光率的影响

金尾矿质量对聚氨酯薄膜透光率的影响如图3所示。

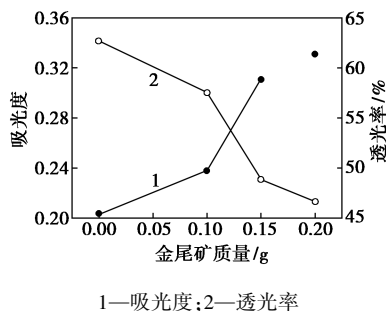


图3 金尾矿质量对聚氨酯薄膜的透光率的影响

由图3可以看出,金尾矿质量增加,其吸光度越大,透光率越小。这是由于经表面处理后的金尾矿在一定程度上能有效地分散到聚氨酯基体中,随着金尾矿质量的增加,金尾矿为核联结的聚氨酯高分子链结构更加紧密,制得的改性聚氨酯薄膜的吸光度随之增大,透明度下降,透光率减小。当金尾矿质量从0.15 g增加至0.20 g时,透光率下降幅度有限,这是由于过量的金尾矿在聚氨酯基体中相容性较差,易发生金尾矿的聚结,导致部分薄膜各向异性增加,透光率虽有所下降,但下降幅度减小。结果表明,金尾矿质量的增多不利于制备透明度较高的聚氨酯薄膜。

2.4 金尾矿质量对聚氨酯薄膜吸水率的影响

金尾矿质量对聚氨酯薄膜吸水率的影响如图4

所示。

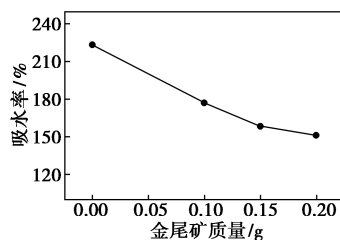
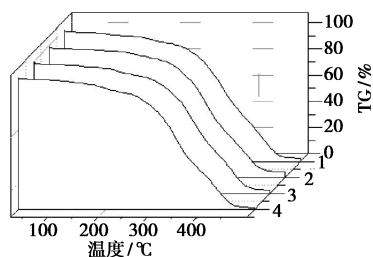


图4 金尾矿质量对聚氨酯薄膜吸水率的影响

由图4可以看出,随着金尾矿质量的增加,其吸水率越小。这是因为:一方面,随着金尾矿质量的增加,形成高分子-无机材料体系的复合程度加深,降低了聚氨酯薄膜材料的亲水性,吸水率下降;另一方面,更多的尾矿在聚氨酯分子成膜过程中被分散、包裹在高分子材料基体中,分子间作用力增加,分子结构更紧密,使水分更难渗入膜内,从而降低吸水率。这两个因素的共同作用使得聚氨酯薄膜的吸水率随着金尾矿质量的增加而减小。吸水率越小,说明其耐水性增强。进一步观察发现,当金尾矿质量增加至0.20 g时,吸水率虽有下降,但下降幅度较小,这是由于过量金尾矿的引入使得聚氨酯体系相容性变差,水易渗入到金尾矿与聚氨酯形成的界面所致。

2.5 金尾矿质量对聚氨酯薄膜热稳定性的影响

金尾矿质量对聚氨酯薄膜热稳定性的影响如图5所示。



1—样品1;2—样品2;3—样品3;4—样品4

图5 金尾矿质量对聚氨酯薄膜热稳定性的影响

由图5可以看出,各薄膜的热分解趋势一致,说明金尾矿的引入未改变聚氨酯薄膜的热分解机理。为方便对比热性能,根据图5对其同一温度下对应的失重率进行统计,结果如表1所示。

表1 聚氨酯薄膜的热失重率数据对照表

样品	温度/°C				
	100	200	300	400	500
样品1(未添加尾矿)	2.63	6.97	21.65	70.31	97.45
样品2(0.10 g尾矿)	2.09	6.45	21.62	70.02	95.40
样品3(0.15 g尾矿)	2.09	6.35	21.23	69.69	94.81
样品4(0.20 g尾矿)	1.55	7.85	24.25	74.65	98.52

低于 100℃ 的失重主要是由于聚氨酯薄膜里的小分子的挥发和分解;100~300℃,则主要为水性聚氨酯分子硬段分解产生小分子所引起的失重;高于 300℃ 的失重主要为聚氨酯分子软段分解所引起。通过对比金尾矿质量分别为 0、0.10、0.15 g 时,热失重温度为 100、200、300、400、500℃ 所对应的热失重率逐渐下降,说明聚氨酯薄膜的热稳定性随着金尾矿质量的增加而提高。这是由于经表面处理后的金尾矿是在聚氨酯的合成过程中加入的,聚氨酯单体不断吸附在表面处理后的金尾矿的周围而实现分子链的不断增长,使得聚氨酯分子结构更加紧密,分子间所形成的氢键等作用力增强,在受热时难于分解,使得其热稳定性得以提高。

将金尾矿质量为 0.15 g 与 0.20 g 的聚氨酯薄膜的热失重率数据进行对比发现:200℃ 时,热失重率从 6.35% 增加至 7.85%;300℃ 时,热失重率从 21.23% 增加至 24.25%;400℃ 时,热失重率从 69.69% 增加至 74.65%;500℃ 时,热失重率从 94.81% 增加至 98.52%,同一温度下对应的热失重率反而呈现上升趋势。这是由于金尾矿质量过多时,体系的相容性变差,过多金尾矿的加入反而会影响聚氨酯分子链的聚集,削弱了聚氨酯本身分子间的作用力,使得热稳定性下降,热失重率反而增加。因此,为保证聚氨酯薄膜具有较好的热稳定性,金尾矿的添加量不宜过多。

2.6 金尾矿质量对聚氨酯薄膜拉伸性能的影响

金尾矿质量对聚氨酯薄膜拉伸性能的影响如图 6 所示。

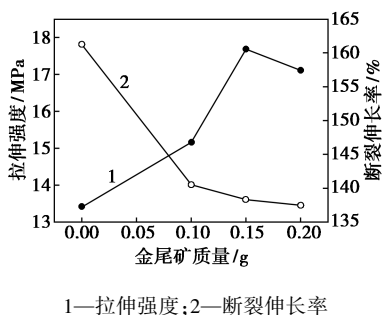


图 6 聚氨酯薄膜的拉伸强度和断裂伸长率

由图 6 可以看出,随着金尾矿质量的增加,聚氨酯薄膜的拉伸强度呈现先增大后减小的趋势,而断裂伸长率始终呈现减小的趋势。主要是由于金尾矿在聚氨酯合成过程中相当于提供了“核”,整个合成是以金尾矿为核联结的聚氨酯高分子链结构,金尾矿对聚氨酯分子结构有交联的作用,使得聚氨酯分

子结构变得更加致密,分子间的作用力进一步增强,分子链的内聚能增大,薄膜拉伸强度得以提高。但是随着金尾矿质量增加至 0.20 g,拉伸强度不再增加反而降低,这是由于过多的金尾矿会影响到乳液的稳定性和体系的相容性,且成膜物交联过度限制了分子链的自由运动,力学性能下降,拉伸强度转而减小^[7]。正是由于金尾矿加入后的这种交联作用,阻碍了聚氨酯分子链的运动,在乳液成膜过程中乳胶粒间的分子链穿插受限^[8],在拉伸试验过程中,应力集中在聚氨酯的局部网链上,有效网链数较少,薄膜受力不均匀,断裂伸长率随之降低。综合考虑,选用金尾矿质量为 0.15 g 为宜,此时拉伸强度达到 17.69 MPa,断裂伸长率为 138.31%。

3 结论

在聚氨酯合成原料中通过掺杂表面处理后的金尾矿制备聚氨酯乳液及薄膜材料。随着金尾矿质量的增加,聚氨酯乳液的稳定性呈下降趋势,聚氨酯薄膜的结晶性能发生改变,耐水性提高,透光率降低,热稳定性和拉伸强度增加,断裂伸长率下降。过量的金尾矿会影响到体系的相容性,导致聚氨酯薄膜的吸水率和透光率减小的幅度都较小,热稳定性和拉伸强度转而下降。

参考文献

- [1] 徐雪,钟尚富,朱延安,等.DPNB 封端改性聚氨酯水分散体及助成膜性能[J].高校化学工程学报,2016,30(4):905-910.
- [2] 邓桂芳.聚氨酯工业的应用发展趋势观察[J].聚氨酯,2016,(4):64-71.
- [3] Zhang Y, Shao L, Dong D, *et al.* Enhancement of water and organic solvent resistances of a waterborne polyurethane film by incorporating liquid polysulfide[J]. RSC Advances, 2016, 6(21): 17163-17171.
- [4] 桑迪,王爱国,孙道胜,等.利用工业固体废弃物制备烧胀陶粒的研究进展[J].材料导报,2016,30(9):110-114.
- [5] Chen W Q, Gao S Y, Liu J, *et al.* Preparation and properties of glass-ceramics from gold tailings by melting method [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2014, 43(1): 217-221.
- [6] 周明凯,王亚婕,王怀德.金尾矿高硫选尾渣制备发泡陶瓷[J].中国陶瓷,2016,52(3):77-81.
- [7] Corcuera M A, Rueda L, d'Arlas B F, *et al.* Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(11): 2175-2184.
- [8] Wang Y, Qiu F, Xu B, *et al.* Preparation, mechanical properties and surface morphologies of waterborne fluorinated polyurethane-acrylate [J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(5): 876-883. ■