

四针状氧化锌晶须对形状记忆聚氨酯的力学影响

张力元, 杨洪斌, 傅雅琴

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要:以形状记忆聚氨酯(SMPU)为基体,四针状氧化锌(T-ZnOw)为无机填料, γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷为 T-ZnOw 的表面处理剂,制备四针状氧化锌晶须/形状记忆聚氨酯复合材料,研究表面处理对复合材料力学性能的影响。结果表明:经表面处理的 T-ZnOw 制备的 T-ZnOw/SMPU 复合材料比纯 SMPU 及未经处理的 T-ZnOw 制备的 T-ZnOw/SMPU 复合材料力学性能有显著的提高;当 T-ZnOw 经过溶比为 1:25,含量为 3%(owf)的 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷处理后,制备的 T-ZnOw/SMPU 复合材料的强度较佳,且当 T-ZnOw 含量为 3%时,复合材料的拉伸强度是纯 SMPU 的 4 倍以上。

关键词:四针状氧化锌晶须;形状记忆聚氨酯;力学性能;偶联剂

中图分类号:TB334

文献标识码:A

形状记忆聚氨酯(shape memory polyurethan, SMPU)是一种非常优越的热致型形状记忆高分子材料,并且兼有塑料和橡胶的共性^[1]的同时,还具有变形量大、形状记忆温度易于调整,电绝缘性和保温效果好、价格低廉等诸多优点。可应用于医疗器械^[2]、火灾报警器、民用建筑、包装材料、体育运动、汽车、军事及航空航天等领域。但还存在力学性能欠佳、强度不高、抗静电性能较差等缺陷,阻碍了 SMPU 的应用。为了提高 SMPU 的力学性能、导电性能、热学性能、耐磨擦性能,将纳米二氧化硅^[3],纳米碳纤维和炭黑^[4]等一些无机或者有机填料加入 SMPU,使复合材料呈现出更好的性能,拓宽 SMPU 的使用面,使其应用更加广泛。

而四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)是迄今为止晶须家族里发现的唯一具有三维空间结构的晶须^[5],从核心径向方向四个空间生长出四根针状晶体,每根针状体均为单晶体晶须,任两个针状体的夹角为 109°,正是由于 T-ZnOw 的这种独特结构,使它可能在基体中实现三维分布,并且制成的复合材料的机械性能呈各向同性,这是一维晶须材料难以达到的。因此,T-ZnOw 常常应用于增强复合材料中^[6],制备抗静电以及导电高分子复合材料、耐磨防滑材料、电

波吸收材料、减震材料、抗冲击材料、隔音材料、陶瓷复合材料、涂料以及抗菌剂。

利用 T-ZnOw 的特点,将其与 SMPU 复合,制备复合材料,以改善形状记忆聚氨酯的力学和电学性能,从理论分析具有可行性。但是,T-ZnOw 表面能较高很难均匀分散到 SMPU 中,影响 T-ZnOw 性能的发挥。为此,本文选用不同含量的 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂^[7]对 T-ZnOw 进行表面处理,研究表面处理对四针状氧化锌晶须/形状记忆聚氨酯复合材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

T-ZnOw(成都交大晶宇科技有限公司);SMPU(日本 Diary,MS-4510,玻璃化温度为 45℃);N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司提供);无水乙醇,(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司); γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-570,南京硅越化工有限公司);36%乙酸(分析纯,天津市永大化学试剂有限公司)。所用氧化锌晶须的原始形态如图 1。

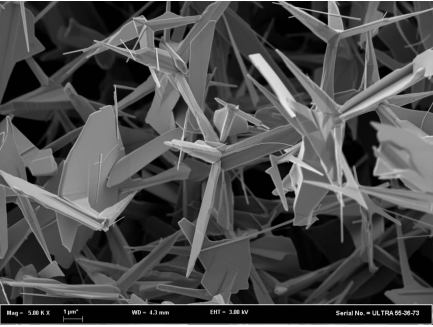


图1 氧化锌晶须的原始形态

1.2 T-ZnOw 的表面处理

1.2.1 偶联剂对 T-ZnOw 表面处理

a)配置无水乙醇/水混合溶液^[7],无水乙醇 50 mL,蒸馏水 25 mL,用 36%乙酸调节 pH 值至 5~6 之间。

b)向各混合溶液滴入相对 T-ZnOw 质量比分别为 1%、3%、5% 的 KH570,即浓度为 1%、3%、5% (owf)的 KH570,在超声波清洗仪 50℃下水解 1 h,磁力搅拌 0.5 h,加入 5 g 的 T-ZnOw,搅拌 2 h,使 T-ZnOw 表面与 KH570 充分接触。

c)将处理好的 T-ZnOw 用蒸馏水清洗,抽滤。

d)放置烘箱 50℃下干燥 24 h,备用。

1.3 T-ZnOw/SMPU 复合材料的制备

a)量取定量的 DMF 溶剂,将其与 SMPU 混合,使 SMPU 完全溶解到 DMF 溶剂中。

b)将 T-ZnOw 倒入到另一个 DMF 的烧杯中同样也搅拌 1 h,使 T-ZnOw 能够完全分散开,不形成团聚。

c)将分散好的 T-ZnOw 倒入到已经完全溶解到 DMF 中的 SMPU 溶液中去,常温搅拌 1 h,再加热到 50℃搅拌 1 h,使溶剂能够部分挥发。

d)将 T-ZnOw/SMPU 混合液,倒入模具,在

130℃下烘干,制备成复合材料。

1.4 结构性能测试

1.4.1 样品形貌观察

采用日本电子株式会社(JEOL)的 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜进行观察,观察分析样品表面形貌和断面形貌,加速电压为 15 kV。

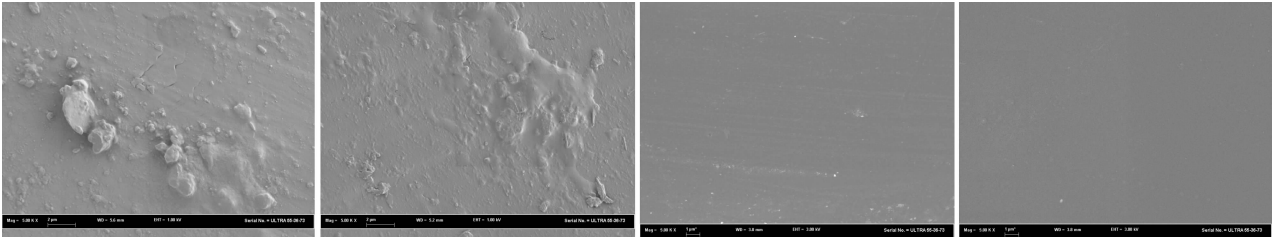
1.4.2 材料力学拉伸性能测试

采用美国英斯特朗 3367 万能强力仪,样品长宽厚分别为 50 mm×4 mm×0.5 mm,拉伸速度为 20 mm/s对试样的力学性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 表面改性对复合材料形貌的影响

由图 2(a)中可以明显看出,未经过处理的 T-ZnOw 直接加入到 SMPU 中制备的复合材料,表面会形成块状团聚。这是因为 T-ZnOw 作为无机填料加入到有机材料中时,由于其表面能较高^[8],并且表面的羟基具有亲水疏油的作用,较难在基体材料中分散,制备的复合材料是不理想的。因此需要选择一种可以降低无机填料的表面能,并且将其转换为亲油疏水型的表面处理剂。图 2(b)、(c)、(d),是分别经过不同浓度的 KH570 表面处理后的 T-ZnOw 制备的复合材料的表面形貌。从图中可以看到:与未经过处理的 T-ZnOw 制备的复合材料相比,经过表面处理后的 T-ZnOw 制备的复合材料的表面形貌有明显的改善,且随着 KH570 浓度的增加,制备复合材料的表面形貌改善越明显。这主要是由于 KH570 浓度较低(如图 2(b))时,未能完全均匀地包裹 T-ZnOw 的表面,从而影响 T-ZnOw 在基体中的分散性。



(a) 未表面处理的T-ZnOw (b) 1%(owf)KH570处理的T-ZnOw (c) 3%(owf)KH570处理的T-ZnOw (d) 5%(owf)KH570处理的T-ZnOw

图2 质量含量为 1%T-ZnOw 制备的复合材料的表面形态

图 3 为样品的脆断形貌图。由图 3 中可以看出,与未经过表面处理的 T-ZnOw 制备的复合材料相比,经过 KH570 处理的 T-ZnOw 制备的复合材料中,T-ZnOw 在基体中的分散性得到了明显的改善,且随着 T-ZnOw 含量的增加,SMPU/ T-ZnOw 复合材料出现了较大的空状结构。这是因为在脆断过程,随着

SMPU 的断裂,包埋在复合材料中的 T-ZnOw 从材料中被拉出之后形成的空状缺陷^[9],而界面结合越牢固,基体随增强材料一起被拉出,形成内聚破坏的可能性也越大。研究结果表明经过表面处理后,不但有利于改善 T-ZnOw 在复合材料中的分散性,而且有利于改善 T-ZnOw 与基体的界面结合性能。

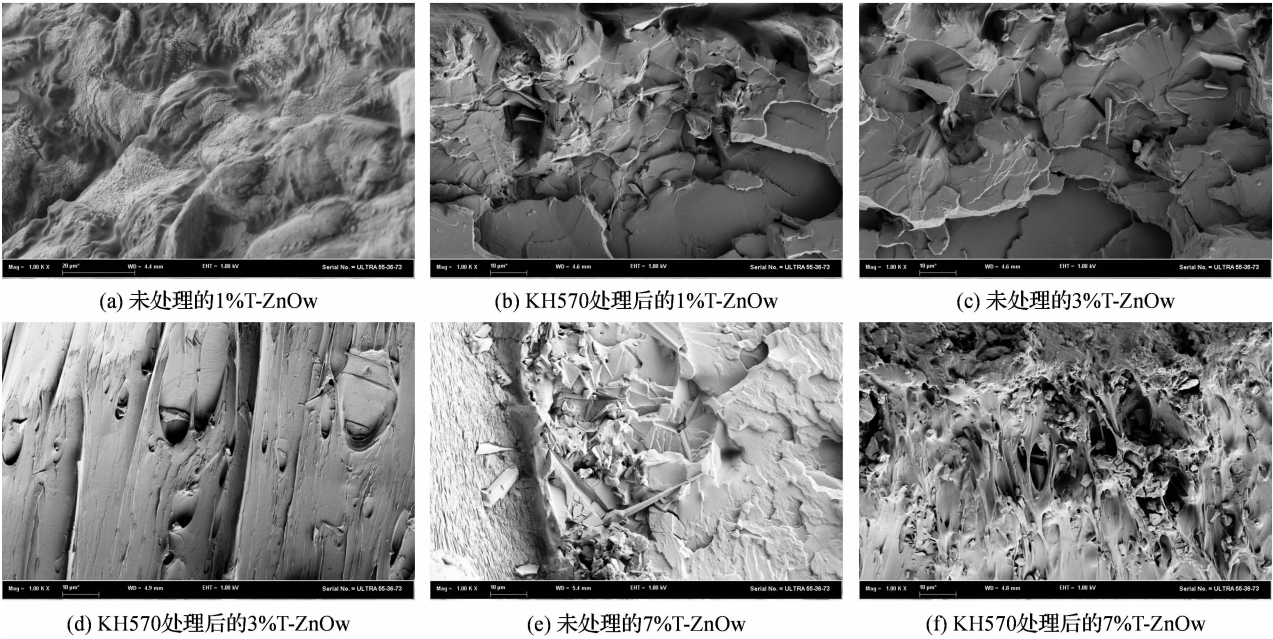


图 3 未处理的 T-ZnOw 制备的复合材料和 3% (owf) KH570 处理的 T-ZnOw 制备的复合材料的脆断形貌图

2.2 表面改性对复合材料力学性能的影响

由图 4 可以出,与纯 SMPU 相比,经过 KH570 处理的 T-ZnOw 制备的复合材料的强度有十分明显的提高。而当 T-ZnOw 质量含量相同(均为 1%)时,因处理剂浓度的不同,制备复合材料的强度也有所不同。从 a, b, c 三条曲线可以看到用 3% (owf) KH570 处理的 T-ZnOw 复合材料的拉伸强度最高,这主要是因为当 KH570 用量过少时, KH570 不能完全包裹 T-ZnOw 表面,使 T-ZnOw 不能完全均匀分散到 SMPU 中,从而使复合材料的力学性能不能达到理想状态;而用量过多,虽然可以改善 T-ZnOw 在复合材料中的分散性能,但容易产生界面的滑移现象,在拉伸过程中,只是将偶联剂分子聚集体拉开,却不能把应力传递给 T-ZnOw,从而影响其力学

性能。从图 4 可以看出,当用量为 3% (owf) 时,复合材料的力学性能较佳。

图 5 是不同含量 T-ZnOw 制备的 T-ZnOw/SMPU 复合材料的断强,从图 5 可以看出,与纯 SMPU 相比,未 RH570 处理的 T-ZnOw 制备的复合材料的力学性能均有一定的下降,这是因为单纯将 T-ZnOw 加入 SMPU 中不能使 T-ZnOw 有效

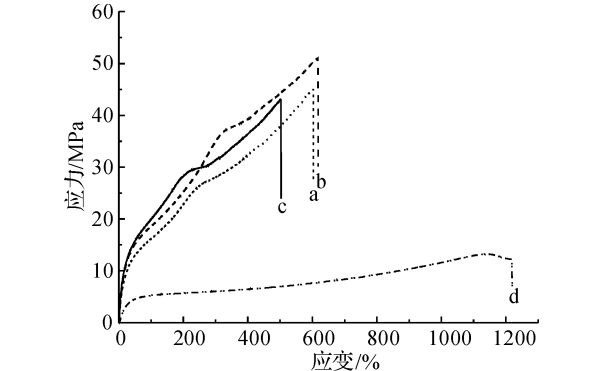


图 4 纯 SMPU 及质量含量为 1% T-ZnOw 制备的复合材料力学拉伸图

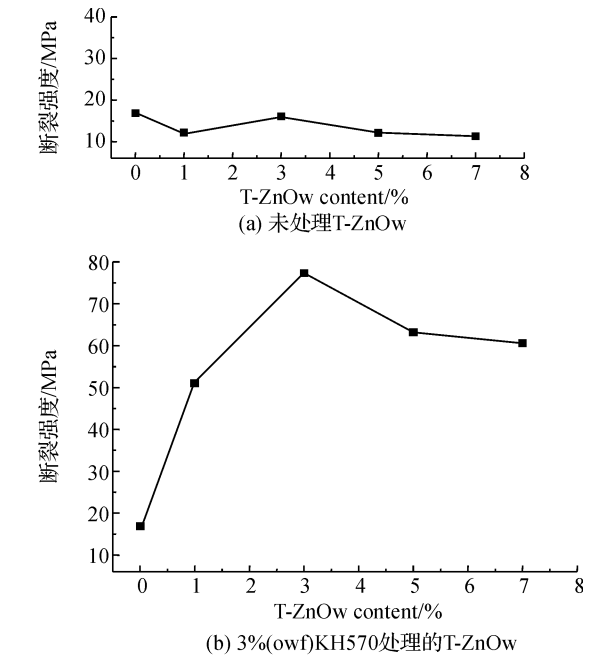


图 5 不同质量含量 T-ZnOw 对复合材料的断裂强度影响

分散,造成 T-ZnOw 成为了 SMPU 的“杂质”现象,从而使复合材料的力学性能没有增加,反而下降。

而 KH570 处理的 T-ZnOw 制备的复合材料的力学性能远远好于未处理的 T-ZnOw 制备的复合材料,并且也远远好于纯的 SMPU。这充分表明,经过表面处理后的 T-ZnOw 对 SMPU 中起到了明显的增强作用,使复合材料的力学性能得到了明显的增强。从图 5 中还可以看到,当 T-ZnOw 质量含量为 3% 时力学性能最好,但是当含量超过 3% 时,复合材料的力学性能有下降趋势,这可能是因为随着 T-ZnOw 含量的增加,T-ZnOw 进入 SMPU 晶区的可能性增加,从而破坏 SMPU 的结晶性能,使增强效果弱化。

3 结 论

在对四针状氧化锌(T-ZnOw)表面处理的基础上,将其与形状记忆聚氨酯(SMPU)复合制备了 T-ZnOw / SMPU 复合材料,通过对其形态观测和力学性能分析,得到了如下结论。

a)与未 KH570 处理的 T-ZnOw 制备的复合材料相比,处理过的 T-ZnOw 制备的复合材料具有更好的表面形貌以及 T-ZnOw 在 SMPU 中有更好的分散性;

b)与未处理 T-ZnOw 制备的复合材料相比,经 KH570 表面处理的 T-ZnOw 制备的复合材料拉伸强度有明显的提高,且处理剂含量对复合材料的力学性能也有明显的影响,当处理剂浓度为 3% (owf) 时,处理效果较佳。

c)当处理剂浓度为 3% (owf),T-ZnOw 含量为

3%的复合材料的力学强度高达纯 SMPU 的 4 倍以上。

参考文献:

- [1] Meng Qinghao, Hu Jinlian. A review of shape memory polymer composites and blends[J]. Composites, 2009, 40(11): 1661-1672.
- [2] 王利彬. 形状记忆聚氨酯的开发与应用[J]. 跨世纪, 2008, 16(7): 266-268.
- [3] 陈少军, 赵文彬, 刘朋生. 纳米 SiO₂/形状记忆聚氨酯复合材料的研究[J]. 弹性体, 2004, 14(5): 24-28.
- [4] Gunes I S, Jimenez G A, Jana S C. Carbonaceous fillers for shape memory actuation of polyurethane composites by resistive heating[J]. CARBON, 2009, 47(4): 981-997.
- [5] Chen Xiao-lang, Zhou Zuo-wan, LÜ Wang-chun, et al. Preparation of core-shell structured T-ZnOw/polyaniline composites via graft polymerization [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 115(1): 258-262.
- [6] 皮锦红, 王章忠. 四针状氧化锌晶须的研究现状及应用[J]. 南京工程学院学报, 2004, 2(3): 1-6.
- [7] Zhou J P, Qiu K Q, Fu W L. The surface modification of ZnOw and its effect on the mechanical properties of filled polypropylene composites[J]. Journal of Composites Materials, 2005, 39(21): 1931-1941.
- [8] Yuan Jie, Wang Da-wei, Lin Hai-bo, et al. Effect of ZnO whisker content on sinterability and fracture behaviour of PZT piezoelectric composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 504(1): 123-128.
- [9] Shi Jing, Wang Yong, Liu Li, et al. Tensile fracture behaviors of T-ZnOw/polyamide 6 composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 512: 109-116.

Effect of Surface Treatment on Mechanics of Tetra-Needle Like ZnO Whiskers/Shape Memory Polyurethane Composites

ZHANG Li-yuan, YANG Hong-bin, FU Ya-qin

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology (Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, tetra-needle like ZnO whiskers (T-ZnOw)/shape memory polyurethane (SMPU) composites is prepared by using SMPU as matrix, T-ZnOw as inorganic filler and γ -(methacryloxypropyl)trimethoxy silane as surface treating agent, and the effect of surface treatment on mechanical properties of composite materials is discussed. The results show that, the mechanical properties of T-ZnOw/SMPU composites prepared by surface treated T-ZnOw enhance significantly compared with untreated one and pure SMPU. The composites prepared by γ -(methacryloxypropyl)trimethoxy silane(3% owf, liquor ratio 1 : 25) treated T-ZnOw exhibits better strength, and the tensile strength reaches four times as high as pure SMPU when the content of T-ZnOw is 3%.

Key words: tetrapod-like zinc oxide whiskers; shape memory polyurethane; mechanical properties; coupling agents

(责任编辑: 许惠儿)