

文章编号:1004-793X(2003)04-0498-05

## 革用聚氨酯/SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的制备与物性研究

张志华,吴广明,沈军,付甜,杨帆,夏长生,王珏

(同济大学物理系,上海 200092)

**【摘要】** 采用溶胶-凝胶反应制备纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒,然后通过超声分散机将 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒分散到聚氨酯树脂中制备出聚氨酯/SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料。利用透射电子显微镜(TEM)、傅里叶红外分光光度计(FTIR)、万能电子试验机、动态力学分析仪(DMA)、量热示差扫描仪(DSC)分别表征了纳米复合树脂材料的结构和形态、力学性能和热稳定性。实验结果表明,纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒均匀分布在聚氨酯中,并与聚氨酯的基团发生了反应;聚氨酯/SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料具有较纯聚氨酯树脂更高的模量和内耗峰强度。拉伸强度和拉伸模量得到了很大的提高,并具有一个最佳值;而断裂伸长率有所下降,但随 SiO<sub>2</sub> 含量的进一步增加又有所提高;纳米 SiO<sub>2</sub> 掺杂对聚氨酯树脂的耐低温的性能影响不大,却提高了树脂的耐热性能,从而使聚氨酯树脂使用温度更宽。

**【关键词】** 溶胶-凝胶;聚氨酯;SiO<sub>2</sub>;纳米复合材料

中图分类号:TB332, TB383

文献标识码:A

## Preparation and Characterization of Leather Polyurethane/SiO<sub>2</sub> Nano-composite Materials

ZHANG Zhi-hua, WU Guang-ming, SHEN Jun, FU Tian, YANG Fan,  
XIA Chang-sheng, WANG Jue

(Physics Department of Tongji University, Shanghai 200092, China)

**【Abstract】** Polyurethane/SiO<sub>2</sub> nano-composite materials were prepared by nano-SiO<sub>2</sub> particles dispersing in the polyurethane resins through supersonic disperse instrument. Nano-SiO<sub>2</sub> particles were prepared by sol-gel process. The chemical structure and morphology of nano-composites were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) and transmission electron micrography(TEM). The mechanical properties and thermal stability of the polyurethane resins were studied by all-powerful electron tester, dynamic mechanical analysis(DMA), differential scanning calorimeter(DSC) respectively. The result indicated that nano-SiO<sub>2</sub> particles were evenly dispersed in the polyurethane and chemical-bonded with it. The addition of the small amount of nano-SiO<sub>2</sub> can increase the reserve energy modulus and the peak of tan  $\delta$  of the polymer. There was higher tensile strength and stretching modulus in the nano-composites. Elongation at break had a downtrend at first and ascending trend afterwards. Nano-SiO<sub>2</sub> had little influence to low temperature-resistant properties, but obviously improved heat-resistant properties of the resin which located in the leather state with a broader range.

**【Key words】** sol-gel process; polyurethane resin; SiO<sub>2</sub>; nano-composite materials

### 1 引言

纳米技术在电子学、光学、力学、医学和生物学等领域都引起了人们的广泛关注。大量的研究表明,纳米粒子(粒径在1~100nm之间)具有与宏观颗粒所不同的特殊效应如

小尺寸效应、表面界面效应和宏观量子隧道效应等,因而表现出独特的力、光、电、磁和化学特性,这为制备优异性能、多功能复合材料开辟了一个全新途径<sup>[1,2]</sup>。目前,将纳米技术应用于聚合物的改性,与原有的聚合物相比,其性能都有了较大的提高,而且加工性能也有了一定的改善<sup>[3~5]</sup>。

随着世界制革中心向亚洲的转移,我国已经成为世界制革大国,然而随着工农业的发展和人们生活水平的不断

收稿日期:2002-12-03;修订日期:2003-01-16

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目和面上资助项目(20133040,69978017);863 资助项目(2002AA842052);上海市纳米科技与产业促进中心资助项目(0152nm012,0159nm039)及上海市重点学科建设资助项目。

作者简介:张志华(1977-),在读硕士生,研究方向:纳米材料物理与化学。

提高,人们对人造革的要求越来越高,运用高新技术来改造制革工业是一个可行的办法,纳米技术是制革业所关注的高新技术之一。人造革的原材料聚氨酯树脂(PU)具有许多优良的特性,如高的拉伸强度和伸长率、优异的耐磨性、耐候性、耐低温性、宽的硬度范围以及良好的回弹性等,在繁多的高分子材料中独树一帜,已广泛应用于建筑、家具、服装、制革、制鞋、汽车、塑料、涂料等行业,是工业、农业和日常生活中不可缺少的重要材料之一<sup>[6]</sup>。但普通聚氨酯革用树脂现在已经不能满足人们的需要,而纳米增强聚氨酯技术则是提高聚氨酯革用树脂性能的一个行之有效的方法。纳米复合聚氨酯树脂制成革后将具有更好的回弹性、耐磨性、低温抗折性、高温热稳定性,可广泛应用于服装、箱包、鞋革等制造业,这对加快革用 PU 树脂产品的更新换代、拓展 PU 树脂的应用领域、促进行业技术进步和快速发展、提高企业经济效益将具有积极的意义。1997 年 J. F. Gerard 等曾报道了原位颗粒沉淀法增强聚氨酯复合材料,使二氧化硅沉淀在聚氨酯基体中并均匀分散,其颗粒直径在 150~180nm 之间,所得的增强材料在高温下性能非常稳定<sup>[7]</sup>。1998 年 Petrovic 等也采用了纳米二氧化硅(粒径为 10~20nm)对聚氨酯弹性体进行纳米改性,与普通的二氧化硅填料(平均粒径约为 1.5 $\mu$ m)相比,其透明性好且各项性能都有较大的提高<sup>[8]</sup>。漆宗能等用蒙脱土插层聚合的方法制备综合性能优异的弹性体 PU/Clay 纳米复合材料,其拉伸强度提高为纯 PU 的 2 倍以上,断裂伸长率提高为纯 PU 的 4 倍以上<sup>[9]</sup>。

本文采用溶胶-凝胶技术制备 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒材料,然后和聚氨酯革用树脂复合得到纳米复合材料,对材料的结构和性能进行了较为全面的研究。

## 2 实验过程

### 2.1 主要原料

纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒(平均粒径 15~20nm,溶胶凝胶法自制),二甲甲酰胺(分析纯,上海化学试剂公司),丁酮(分析纯,上海化学试剂公司),4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 MDI(美国进口原料),聚酯多元醇(羟值 53~59mg KOH/g,福建元发树脂公司)。

### 2.2 纳米 SiO<sub>2</sub> 聚氨酯复合树脂的制备

聚氨酯革用树脂设计配方由福建元发树脂公司提供。

以正硅酸乙酯 TEOS(分析纯, SiO<sub>2</sub> 含量 28.4%)、无水乙醇、去离子水和盐酸(HCl 含量 36%~38%)按一定比例混合,通过搅拌、水解、缩聚、老化,获得分散性极好的纳米级 SiO<sub>2</sub> 微粒溶胶;在充分搅拌状况下,向溶胶中加入三乙醇胺表面改性剂,实现 SiO<sub>2</sub> 微粒的表面改性,同时再经超临界干燥浓缩、紫外光照射,获得表面活性高、对聚氨酯树脂亲和好的 SiO<sub>2</sub> 微粒凝胶。加入二甲甲酰胺溶剂,稀释 SiO<sub>2</sub> 凝胶,再把稀释的凝胶经超声波分散机(采用的频率为 40KHz,分散恒温水槽温度为 50 $^{\circ}$ C)分散到聚氨酯聚合釜中搅

拌,使凝胶体中 SiO<sub>2</sub> 微粒的表面活性基团与聚氨酯树脂中的官能团发生键合反应,最终生成 SiO<sub>2</sub> 聚氨酯复合树脂。

### 2.3 测试与表征

采用 JEK-200CX 型透射电子显微镜观察纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒大小,加速电压为 200KV,晶格分辨率为 0.14nm;用 BIO-RAD FTS-40 型红外傅立叶分光光度计测量复合薄膜的红外光谱,波数分辨率为 2cm<sup>-1</sup>,测量以单晶硅片作为陪片;使用三思公司的 CMT2202 型电子式万能试验机在室温下(25 $^{\circ}$ C),相对湿度 65~85%,拉伸速率为 200mm/min 的条件下测定拉伸性能和断裂伸长率,试样长 4cm,宽 1cm,厚约 0.05~0.1mm。测 5 个样品取平均值。动态力学和热稳定性分析则分别采用德国 Netzsch 公司产的 DMA242 型动态力学分析仪和美国 Perkin Elmer Pyris1 DSC 仪。前者测试频率 10Hz,升温速率 5 $^{\circ}$ C/min,温度扫描范围 -70~50 $^{\circ}$ C,后者测试样品用量 10mg,高纯氮气保护,升温速率 20 $^{\circ}$ C/min,温度测试范围 -100~250 $^{\circ}$ C。

## 3 结果与讨论

### 3.1 纳米 SiO<sub>2</sub> 材料的制备

采用溶胶-凝胶技术,制备出具有纳米级的 SiO<sub>2</sub> 悬浮微粒溶胶,然后对 SiO<sub>2</sub> 微粒溶胶进行表面改性,克服了 SiO<sub>2</sub> 粒子间的团聚,并引入 PU 树脂的亲性和基团。最后,将 SiO<sub>2</sub> 微粒溶胶进行超临界干燥,形成纳米级、对 PU 树脂分散性能良好且贮存稳定的 SiO<sub>2</sub> 微粒凝胶。图 1 是所获得的 SiO<sub>2</sub> 微粒的透射电镜照片。可以看出制备的 SiO<sub>2</sub> 颗粒分布在十几纳米左右。

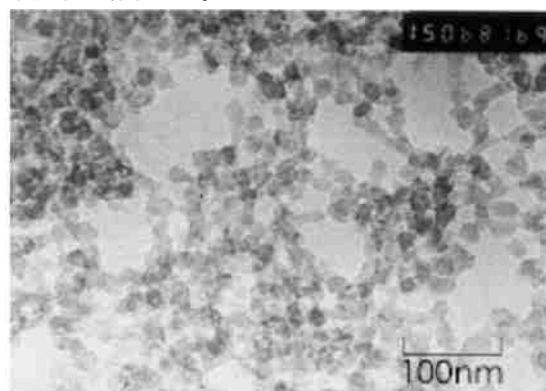


图 1 SiO<sub>2</sub> 微粒的透射电镜照片

Fig. 1 TEM Pattern of the SiO<sub>2</sub> Particles

### 3.2 红外光谱研究

SiO<sub>2</sub> 纳米聚氨酯薄膜的红外光谱如图 2 所示。其中图 a 为纯 PU 薄膜, b 为掺 3% SiO<sub>2</sub> 的纳米聚氨酯复合薄膜。从图 a 中可以观察到存在 7 个明显的吸收峰,分别位于 3316, 2970, 2270, 1720, 1532, 1222, 1075cm<sup>-1</sup>处。3316cm<sup>-1</sup>处的吸收峰由聚氨酯中 N-H 键伸缩振动所致。2970cm<sup>-1</sup>处的吸收峰由 MDI 上的 CH<sub>3</sub> 不对称伸缩振动所致。2270cm<sup>-1</sup>

处的吸收峰归因于 NCO 的不对称伸缩振动<sup>[10]</sup>。1720cm<sup>-1</sup>处是因为生成的氨基甲酸值的羰基峰所致。1532cm<sup>-1</sup>的吸收峰是 OH 基同 NCO 基反应生成的酰基 (即 NHCO) 产生的<sup>[11]</sup>。1222cm<sup>-1</sup>处的吸收峰由聚氨酯之中的氨基基导致的, 归属于 C—O—C 伸缩振动。1075cm<sup>-1</sup>的吸收峰由多元醇中羟基与碳原子相连接的 C—O 基伸缩振动所致。

由图 b 可知, 纳米 SiO<sub>2</sub> 加入以后, 3316, 2970, 1720, 1533, 1222cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰基本没有变化, 但是 2270cm<sup>-1</sup> 处

的吸收峰显著降低, 表明 SiO<sub>2</sub> 颗粒的复合影响了聚氨酯的结构特性, 而且在 1070, 796, 470cm<sup>-1</sup> 处出现了新的吸收峰, 而 1070, 796, 470cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是 SiO<sub>2</sub> 的特征吸收, 其中, 1070cm<sup>-1</sup> 对应于 Si—O—Si 键的反对称伸缩振动, 796cm<sup>-1</sup> 对应于 Si—O—Si 键的对称伸缩振动, 470cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应于 Si—O—Si 键的弯曲振动<sup>[12]</sup>。814cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应于 Si—O—C 键的吸收, 表明纳米 SiO<sub>2</sub> 与聚氨酯中的基团发生了化学反应, 形成了键合。

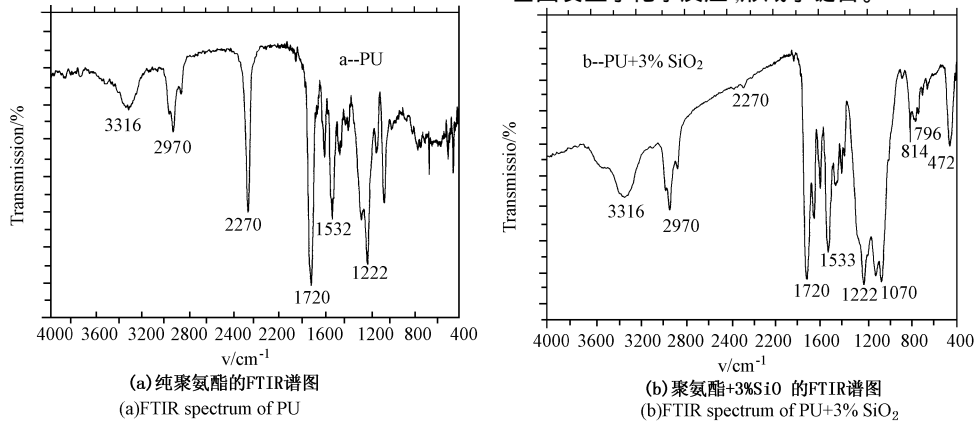


图 2 聚氨酯的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of the samples

### 3.3 力学性能测试

图 3 是聚氨酯/SiO<sub>2</sub> 复合材料的力学性能测试结果图。从中可以发现, 在一定范围内, 随着纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子用量的增加, 所得复合材料的拉伸模量、断裂强度逐渐增加, 当纳米粒子达到 0.6% 时, 性能达到最佳。此时, 断裂强度提高了 45%, 拉伸模量提高了 25%。之后, 随着纳米 SiO<sub>2</sub> 用量的增加, 断裂强度显著下降, 但随 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒含量进一步增加, 强度又明显提高, 拉伸模量则上升缓慢。而断裂伸长率则在所研究的 SiO<sub>2</sub> 含量范围内, 均有所下降, 但随着 SiO<sub>2</sub> 含量进一步增加, 该性能有所好转, 并有逐渐增加的趋势。

SiO<sub>2</sub> 粒子的加入起到应力集中点的作用, 在其含量少时, 阻止了裂纹扩展, 减少了分子键间键合的干扰, 有利于

提高基体强度, 使拉伸强度提高<sup>[13]</sup>。当含量提高后, 由于纳米粒子在基体中分散不均匀, 增强效果反而降低。然后随着含量的提高, 纳米粒子和基体的交联密度提高, 所以拉伸强度提高。当交联密度超过一定值后, 由于可运动链段单元长度减少, 在外力作用下, 粒子引发宏观破坏而开裂, 导致拉伸强度趋于下降。

纳米粒子对拉伸模量的影响是明显的。这是由于纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子均匀地分散在基体中, 当基体受到外力作用时, 粒子周围就会产生应力集中效应, 引发基体树脂产生微裂纹 (银纹) 吸收热量<sup>[14]</sup>; 同时由于纳米粒子表面积大, 表面能高, 与基体树脂的粘接强度高, 在外力作用下, 粒子易引发产生更多的微裂纹而不脱粘, 从而吸收更多的能量, 使得模量提高, 同时 SiO<sub>2</sub> 粒子本身模量大, 它的添入也使复合材

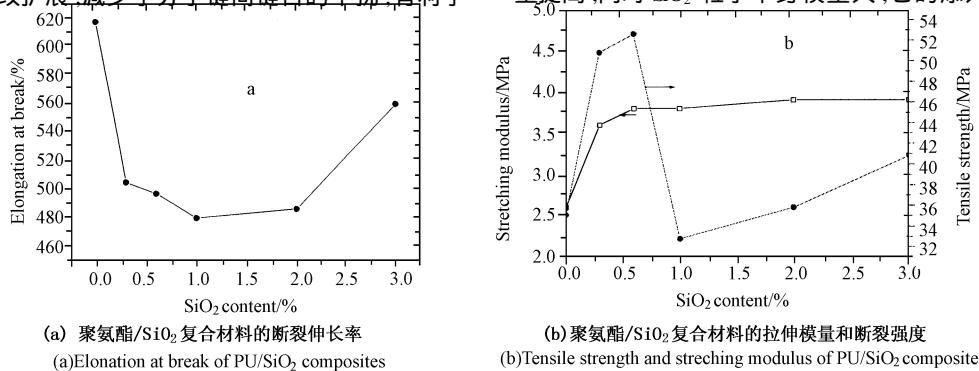


图 3 聚氨酯/SiO<sub>2</sub> 复合材料的机械性能

Fig. 3 Mechanical properties of PU/SiO<sub>2</sub> composites

料的模量提高。由于纳米粒子在基体中起到化学交联作用,使材料的脆性增加,从而引起断裂伸长率下降。随着 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子含量的进一步增加,既能较好地传递所承受的外应力,又能引发基体屈服,消耗大量冲击能,从而达到增韧和增强的效果,使断裂伸长率提高。

### 3.4 动态力学分析

E 为贮能模量,表示在应力作用下能量在试样中的贮存,即材料贮能的能力。内耗 ( $\tan \delta = E''/E'$ ) 表示贮能和耗能的能力的相对强度。评价高聚物耐寒性的主要依据是测定高聚物低温损耗峰的位置和强度。低温损耗峰所在的温度愈低,低温损耗峰的强度越高,则可以预料这种高聚物的耐寒性越好<sup>[15]</sup>。图 4 是聚氨酯/SiO<sub>2</sub> 复合材料的动态力学

性能谱,从图 4a 可以看出, SiO<sub>2</sub> 的加入提高了树脂的贮能模量,并且随 SiO<sub>2</sub> 的用量增加,贮能模量的强度增加;但对贮能模量谱线形状几乎没有影响,说明 SiO<sub>2</sub> 的用量对树脂的软段没有明显的影响, SiO<sub>2</sub> 与 MDI 反应形成的链段是聚氨酯的硬段。在弹性体内部结构中,不仅在硬段间能够形成氢键,而且软段上的极性基团也能部分地与硬段上的极性基团形成氢键,使硬段相能更均匀地分布于软段相中,起到弹性交联点的作用,使得内耗峰的强度增大。SiO<sub>2</sub> 的加入没有改变树脂硬段与软段的比例,只是改变了硬段之间的相互作用力。硬段之间的相互作用使得内耗峰的温度和强度略有提高,对动态力学性能谱图的形状几乎没有影响。

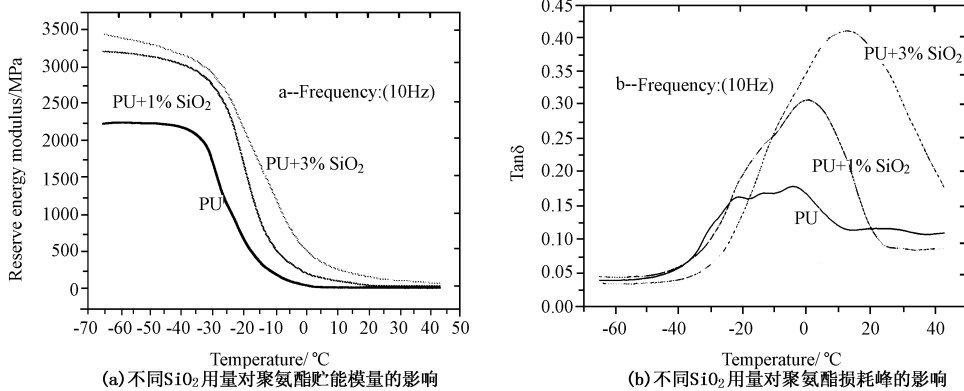


图 4 聚氨酯/SiO<sub>2</sub> 复合材料的动态力学性能谱

Fig. 4 Dynamic mechanical analysis curves of PU/SiO<sub>2</sub> composites with different SiO<sub>2</sub> contents  
 (a) Reserve energy modulus of the PU/SiO<sub>2</sub> composites with different SiO<sub>2</sub> contents  
 (b) Tan δ of the PU/SiO<sub>2</sub> composites with different SiO<sub>2</sub> contents

### 3.5 热稳定性分析

图 5 是聚氨酯/SiO<sub>2</sub> 复合材料的 DSC 曲线。从图可观察到,聚氨酯弹性体有两个玻璃化转变温度,从图 (a) 可以看出,在低温部分, SiO<sub>2</sub> 用量提高了玻璃化转变温度,从纯聚氨酯的 -20.506 提高到 3% SiO<sub>2</sub> 时的 -16.124,但提高不明显,仅为 4 左右。从图 (b) 可以看出,在高温部分,

SiO<sub>2</sub> 用量大大提高了玻璃化转变温度,从纯聚氨酯的 156.663 提高到 3% SiO<sub>2</sub> 时的 176.418,提高 20,并且随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加,玻璃化转变温度增大,说明 SiO<sub>2</sub> 对树脂的耐低温性能影响不大,却提高了树脂的耐热性能,使树脂的使用温度范围变宽。同时纳米 SiO<sub>2</sub> 含量的增加, DMA 测的贮能模量强度增加,内耗峰强度和温度增加,与

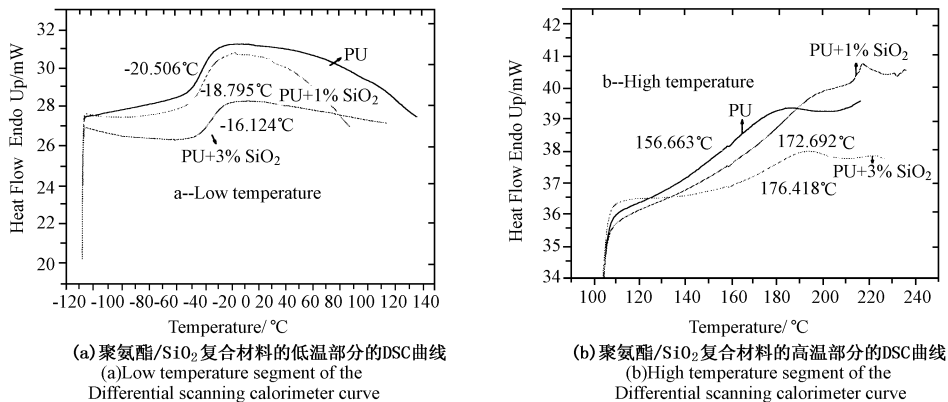


图 5 聚氨酯/SiO<sub>2</sub> 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 5 Differential scanning calorimeter curves of PU/SiO<sub>2</sub> composites with different SiO<sub>2</sub> contents

DSC 测的玻璃化转变温度增长趋势一样,两者基本吻合。

## 4 结 论

通过本文研究我们可得到:1) 纳米  $\text{SiO}_2$  能够均匀地分散于聚氨酯树脂中,而且仍为纳米尺寸,并与聚氨酯中的基团发生了反应。2) 纳米  $\text{SiO}_2$  的加入显著提高聚氨酯树脂的拉伸强度和拉伸模量,但断裂伸缩率有所下降。3)  $\text{SiO}_2$  的加入提高了树脂的储能模量和树脂的内耗峰的强度。但是,内耗峰的最低出现温度有所增加,而对动态力学性能谱图的形状几乎没有影响。4)  $\text{SiO}_2$  纳米复合革用聚氨酯后,虽然没有改善聚氨酯树脂的耐寒性能,但极大地提高了聚氨酯树脂的耐热性能,从而使树脂适用的温度范围更宽。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Livage J. [J]. Materials Science Forum, 1994, 43 ~ 54; 152 ~ 153.
- [ 2 ] 张志焜, 崔作林. 纳米技术与纳米材料[M]. 国防工业出版社, 2000, 118 ~ 155.
- [ 3 ] Varma A J, Deshpande M D, Nadkarni V M. [J]. Angew Makromol Chem, 1985, 132: 203 ~ 209.
- [ 4 ] Wu Limin, Zhou Shuxue, et al. [C]. Thesis of nano science and technology development symposium of Shanghai, 2002, 225 ~ 228.
- [ 5 ] Zhu Jun, Li Bizhong. [J]. New Chemical Materials, 2000, 28(10): 3 ~ 8.
- [ 6 ] Wang Lixin, Yuan Jinfeng, Ren LI, et al. [J]. Plastics Pndustry, 2000, 28(6): 1 ~ 3.
- [ 7 ] J. F. Gerard, H. Kaddami, J. P. Pascault. [C]. in Ext. Abstr EURO-FILLERS '97, 2<sup>nd</sup> Int. Conf. Filled Polym. Fillers, Lyon, 1997, p. 407.
- [ 8 ] Z. S. Petrovic, I. Javni, A. Waddon. [C]. Conference Proceedings of ANTEC 98, April 26 ~ 30, 1998, Atlanta GA.
- [ 9 ] Ma Jisheng, Qi Zongneng, Zhang Shufan. [J]. Acta Polymerica Sinica, 2001, 3: 325 ~ 328.
- [ 10 ] Wu guangming, Wan jue, Shenjun, Zhang Qinyuan. [J]. Journal of physics D: Appl. Physics, 2001, 34: 1301.
- [ 11 ] Wu Lixing. [J]. Polyurethane Industry, 2000, 15(1): 48 ~ 52.
- [ 12 ] Duran A, Serna C, Fornes V, et al. Structural considerations about  $\text{SiO}_2$  glasses prepared by sol-gel [J]. J Non-cryst Solids, 1986, 82(1): 69 ~ 77.
- [ 13 ] 蓝立文. [J]. 高分子物理, 1993, 5: 99 ~ 102.
- [ 14 ] Jia Qiaoying, Ma Xiaoyan. [J]. Plastics and Technology, 2001, (Som. 142): 6 ~ 9.
- [ 15 ] 高家武. [J]. 高分子近代测试技术, 1994, 5: 116 ~ 117.