

原位聚合法制备纳米二氧化硅/聚氨酯复合树脂

郭建^a 章于川^{a*} 吴兵^b

(^a安徽大学化学化工学院 合肥 230039; ^b安徽安大中鼎橡胶技术开发有限公司 合肥)

摘要 采用高压剪切分散(HPSH)的方法先将纳米 SiO₂ 分散在合成聚氨酯原料中,再应用原位聚合的方法制备了纳米 SiO₂/聚氨酯复合树脂。用热重分析、动态机械热分析(DMTA)和扫描电子显微镜等测试技术研究了纳米 SiO₂ 的用量及其分散方法对聚氨酯树脂的热稳定和力学性能的影响。结果表明,二苯甲基二异氰酸酯(MDI)中的一NCO 和纳米 SiO₂ 表面的一OH 发生了化学反应, SiO₂ 表面的包覆率约为 7%;通过高压剪切分散的方法能够使纳米 SiO₂ 在聚氨酯基体中均匀的分散开来,粒径为 30~40 nm,而超声处理的纳米 SiO₂ 会聚集约为 200 nm 聚集体。当 SiO₂ 的添加质量分数为 3% 时复合树脂(HPSH 处理 SiO₂)的拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值,分别为 84.3 MPa 和 438.7%。此外,与纯树脂相比,复合树脂(4% 纳米 SiO₂)的 T_g 、 T_d 和 $T_{-50\%}$ 分别增加了 17.2、9 和 21 ℃。

关键词 聚氨酯树脂, 纳米二氧化硅, 高压剪切分散, 原位聚合, 热稳定性, 拉伸强度, 动态力学性能

中图分类号: O631; TQ630.7

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2011)11-1244-06

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2011.00657

由于聚合物/无机纳米复合材料能集无机材料(刚性、热稳定性)和有机聚合物(弹性、柔软性和易加工性)各自优良性能于一体,故其在材料科学和纳米技术领域一直受到广泛关注^[1-4]。

聚氨酯由于其具有优异的耐磨性能、弹性、硬度、耐溶剂性以及耐候性,使其成为一种高性能聚合物材料,但它的机械性能和热稳定性还不足以满足某些工程应用的需求。在过去的几年里,人们致力于研究通过添加无机纳米粒子来改善聚氨酯的力学性能和热稳定性^[5-8]。纳米 SiO₂ 粉体是目前应用最广泛的纳米材料之一,其制备简单、原料易得和综合性能优良,同时其表面有较丰富的硅羟基,为其表面化学改性、与高分子材料的复合提供了有利条件。近来 Lee 等^[9]合成了聚醚型聚氨酯/SiO₂ 纳米复合体系。结果表明,纳米 SiO₂ 的加入提高了聚氨酯的拉伸强度和断裂伸长率。

本实验中,采用高压剪切分散的方法直接将未改性的纳米 SiO₂ 预先分散在聚氨酯原料中,然后采用原位聚合的方法制得纳米 SiO₂/聚氨酯复合树脂。高压剪切分散法(即在 >80 MPa 高压下)是指当含有纳米粉体的流体通过一狭窄流道时,团聚的粉体会受到高剪切的分散作用,当它高速流出流道进入外腔时,又在突然释压、高速撞击等强烈的共同作用下,纳米 SiO₂ 粉体被强迫分散成原始粒径的单个纳米颗粒。在此微尺度的条件下,伸展的聚合物二元醇链一旦与其发生有效碰撞,就会通过二者之间的相互作用首先形成物理包覆,从而使粉体以纳米尺度均匀地分散。在此状态下,通过原位聚合使二苯甲基二异氰酸酯(MDI)与 SiO₂ 表面的羟基以及吸附的聚合物二元醇发生接枝反应。如此合成制备的聚氨酯(PU)/纳米 SiO₂ 复合树脂,较采用超声分散纳米 SiO₂ 的复合树脂和纯 PU 树脂有较高的力学性能,且实验所用纳米 SiO₂ 无需预先改性,实验操作较为简单。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

聚四氢呋喃醚二元醇(polytetramethylene-ether glycol, 缩写 PTMG, 数均分子量 $\overline{M}_n = 2\ 000$), 聚己二

2010-11-05 收稿, 2011-01-09 修回

国家科技支撑计划项目(2007BAE22B02)

通讯联系人: 章于川, 教授; Tel: 0551-5108643; Fax: 0551-5329761; E-mail: yuchuanzhang1946@126.com; 研究方向: 高性能橡胶的开发与高分子基纳米复合材料

酸丁二醇酯二元醇(polybutyleneadipate glycol, 缩写 TPEG, 数均分子量 $\overline{M}_n = 2\,300$), *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI), 乙二醇(EG), 以上均由安徽安利合成革有限公司提供; 纳米 SiO_2 粉体(粒径 $30 \sim 40\text{ nm}$, 比表面积 $89\text{ m}^2/\text{g}$): 合肥开尔纳米技术发展有限责任公司生产。

FM20 型高速分散机(上海弗鲁克流体机械制造公司); SY-300 型高压剪切分散机(合肥开尔纳米技术发展有限责任公司加工); Waters 150s 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司), 柱温 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 流速 $1\text{ mm}/\text{min}$, 溶剂四氢呋喃, 凝胶色谱柱 HT3(500-30000)、HT4(5000-600000), 传统凝胶色谱数据处理; Neuxs-830 型傅里叶变换光谱仪(美国 Nicolet 公司); Perkin Elmer Pyris- I 型热重分析仪(美国 PE 公司), 升温速度 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛; S-4800 型扫描电子显微镜(日本日立公司); CH-1-B 手持式测厚仪(上海六菱仪器厂); AI-7000S 型拉力试验机(台湾高铁科技股份有限公司), 拉伸速度 $200\text{ mm}/\text{min}$; Pyris Diamond 动态力学热分析仪(美国 PerkinElmer 公司)。

1.2 纳米 SiO_2 /PU 复合树脂的制备

将 50 g PTMG、 10 g TPEG、 6 g EG 和纳米 SiO_2 (质量分数分别为合成树脂固含量的 0% 、 1% 、 2% 、 3% 和 4%) 混合, 并用 180 g DMF 溶剂稀释后, 用高速分散机分散 10 min , 再经高压剪切分散机处理后, 加入 31.5 g MDI, 然后置于反应瓶内升温至 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌, 后补加少量 MDI 使得 —NCO 与 —OH 的摩尔比值约为 1.05 。添加不同比例纳米 SiO_2 的树脂分别记为 PU-0、PU-1、PU-2、PU-3 和 PU-4。

1.3 PU 复合树脂中纳米 SiO_2 的分离

取适量的复合树脂样品(PU-3)放在离心管中, 加入 DMF, 在溶解过程中进行超声震荡, 然后离心分离。用洁净的滴管吸出上层液体, 加入纯溶剂震荡、溶解后再次离心分离。如此反复操作 3 次后得到沉淀物, 并将沉淀物烘干至恒重, 然后用丙酮索氏提取^[10]至质量恒定(24 h), 供 FT-IR 和 TGA 分析用。

1.4 聚氨酯膜的制备

将合成好的树脂在平整光滑的玻璃面上刮制成膜(厚度约 0.1 mm), 置于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内烘 2 h 。然后制成哑铃状试样, 试样长 120 mm , 平行部分长 40 mm , 宽度 6 mm , 厚度用手持式测厚仪测定, 供试拉伸性能测试用。

2 结果与讨论

2.1 红外表征

图 1 为试样的红外光谱图, 分别为二氧化硅原样和从 PU-3 中分离、并经索氏提取的纳米 SiO_2 。从图 1 可以看出, $3\,440\text{ cm}^{-1}$ 为 O—H 的伸缩振动峰; $1\,104\text{ cm}^{-1}$ 为 Si—O—Si 的伸缩振动峰; $3\,360\text{ cm}^{-1}$

为 N—H 的伸缩振动峰, $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 为 R—C(=O)—O 的特征吸收峰, $2\,862$ 和 $2\,946\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{—CH}_2\text{—}$ 和 —CH_3 的伸缩振动峰, 说明 PTMG 已和 MDI 反应并接枝在 SiO_2 的表面。

2.2 PU 纯树脂和复合树脂的分子量和分子量分布

由于 GPC 测定的是游离 PU 分子的分子量和分子量分布, 由表 1 可以看出, 添加纳米粉体后树脂中游离的分子量及分子量分布变化不大。然而 MDI 中 —NCO 与少量 Si—OH 发生了化学反应, 进而使得 PTMG 键合到了硅球表面, 实现了大分子包覆硅球使其能够均匀分散于基体中而不影响树脂的分子量和分子量分布。

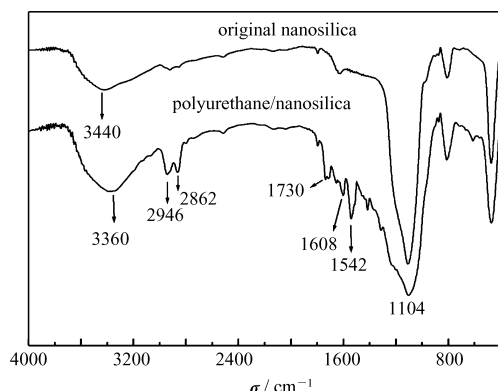


图 1 SiO_2 原样和从 PU-3 中分离出的 SiO_2 的红外谱图

Fig.1 FT-IR spectra of original silica and the silica obtained from the composites

表 1 不同含量 SiO₂ 复合树脂的分子量和分子量分布

Table 1 Molecular mass and its distribution of the polyurethane/nanosilica composites

Samples	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	Pd	Samples	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	Pd
PU-0	46 600	100 300	2.15	PU-3	49 800	109 100	2.19
PU-1	54 900	115 400	2.10	PU-4	52 600	112 400	2.14
PU-2	58 500	118 000	2.02				

2.3 热重分析

2.3.1 原位聚合体系中纳米 SiO₂ 表面的包覆情况 由图 2 可以看出,空白纳米 SiO₂ 在 0 ~ 800 °C 区间内,没有明显的质量损失;而从树脂中分离出的二氧化硅有较大的质量损失,约为 35%;将分离出的纳米 SiO₂ 经索式提取至质量恒定后,再进行热重分析,在该温度区间内仍有约 7% 的质量损失,即纳米 SiO₂ 的化学包覆率为 7%,其余则为物理包覆。

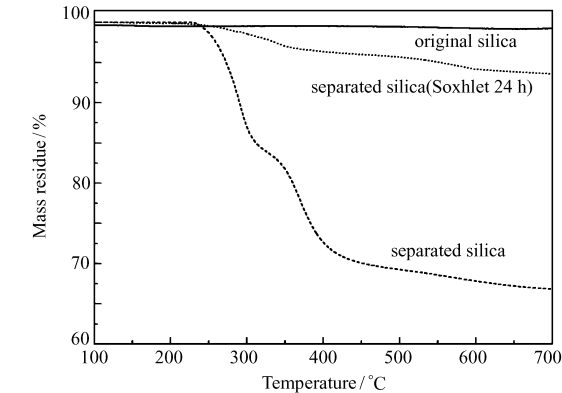


图 2 SiO₂ 原样和从 PU-3 中分离出的 SiO₂ 的热失重曲线

Fig. 2 TGA curves of the original silica and separated silica

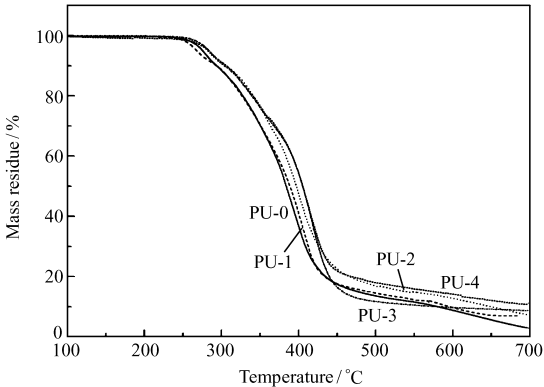


图 3 不同含量 SiO₂ 的复合树脂的热失重曲线

Fig. 3 TGA curves of the composite resins with different silica proportions

2.3.2 复合树脂的热稳定性 表 2 为复合树脂质量损失 5% 的温度 T_d 、质量损失 50% 的失重温度 $T_{-50\%}$ 和 700 °C 残余部分质量分数。由图 3 和表 2 可以看出,纯聚氨酯树脂的起始分解温度 T_d 为 276 °C,热分解在 250 ~ 450 °C。复合树脂在 280 ~ 450 °C 也有类似的一个台阶。然而与纯聚氨酯相比,PU-4 的 T_d 和 $T_{-50\%}$ 分别增加了 9 和 21 °C。这可能是由于纳米 SiO₂ 不仅本身有较好的热稳定性^[11],而且在树脂基体中起到了交联点的作用,使热分解温度有所提高。

表 2 聚氨酯/纳米 SiO₂ 复合树脂在 N₂ 气氛中的 TGA 数据

Table 2 TGA data of the polyurethane/nanosilica composites under nitrogen

Samples	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_{-50\%}/^\circ\text{C}$	Residue at 700 °C/%
PU-0	276	386	2.5
PU-1	267	388	6.8
PU-2	282	398	6.9
PU-3	284	406	8.8
PU-4	285	407	11.0

2.4 SEM 分析

由图 4 可见,经高压剪切分散的纳米粉体在 PU 基体中分散均匀,粒径为 30 ~ 40 nm,而经超声分散处理的纳米粉体在基体中严重团聚,团聚体的粒径达到 200 nm 以上。

2.5 拉伸性能

图 5 中每一数据点均为 10 个样品数的平均值。从图 5 可以看出,纯树脂 PU-0 的拉伸强度为 69.6 MPa;随着 SiO₂ 含量的增加,经高压剪切分散纳米 SiO₂ 的复合树脂拉伸强度先增加后下降,当粉体

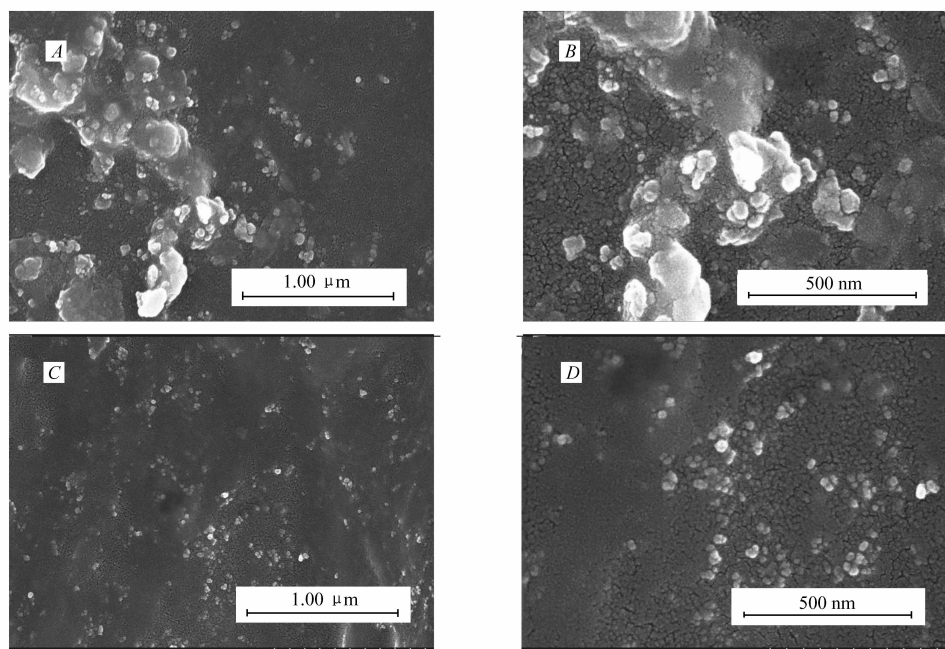


图 4 复合树脂 PU-3 的扫描电子显微镜照片(喷金处理)

Fig. 4 SEM images of the composite resins

A and b are distribution of silica dispersed by ultrasonic method; *C and D* are distribution of silica dispersed by high speed shearing machine and high pressure shearing homogenizer

质量分数为基体的 3% 时,即 PU-3 的拉伸强度达到最大值 84.3 MPa,约提高 21%;断裂伸长率的变化趋势也是如此,但变化幅度不大。这可能是 SiO₂ 粉体表面—OH,与 MDI 反应后相当于在树脂基体中形成化学交联点,从而提高了树脂的拉伸强度。但随粉体的含量增加到一定值后,在基体中团聚倾向增大,补强的作用减弱。而经超声分散处理 SiO₂ 的复合树脂,其拉伸强度和断裂伸长均随着 SiO₂ 含量的增加而减小,这说明用超声分散的方法不能很好地将 SiO₂ 分散在聚氨酯原料中,SiO₂ 团聚较为严重,因此影响了粉体参与接枝、交联,使得 SiO₂ 的加入不但起不到增强的效果反而降低了树脂的性能。

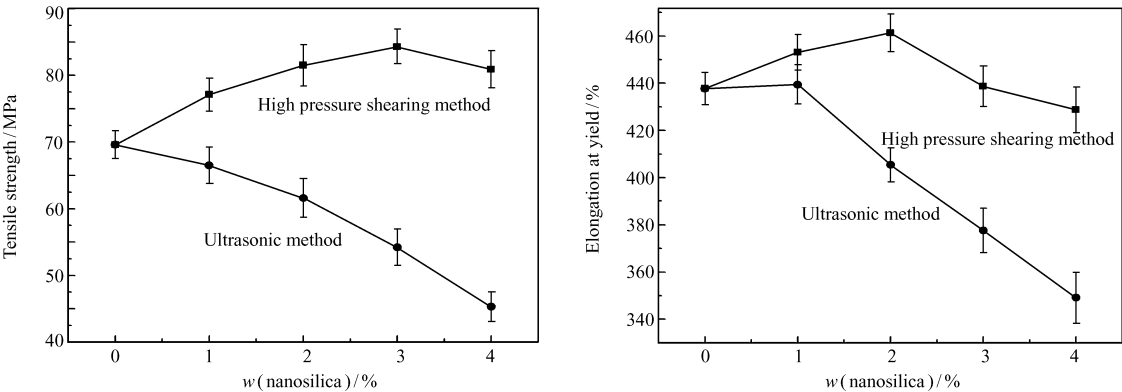


图 5 2 种方法制得的不同 SiO₂ 含量的复合树脂的拉伸性能

Fig. 5 Tensile properties of the composites with different contents of nanosilica

2.6 动态力学性能

图 6 中力学损耗 $\tan\delta$ 曲线峰位置的横坐标对应 PU 树脂的玻璃化转变温度 T_g , 峰的宽度表示 T_g 转变温度的范围。从图 6 可见,随着 SiO₂ 粉体含量增加,PU 树脂的 T_g 逐渐升高,其中 PU-0 的 $T_g = -22.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,而 PU-1、PU-2、PU-3 和 PU-4 的 T_g 分别为 -21.0 、 -19.1 、 -15.1 和 $-5.3\text{ }^{\circ}\text{C}$;同时 $\tan\delta$ 峰值逐渐降低、峰逐渐拓宽,由此说明玻璃化转变温度范围拓宽。这些数据均表明:1) 纳米 SiO₂ 粉体确实发

生了原位接枝聚合反应,并随粉体量的增加 PU 树脂基体中交联点增多,从而使 T_g 升高;2) 力学损耗 $\tan \delta = E''/E'$,即为损耗模量和储能模量之比,而图 7 表明,从 PU-1 至 PU-3,随着交联点增多,储能模量 E' 也从 PU-1 至 PU-3 依次增大,但损耗模量 E'' 一般变化不大,因此 $\tan \delta$ 减小,峰值降低。然而当纳米 SiO_2 粉体含量 $>4\%$ 时,团聚的趋势增加,交联点反而减少,所以会导致储能模量 E' 下降,因此 $\tan \delta$ 增加;3) 由于纳米 SiO_2 粉体在 PU 树脂的合成反应过程中,伴随发生了接枝聚合反应,从而增加了 PU 树脂分子链结构的复杂性。分子链结构的差别必然会影响到分子链的柔性和链段的运动,那么宏观上就可能表现出如图 6 所示的 $\tan \delta$ 峰加宽,即 T_g 转变温度范围拓宽现象。

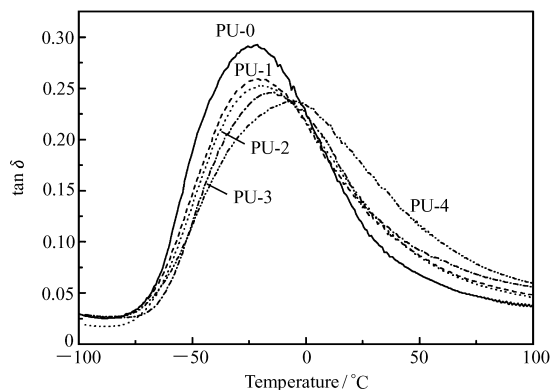


图 6 试样的 $\tan \delta$ -温度曲线

Fig. 6 Plots of $\tan \delta$ versus temperature for the PU and polyurethane/nanosilica composites

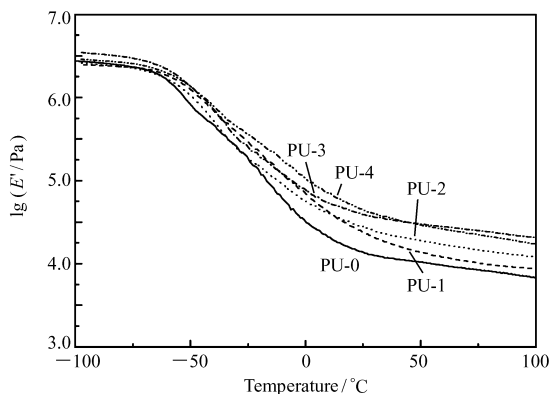


图 7 试样的储能模量-温度曲线

Fig. 7 Plots of DMTA storage modulus versus temperature for the PU and polyurethane/nanosilica composites

3 结 论

通过高压剪切分散纳米 SiO_2 粉体,能使其在 PTMG/DMF 混合溶液中均匀分散而不发生明显团聚。原位聚合的方法可使得纳米 SiO_2 表面的一OH 与 MDI 反应,进而接枝上多元醇大分子,从而增加了纳米 SiO_2 粉体和 PU 树脂的相容性,有效地促进了它在 PU 基体中达到纳米尺度的分散。纳米 SiO_2 粉体的加入对 PU 树脂的分子量及其分布影响不大,还能使树脂的热分解温度略有提高。粉体的添加量和分散方法对树脂的性能有很大影响。采用高压剪切法分散纳米 SiO_2 粉体,所合成的树脂的拉伸性能较纯树脂优越,当纳米 SiO_2 粉体的添加量是基体质量的 3% 时,拉伸强度最大可提高约 21%。随着粉体添加量的增加,树脂的性能先升高后降低,这是由于粉体含量过大,团聚倾向加强所致;同时,随着纳米 SiO_2 的增加,树脂的 T_g 依次升高, T_g 转变温度范围逐渐拓宽,当 SiO_2 添加量为 4% 时, T_g 提高了 17.2 °C。

参 考 文 献

- [1] Liu Y H, Zheng S X, Nie K M. Epoxy Nanocomposites with Octa(propylglycidyl ether) Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane [J]. *Polymer*, 2005, **46**(25): 12016-12025.
- [2] Fu J, Shi L Y, Chen Y, et al. Epoxy Nanocomposites Containing Mercaptopropyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: Morphology, Thermal Properties, and Toughening Mechanism [J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, **109**(1): 340-349.
- [3] Wang X, Hu Y, Song L, et al. Thermal Degradation Behaviors of Epoxy Resin/POSS Hybrids and Phosphorus Silicon Synergism of Flame Retardancy [J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2010, **48**(6): 693-705.
- [4] Chen J J, Zhu C F, Deng H T, et al. Preparation and Characterization of the Waterborne Polyurethane Modified with Nanosilica [J]. *J Polym Res*, 2009, **16**: 375-380.
- [5] Kim E H, Myoung S W, Jung Y G, et al. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Reinforced Polyurethane Acrylate [J]. *Prog Org Coat*, 2009, **64**(2/3): 205-209.
- [6] Lai Y S, Tsai C W, Yang H W, et al. Structural and Electrochemical Properties of Polyurethanes/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (PU/POSS) Hybrid Coatings on Aluminum Alloys [J]. *Mater Chem Phys*, 2009, **117**: 91-98.
- [7] Chen Y C, Zhou S X, Yang H H, et al. Structure and Properties of Polyurethane/Nanosilica Composites [J]. *J Appl Polym*

Sci,2005,**95**:1032-1039.

- [8] Chen Y C, Zhou S X, Yang H H, *et al.* Preparation and Characterization of Nanocomposite Polyurethane[J]. *J Colloid Interface Sci*,2004,**279**:370-378.
- [9] Lee S I, Hahn Y B, Nahm K S, *et al.* Synthesis of Polyether-Based Polyurethane-Silica Nanocomposites with High Elongation Property[J]. *Polym Adv Technol*,2005,**16**(4):328-331.
- [10] HUO Lixia, YE Fengying, CHU Guangcheng, *et al.* *In-situ* Polymerization of Polyacrylate/Nano-silica Composite Resin and Its Application in Baking Varnish with Melamine[J]. *Chinese Paint Coat Ind*,2009,**39**(3):22-24 (in Chinese).
霍丽霞,叶凤英,初广成,等. 原位聚合制备纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯复合树脂及其氨基烤漆性能的研究[J]. *涂料工业*,2009,**39**(3):22-24.
- [11] Jeon H T, Jang M K, Kim B K, *et al.* Synthesis and Characterizations of Waterborne Polyurethane-silica Hybrids Using Sol-Gel Process[J]. *Colloid Surf A*,2007,**302**(1/3):559-567.

Preparation of Polyurethane/nanosilica Composites *via in situ* Polymerization

GUO Jian^a, ZHANG Yuchuan^{a*}, WU Bing^b

(^aCollege of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039;

^bADZD Rubber Technology Development, Hefei)

Abstract The preparation of nanosilica/polyurethane composites *via in situ* polymerization is reported. Nanosilica particles were first dispersed into polymer diols by high pressure shearing homogenizer (HPSH), then polymerization was carried out with the addition of the 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and the polymer diols containing ethylene glycol (EG) as the chain extender. Effects of the nanosilica content and dispersion method on the thermal and mechanical properties of nanosilica/polyurethane composites were investigated by thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). The results indicated that the —NCO groups in reaction mixture had reacted with the hydroxy on the surface of nanosilica particles during the *in situ* polymerization, and the chemical encapsulating ratio of the surface for nanosilica was 7%. Nanosilica particles (HPSH treated) in the nanocomposites were homogeneously dispersed in the polyurethane matrix at the size of 30 ~ 40 nm, while the nanosilica treated by ultrasonic method aggregated so seriously that the diameter of the agglomerate size reached about 200 nm. Meanwhile, the tensile strength and elongation of the nanocomposites (HPSH treated) increased with increasing the nanosilica mass fraction (<3%). When the mass fraction of silica was 3%, the tensile strength and elongation reached the maximal values, and were 84.3 MPa and 438.7% respectively. Moreover, the polyurethane/nanosilica composites (HPSH treated) obtained by *in situ* polymerization had better thermal stability than pure polyurethane resins. Compared with the pure PU, the T_g , T_d and $T_{-50\%}$ of the nanocomposites samples (4% nanosilica) were increased by 17.2, 9 and 21 °C, respectively.

Keywords polyurethane resin, nanosilica, high pressure shearing homogenizer, *in-situ* polymerization, thermal stability, tensile strength, dynamic mechanical properties