

中空玻璃微珠/蓖麻油基聚氨酯脲复合材料的制备与性能研究

白延光, 王 婷, 赵福光, 李再峰*

(青岛科技大学 生态化工教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:采用超声波辅助混合手段, 制备中空玻璃微珠(HGB)/蓖麻油基聚氨酯脲复合材料, 并对其性能进行探讨。结果表明: 当 HGB 用量为 15 份时, 复合材料物理性能较好; HGB 的加入提高了聚氨酯弹性体第二热降解阶段的热降解温度; HGB 的增韧机理以其阻止裂纹继续扩展和聚氨酯的“海-岛结构”为主。

关键词:蓖麻油; 中空玻璃微珠; 聚氨酯脲; 复合材料; 热降解

中图分类号: TQ334.1; TQ330.38⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2013)12-0729-04

聚氨酯是一种性能优异、用途广泛的合成材料, 可以作为涂料、粘合剂、弹性体和复合材料使用。传统聚氨酯成本较高, 且物理和热稳定性不符合某些特殊要求, 因此开发低成本高性能聚氨酯复合材料成为研究热点。改性是提高材料性价比的有效手段, 加入无机或有机材料不仅可降低生产成本, 还可提高性能。中空玻璃微珠(HGB)是经特殊工艺制成的薄壁封闭微小球形颗粒, 具有中空、质轻、耐高低温、隔热保温、电绝缘强度高、耐磨、耐腐蚀、防辐射、隔音、吸水率低、化学性能稳定等优点^[1-3], 近年来作为填充剂被广泛用于塑料、橡胶、涂料、航海和航天等领域^[4-6]。

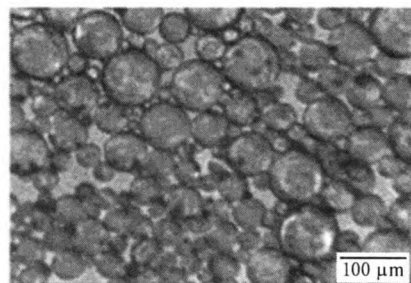
本研究采用超声波辅助混合手段, 对 HGB 进行聚氨酯弹性体包覆改性, 制备 HGB/聚氨酯脲(PUU)复合材料, 并对其性能进行探讨。

1 实验

1.1 主要原材料

HGB(偏光显微镜照片如图 1 所示), T60 型, 平均粒径 40 μm , 中钢集团马鞍山矿山研究院玻璃微珠公司产品; 蓖麻油(CO), 化学纯, 上海埃彼化学试剂有限公司产品; 聚四氢呋喃醚二醇

(PTMG), 数均相对分子质量为 1 000, 青岛新宇田化工有限公司产品; 甲苯二异氰酸酯(TDI), 德国拜耳公司产品; 3,5-二甲硫基甲苯二胺(DMT-DA), 淄博辛龙化工公司产品。



放大 3 000 倍。

图 1 HGB 的偏光显微镜照片

1.2 试样制备

将 50 g 的 CO、10 g 的 PTMG 和 HGB 放入三口烧瓶内, 在控温水浴中超声混合后, 升温到 100~110 $^{\circ}\text{C}$ 真空脱水 1 h。冷却到 60 $^{\circ}\text{C}$ 后加入 14.2 g 的 TDI, 在 80~85 $^{\circ}\text{C}$ 温度下恒温反应 2 h, 将反应体系负压脱气后得含有 HGB 的聚氨酯预聚体。将 12.2 g 扩链剂 DMTDA 与 60 g 预聚体混合, 快速搅拌 3 min 后倒入 110 $^{\circ}\text{C}$ 的模具内, 置于平板硫化机上高温加压固化成型, 1 h 后启模得 HGB/PUU 复合材料。

1.3 分析测试

1.3.1 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

采用美国 Nicolet 公司生产的 510P 型 FTIR

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21176126)

作者简介:白延光(1985—), 男, 山东聊城人, 现在天津药明康德新药开发有限公司工作, 硕士, 主要从事药物研发工作。

* 通信联系人

仪测试复合材料的 FTIR 谱,采用溴化钾盐压片法对产物结构进行定性分析,分辨率为 4 cm^{-1} ,波数范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 扫描电子显微镜(SEM)分析

采用日本电子公司生产的 JSM-6700F 型 SEM 对复合材料拉伸断面进行扫描。

1.3.3 热重(TG)分析

采用德国耐驰公司生产的 TG209F1 型 TG 分析仪测试试样的耐热性能,测试条件为:氮气氛围,温度范围 $30\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

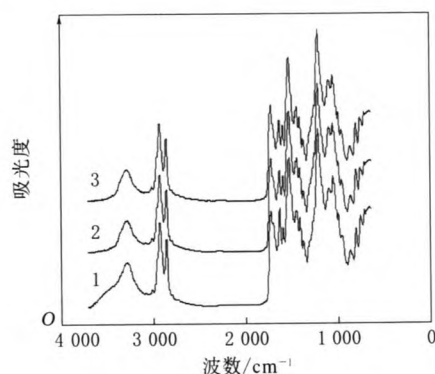
1.3.4 物理性能

按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

HGB/PUU 复合材料 FTIR 谱如图 2 所示。



HGB 用量/份: 1—0; 2—10; 3—20。

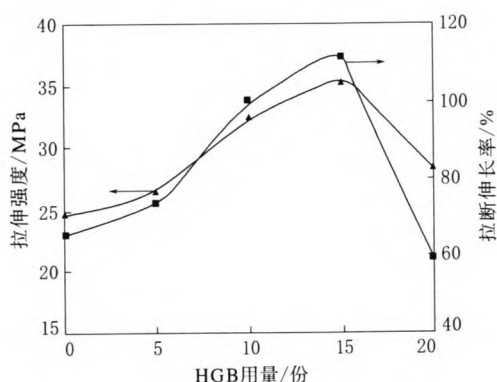
图 2 HGB/PUU 复合材料的 FTIR 谱

从图 2 可以看出:3 种复合材料在 $2\,270\text{ cm}^{-1}$ 附近均无吸收峰,说明体系中无游离的 $-\text{NCO}$ 存在;在 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 附近存在氢键缔合的 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰,在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近未观察到游离 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰,在 $1\,720$, $1\,640$ 和 $1\,534\text{ cm}^{-1}$ 附近存在氢键化氨基酯羰基、氢键化脲基和酰胺 I 带中 $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ 的特征吸收峰,说明成功合成了 PUU。此外,图 2 中 $2\,926$ 和 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处强峰为 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3-$ 伸展振动峰;酯键中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰出现在 $1\,235\text{ cm}^{-1}$ 处, 950 和 468 cm^{-1} 附近的吸收谱带归属为 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动和弯曲振动。

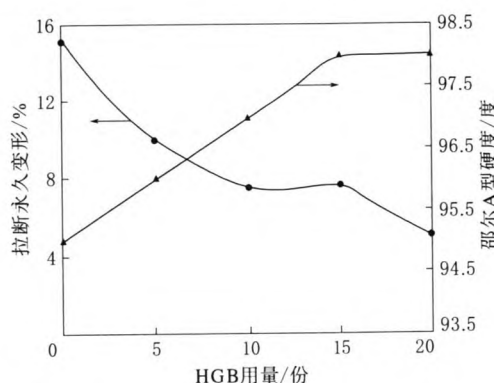
从图 2 还可以看出,3 条吸收曲线形状趋势基本相同,特征吸收峰未发生移动,说明 HGB 的加入没有对聚氨酯分子的振动造成影响。这可能是由于 HGB 粒径与单个分子基团相比差别太大的缘故。

2.2 物理性能

HGB 用量对 HGB/PUU 复合材料物理性能的影响如图 3 所示。



(a) 拉伸强度和拉断伸长率



(b) 拉断永久变形和邵尔 A 型硬度

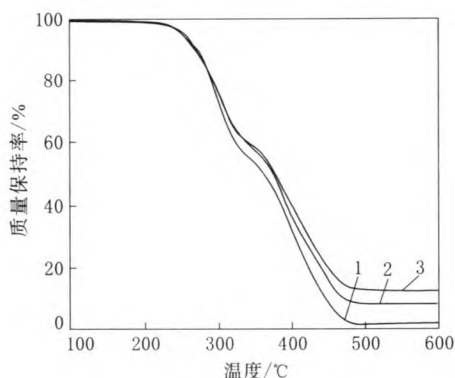
图 3 HGB 用量对 HGB/PUU 复合材料物理性能的影响

从图 3 可以看出,加入 HGB 能够较好地补强增韧复合材料。随着 HGB 用量的增大,复合材料的拉伸强度和拉断伸率先增大后减小,在 HGB 用量为 15 份时达到最大值;邵尔 A 型硬度有所增大,但增幅较小;拉断永久变形在 $5\%\sim 16\%$ 之间。这主要是由于聚氨酯分子中存在微相分离结构,而微相分离程度直接影响聚氨酯弹性体的物理性能,HGB 的加入相当于提高了塑料相浓度,增大了交联点密度,使得微相分离完全,因此聚氨酯弹性体硬度增大,拉伸强度和拉断伸长率均有所提高^[7]。适量加入 HGB 有助于改善复

合材料的物理性能,但大量填充会使无机粒子在复合材料内部简单堆砌,导致分散不均,形成团聚现象,受力时复合材料中局部产生较大内应力,导致拉伸强度和拉断伸长率降低^[8]。试验表明,加入 15 份左右的 HGB 时,复合材料具有最佳的综合物理性能。

2.3 TG 分析

HGB 用量对 HGB/PUU 复合材料 TG 曲线的影响如图 4 所示。



注同图 2。

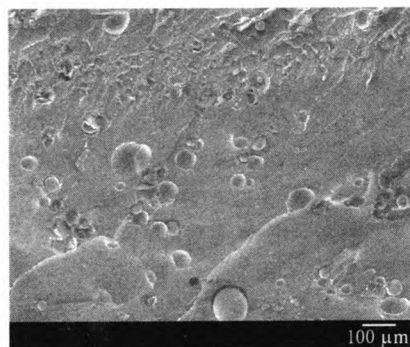
图 4 HGB 用量对 HGB/PUU 复合材料 TG 曲线的影响

从图 4 可以看出, HGB/PUU 复合材料的 TG 曲线分为 2 个阶段。第一热降解阶段(200~325 °C)归属为氨基甲酸酯键分解并损失质量, 290 °C 左右达到最大热分解速率, 质量损失约占整个体系质量损失的 37%。第二热降解阶段(345~460 °C)归属为 CO 及 PTMG 分子主链开始分解。由于高温下高分子主链往往先从杂原子处开始降解, CO 及 PTMG 分子主链的氧原子会与构成硬段的脲键或氨酯键中活泼氢原子形成氢键化作用, 因此在 400 °C 左右可观察到最大热分解速率。随着 HGB 用量的增大, 复合材料第二热降解阶段最大热质量损失温度逐渐提高(由 400 °C 提高到 418 °C)。HGB 的加入能够提高 HGB/PUU 复合材料的高温稳定性。

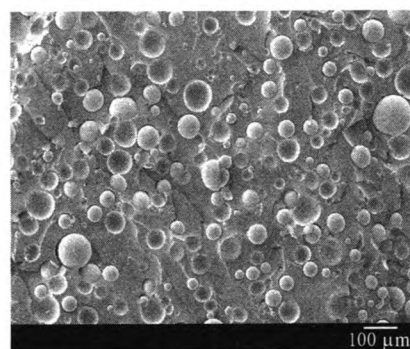
2.4 微观形貌分析

HGB/PUU 复合材料 SEM 照片如图 5 所示。

从图 5 可以看出: 当 HGB 用量较小时[见图 5(a)], 复合材料中聚氨酯基体为连续相, 起传递应力的作用, HGB 为应力集中物, 在基体中分散比较均匀, 当裂纹扩张遇到 HGB 时, 可有效减弱



(a) HGB 用量为 10 份



(b) HGB 用量为 20 份
放大 100 倍。

图 5 HGB/PUU 复合材料的 SEM 照片

或终止, 这是引入少量 HGB 可以增加复合材料强度和韧性的原因; 当 HGB 用量增大到一定程度时[见图 5(b)], 过多的 HGB 会增大相界面缺陷, 并降低聚氨酯基体的连续性, 从而降低了复合材料的力学性能^[9]。

3 结论

(1) HGB 对蓖麻油基聚氨酯弹性体表现出较好的补强增韧效果, 当 HGB 用量为 15 份时, 复合材料的拉伸强度和拉断伸长率最大。

(2) HGB 的加入提高了复合材料第二热降解阶段的热降解温度。

(3) HGB 的增韧机理以其阻止裂纹继续扩展和聚氨酯的“海-岛结构”为主。

参考文献:

- [1] Vikrant Tiwari, Arun Shukla, Arijit Bose. Acoustic Properties of Cenosphere Reinforced Cement and Asphalt Concrete[J]. Applied Acoustics, 2004, 65(3): 263-275.
- [2] Blanco F, García P, Mateos P, et al. Characteristics and Properties of Lightweight Concrete Manufactured with

- Cenospheres[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(11):1715-1722.
- [3] 杨晓鸿. 空心玻璃珠保温涂料的研制[J]. *上海建材*, 2003(1): 16-18.
- [4] 陈伟红, 蔡文涛, 王平, 等. 空心玻璃微珠改性饰面型防火涂料性能研究[J]. *化学研究*, 2007, 18(1): 28-30.
- [5] 杜军, 史广旭, 陶长元, 等. 玻璃微珠的表面化学镀银及红外辐射性能研究[J]. *压电与声光*, 2006, 28(1): 96-98.
- [6] 吕方, 朱光明, 胡巧青, 等. 玻璃微珠填充改性聚合物研究进展[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2008(3): 53-56.
- [7] 张慧波, 杨绪杰, 陆路德. 陶瓷微珠填充聚氨酯弹性体复合材料性能研究[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2007(1): 24-27.
- [8] 冯建林, 陈金伟, 许传华. 空心玻璃微珠/PP复合材料的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(4): 137-140.
- [9] 白战争, 赵秀丽, 罗雪方, 等. 聚氨酯包覆空心玻璃微珠改性环氧复合材料的制备与性能研究[J]. *塑料工业*, 2009, 37(9): 9-12.

收稿日期: 2013-06-14

Preparation and Properties of Hollow Glass Bead/ Polyurethane-Urea Composite

BAI Yan-guang, WANG Ting, ZHAO Fu-guang, LI Zai-feng

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The hollow glass bead(HGB)/polyurethane-urea(PUU) composite was prepared by ultrasonic wave assistant mixing way, and the properties of the composites were studied. The results showed that, when the addition level of HGB was 15 phr, the physical properties of HGB/PUU composite were better. The second stage thermal decomposition temperature of the composite was increased after adding HGB. The experimental results also indicated that both the crack growth prevention of the HGB and "sea-island structure" of PU were the main toughening mechanism of HGB toughened PUU.

Key words: castor oil; hollow glass bead; polyurethane-urea; composite; thermal degradation

2013 全国橡胶工业信息发布会暨首届 亚洲橡胶技术论坛在长沙召开

中图分类号: TQ33 文献标志码: D

2013年10月22—25日, 2013全国橡胶工业信息发布会暨首届亚洲橡胶技术论坛在湖南长沙召开, 包括亚洲多个国家在内的217名代表出席了会议。与会代表围绕着“科技创新、转型发展、驱动未来”的主题展开了热烈的讨论。

中国橡胶工业协会会长邓雅俐作了“创新驱动转型发展 促进橡胶工业经济平稳健康运行”的报告。她指出, 当前我国橡胶工业经济呈一位数增长, 就我国橡胶行业目前经济总量而言, 增速放缓既是客观规律, 也是促使我国橡胶行业转型升级的关键。橡胶工业今后的经济增长需建立在不断转变经济发展方式、优化经济结构的基础上, 以获得可持续健康发展。

橡胶谷有限公司总经理张焱就“天然橡胶交易模式创新与实践”展开讨论, 他分析了天然橡胶

传统交易模式的弊端, 认为交易模式创新迫在眉睫, 并提出以“平台经济”理念, 打造“政产学研资”五位一体、高速融合的化工橡胶行业生态圈的优化方案。

来自印度、马来西亚、韩国、土耳其、日本、意大利的专家学者与中国橡胶业内人士共同就橡胶技术研发进展、各国橡胶行业现状及发展方向等问题进行了深入的研讨和交流, 以期对谋划亚洲橡胶工业的发展做出贡献。会场气氛融洽, 发言踊跃。会议还安排了参观益阳橡胶塑料机械集团有限公司和株洲时代新材料科技股份有限公司的活动。

本次会议重点关注国内外先进橡胶产品、技术和解决方案, 介绍新技术、新概念、新设计及低能耗、高技术含量、高附加值的新材料和创新产品, 为亚洲各国橡胶界搭建了重要的交流沟通平台, 有利于促进中国橡胶工业技术水平的提高和亚洲橡胶行业的合作。

(本刊编辑部 马晓 黄丽萍)