

·研究简报·

CaSO₄ 晶须补强增韧聚氨酯弹性体机理的研究*

刘 玲 殷 宁 亢茂青 王心葵

(中国科学院山西煤炭化学研究所 太原 030001)

关键词 晶须, 聚氨酯弹性体, 补强与增韧, 复合材料

提高聚氨酯弹性体的力学性能是聚氨酯研究领域里普遍关心的课题之一, 一般采用刚性粒子^[1]和纤维类^[2]无机填料增强聚氨酯弹性体. 但上述填料在提高强度的同时, 会导致韧性降低, 容易造成脆性断裂, 因此填料能否同时补强增韧聚氨酯弹性体具有重要的实际应用价值. 晶须是一种单晶纤维状材料, 其直径极小, 几乎不存在任何缺陷, 由于内在的完整性, 高度有序的原子排列, 使其强度接近晶体理论——原子间价键的强度. 晶须凭借微细的直径、较短的长度、极高的强度, 成为一种新型补强增韧剂. 目前晶须的复合基体多为陶瓷基、金属基和树脂基, 有关复合聚氨酯弹性体的理论及应用研究报道很少. 本文制备了具有较高强度和韧性的 CaSO₄ 晶须/聚氨酯弹性体复合材料, 通过微观分析揭示了 CaSO₄ 晶须对聚氨酯弹性体补强增韧的机理, 并对其影响因素进行了讨论.

1 原料

二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)由烟台合成革厂生产; 聚 ϵ -己内酯($M_n = 2019$)由美国进口; 混合扩链剂由 1,4-丁二醇:甘油 = 5:1(摩尔比)组成; 硅烷偶联剂 KH-550(γ -氨基丙基三乙氧基硅烷)由南京曙光化工厂生产; CaSO₄ 晶须由沈阳立昂新材料有限公司生产, 白色针状单晶纤维, 其主要性能列于表 1.

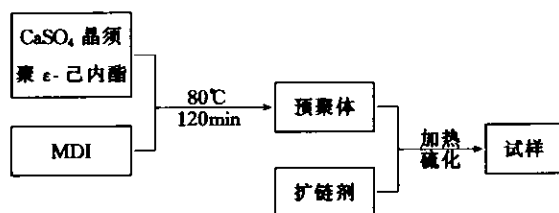
Table 1 Characteristics of CaSO₄ whisker

Property		Property	
Diameter(μm)	1~4	Melting point($^{\circ}\text{C}$)	1450
Length(μm)	50~200	Tensile strength(GPa)	20.5
Equivalent ration	80	Tensile modulus(GPa)	178
Density($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.96	Hardness	3~4

2 实验

2.1 CaSO₄ 晶须的表面处理 将预先配好的 10% KH-550 的丙酮溶液与经过真空干燥的 CaSO₄ 晶须混合搅拌, 偶联剂用量为 CaSO₄ 晶须的 1%, 取出后在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2h.

2.2 试样的制备 样品制备按以下步骤进行:



3 性能测试

力学性能: 复合材料的拉伸性能在 Instron 1185 型电子拉力机上按 GB/T 528-92 标准进行测试, 回弹性测试在国产 CJ-6 型冲击弹性试验机上按 GB/T 1681-91 标准进行测试.

微观形态: 用日立 H-600-2 型扫描电镜 (SEM) 观察试样的断口形貌, 用日立 H-600-2 型透射电镜 (TEM) 观察试样的显微结构.

红外分析: CaSO₄ 晶须真空干燥后, 用液体石蜡糊涂片在红外光谱仪上进行测定.

4 CaSO₄ 晶须补强聚氨酯弹性体机理的分析

弹性体的表面和内部不可避免地存在许多微小的裂纹和缺陷, 如表面划痕、微孔、微量杂质、晶界和晶界面等. 弹性体在应力的作用下, 往往从这些薄弱环节产生断裂. 当加入晶须后, 应力可通过基体传递给晶须, 由于晶须的模量远高于弹性体, 因而能显示很好的补强作用. 将 CaSO₄ 晶须定量加入塑橡比 R (NCO/OH) 分别为 2 和 13 的聚氨酯弹性体中, 以及 CaSO₄ 晶须用硅烷偶联剂 KH-550 处理后对 $R = 13$ 的复合材料强度的影响如

* 2000-01-17 收稿, 2000-06-14 修稿

图 1、图 2 所示(在本实验条件下 $R=2$ 时基质最软,与晶须相容性好, $R=13$ 时的基质最硬,与晶须相容性变差,二者具代表性)。

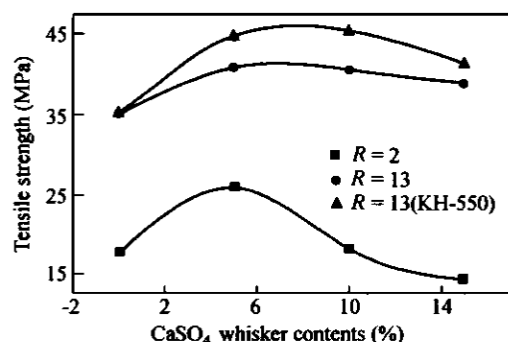


Fig. 1 Effect of CaSO₄ whisker content on PUE tensile strength

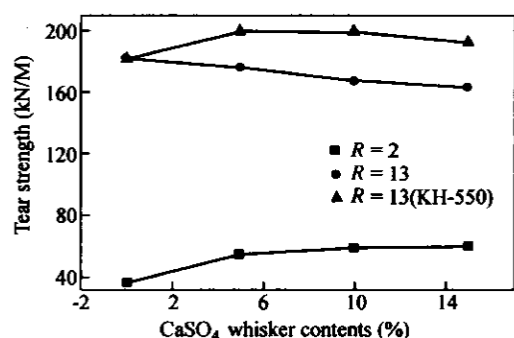


Fig. 2 Effect of CaSO₄ whisker content on PUE tear strength

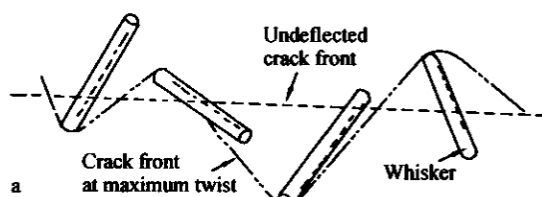


Fig. 3 Schematic representation and SEM photograph of crack deflection mechanism

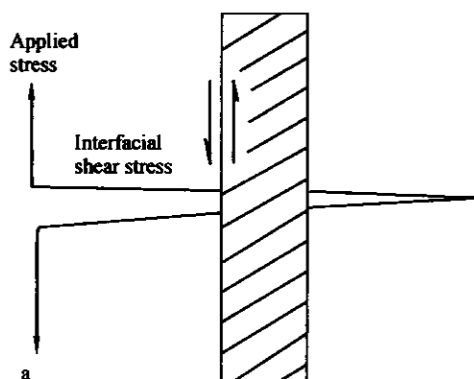


Fig. 4 Schematic representation and SEM photograph of whisker pullout mechanism

5 CaSO₄ 晶须增韧聚氨酯弹性体机理的分析

从断口形貌的扫描电镜上,直观显示了晶须的增韧机制.晶须对裂纹面的取向不同,可以有不同的增韧机制.如取向与断口表面夹角较小甚至平行时,当基体开裂晶须拔出后,在基体表面留下沟槽,如图 3 中 SEM 照片所示,说明当裂纹传播到晶须与基体界面时发生了偏转.裂纹偏转增韧是由于当裂纹扩展到晶须时,因晶须模量高,裂纹只得绕过晶须.裂纹偏转改变裂纹扩展的路径,从而吸收断裂能量,因为当裂纹平面不再垂直与所受应力的轴线方向时,该应力必须进一步增大才能使裂纹继续扩展^[3].

当晶须取向与断口表面呈较大角度,有明显的拔出段和晶须拔出后留下的孔洞.如图 4 的 SEM 照片所示,图 4(a)为拉断晶须的横截面,(b)为晶须拔出后在基体上留下的孔洞.晶须拔出是由于材料断裂时由基体传向晶须的力在二者界面上产生的剪应力,达到基体的剪切屈服强度,晶须

抗拉强度较高而不致断裂,此时晶须就从基体中拔出,而使裂纹扩展能量产生耗散,达到增韧作用^[2].

CaSO₄ 晶须对塑橡胶 R 分别为 2 和 13 的聚氨酯弹性体,以及 CaSO₄ 晶须用硅烷偶联剂 KH-550 处理后对 R = 13 的复合材料韧性的影响如图 5、图 6 所示.

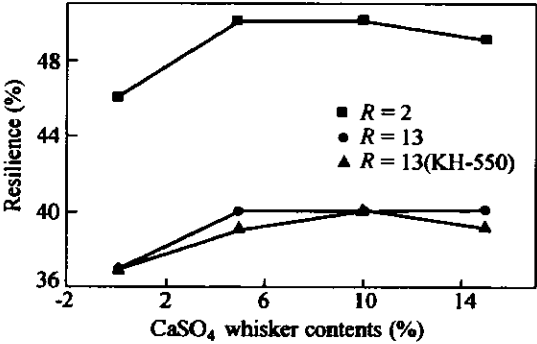


Fig. 5 Effect of CaSO₄ whisker content on PUE resilience

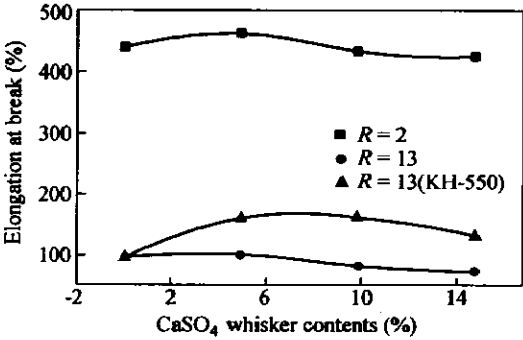


Fig. 6 Effect of CaSO₄ whisker content on PUE elongation at break

6 影响补强增韧效果的因素

6.1 CaSO₄ 晶须含量对补强增韧效果的影响

晶须含量的不同将影响到补强增韧机理和复合材料的断裂模式.从图 1 可以看出,拉伸强度呈先上升后下降的趋势,这是因为晶须含量很高时,易形成团聚,在基体中分散不均匀,受力时复合材料中就会局部产生较大的内应力,甚至出现裂纹,导致强度韧性降低;反之如果晶须含量过低,不但起不到补强增韧的作用,反而成为多余夹杂甚至成为缺陷源.因此晶须只有在一定的含量下,才能有效实现补强增韧作用.实验表明,聚氨酯弹性体中加入 CaSO₄ 晶须质量含量为 5%~10% 左右时,复合材料具有最佳的综合力学性能.

晶须团聚对强度影响较大,但对韧性的影响较弱.这是由于晶须团聚体结构松散,当外加负载时,应力场与裂纹在晶须周围发生反应,从而使主裂纹尖端产生许多向周围扩展的微裂纹分支,使裂纹尖端钝化,以致终止裂纹扩展.团聚体实际起着微裂纹源的作用,会起到增韧的效果,从而减弱了由于应力集中导致材料韧性的下降.

6.2 界面粘合状态对补强增韧效果的影响 不管是哪种补强增韧机理都认为晶须与基体的界面结合是十分重要的.补强增韧的机理都是外来负荷力在界面附近发生变化而部分地被吸收,所以晶须与基体界面的结合状况是晶须能否对复合材料起到补强增韧的一个关键因素.界面结合太强,晶须可以增强但没有增韧效果,呈脆性断裂特征;界面结合力太弱,外界负载不能被有效地传递给晶须,起不到补强增韧的效果;当界面结合力适当时,既能有效地将负载由基质传递给晶须,又可以使裂纹尖端后部的开裂区能够形成,晶须补强增韧效果明显^[4].

由图 2 可以发现,塑橡胶高(R = 13)的复合材料,晶须含量增加撕裂强度呈下降的趋势.图 7 (a)、(c)为不用偶联剂处理时,R = 13 的复合材料不同放大倍数的拉伸或撕裂断面的 SEM 照片,(e)为其 TEM 照片.从图中可以看出,CaSO₄ 晶须被拔出后留下光滑圆孔,可以发现整根晶须,且晶须表面光滑,通过透视电子显微镜观察晶须与基体间界面清晰,说明晶须与塑橡胶高的聚氨酯弹性体相容性较差,此时基质与晶须界面结合力弱,复合材料的断裂由界面破坏引起.在负载下容易产生滑移、脱层,不能有效转移应力,使界面破坏而导致材料性能下降.选用硅烷偶联剂对 CaSO₄ 晶须表面进行预处理后,发现复合材料的拉伸强度、撕裂强度和扯断伸长率均有大幅度提高,如图 1、图 2 和图 6 所示.图 7(b)、(d)为晶须经 KH-550 处理后,R = 13 的复合材料不同放大倍数的拉伸或撕裂断面的 SEM 照片,(f)为其 TEM 照片.照片中几乎没有孔洞,大量晶须被拔断,断面处裸露的晶须少,表面模糊,通过透视电子显微镜观察被拔出的晶须表面有附胶,这说明经偶联剂处理后,界面粘结作用很强.随着界面粘合状态的改善,撕裂强度提高,也证明了通过应力传递使晶须承担大部分负载是主要的增强途径.



Fig. 7 SEM and TEM photographs of fractured surface

a), c) R = 13(SEM); e) R = 13(TEM); b), d) KH-550(SEM); f) KH-550(TEM)

CaSO_4 晶须的 FTIR 结果表明晶须含有少量羟基。偶联剂与晶须接触后,分子中烷氧基通过与 CaSO_4 晶须表面的羟基作用形成一层偶联的单分子膜,在填料表面包覆一层类似表面活性剂的过渡层,起到“分子桥”的作用^[5],使晶须与基体之间形成良好的粘结界面,增加界面的粘合,这样容易引发基体剪切屈服,从而消耗大量断裂能。而且在材料经受破坏时,易引发微裂纹,终止裂纹扩展,有利于应力传递使复合材料的强度和韧性大大提高。

综上所述,(1)微观分析表明 CaSO_4 晶须对聚氨酯弹性体的增强机理主要为应力传递,增韧机制主要为裂纹偏转和晶须拔出;(2)补强增韧的效果在很大程度上取决于晶须在基质中的分散性和二者形成的界面层状况,实验发现加入 CaSO_4 晶须质量含量为 5%~10% 左右时,复合材料具有最佳的综合力学性能。(3) CaSO_4 晶须表面经用硅烷偶联剂处理后,与聚氨酯弹性体具有良好的界面粘结性,能大幅度提高复合材料的强度与韧性。

REFERENCES

- 1 Salih B, Ülkü Y, Fikret P, Saim Ö. J Appl Polym Sci, 1998, 68: 1057~1065
- 2 Yin N(殷宁), Kang M Q(亢茂青), Zhang L M(张亮玫), Feng Y L(冯月兰), Wang X K(王心葵). Syn Rubber Ind(合成橡胶工业), 1998, 21(1): 42~44
- 3 Becher P F, Hsueh C H, Angelini P, Tiegs T N. J Amer Ceram Soc, 1988, 71(12): 1050~1061
- 4 Ronald J K, Randall S H, Nicholas J P. Ceram Bull, 1989, 68(2): 429~442
- 5 Xie X L(解孝林), Li B G(李伯耿), Pan Z R(潘祖仁). Mat Sci & Eng(材料科学与工程), 1999, 17(2): 63~65

STUDY ON CaSO₄ WHISKER REINFORCING AND TOUGHENING MECHANISMS FOR POLYURETHANE ELASTOMER

LIU Ling, YIN Ning, KANG Maoqing, WANG Xinkui

(*Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001*)

Abstract The CaSO₄ whisker/polyurethane elastomer composites with high strength and high toughness are fabricated. The CaSO₄ whisker reinforcing and toughening mechanisms for polyurethane elastomer are studied. The observation of the fracture surface by SEM and TEM shows that CaSO₄ whisker reinforcing mechanism for polyurethane elastomer is mainly load transferring, while its toughening mechanism involves crack deflection and whisker pullout. The effects of dispersity of CaSO₄ whisker and the interfacial bonding state on reinforcement and toughness are discussed. The results indicate that composites with 5% ~ 10% CaSO₄ whisker exhibit the best mechanical properties among the materials tested. Good bonding interface is formed between whisker and matrix after the surface of CaSO₄ whisker being treated by silane coupling agent (KH-550). Better interfacial bonding state contributes to strength and toughness being fairly improved.

Key words Whiskers, Polyurethane elastomer, Reinforcement and toughness, Composite