

聚对苯撑/聚氨酯共混材料的结构与性能

陈红祥, 孙红英, 郑茂盛, 周根树
(西安交通大学材料科学与工程学院, 710049, 西安)

摘要: 将聚对苯撑与聚氨酯进行共混,对共混材料的力学性能和耐热性能进行了试验研究,并通过傅里叶红外光谱和扫描电子显微镜表征了其结构,以期从结构角度上认识该材料性能的变化规律.结果表明:刚性聚对苯撑与聚氨酯的硬段间有一定程度的相容,因而加入聚对苯撑能改善聚氨酯的拉伸强度和热稳定性;当聚对苯撑的质量增加至聚氨酯质量的15%时,聚氨酯材料的拉伸强度提高了12.3%,分解温度提高了12℃,耐热性能提高.

关键词: 聚对苯撑;聚氨酯;共混;结构表征

中图分类号: O631;TQ333.95 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2006)01-0111-04

Structure and Performance of Polyparaphenylene and Polyurethane Blends

Chen Hongxiang, Sun Hongying, Zheng Maosheng, Zhou Genshu
(School of Material Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Polyparaphenylene (PPP) and Polyurethane (PU) were mixed sufficiently, and the influence of PPP content in the PPP/PU blends on the mechanical and heat resistant performance was investigated experimentally. The microstructure of the blends was characterized with Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscope to obtain the knowledge of structure-property relationship. The results show that PPP serves as "fiber" to strengthen the blend; the intermolecular interaction or compatibility between PPP and the hard segment of PU is revealed to a certain extent. The tensile strength increases by 12.3% and the heat degradation temperature increases by 12℃ for PPP at the mass ratio of 15% to PU.

Keywords: polyparaphenylene; polyurethane; blend; structure characterization

聚对苯撑(PPP)是苯环与苯环通过单键直接相连形成的直线型 π -共轭聚合物,它具有很好的热稳定性、热氧化稳定性、高温水解稳定性和高的兰氏残炭值^[1]. PPP在空气中低于400℃时不发生显著的分解;在N₂中,以150℃/h的速率升温至900℃时,只有7%的质量损失.它的潜在应用极为广泛,可以作为催化剂载体、橡胶原料的填料(可增强硫化橡胶的耐热、耐老化能力),也可应用于发光二极管、电极材料、传感器等,因而受到各国学者的广泛关注^[2-5]. 聚氨酯(PU)作为弹性体,它的强度范围很宽,原料配方多种多样,可依据不同要求对其进行分

子设计,但聚醚型聚氨酯材料的热稳定性和强度有待于提高^[6]. 目前,在国内外很少见到有人深入研究聚对苯撑与聚氨酯共混材料,文献[7]中采用了磺化聚苯撑,但它容易受热分解,且磺化反应条件苛刻.

本文将热稳定性好的聚对苯撑与聚醚型聚氨酯共混,以期改善聚氨酯的强度和热稳定性;研究了聚对苯撑含量对直接浇注成型的聚对苯撑/聚氨酯共混材料的力学性能和热稳定性的影响,并通过热质量分析(TGA)、傅里叶红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)等对其进行表征,以期从结构角度上认识该材料性能的变化规律.

收稿日期: 2005-06-03. 作者简介:陈红祥(1974~),男,博士生;郑茂盛(联系人),男,教授,博士生导师.

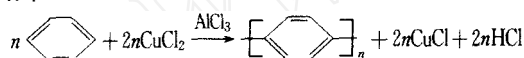
1 试验部分

1.1 原料

苯:分析醇,天津市百世化工有限公司生产. 无水氯化铝:分析醇,天津市环海化工厂生产. 盐酸:分析醇,西安市化学试剂厂生产. 无水氯化铜:自制. 聚氨酯预聚体:自制.

1.2 聚对苯撑的制备

在干燥的 N_2 气氛下,在容器中加入 2 mol 苯, 0.5 mol 无水氯化铝,搅拌使之混合均匀,再向混合物中滴加几滴水,然后再加入 0.5 mol 无水氯化铜,将混合物加热至 $30 \sim 32^\circ C$,反应 $3 \sim 6$ h,反应结束后用 18% 的盐酸和沸水洗涤, $120^\circ C$ 干燥备用^[8]. 反应式如下



1.3 聚对苯撑/聚氨酯共混材料的制备

将计量好的适量聚醚型聚氨酯预聚体在 $80^\circ C$ 左右脱泡 40 min 左右,再按比例加入适量制备好的聚对苯撑,混合均匀,然后加入固化剂,搅拌均匀后迅速浇注至准备好的模具中,经过 30 min 硫化后脱模,最后在 $100 \sim 110^\circ C$ 条件下再硫化 10 h.

1.4 测试技术及试验仪器

拉伸试验于室温下在 PDL-2500N 型电子式拉力试验机上进行,试样尺寸依据 GB 528-1998 中的 2 型哑铃形试样确定;聚对苯撑的粒度测试在 JL 9200 型激光粒度分析仪上进行,测得平均粒径为 $21.54 \mu m$;红外光谱、显微结构和耐热性分析分别在 IRPrestige-21 型傅里叶红外光谱仪、Hitachi S-2700 型扫描电子显微镜和 SDT Q600 型同步热分析仪上进行,热分析的升温速率为 $10^\circ C/min$, N_2 气氛.

2 结果与讨论

2.1 力学性能

不同比例的聚对苯撑与聚氨酯共混材料的拉伸试验所测得的结果见表 1,其中质量比 $m(PU)$ $m(PPP) = 100:0$ 表示依据 GB 528-1998 制备的纯聚氨酯试样,其拉伸强度为 18.3 MPa,延伸率为 238.5%. 由表 1 可见,随着聚对苯撑的增加,试样的拉伸强度先减小后增大,延伸率则一直下降.

表 1 PPP/PU 共混材料的拉伸强度和延伸率

$m(PU)$	$m(PPP)$	σ_t / MPa	$\epsilon_b / \%$
100:0		18.3	238.5
100:5		15.8	118.5
100:10		19.6	63.0
100:15		20.6	39.5

聚氨酯为硬软嵌段结构,相当于“塑料相”分散在“橡胶相”中而形成微相分离结构,因此聚氨酯材料具有特殊的力学性能. 聚氨酯材料的强度主要取决于分子的规整性、分子间作用力、软段分子量大小等,当其他条件不变时,加入的少量聚对苯撑分散在整个材料中,削弱了部分异氰酸酯中的氢键,故拉伸性能会先下降. 当继续加入聚对苯撑后,聚对苯撑分子间的作用力会增大,而且它与硬段中的芳香环会产生较强的分子间作用力,同时它在材料中可以起到一定的补强作用,因而材料的拉伸强度会逐渐增大,当聚对苯撑的质量增加至聚氨酯质量的 15% 时,材料的拉伸强度增加了 12.3%.

聚氨酯材料的延伸率受聚氨酯中多元醇的结构、分子量、填料等因素的影响,随着聚对苯撑的加入,材料内部的自由体积减小,使得聚氨酯分子中软段部分的运动受到阻碍,故延伸率会一直下降.

2.2 热稳定性

不同比例的聚对苯撑/聚氨酯共混材料的 TGA 曲线见图 1. 从图中可以看出,随聚对苯撑的加入,共混材料的热稳定性逐渐增强. 从表 2 可以看出,热分解温度随聚对苯撑的增加而逐渐上升,当其增加至聚氨酯质量的 15% 时,热分解温度上升了 $12^\circ C$.

聚氨酯的热稳定性主要取决于大分子中各种基团的耐热程度、填料等多种因素,其热分解温度对应氨基甲酸酯基的分解温度,但由于制样过程中刚性聚对苯撑分子的加入,相当于增加了硬段含量,分子间作用力增强了,因而其热分解温度逐渐提高.

2.3 结构分析

2.3.1 红外光谱 将共混材料制成薄膜进行傅里叶红外光谱检测,谱图如图 2 所示. 比较谱图曲线 $a \sim d$ 可以看出,加入聚对苯撑后,在 1000 cm^{-1} 、 806 cm^{-1} 处都分别出现了聚对苯撑苯环间 C-C 键的伸缩振动峰和苯环对位取代 C-H 键面外弯曲振动吸收峰. 另外,从曲线 a 可以看出,聚氨酯中氨基甲酸酯基 N-H 键的弯曲振动吸收峰在 1537 cm^{-1} 处,随着聚对苯撑的加入,该吸收峰向低波数方向移动,当加入量为聚氨酯质量的 15% 时,吸收峰移至

1 531 cm^{-1} 处,见表 3. 该峰的位置发生移动说明,加入的聚对苯撑对 $-\text{NH}-$ 基团产生了影响,而 $-\text{NH}-$ 直接与苯环相连,可推断出加入的聚对苯撑与聚氨酯的硬段之间产生了一定程度的相互作用,从而影响了 $\text{N}-\text{H}$ 键的弯曲振动,使其吸收峰向低波数方向移动. 这正好可以解释聚对苯撑与聚氨酯硬段发生相互作用从而提高聚氨酯的拉伸强度与热稳定性的原因.

2. 3. 2 微观分析 聚对苯撑为刚性棒状高分子,且其长径比大于一般增强纤维,密度接近于苯,热稳定性好,因而类似于“纤维”,可以起到增强和提高材料热稳定性的作用. 用扫描电镜进行观察,聚对苯撑粉末的观察结果如图 3a 所示,聚氨酯的断口形貌见图 3b,聚对苯撑与聚氨酯共混材料的断面形貌如图 3c、3d所示. 从图中可以看出,聚对苯撑为纤维状,

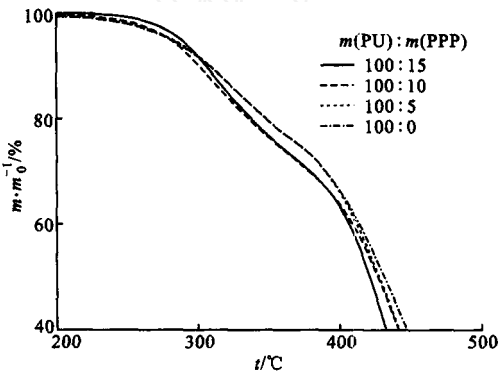


图 1 PPP/ PU 共混材料的 TGA 曲线

表 2 PPP/ PU 共混材料的热分解温度

m(PU)	m(PPP)	热分解温度/
100	0	242
100	5	245
100	10	247
100	15	254

注:热分解温度为微商热质量中峰值所对应的温度.

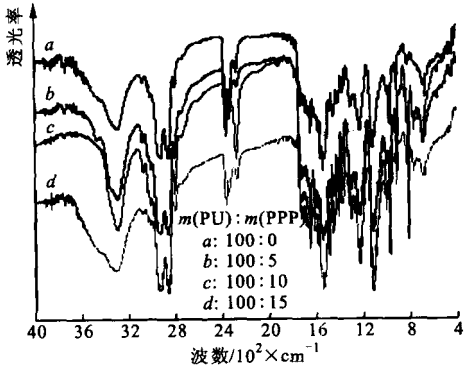
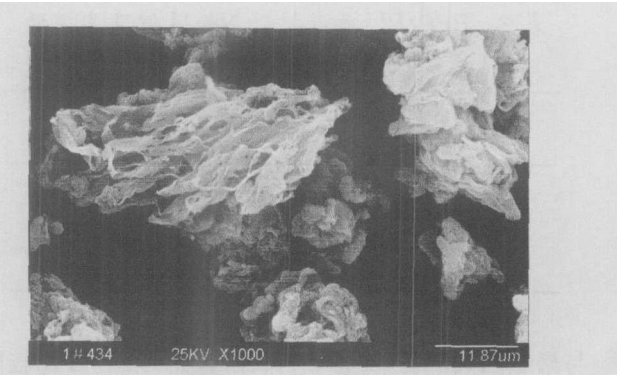
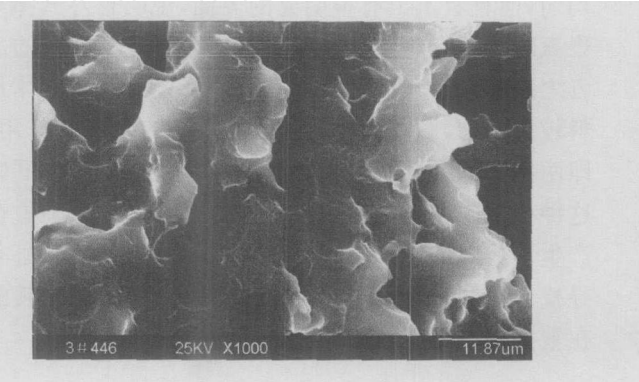


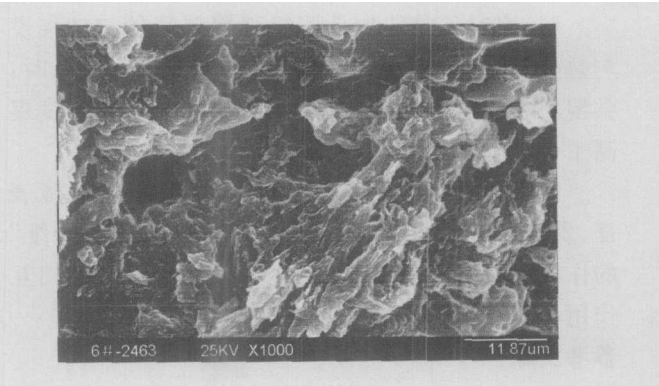
图 2 PPP/ PU 共混材料的红外谱图



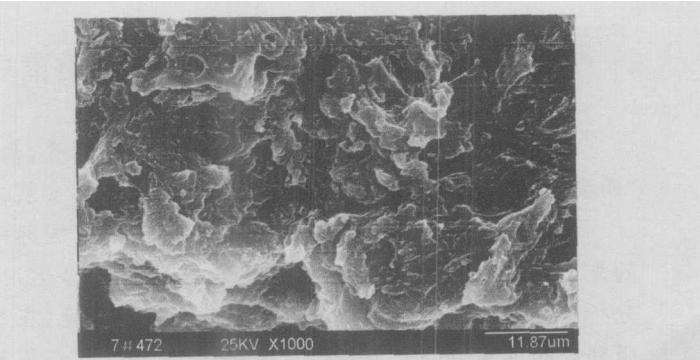
(a) 聚对苯撑粉末



(b) m(PU) m(PPP) = 100 0



(c) m(PU) m(PPP) = 100 10



(d) m(PU) m(PPP) = 100 15

图 3 PPP/ PU 共混材料的 SEM 图

表3 PPP/PU 共混材料 N-H 键弯曲振动吸收峰的位置

$m(\text{PU})$	$m(\text{PPP})$	吸收峰对应的 波数/ cm^{-1}
100	0	1 537.27
100	5	1 536.58
100	10	1 531.48
100	15	1 531.48

与聚氨酯共混后,类似于“纤维增强聚合物”。比较图3 b~3d 可以发现,聚对苯撑在聚氨酯中分散较为均匀,而且看不出有很明显的界面,说明聚对苯撑与聚氨酯之间有一定程度的相容,这与前面讨论的二者之间有一定程度的相互作用相一致。由于整体材料较为均匀,两相在相界面间存在一定的相互作用,即两相间的结合力较大,因而会产生增强作用,同时这种相互作用也提高了热稳定性。但是,少数地方也产生了聚对苯撑的聚集,要使它们很好地相容,必须寻找合适的相容剂或者对聚对苯撑改性,以使其能在聚氨酯中更好地分散。

3 结 论

(1) 聚对苯撑的加入能提高聚氨酯的拉伸强度与热分解温度,当加入量为聚氨酯质量的15%时,共混材料的拉伸强度提高了12.3%,热分解温度提高了12。

(2) 通过傅里叶红外光谱、扫描电子显微镜表征,发现聚对苯撑在共混材料中起到了增强“纤维”的作用,并且与聚氨酯硬段之间有一定程度的相互作用,因而能改善聚氨酯的性能。

参考文献:

[1] Sergei A A, Valerii M K. Study of new modifications

of poly(p-phenylene) synthesis via oxidative polycondensation [J]. Macromol Chem Phys, 2000, 201 (7): 809-814.

[2] Kovacic P, Jones M B. Dehydro coupling of aromatic nuclei by catalyst-oxidant systems: poly (p-phenylene) [J]. Chem Rev, 1987, 87 (2): 357-379.

[3] Xia Hong, Zhang Chengbo, Qiu Song, et al. Highly efficient red phosphorescent light-emitting diodes based on ruthenium(II)-complex-doped semiconductive polymers [J]. Applied Physics Letters, 2004, 84 (2): 290-292.

[4] Gong Jinbao, Wu Haoqing. Electrochemical intercalation of lithium species into disordered carbon prepared by the heat-treatment of poly (p-phenylene) at 650 for anode in lithium-ion battery [J]. Electrochimica Acta, 2000, 45 (11): 1753-1762.

[5] Tamai T, Ichinose N, Tanaka T, et al. Generation of polyphenylene radical cations and their cosensitization ability in the 9,10-dicyanoanthracene-sensitized photochemical chain reactions of 1,2-bis(4-methoxyphenyl) cyclopropane [J]. Journal of Organic Chemistry, 1998, 63 (10): 3204-3212.

[6] 山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体手册[Z]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 112-114.

[7] Datko A, Goldel A, Hofmann J, et al. Molecular composites of rigid-rod polydiacetylene or polyphenylene and random-coil polymers [J]. Polymer Preprints, 1998, 39 (1): 715-716.

[8] Kovacic P, Kyriakis A. Polymerization of aromatic nuclei, II: polymerization of benzene to p-polyphenyl by aluminum chloride-cupric chloride [J]. J Am Chem Soc, 1963, 85 (4): 454-458.

(编辑 葛赵青)

西安加速器质谱中心完成设备安装

由国家科技部、教育部和中国科学院共同出资,西安交通大学与中国科学院西安地球环境研究所共建的“西安加速器质谱中心”,已经完成了所有设备的安装工作。

据西安交通大学科技园相关人士介绍,具有国际一流水平的“西安加速器质谱中心”将利用从国外引进的先进设备和技术,围绕环境变化这个主题,综合运用地球科学、考古学、生命科学等学科领域的知识,建立分析与共享为一体的大型科学仪器装备实验基地,在西部形成一个跨部门、跨学科、优势互补、协同攻关、强强联合的国家级综合型科研基地,为我国科学家获得原创性学术成果提供技术保障。

(来源:西安交通大学科技在线 <http://www.xjtust.com>)