

纳米二氧化硅增强异氰脲酸酯三聚体改性聚氨酯复合材料的研 究

王士财, 李宝霞, 张晓东

(青岛大学化学化工与环境学院, 山东 青岛 266071)

摘要: 制备了纳米二氧化硅/对异氰脲酸酯三聚体改性聚氨酯(Nano-SiO₂/IMPU)复合材料, 并对其性能进行了研究。结果表明, 以 $n(\text{NCO}):n(\text{OH}) = 10:1$, 催化剂为 DMP-30、其质量分数用量为 2.5% 的 IMPU 配方为基础, 利用超声辐照技术将 Nano-SiO₂ 分散于液化 MDI 中聚合而成的 Nano-SiO₂/IMPU 复合材料的力学性能和热稳定性都得到显著提高; 当 Nano-SiO₂ 质量分数为 5% 时, 材料的综合性能最优。

关键词: 聚氨酯; 异氰脲酸酯三聚体; 纳米二氧化硅; 改性

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)05-0047-03

Study on polyurethane modified by isocyanate composite reinforced by nanometer silicon dioxide

WANG Shi-cai, LI Bao-xia, ZHANG Xiao-dong

(Institute of Chemical Engineering and Environment, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: The polyurethane modified by isocyanate (IMPU) composite reinforced by nanometer silicon dioxide (Nano-SiO₂) is prepared, and its properties are studied. The results show that the mechanical and thermal properties of Nano-SiO₂/IMPU composite prepared with the IMPU fundamental formula in which $n(\text{NCO})/n(\text{OH}) = 10:1$, 2.5% of catalyst (DMP-30), and with Nano-SiO₂ dispersed in liquefied MDI are greatly improved. when the content of Nano-SiO₂ is 5% of the polymer's, the general properties of Nano-SiO₂/IMPU composite can be the best.

Key words: polyurethane; isocyanate; Nano-SiO₂; modification

聚氨酯具有高强度、高耐磨性等优异性能, 但在刚性、热稳定性及水解稳定性上还有相当的局限性^[1]。在异氰脲酸酯、聚脲、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯和缩二脲等链节结构中, 异氰脲酸酯由于其稳定的三聚六元环结构和环上无活泼氢的结构特点, 使得它的热稳定性、水解稳定性和刚性最高^[2], 因此在多嵌段聚氨酯分子链上引入异氰脲酸酯三聚体结构对其加以改性, 在一定程度上可提高聚氨酯材料的性能^[3-4]。利用纳米粒子研制聚合物/纳米粒子材料已成为新的研究热点^[5-10], 但利用纳米粒子制备纳米粒子增强异氰脲酸酯三聚体改性聚氨酯复合材料的研究报道甚少。笔者在考察了异氰脲酸酯三聚体改性聚氨酯(IMPU)基础配方、纳米二氧化硅(Nano-SiO₂)分散方法及其 Nano-SiO₂ 增强 IMPU 复合体系(Nano-SiO₂/IMPU)材料制备工艺的基础上, 采用本体聚合方法在氨基甲酸酯分子链上引入异氰脲酸酯三聚体对聚氨酯结构加以改性, 再以 Nano-SiO₂ 对其进一步增强改性, 制备 Nano-SiO₂/IMPU 复合材

料, 并研究了其性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

碳化二亚胺改性的液化二苯基甲烷二异氰酸酯(L-MDI), NCO% = 29.8%, 烟台合成革总厂; 低聚合 MDI 改性的液化 MDI, NCO% = 26.4%, 烟台合成革总厂; 聚醚二元醇(PPO), 相对分子质量为 2 000, 上海高桥化工厂; 纳米二氧化硅, 粒径 20~40 nm, 沈阳化工股份有限公司; 催化剂 2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30), 分析纯; 1,4-丁二醇(BD)、乙二醇(EG), 化学纯。

1.2 Nano-SiO₂ 增强 IMPU 复合材料的制备

在装有温度计、搅拌器、真空接管的四口烧瓶中加入 PPO 和 DMP-30, 在 100~105℃、0.01 MPa 下减压脱水干燥处理 2.5~3.0 h, 冷却后备用, 作为制备材料的 A 组分。将一定量的纳米二氧化硅, 经搅拌混合并在超声辐照作用下分散于液化 MDI 中, 作为

B 组分。将按比例 A、B 二组分快速搅拌混合均匀后, 倾入模具中, 于平板硫化机中 100℃ 下加压固化 10 min, 于 100℃ 烘箱中后固化 24 h, 脱模修边制得样品。

Nano-SiO₂ 增强 IMPU 复合材料成型工艺可表示为: A 组分 + B 组分 → 快速搅拌混合 → 模具 → 固化 → 后固化 → 脱模修边 → 制品。

1.3 表征

粒度分析使用 Mastersizer 2000 粒度分析仪(英国 Malvern 公司)。试样硬度用 ZX-774 型硬度计测试。试样的力学性能用日本岛津 AG-2000A 型万能实验机测试。试样热挠度参考文献[11]。

2 结果与讨论

2.1 IMPU 基础配方的确定

一般应用于聚氨酯弹性体的芳香族异氰酸酯主要有 MDI 和 TDI(二甲苯联苯二异氰酸酯), 两者所制弹性体的性能相差不大, 但前者价格低, 优于后者, 但 MDI 常温时呈固态(熔点为 42℃), 一般需对其进行改性, 使之在室温时呈液体, 其改性产物主要有碳化二亚胺改性的液化 MDI、低聚合 MDI 改性的液化 MDI 和氨酯改性的液化 MDI。通过实验^[12]选择碳化二亚胺改性的液化 MDI 作为 IMPU 的异氰酸酯组分。

关于多元醇的选择, 实验证明聚醚多元醇相对分子质量超过 5 000 时, 其黏度太大, 而分子质量太小, 所制材料弹性低, 抗冲击性能较差。合适相对分子质量一般为 1 000 ~ 5 000, 笔者选用相对分子质量为 2 000 的聚醚二元醇作为 IMPU 的多元醇组分。

在 IMPU 的反应过程中, 主要涉及到 2 类竞争反应: 异氰酸酯与聚醚二元醇的氨酯生成反应, 和异氰酸酯的自环化成异氰脲酸酯三聚体的三聚反应。催化剂对平衡这 2 类反应起着关键的作用。实验考察了 6 种不同种类的催化剂包括二月桂酸二丁基锡、三亚乙基二胺、醋酸钾、DMP-10、DMP-30、三乙烯二胺(DABCO)对这 2 类反应速率的影响。结果显示, 二月桂酸二丁基锡对氨酯反应非常有效, 但对异氰脲酸酯反应几乎没有作用; 醋酸钾对异氰脲酸酯反应有一定作用, 对氨酯反应没有作用; 三亚乙基二胺对这 2 类反应都有作用, 但对氨酯的催化速率远远大于对异氰脲酸酯的; DMP-10 对这 2 类反应都有一定作用, 但催化反应速度慢, 催化作用不显著; DMP-30 和 DABCO 对这 2 类反应都有相当的催化作用, 当催化剂用量相同时, 2 类反应体系达到凝胶

的时间相接近, 它们都能良好地起到平衡这 2 类反应的作用。本实验选用价格较低的国产 DMP-30 作为催化剂。

表 1 DMP-30 用量对 IMPU 反应体系凝胶时间的影响

DMP-30 质量分数/%	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	5.0
凝胶时间/min	9.5	7.2	5.8	2.6	1.8	1.2	1.0	0.9	0.8

表 1 为 DMP-30 质量分数对 IMPU 体系反应凝胶时间的影响。随 DMP-30 催化剂用量的增加, IMPU 体系反应凝胶时间缩短, 当 DMP-30 质量为聚合物质量的 3.0% 时, 体系凝胶时间基本趋于平衡, 同时考虑需有足够时间排出因搅拌而带入的空气泡并铺满整个模具, DMP-30 质量选择为聚合物质量的 2.5% 为宜。

笔者考察了 2 种常用扩链剂乙二醇(EG)和 1,4-丁二醇(BD)对 IMPU 加工性能和制品性能的影响, 结果发现, 二者所制的制品外观上分层, 性能不理想, 而未使用扩链剂的制品, 外观均匀, 性能良好。同时在手工浇注成型实验时, 发现使用了扩链剂的混合体系, 搅拌混合时, 搅拌器上出现白色块状黏浆物, 而整个混合物料此时并未凝胶; 未使用扩链剂的体系并未出现这种现象。原因是使用扩链剂后氨酯反应速率大大快于异氰脲酸酯三聚体的生成速率, 2 个反应速率不能保持相互平衡; 而未使用扩链剂的体系通过异氰脲酸酯三聚体分子上的异氰酸酯基团, 起到了扩链的作用。因此在 IMPU 体系中, 无需另加扩链剂。

表 2 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 对 IMPU 材料性能的影响

$n(\text{NCO}):n(\text{OH})$	硬度 (Shore A)	拉伸强度/ MPa	伸长率/ %	扯裂强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	热挠度/ cm
1:1	38	2.8	380	4.3	5.3
2:1	54	4.2	112	10.2	3.2
4:1	64	6.3	98	18.3	2.6
6:1	68	8.6	83	21.8	1.7
8:1	70	11.2	72	43.6	0.8
10:1	75	15.8	56	58.5	0.6
12:1	76	15.2	43	55.8	0.5
14:1	78	12.8	32	51.2	0.4
16:1	79	11.9	23	36.6	0.3

注: 热挠度的条件为 1 h, 120℃。

表 2 为不同 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 对所制 IMPU 材料性能的影响。随着该配比的增加(材料中异氰脲酸酯环三聚体的增多), 材料的硬度增加、热挠度下降, 表明材料的刚度和热稳定性得到提高, 而材料的拉

伸强度、扯裂强度等性能先随 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 的增加而增大,达到一定值后(10:1),又开始下降。在实验中还发现当该配比大于 20:1 后,所制材料样品硬而发脆,甚至无法形成材料,只是脆的硬块。这主要由于当刚性异氰脲酸酯环和氨基硬段所组成的硬段与氨基的聚醚软段比例合适时,材料的综合性才能达到最佳。综合考虑材料各项性能, $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 以 10:1 为宜。

2.2 Nano-SiO₂ 的表面处理

在乙醇介质中的激光粒度分析显示,所选粒径规格为 20~40 nm 的 Nano-SiO₂ 粒径在 100 nm 以下的占 99%,在 50 nm 以下的占 91%,粒径在 100 nm 以上的不到 1%。用压片法对测试了不同表面改性剂(硬脂酸、钛酸脂、铝酸脂)改性的 Nano-SiO₂ 表面疏水性,结果显示接触角依次为 110°、95°、100°,而未改性的 Nano-SiO₂ 接触角大,呈铺展状态。笔者选用经钛酸脂改性处理的 Nano-SiO₂。

2.3 Nano-SiO₂ 不同分散方法对 Nano-SiO₂/IM-PU 复合材料性能的影响

表 3 为 Nano-SiO₂ 不同分散方法对所制 Nano-SiO₂/IMPU 复合材料性能的影响。

表 3 Nano-SiO₂ 不同分散方法对 Nano-SiO₂/IMPU 复合材料性能的影响

分散介质	硬度 (Shore A)	拉伸强度/ MPa	伸长率/ %	扯裂强度/ kN·m ⁻¹	热挠度/ cm
L-MDI	75	31.2	54	81.6	0.5
PPO	73	17.8	55	48.7	0.6

注:热挠度的条件为 1 h, 120℃。

由表 3 可知 Nano-SiO₂ 分散于 L-MDI 所制 Nano-SiO₂/IMPU 复合材料的性能优于 Nano-SiO₂ 分散于聚醚二元醇中的,这主要是由于 Nano-SiO₂ 表面有很多的羟基,在超声辐照作用下,它能与异氰酸根发生反应产生“自偶联效应”,使得 Nano-SiO₂ 在 L-MDI 中能均匀分散,而 Nano-SiO₂ 与聚醚之间只有氢键作用。

2.4 Nano-SiO₂ 含量对增强 Nano-SiO₂/IMPU 复合材料性能的影响

表 4 为不同 Nano-SiO₂ 含量对增强 Nano-SiO₂/IMPU 复合材料性能的影响。综合考虑可以确定, Nano-SiO₂ 质量分数为 5% 时,复合材料综合性能最优,在异氰脲酸酯增强改性聚氨酯的基础上,进一步增强了材料的拉伸强度、扯裂强度,材料样品的拉伸强度和扯裂强度分别达到 53.8 MPa 和 118.5 kN/m,

得到显著提高,同时材料样品的热下垂也明显减小,说明材料的热稳定性也得到明显改善,在氨基分子链上引入异氰脲酸酯三聚体对聚氨酯结构加以改性的同时,再利用 Nano-SiO₂ 进一步改性的双重改性作用,不仅显著增强了材料的力学机械性能,同时也明显提高了材料的热稳定性。

表 4 Nano-SiO₂ 含量对 IMPU/Nano-SiO₂ 复合材料性能的影响

Nano-SiO ₂ 用量/%	硬度 (Shore A)	拉伸强度/ MPa	断裂伸 长率/%	扯裂强度/ kN·m ⁻¹	热下垂/ cm
0	73	15.8	56	58.5	0.7
1	73	17.5	56	61.8	0.7
3	75	31.2	54	81.6	0.5
5	80	53.8	54	118.5	0.4
7	80	49.5	54	97.6	0.4
9	82	48.2	53	95.2	0.3

注:热下垂的条件为 1 h, 120℃。

3 结语

纳米二氧化硅增强异氰脲酸酯三聚体改性聚氨酯复合材料聚合物的基础配方为:碳化二亚胺改性的液化 MDI 和相对分子质量为 2 000 的聚醚二元醇的 $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ 配比为 10:1, 催化剂为 DMP-30, 其质量分数为 2.5%。利用超声辐照技术,将经钛酸脂偶联剂表面处理的 Nano-SiO₂ 分散于 L-MDI 中本体聚合所制的 Nano-SiO₂/IMPU 复合材料的性能优于 Nano-SiO₂ 分散于聚醚二元醇中的,材料的力学性能和热稳定性得到显著提高,当 Nano-SiO₂ 的用量为 5% 时,材料的综合性能最优。

参考文献

- [1] Anon K J. Reviews in urethane elastomers[J]. *Plastics Technology*, 1989, 35(3):5.
- [2] Duff D W, Maciel G E. Monitoring the thermal degradation of an isocyanurate-rich resin by ¹⁵N and ¹³C CP/MAS NMR[J]. *Macromolecules*, 1991, 24(3):651.
- [3] 亢茂青, 张亮玫, 王心葵. 提高聚氨酯复合材料耐热性能的研究[J]. *合成橡胶工业*, 1997, 20(5):274.
- [4] Born L, Hespe H. Study on the physical crosslinking of amine-extended polyurethaneurea material[J]. *Coll Polym Sci*, 1985, 5(2):5.
- [5] 刘晓洪, 胡银霞. 原位聚合法制备钼酚醛树脂纳米复合材料的研究[J]. *塑料工业*, 2004, 32(7):18.
- [6] 武德珍, 宋勇志, 金日光. PVC \ 弹性体 \ 纳米 CaCO₃ 复合体系的加工和组成对力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2004, 21(1):119.

(下转第 51 页)

NH_4NO_3 溶液于室温下对分子筛进行 2 次离子交换, 每次交换 3 h, 过滤、干燥后再于 823 K 下焙烧 3 h。

MgO 沉积改性 HZSM-12 分子筛的制备: 将 HZ 与不同浓度的辛酸镁乙醇溶液按固液比 1:5 (g/mL) 的比例混合, 在室温下搅拌 2 h, 乙醇溶剂自然蒸干后所得的样品经 110℃ 干燥、采用程序升温的方法 4 h 升温到 500℃, 并于 500℃ 焙烧 4 h, 得到不同沉积量的改性分子筛。MgO 沉积量分别为 0.2%、0.4%、0.7%、1.0%、10%、15% (质量分数, 下同) 的样品依次记为 MgHZ1 ~ 6。

催化剂的 X 射线衍射 (XRD) 分析使用 D/MAX-3B 型 Rigaku X 射线衍射仪 (日本理学公司); BET 比表面积用 Autosorb-1-MP 型自动吸附仪 (Quantachrome 公司); 表面酸性分析在程序升温脱附仪 (NH₃-TPD) 上进行。样品吡啶吸附红外光谱 (Py-IR) 测定是在 Vector-22 傅里叶变换红外分光光度计 (德国 Bruker 公司) 上进行。

1.2 催化反应性能

萘 (NAPH) 和甲醇的烷基化反应在 MRT-9024 型固定床微型反应器中进行。取 2 g 制成 20~40 目的催化剂样品置于反应器的恒温区, 催化剂上下均装有惰性石英砂, 反应前催化剂在 N₂ 保护下于 773 K 下活化 1 h, 再降至 623 K, 以 NAPH/CH₃OH/1,2,4-三甲苯 (1,2,4-TMB) 摩尔比 1:2:8 的比例混合的反应原料通过微量计量泵, 以 WHSV (重时空速) 为 3 h⁻¹ (以原料总量计) 进入反应器, 将产物流出反应体系的时刻记为反应时间 $t = 0$ 。利用 Agilent 公司的 GC-6890N 气相色谱分析仪对烷基化产物进行分析。

2 结果与讨论

2.1 沉积改性分子筛的 XRD 表征

MgO 沉积改性前后 HZSM-12 的 XRD 谱图如图 1 所示。不同沉积量的 MgO 改性后的 HZSM-12 分子筛在 7.4°、8.8°、20.8°、23.1° 处仍具有 HZSM-12 分子筛的特征衍射峰^[15], 虽然随着 MgO 沉积量的增

大, 分子筛的相对结晶度有下降趋势, 但是并没有改变分子筛的骨架结构。直到 MgO 的沉积量增到 10% 时 (对应样品 MgHZ5), 在 2θ 为 42.92° 处出现了 MgO 晶相的衍射峰, 沉积量继续增大到 15% 时 (样品 MgHZ6), MgO 晶相的衍射峰强度明显提高, 这说明当沉积量小于 10% 时, MgO 在 HZSM-12 分子筛表面呈高度分散状态, MgO 的单层分散阈值约为 0.1 g MgO/g HZSM-12, 这与 MgO 在 HZSM-5 分子筛上的单层分散阈值一致^[16]。

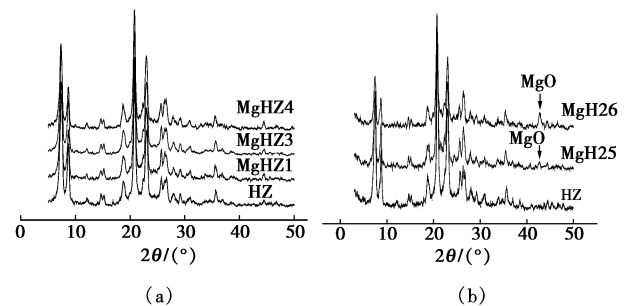


图 1 不同 MgO 沉积量的 HZSM-12 分子筛改性前后的 XRD 谱图

2.2 沉积改性分子筛的 N₂ 吸附表征

表 1 为不同沉积量 MgO 改性后 HZSM-12 分子筛的比表面积和孔容分析结果。当 MgO 的沉积量增加到 0.4% 时, 对应样品 MgHZ2 的 BET 比表面积、微孔比表面积和微孔体积均显著减少, 而外表面没有明显变化, 这说明有部分 MgO 沉积在 HZSM-12 分子筛孔道的内表面, 而当 MgO 的沉积量由 0.4%

表 1 MgO 沉积改性前后 HZSM-12 分子筛的物性

样品	比表面积/m ² ·g ⁻¹		孔容/mL·g ⁻¹	
	总比表面积 (BET)	微孔面积 (t-plot)	介孔面积	微孔孔容 (t-plot)
HZ	341	238	103	0.097
MgHZ1	306	195	111	0.081
MgHZ2	271	166	111	0.067
MgHZ3	264	160	104	0.065
MgHZ4	279	160	118	0.065

(上接第 49 页)

- [7] 代丽君, 张玉军, 王喧. EVOH/蒙脱土插层型纳米复合材料的研究[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(3): 239.
- [8] 王士财, 李宝霞, 楼涛, 等. PVC/VC-BA/纳米碳酸钙复合体系组成及加工工艺对材料力学性能的影响[J]. 现代化工, 2007, 27(5): 35.
- [9] Zhuang Guangping, Zhu Weiping, Yu Jianyong, et al. Enhancement of polypropylene copolymer by Nano-CaCO₃ [J]. China Synthetic Rubber

Industry, 2003, 26(3): 175.

- [10] 鸥玉春, 杨锋, 庄严. 在位分散聚合聚甲基丙烯酸甲酯/二氧化硅纳米复合复合材料研究[J]. 高分子学报, 1997(2): 199.
- [11] Frisch C. Isocyanurate-containing polyurethane [J]. Polymer Plastics, 1982, 25(4): 433.
- [12] 王士财, 李宝霞. 异氰酸酯结构对 PU 弹性体性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 1997, 20(3): 169. ■