

纳米二氧化硅诱导聚氨酯弹性体结晶行为的研究*

于 深^{1,2} 张荣纯³ 孙平川^{1,2**}

(南开大学¹ 功能高分子材料教育部重点实验室 ² 化学学院 ³ 物理学院 天津 300071)

摘 要 使用溶剂共混法制备了热塑性聚氨酯弹性体/纳米二氧化硅复合材料,采用多种实验技术阐明了纳米二氧化硅诱导聚氨酯弹性体中软段结晶的微观机理. TEM 表明纳米二氧化硅在聚氨酯弹性体中有很好的分散性,DSC 实验发现高温退火后等温结晶处理的聚氨酯纳米复合材料中软段的结晶性和玻璃化转变温度显著提高,纳米二氧化硅的加入量影响玻璃化转变温度和熔融焓最终的平衡值以及它们的增长速率. 固体 NMR 实验发现退火后复合材料中的软段分子运动受到限制,而硬段的链运动明显提高. 上述实验结果表明硬段链间的氢键在高温下被破坏,在退火过程中纳米二氧化硅与硬段间的相互作用使得硬段链运动增强,进而促进了与硬段相连的软段结晶能力的提高. 基于实验结果建立了聚氨酯/无机纳米复合材料在高温退火和低温等温结晶处理下微观结构和动力学演化的物理模型.

关键词 聚氨酯, 纳米二氧化硅, 结晶, 结构与动力学, 纳米复合材料

热塑性聚氨酯弹性体(TPE)是由多元醇(聚酯或聚醚)软段和二异氰酸酯硬段组成的交替结构共聚物,其天然的微相分离结构使其拥有优异的物理和化学性能,在耐冲击、耐磨、防水、保温及形状记忆等领域有广泛的应用^[1-3]. 不同的应用领域对TPE的宏观性能有不同的要求,除调整聚氨酯链的化学结构外,利用物理方法实现对TPE宏观性能的有效调控也是目前聚氨酯链研究领域倍受关注的重要课题. 例如调整玻璃化温度以适应在不同温度使用环境的要求;增加适当的结晶度,以提高材料的抗蠕变性,耐磨以及硬度等^[4]. 通过加入无机纳米材料提高聚合物性能是一种简单和有效的途径,近十年来聚合物/无机纳米复合材料已经成为高分子科学的前沿和热点研究领域^[5-8]. 然而由于纳米粒子具有很高的表面能,导致其容易团聚,使得在聚合物中均匀分散纳米颗粒成为该领域一个挑战性的难题. 为了避免无机纳米粒子发生团聚现象,目前已经发展了多种在聚合物中有效分散纳米粒子的制备方法^[9]: (1) 溶剂共混法,使无机纳米粒子与聚合物在溶剂中均匀共混,然后让溶剂缓慢挥发干净^[3, 9]; (2) 熔融共混法,聚合物在玻璃化转变温度之上与无机纳米粒子在强剪切力下强制混合^[10]; (3) 溶胶凝胶法原位合成法,在聚合物溶液

中加入烷氧基金属水解; (4) 原位聚合法,在聚合反应过程中实现无机纳米粒子与聚合物的复合等^[11]. 近年来,聚氨酯/二氧化硅纳米复合材料的制备受到人们广泛的关注,最近,McKinley等发展了采用溶剂交换法来制备高性能聚氨酯/无机纳米复合材料的新途径,无机纳米粒子与硬段的强相互作用使得聚氨酯的力学和耐热性有了大幅的提高^[5]. 高性能聚氨酯中可结晶软段的结晶性对其力学性能有重要的影响,特别是对材料的模量和拉伸强度起着重要的作用^[12]. 但在过去的文献报道中,无机纳米粒子在聚合物中的分散常常导致聚合物链段运动的受限和结晶度下降. 因此,无机纳米复合材料虽然在聚氨酯抗热变形,硬度,强度以及模缩量等方面有所改善,但如何提高聚氨酯/二氧化硅纳米复合材料中软段的结晶度仍是一个有待解决的重要课题^[10].

本文采用溶剂共混法制备了聚氨酯/二氧化硅纳米复合材料,发现在高温退火和低温等温结晶处理下纳米二氧化硅可有效诱导聚氨酯中的软段结晶,采用多种实验技术研究了纳米二氧化硅对聚氨酯弹性体结晶行为的影响. 其中聚氨酯采用含有4,4'-二异氰酸酯二苯甲烷(MDI)和扩链剂丁二醇的硬段和聚己二酸丁二醇酯(PBA)软段

* 2013-05-02 收稿,2013-06-17 修稿;国家自然科学基金及杰出青年科学基金(基金号 21174072,20825416)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail: spclbh@nankai.edu.cn

的商用产品 (Irogran PS 455-203)^[13]. 首先通过 TEM 实验测定了纳米二氧化硅在聚氨酯中的分散性,然后用 DSC 研究了高温退火与等温结晶条件下纳米二氧化硅对聚氨酯热力学和结晶性的影响及对材料性能的调控. 利用固体 NMR 技术进一步阐明了纳米二氧化硅对聚氨酯弹性体结构和动力学的影响. 基于上述的研究结果,建立了聚氨酯纳米复合材料在高温退火与等温结晶条件下微观结构和动力学演化的物理模型.

1 实验部分

1.1 试剂

聚氨酯 Irogran PS455-203, Hunstman 聚氨酯公司;纳米二氧化硅 SS1, 粒径 *ca.* 20 nm, 羟基含量 >19%;纳米二氧化硅 SP1, 粒径 *ca.* 10 nm, 羟基含量 >45%, 舟山明日纳米材料有限公司;四氢呋喃, 氯仿, *N,N*-二甲基乙酰胺, 天津试剂三厂.

1.2 纳米复合材料制备

聚氨酯粒料溶于适量四氢呋喃中室温搅拌 4 h 以上 (浓度控制在 0.4 ~ 0.6 g/mL), 一定量的纳米二氧化硅 SS1 或者 SP1 分散于少量四氢呋喃中超声分散 1 h, 为了保证不同比例样品混合后聚合物浓度相同, 分散纳米二氧化硅的溶剂量控制一致. 将二者混合均匀后再超声 10 min, 迅速倒入 130 °C 鸡心瓶中, 并马上抽真空除去四氢呋喃. 之后把得到的海绵状 Irogran PS 455-203/纳米二氧化硅的纳米复合材料转移到 45 °C 真空烘箱中放置至少 3 天, 除净残留四氢呋喃. 得到的纳米复合材料样品简称 Irogran/SP1 (5 wt%), Irogran/SS1 (1 wt%), Irogran/SS1 (2 wt%), Irogran/SS1 (5 wt%), Irogran/SS1 (10 wt%).

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 示差扫描量热分析 (DSC) 实验

DSC 实验是在装有机械制冷的梅特勒托利多 DSC1 上完成, 氮气保护流量是 50 mL/min. 5 mg 左右的样品置于 40 μ L 铝制坩埚中进行测试. 文中升降温速率如没有特殊说明为 4 K/min, 淬火温度设置为 100 K/min. 所采用的测试程序为: 在 220 °C 退火特定的时间, 淬火到等温结晶温度 10 °C, 保温 6 h, 然后将温度降到 -70 °C 开始测量.

1.3.2 透射电镜 (TEM) 实验

HITACHI-800 透射电镜用来观测复合材料中纳米二氧化硅分散状态和微观结构, 加速电压为

200 V. 样品制备是通过环氧树脂包埋复合材料后做冷冻切片获得.

1.3.4 固体核磁共振 (SSNMR) 实验

固体核磁共振实验在 Varian Infinityplus-400 型宽腔 89 mm 核磁共振谱仪上进行, 其中 ^1H 共振频率为 399.7 MHz, ^{13}C 共振频率为 100.5 MHz. 固体核磁共振实验样品置于密封的 PENCIL 型氧化锆转子中, 使用 4 mm 的双共振 HX CP/MAS (交叉极化/魔角旋转) 探头. 魔角旋转 (MAS) 的速度由转速控制柜自动控制在 12 kHz. 温度控制采用 Varian Model-L950 温度控制器, 并采用甲醇和聚乙二醇 (PEG) 校正. 实验测试温度控制在 50 °C. 氢谱和碳谱的化学位移分别用四甲基硅烷 (TMS) 和六甲基苯 (HMB) 定标.

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯 Irogran 链结构的 ^1H -NMR 表征

首先用液体 ^1H -NMR 技术对聚氨酯 Irogran 的链结构进行了表征. 图 1 是其 ^1H 液体 NMR 谱, 溶剂是氘代四氢呋喃, Irogran 的结构示意图也显示在该图中. 经过峰位置归属和积分计算, 热塑性聚氨酯 Irogran 由约 10% 的 MDI, 32% 的己二酸和 58% 的丁二醇共聚而成, 其中 PBA 构成了聚氨酯的软段, MDI 与丁二醇扩链构成了聚氨酯的硬段, 硬段与软段在聚氨酯中可形成微相分离的有序结构^[13].

2.2 纳米二氧化硅分散状态的 TEM 表征

为了研究复合材料中纳米二氧化硅的分散状态, 对原始的纳米二氧化硅样品和 Irogran 在四氢呋喃溶液中的形貌以及聚氨酯/二氧化硅纳米复合材料的冷冻切片样品做了 TEM 实验, 如图 2 所示. 从图 2(a) 中可以看出 SS1 的直径大约在 20 ~ 40 nm 左右, 同时可以看出由于纳米效应, 纳米二氧化硅有较明显的团聚现象. 通过图 2(b) 可以看到 Irogran 在四氢呋喃中并不是形成了均一的真溶液, 而是以胶束的形式存在的, 胶束直径大约为 1 μm , 可以合理的推测含有氨酯键的硬段应该形成壳层溶解在四氢呋喃中, 而软段形成核. 图 2(c) 和 2(d) 中显示的是用溶剂共混法制备的 Irogran/SS1 (5 wt%) 纳米复合材料的冷冻切片样品的电镜结果, 其标尺长度分别为 200 nm 和 50 nm. 可以看出直径大约在 20 ~ 40 nm 的二氧化硅球在 Irogran 中分散均匀, 从透射电镜图上来看几乎没有出现团聚现象. 这个结果说明了我们采用

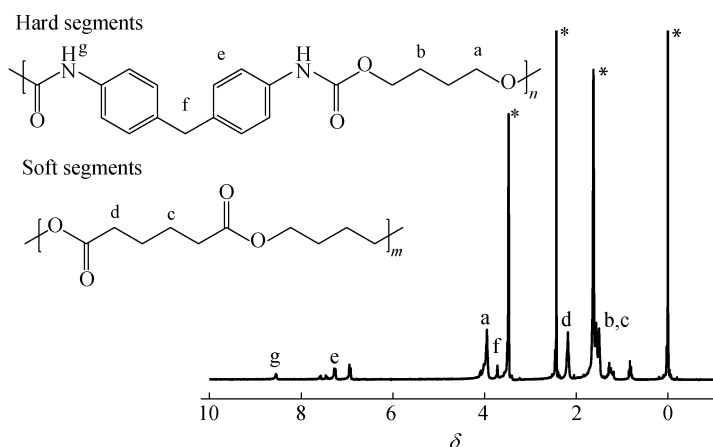


Fig. 1 ^1H liquid-state NMR spectrum of Irogran in tetrahydrofuran- d_8

“*” denotes the solvent signal. The chemical structure of elastomer Irogran is also illustrated in the figure.

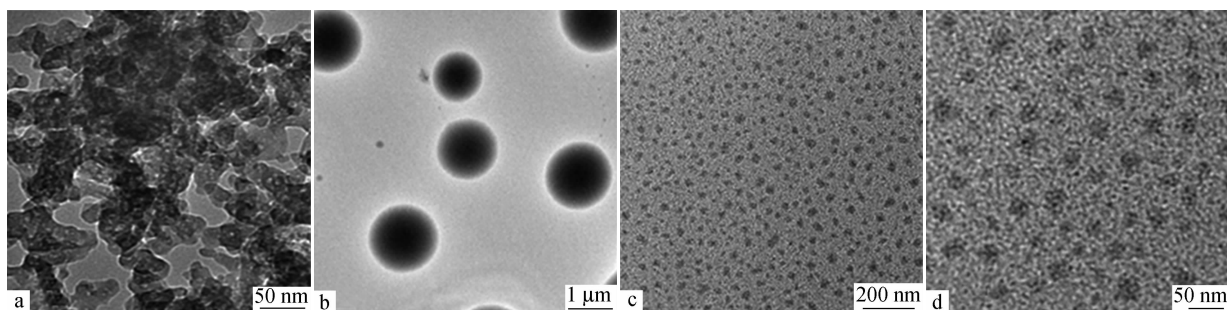


Fig. 2 TEM images of (a) origin nanosilica SS1 dispersed by ethanol, (b) Irogran micelle achieved by dissolving Irogran in tetrahydrofuran, (c) Irogran/SS1 (5 wt%) and (d) Irogran/SS1 (5 wt%)

的四氢呋喃溶剂共混法制备的 Irogran/SS1 纳米复合材料可成功避免纳米二氧化硅的团聚,并使之很好地分散在聚氨酯体系中。

2.3 纳米二氧化硅诱导聚氨酯结晶行为的热分析研究

在对 Irogran/SS1 纳米复合材料的热分析研究中发现,如果样品在 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下退火 30 min 后淬火(在 DSC 仪器上以 100 K/min 降温)到软段的等温结晶温度($10\text{ }^{\circ}\text{C}$),并在此温度维持 6 h 就可以有效地诱导复合材料中的软段结晶。图 3(c) ~ 3(f) 显示了按照上述条件处理后的不同二氧化硅含量复合材料的第一次升温 DSC 曲线图,可以明显的看到在 $20\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围出现明显的软段的熔融峰,并且随着 SS1 含量的增加样品的熔融焓变值在增大。此外,还可看到聚氨酯软段的玻璃化转变在 $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近,而在 $90\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的宽包则来自聚氨酯硬段的软化^[3]。计算得到的对应软段的玻璃化转变温度和熔融焓变数值列在表 1 中。作为对比,纯聚氨酯 Irogran 样品在经过了上述相同温度程序处理后的 DSC 测试曲线(图 3

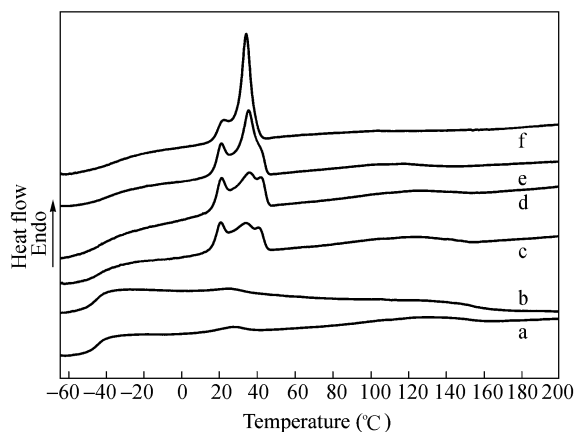


Fig. 3 DSC traces in the second heating scan for Irogran/nanosilica samples isothermally crystallized at $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 6 hours after $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ annealing for 30 min: (a) pure Irogran, (b) Irogran/SP1 (5 wt%), (c) Irogran/SS1 (1 wt%), (d) Irogran/SS1 (2 wt%), (e) Irogran/SS1 (5 wt%) and (f) Irogran/SS1 (10 wt%)

(a)) 只有极微弱的熔融峰,而且含有高比表面积纳米二氧化硅 SP1 的复合材料样品的 DSC 扫描曲线与纯 Irogran 几乎一样没有熔融峰。由于 SP1

表面羟基密度远大于 SS1^[14], 因此可以合理推测 SP1 与复合材料中的硬段会有强相互作用, 导致硬链段运动受限, 进而影响软段的结晶行为. 为了考察高温退火时间对聚氨酯软段结晶度的影响, 我们比较了 220 ℃ 退火不同时间对 Irogran/SS1 (5 wt%) 结晶性的影响, 其 DSC 测试曲线如图 4

Table 1 Summary of glass transition temperature (T_g) and melting enthalpy (ΔH_m) of Irogran /nanosilica after annealed at 220 ℃ for 30 min

Sample	Pure Irogran	Irogran/SP1 (5 wt%)	Irogran/SS1 (1 wt%)	Irogran/SS1 (2 wt%)	Irogran/SS1 (5 wt%)	Irogran/SS1 (10 wt%)
T_g (℃)	-44.9	-45.0	-43.0	-40.9	-38.1	-37.7
ΔH_m (J g ⁻¹)	2.24	1.83	17.59	20.60	23.65	23.17

Table 2 Summary of final glass transition temperature (T_g) and melting enthalpy (ΔH_m) of Irogran/SS1 (5 wt%) after annealed at 220 ℃

Sample	Irogran/SS1 (1 wt%)	Irogran/SS1 (2 wt%)	Irogran/SS1 (5 wt%)	Irogran/SS1 (10 wt%)
T_g (℃)	-24.3	-27.8	-30.3	-26.9
ΔH_m (J g ⁻¹)	29.79	31.69	26.74	25.89

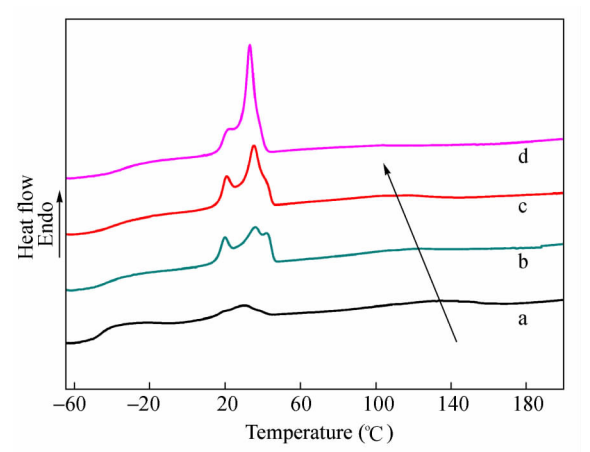


Fig. 4 DSC traces in the second heating scan for Irogran/SS1 (5 wt%) after a temperature program annealing at 220 ℃ with different times and quenched to 10 ℃ as the isothermal crystalline temperature for 6 hours at a rate of 4 K/min; (a) annealed at 220 ℃ for 2 min, (b) annealed at 220 ℃ for 10 min, (c) annealed at 220 ℃ for 30 min and (d) annealed at 220 ℃ for 50 min

The ultimate values of glass transition (T_g) and melt enthalpy for different annealing times are listed in Table 2.

为阐明纳米二氧化硅诱导聚氨酯软段结晶的微观起源, 我们需要了解纳米二氧化硅是与聚氨酯软段还是硬段发生了相互作用. 我们选取了同 Irogran 软段具有相同分子量 (2000) 的 PBA 用同样的制备方式加入 5 wt% 的纳米二氧化硅 SS1 和 SP1 制备了两种复合材料, 其测定的 DSC 曲线如图 5 所示. 从图中可以明显看出加入不同羟基含量的纳米二氧化硅 SS1 和 SP1 对 PBA 的冷结晶

所示, 其中保持在 10 ℃ 的等温结晶时间相同. 可以看到随着高温退火时间的加大, 软段的熔融焓在不断地增大, 并且熔融峰的峰形也随着退火时间在不断地变化, 计算得到的软段玻璃化转变温度和熔融焓变数值列在表 2.

温度略有影响, 但对 PBA 的结晶度基本没有任何影响. 上述实验表明, 纳米二氧化硅应该没有与 PBA 软段发生直接的相互作用, 而应该是通过与聚氨酯中的硬段发生相互作用来间接诱导软段结晶.

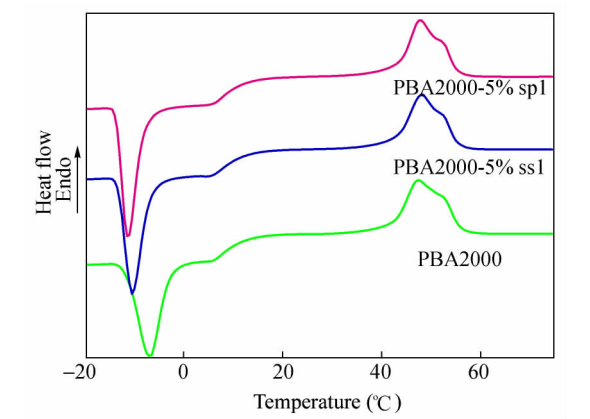


Fig. 5 DSC traces in the second heating scan of PBA2000/ nanosilica samples with the heating rate of 30 K/min

另外, 从 Irogran/纳米二氧化硅复合材料的 DSC 谱图来看, 没有经过高温退火或者退火时间很短的样品软段结晶性与原始的样品没有明显的差别, 由于高温退火只影响聚氨酯中的硬段的链间氢键, 因此进一步表明在溶剂混合加工方式下获得的复合材料中纳米二氧化硅并不存在于聚氨酯软段相区, 而应该在硬段相区中. 从 Irogran 的四氢呋喃溶液拍摄的电镜图可以看出, Irogran 在四氢呋喃中是以胶束的形式分散其中, 在这种情况下, 与四氢呋喃有较好相容性的纳米二氧化硅

难于分散到胶束核心(软段)中,而是在溶液中与处于胶束外壳的聚氨酯硬段相结合,在随后的四氢呋喃溶剂挥发后被保留在硬段相区中。由于硬段与四氢呋喃有很好的相容性,导致四氢呋喃溶剂挥发后硬段间仍然通过大量的氢键形成刚性相,而在高温退火中由于硬段间的氢键被破坏,纳米二氧化硅与硬段间的相互作用变强,在快速降温后,硬段间的氢键相互作用被抑制。

在图 4 中可以看到,随着退火时间增加对应于硬段软化的宽峰(*ca.* 130 °C)向低温移动并且逐渐降低和展宽,进一步证实了上述的推测。我们进一步考察了 SS1 含量不同的复合材料样品的熔融焓随退火时间变化的规律,如图 6 所示。可以看到样品中随着 SS1 含量的增加,聚氨酯软段的熔融焓随退火时间的增长越快,其中 Irogran/SS1 (10 wt%) 样品中熔融焓增长速率最快。退火到样品稳定后,所有加入 SS1 的样品都有比较大的熔融焓,而 Irogran/SS1 (2 wt%) 样品的最终熔融焓变最大。样品稳定后的玻璃化转变温度和熔融焓在表 2 中。根据文献报道^[15]的纯软段 PBA 的最大熔融焓 135 J/g,可以估计 5 wt% 填充二氧化硅的复合材料中软段的最大结晶度约为 20%。上述实验结果表明,通过对复合材料的退火处理和等稳结晶处理,硬段结构发生了重排,间接促进了软段的结晶,关于硬段重排如何促进软段结晶将在下面的固体 NMR 实验中进一步加以阐明。

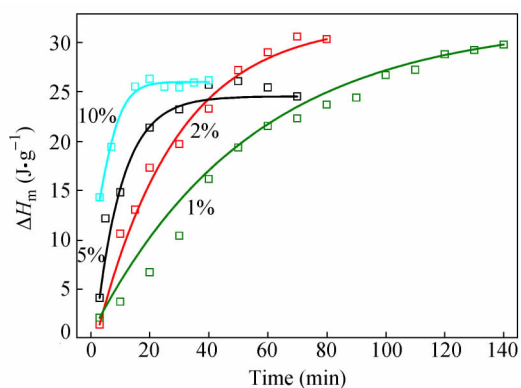


Fig. 6 Melting enthalpy of Irogran/SS1 nanocomposites with different SS1 contents as a function of annealed time at 220 °C

2.5 高温退火和等温结晶处理后纳米复合材料中结构与动力学的固体 NMR 表征

为揭示纳米复合材料中的硬段重排如何促进软段的结晶,进一步采用固体 NMR 在分子水平

上揭示复合材料中微观结构和动力学的变化。由于 ^1H 静态 NMR 谱的半峰宽与链段的动力学特性密切相关,因此首先测定了不同处理条件下几种样品的静态 NMR 谱(图 7),为避免结晶信号的干扰,实验在 PBA 的熔融温度之上的 50 °C 进行。从图 7 ^1H 静态 NMR 谱中可以看到中间的强峰来自运动较快的软段信号,而刚性的硬段信号则由于质子间强的偶极相互作用展宽严重而无法看到。图 7 中 Irogran/SS1 (5 wt%) 样品在没经过退火处理前的谱图与纯 Irogran 样品的谱图半峰宽基本一致,这表明未退火前软段的运动并没有受到纳米二氧化硅的影响。纯的 Irogran 在退火前后谱图的半峰宽依然没变。但是 Irogran/SS1 (5 wt%) 在退火后的谱图有明显的展宽。由于测试温度下 PBA 已经没有结晶存在,因此上述结果表明退火样品中的纳米二氧化硅增强了软段的链间相互作用,导致其运动性的下降。相对于研究软段动力学的变化,表征硬段要难的多,因为硬段在 Irogran 中含量很低且谱线展宽严重而无法从 ^1H -NMR 谱中获得详细的动力学信息。这里我们选择通过测定硬段中苯环的 ^{13}C 自旋-晶格弛豫时间来研究退火处理对其动力学的影响,测定的 ^{13}C -NMR 弛豫曲线结果如图 8 所示。从图 8 中可以明显看出,没有退火样品的 NMR 弛豫信号衰减速率基本一致。相反地,退火样品的 NMR 弛豫信号衰减速度要明显快于没有退火的样品,而加入二氧化硅样品的弛豫信号衰减速度又明显快于没有加入二氧化硅的样品。上述结果进一步证实了硬段在高温退火后的分子运动大大增强,这只能来源于高温

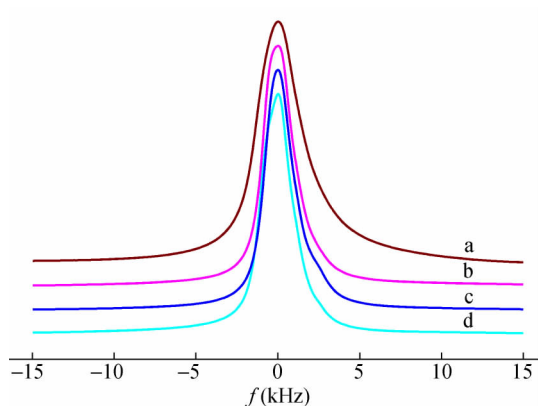


Fig. 7 ^1H Static NMR spectra of pure Irogran and Irogran/SS1 (5 wt%) at 50 °C: (a) Irogran/SS1 (5 wt%) annealed at 220 °C for 1 h, (b) Irogran/SS1 (5 wt%) without annealing, (c) pure Irogran annealed at 220 °C for 1 h and (d) pure Irogran without annealing

下硬段链间氢键相互作用的破坏以及硬段与二氧化硅作用的增强,结果导致硬段分子链发生一定程度的重排,使得硬段链运动性提高,导致与之直接相连的软段获得足够的分子重排能力并形成有序的晶体结构.这种由于共聚增强可结晶链段的结晶度现象在 PB-*b*-PEO 等嵌段共聚物中也发现过,促进结晶的关键是可结晶链段应该与一个运动性很快的另一个链段相连^[16],从原理上与从溶液中制备高结晶度聚合物的方法类似.

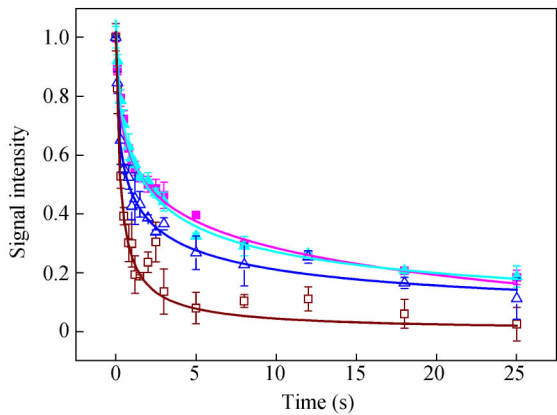


Fig. 8 Time dependent decay curves of the signal intensity of aromatic carbons in ^{13}C spin-lattice relaxation experiments of Irogran/SS1 nanocomposites: (■) Irogran/SS1 (5 wt%) without annealing, (▲) pure Irogran without annealing, (△) pure Irogran annealed at 220 °C for 1 h, (□) Irogran/SS1 (5 wt%) annealed at 220 °C for 1 h.

为进一步阐明高温退火对复合材料微观结构的影响,利用质子的偶极滤波-自旋扩散实验研究了退火前后复合材料微相结构的变化^[17].图9显示了纯 Irogran 和 Irogran/SS1 (5 wt%) 在退火与等温处理前后的 ^1H -NMR 自旋扩散曲线图,其中自旋扩散曲线在长的扩散时间(t_m)下的平衡值代表体系中柔性相的质子比例,而衰减越快代表相区越小.从图9可以看到没有高温退火的 Irogran 和其纳米复合材料的自旋扩散曲线基本重合,表明二者的微相结构和柔性相的比例基本相同.这与前面的 DSC、 ^1H 静态线宽和 ^{13}C 的弛豫实验结论相符合.这也进一步证实了二氧化硅不在软段相区中而在硬段相区中,否则由于二氧化硅对软段的分子运动产生限制会导致自旋扩散平衡值的明显降低.而纯 Irogran 在退火与等温处理后,自旋扩散曲线平衡值明显提高,这来自于高温退火过程中部分聚氨酯硬段由于氢键的破坏而导致运动性增强的缘故.而退火与等温处理后的 Irogran/

SS1 (5 wt%) 样品的自旋扩散曲线除了其自旋扩散的平衡值大幅升高外,其衰减速度也比其它三个样品慢了很多.这表明在退火后有大量硬段的链段运动变快,同时其相区也明显变大.上述的 NMR 结果进一步阐明了在高温退火条件下纳米二氧化硅通过破坏硬段链间氢键、提高硬段的分子运动来促进软段结晶的微观机理.

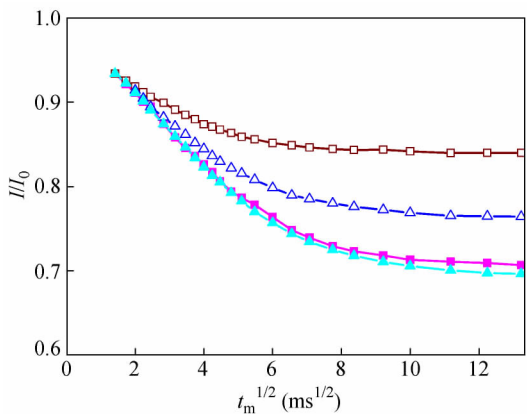


Fig. 9 ^1H spin diffusion experiments for Irogran/nanosilica: (■) Irogran with 5 wt% SS1 without annealing, (▲) pure Irogran without annealing, (△) pure Irogran annealed at 220 °C for 1 h and (□) Irogran with 5 wt% SS1 annealed at 220 °C for 1 h

通过以上系统的不同实验技术表征结果和讨论,我们提出了如图10所示的纳米二氧化硅在高温退火与等温结晶下诱导聚氨酯中软段结晶的物理模型.在用溶剂混合法制备聚氨酯/纳米二氧化硅复合材料的过程中,由于聚氨酯软段 PBA 在四氢呋喃中的溶解程度不如聚氨酯富含氨酯键的硬段,因此在溶液中 Irogran 以胶束的形式存在.由聚氨酯硬段构成胶束的外壳,而聚酯形成的软段构成了胶束的核.在四氢呋喃溶液中分散的纳米二氧化硅则难于运动到由 PBA 组成的胶束核心部分中,在迅速抽干溶剂的过程中,由于硬段含量非常有限,所以硬段相区在凝聚后的复合材料中会以形状不规则的形式存在于软段构成的连续相中,而纳米二氧化硅与硬段相区结合在一起并不与软段产生作用.在高温处理条件下,硬段链间的氢键相互作用被破坏,使得大量硬段的链运动加快,与纳米二氧化硅的相互作用也得到提高.在退火降温后,由于部分硬段链运动加快使得柔性相的尺寸增加,同时可结晶的软段由于周围硬段运动性的加快而获得更快的结晶能力,导致软段结晶度的明显提高.

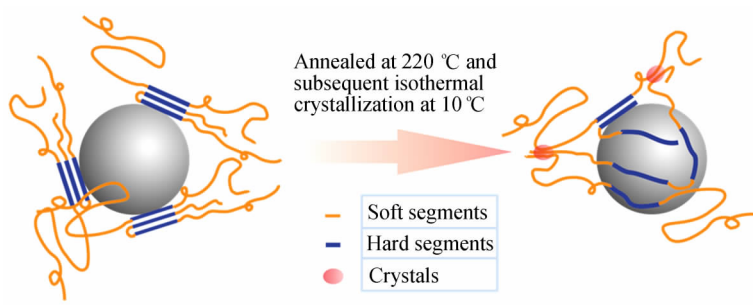


Fig. 10 Schematic diagram of the evolution of structure and dynamics in polyurethane/silica nanocomposite under high-temperature annealing and subsequent isothermal crystallization

3 结论

使用溶剂混合法制备了无机纳米粒子在聚合物中均匀分散的聚氨酯/二氧化硅纳米复合材料,发现在高温退火和低温等温结晶条件下,无机纳米粒子的加入可以有效诱导复合材料中的软段结晶.通过 DSC 和 NMR 等实验技术发现无机纳米粒子与复合材料中的硬段密切结合,在高温处理

条件下硬段链间的氢键被破坏,导致大量硬段的链运动增强,进而促进了与之相连的可结晶软段的结晶能力,导致软段结晶度的大幅提高,通过系列的实验表征最终构建了纳米二氧化硅诱导复合材料中软段结晶的物理模型.在此纳米复合体系中,通过调节材料在高温退火时间可实现对聚氨酯软段结晶度和玻璃化转变温度的连续调节,具有潜在的工业应用前景.

REFERENCES

- Koerner H, Kelley J J, Vaia R A. *Macromolecules*, 2008, 41 (13) : 4709 ~ 4716
- Liu C, Qin H, Mather P T. *J Mater Chem*, 2007, 17 (16) : 1543 ~ 1558
- Powers D S, Vaia R A, Koerner H, Serres J, Mirau P A. *Macromolecules*, 2008, 41 (12) : 4290 ~ 4295
- Chattopadhyay D K, Raju K. *Progress in Polym Sci*, 2007, 32 (3) : 352 ~ 418
- Liff S M, Kumar N, Mckinley G H. *Nature Mater*, 2007, 6 (1) : 76 ~ 83
- Qiang X H, Feng L B, Wang Y P, Wang S H. *Chinese J Polym Sci*, 2012, 30 (6) : 845 ~ 852
- Li Xue (李雪), Ni Xufeng (倪旭峰), Liang Zhenhua (梁振华), Shen Zhiquan (沈之荃). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2012, (6) : 606 ~ 612
- Han Chunshao (韩春韶), Fu Yaqin (傅雅琴), Ni Qingqing (倪庆清). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (2) : 167 ~ 172
- van Zyl W E, Garcia M, Schrauwen B, Kooi B J, De Hosson J, Verweij H. *Macromol Mater Eng*, 2002, 287 (2) : 106 ~ 110
- Hedayati M, Salehi M, Bagheri R, Panjepour M, Naeimi F. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 74 (1) : 50 ~ 58
- Schaefer D W, Justice R S. *Macromolecules*, 2007, 40 (24) : 8501 ~ 8517
- Waletzko R S, Korley L T J, Pate B D, Thomas E L, Hammond P T. *Macromolecules* 2009, 42 (6) : 2041 ~ 2053
- Koerner H, Price G, Pearce N A, Alexander M, Vaia R A. *Nature Mater*, 2004, 3 (2) : 115 ~ 120
- Han Wenhui (韩文慧), Sun Pingchuan (孙平川), Chen Tiehong (陈铁红), Li Baohui (李宝会), Ding Datong (丁大同). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis (南开大学学报-自然科学)*, 2002, 35 (Suppl) : 11 ~ 14
- Nikolic M S, Djonlagic J. *Polym Degrad Stab*, 2001, 74 (2) : 263 ~ 270
- Hong S, Yang L, MacKnight W J, Gido S P. *Macromolecules*, 2001, 34 (20) : 7009 ~ 7016
- Sun P C, Dang Q Q, Li B H, Chen T H, Wang Y N, Lin H, Jin Q H, Ding D T, Shi A C. *Macromolecules*, 2005, 38 (13) : 5654 ~ 5667

Nano-silica Induced Crystallization in Polyurethane Elastomers

Shen Yu^{1,2}, Rong-chun Zhang³, Ping-chuan Sun^{1,2*}

(¹ Key Laboratory of Functional Polymer Materials of MOE, ² College of Chemistry, ³ College of Physics, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Polyurethane/silica nanocomposites were prepared by solution mixing procedure, and the effect of nano-silica on the crystalline behavior in these nanocomposites was investigated by a variety of techniques. TEM results indicate that nano-silica is well dispersed in the polyurethane matrix. It is found from the DSC experiments that the crystallization of soft segments are obviously enhanced after annealing at high temperature and subsequent isothermal crystallization at 10 °C, the addition of nano-silica affects the final glass transition temperature and the crystallinity of soft segments, as well as the rate of increment. Solid-state NMR analyses reveal that the mobility of soft segments is restricted after annealing, while the mobility of hard segments obviously enhanced. The above results reveal that the interchain hydrogen bonding among hard segments is broken at high temperatures, and the increased interaction of hard segments and nano-silica results in the high mobility of hard segments, thus promoting the crystalline ability of the soft segments connected with hard segments. On the basis of the above results, a suggested model concerning the evolution of structure and dynamics in polyurethane nanocomposites under high-temperature annealing and subsequent isothermal crystallization is proposed.

Keywords Polyurethane, Nano-silica, Crystallization, Structure and dynamics, Nanocomposites

* Corresponding author; Ping-chuan Sun, E-mail: spclbh@nankai.edu.cn