



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102604365 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201210071648. 9

B29C 35/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 03. 16

(71) 申请人 东华大学

地址 201620 上海市松江区松江新城人民北路 2999 号

(72) 发明人 李耀刚 陈莹 王新威 王宏志
张青红

(74) 专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务
所 31233

代理人 黄志达 谢文凯

(51) Int. Cl.

C08L 75/04 (2006. 01)

C08K 9/06 (2006. 01)

C08K 3/34 (2006. 01)

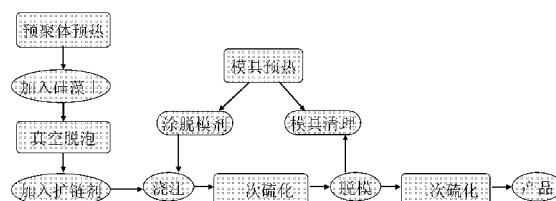
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种浇注型聚氨酯 / 硅藻土复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种浇注型聚氨酯 / 硅藻土复合材料及其制备方法, 该复合材料的原料包括: 经硅烷偶联剂改性的硅藻土、聚氨酯预聚体和扩链剂, 其中经硅烷偶联剂改性的硅藻土为聚氨酯预聚体质量的 0.5 ~ 10%; 制备方法, 包括: (1) 室温下, 用硅烷偶联剂对硅藻土改性, 得到改性后的硅藻土; (2) 称取聚氨酯预聚体预热, 然后加入步骤 (1) 得到的改性后的硅藻土, 混合搅拌, 然后真空脱泡得混合物; 将扩链剂加热熔融后加入上述混合物中, 混合搅拌后浇注到模具中, 进行一次硫化, 一次硫化完成后脱模, 最后二次硫化即可。本发明所制备的 CPU / 硅藻土复合材料力学性能和耐热性好; 本发明制备方法简单、直接、能耗低、加工成型方便, 适宜工业化生产。



1. 一种浇注型聚氨酯 / 硅藻土复合材料, 该复合材料的原料包括 : 经硅烷偶联剂改性的硅藻土、聚氨酯预聚体和扩链剂, 其中经硅烷偶联剂改性的硅藻土为聚氨酯预聚体质量的 0.5 ~ 10%, 扩链剂与聚氨酯的质量比按照下式计算 :

扩链剂用量 = 预聚体质量 $\times$ 单位质量预聚物中 NCO 基含量质量百分比 $\times 4.51 \times$ 投料系数。

2. 根据权利要求 1 所述的一种浇注型聚氨酯 / 硅藻土复合材料, 其特征在于 : 所述的投料系数为 0.8 ~ 1。

3. 根据权利要求 1 所述的一种浇注型聚氨酯 / 硅藻土复合材料, 其特征在于 : 所述的扩链剂为二胺类扩链剂。

4. 根据权利要求 1 所述的一种浇注型聚氨酯 / 硅藻土复合材料, 其特征在于 : 所述的扩链剂为 4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)。

5. 一种浇注型聚氨酯 / 硅藻土复合材料的制备方法, 包括 :

(1) 室温下, 将硅藻土加入到反应容器中, 然后依次加入环己烷、正丙胺和硅烷偶联剂, 于 500 ~ 800r/min 搅拌 30 ~ 60min, 再在 50 ~ 70℃ 下搅拌 30 ~ 60min; 将反应后的溶液在 60 ~ 90℃ 下旋转蒸发 30 ~ 60min, 最后在 60 ~ 80℃ 下真空干燥 18 ~ 30h, 得到改性后的硅藻土;

(2) 称取聚氨酯预聚体在 80 ~ 95℃ 下预热 1 ~ 4h, 然后加入聚氨酯预聚体质量分数 0.5 ~ 10% 的步骤 (1) 得到的改性后的硅藻土, 于 500 ~ 800r/min 混合搅拌 10 ~ 40min, 然后于 80 ~ 95℃ 真空脱泡 10 ~ 40min, 得混合物; 将扩链剂在 110 ~ 130℃ 下加热熔融后加入上述混合物中, 于 500 ~ 800r/min 下混合搅拌 40 ~ 60s 后浇注到模具中, 进行一次硫化, 硫化温度 70 ~ 110℃, 硫化压力 5 ~ 15MPa, 硫化时间 20 ~ 60min, 一次硫化完成后脱模, 最后于 70 ~ 150℃ 的二次硫化 4 ~ 20h, 即可。

6. 根据权利要求 5 所述的一种浇注型聚氨酯 / 硅藻土复合材料的制备方法, 其特征在于 : 所述步骤 (1) 中硅藻土的粒度为 300 ~ 5000 目。

7. 根据权利要求 5 所述的一种浇注型聚氨酯 / 硅藻土复合材料的制备方法, 其特征在于 : 所述步骤 (1) 中硅藻土的粒度为 2000 目。

8. 根据权利要求 5 所述的一种浇注型聚氨酯 / 硅藻土复合材料的制备方法, 其特征在于 : 所述步骤 (1) 中硅烷偶联剂为 KH-550, KH-570, KH-560, A-151 或 A-171。

9. 根据权利要求 5 所述的一种浇注型聚氨酯 / 硅藻土复合材料的制备方法, 其特征在于 : 所述步骤 (1) 中硅藻土、环己烷、正丙胺和硅烷偶联剂的质量配比为 : 硅藻土 40 ~ 60 份、环己烷 200 ~ 1000 份、正丙胺 0.5 ~ 2 份、硅烷偶联剂 4 ~ 8 份。

一种浇注型聚氨酯 / 硅藻土复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于浇注型聚氨酯复合材料及其制备领域,特别涉及一种浇注型聚氨酯 / 硅藻土复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 浇注型聚氨酯 (CPU) 俗称液体橡胶,是用聚酯或聚醚等低聚物多元醇与多异氰酸酯、扩链剂反应制得。具有良好的耐磨性、力学性能和减震性等,广泛应用于机电、船舶、航空、车辆、土木建筑、轻工、纺织等部门。但 CPU 的强度不高,耐热、耐水、抗静电等性能差,一般情况下它的长期使用温度不能超过 80℃,短期使用温度不能超过 120℃,因而限制了其进一步的应用。

[0003] 硅藻土是在海洋或湖泊中生长的硅藻类的残骸在水底沉积、经自然环境作用而逐渐形成的一种非金属矿物。具有质轻、多孔、比表面积大,耐酸,耐热及化学稳定性高等特点,可用作聚合物材料及涂料的填料和增强剂。中国硅藻土矿资源比较丰富,储量在 20 亿吨以上,且价格便宜。近年来硅藻土在声学材料、建筑材料、涂料、保温隔热材料等行业应用广泛。J. Z. Liang 等人在【Melt rheology during extrusion of polypropylene composites filled with diatomite particles. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2010, 29 :2744-2752】上报道了采用双螺杆挤出机成功制备了聚丙烯 / 硅藻土复合材料,并建立了硅藻土的颗粒半径、填充率等参数与复合材料拉伸强度之间的方程式。李志宏等人在【硅藻土 - 聚乙烯醇高吸水性树脂的合成及性能研究. 化工新型材料, 2008, 36 (9) :93-95】上报道了采用悬浮聚合法制得了硅藻土 / 聚乙烯醇高吸水性树脂。并探讨了交联剂用量、硅藻土添加量、水解程度等因素对树脂吸水性能的影响。

[0004] 到目前为止,尚未见采用硅藻土改性 CPU 复合材料的报道。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种浇注型聚氨酯 / 硅藻土复合材料及其制备方法,该复合材料力学性能和耐热性好,该方法简单、直接、无污染、适宜工业化生产。

[0006] 本发明的一种浇注型聚氨酯 / 硅藻土复合材料,该复合材料的原料包括:经硅烷偶联剂改性的硅藻土、聚氨酯预聚体和扩链剂,其中经硅烷偶联剂改性的硅藻土为聚氨酯预聚体质量的 0.5 ~ 10%,扩链剂与聚氨酯的质量比按照下式计算:

[0007] 扩链剂用量 (kg) = 预聚体质量 (kg) × 单位质量预聚物中 NCO 基含量质量百分比 × 4.51 × 投料系数。

[0008] 上述的投料系数为 0.8 ~ 1。

[0009] 所述的扩链剂为二胺类扩链剂,优先使用 4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)(M-CDEA)。

[0010] 本发明的一种浇注型聚氨酯 / 硅藻土复合材料的制备方法,包括:

[0011] (1) 硅烷偶联剂改性硅藻土:

[0012] 室温下,将硅藻土加入到反应容器中,然后依次加入环己烷、正丙胺和硅烷偶联剂,于 500 ~ 800r/min 搅拌 30 ~ 60min,再在 50 ~ 70℃下搅拌 30 ~ 60min;将反应后的溶液在 60 ~ 90℃下旋转蒸发 30 ~ 60min,最后在 60 ~ 80℃下真空干燥 18 ~ 30h,得到改性后的硅藻土;

[0013] (2) 预聚物法制备 CPU/ 硅藻土复合材料:

[0014] 称取聚氨酯预聚体在 80 ~ 95℃下预热 1 ~ 4h,然后加入聚氨酯预聚体质量分数 0.5 ~ 10%的步骤(1)得到的改性后的硅藻土,于 500 ~ 800r/min 混合搅拌 10 ~ 40min,然后于 80 ~ 95℃真空脱泡 10 ~ 40min,得混合物;将扩链剂在 110 ~ 130℃下加热熔融后加入上述混合物中,于 500 ~ 800r/min 下混合搅拌 40 ~ 60s 后浇注到模具中,进行一次硫化,硫化温度 70 ~ 110℃,硫化压力 5 ~ 15MPa,硫化时间 20 ~ 60min,一次硫化完成后脱模,最后于 70 ~ 150℃的二次硫化 4 ~ 20h,即可。

[0015] 所述步骤(1)中硅藻土的粒度为 300 ~ 5000 目,优先使用粒度为 2000 目的硅藻土。

[0016] 所述步骤(1)中硅烷偶联剂为 KH-550, KH-570, KH-560, A-151 或 A-171,优先使用 KH-570。

[0017] 所述步骤(1)中硅藻土、环己烷、正丙胺和硅烷偶联剂的质量配比为:硅藻土 40 ~ 60 份、环己烷 200 ~ 1000 份、正丙胺 0.5 ~ 2 份、硅烷偶联剂 4 ~ 8 份。

[0018] 本发明采用硅烷偶联剂对硅藻土进行表面处理,用以改善硅藻土在 CPU 中的分散性。本发明在利用硅藻土的比表面积大,热稳定性好,以及多孔结构等特点,将其与聚氨酯预聚体混合,预聚体被吸附在硅藻土孔结构周围,产生一种内部互锁结构,然后扩链交联制得 CPU/ 硅藻土复合材料。复合材料采用操作简单、直接、能耗低的预聚物法制备。只需少量硅藻土填料, CPU 的力学性能和耐热性就能获得较大提高。

[0019] 本发明针对市场上出售的聚氨酯预聚体这类产品,采用预聚物法将硅藻土分散在预聚体中制备出了 CPU/ 硅藻土复合材料,有效地提高浇注型聚氨酯材料的力学性能和耐热性。

[0020] 所制备的 CPU/ 硅藻土复合材料力学性能和耐热性有了较大提高。其中, CPU 的拉伸强度和撕裂强度分别为 40.06MPa 和 67.16N/mm,经硅藻土改性后复合材料的拉伸强度和撕裂强度分别提高到 47.87MPa 和 99.34N/mm,增幅分别达到 19.5%和 47.9%。CPU 在 20%失重下的热分解温度为 317℃,而 CPU/ 硅藻土复合材料在 20%失重下的热分解温度为 340℃,提高了 23℃。

[0021] 有益效果

[0022] (1) 该方法简单、直接、能耗低、加工成型方便,适宜工业化生产;

[0023] (2) 所制备的 CPU/ 硅藻土复合材料力学性能和耐热性有了较大提高;

[0024] (3) 本发明不仅使硅藻土可用于 CPU 的增强增韧,而且可用于增强增韧其他橡胶及塑料制品。

附图说明

[0025] 图 1. 实施例 3 的 CPU/ 硅藻土复合材料断面的场发射扫描电镜照片;

[0026] 图 2. 实施例 3 的 CPU/ 硅藻土复合材料的热失重曲线;

[0027] 图 3. 本发明的 CPU/ 硅藻土复合材料的制备流程图。

具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0029] 实施例 1

[0030] (1) 称取 20g 粒度为 2000 目的硅藻土加入三口烧瓶中,再加入 400mL 环己烷、0.4g 正丙胺和 2g 硅烷偶联剂 KH-560,在搅拌速度为 500r/min 下室温搅拌 30min,然后在 50℃下搅拌 30min。将反应后的溶液在 60℃下旋转蒸发 1h,随后在 60℃下真空干燥 30h,收集硅藻土;

[0031] (2) 称取 100g 预聚体 (NCO 基质量含量为 $5.0 \pm 0.2\%$) 在 80℃下预热 1h,然后称取 0.5g 改性后的硅藻土加入上述预聚体中,在搅拌速度为 500r/min 下混合搅拌 10min。随后将得到的混合物置于 80℃真空干燥箱中真空脱泡 10min。称取 21.4g M-CDEA 扩链剂在 110℃下加热熔融,加入上述混合物中,在搅拌速度为 500r/min 下混合搅拌 40s。然后将所得混合物浇注到模具中,置于平板硫化机上进行一次硫化 (温度 70℃,压力 5MPa,时间 20min)。一次硫化完成后脱模,最后将得到的样品置于 70℃的恒温鼓风干燥箱中二次硫化 4h,从而制得 CPU/ 硅藻土复合材料。

[0032] 实施例 2

[0033] (1) 称取 25g 粒度为 2000 目的硅藻土加入三口烧瓶中,再加入 550mL 环己烷、0.4g 正丙胺和 3g 硅烷偶联剂 KH-550,在搅拌速度为 600r/min 下室温搅拌 40min,然后在 60℃下搅拌 40min。将反应后的溶液在 70℃下旋转蒸发 1h,随后在 65℃下真空干燥 28h,收集硅藻土;

[0034] (2) 称取 100g 预聚体 (NCO 基含量为 $5.0 \pm 0.2\%$) 在 85℃下预热 1.5h,然后称取 1g 改性后的硅藻土加入上述预聚体中,在搅拌速度为 600r/min 下混合搅拌 20min。随后将得到的混合物置于 85℃真空干燥箱中真空脱泡 20min。称取 21.4g M-CDEA 扩链剂在 115℃下加热熔融,加入上述混合物中,在搅拌速度为 600r/min 下混合搅拌 45s。然后将所得混合物浇注到模具中,置于平板硫化机上进行一次硫化 (温度 80℃,压力 7MPa,时间 30min)。一次硫化完成后脱模,最后将得到的样品置于 90℃的恒温鼓风干燥箱中二次硫化 8h,从而制得 CPU/ 硅藻土复合材料。

[0035] 实施例 3

[0036] (1) 称取 30g 粒度为 2000 目的硅藻土加入三口烧瓶中,再加入 700mL 环己烷、0.5g 正丙胺和 4g 硅烷偶联剂 KH-570,在搅拌速度为 650r/min 下室温搅拌 50min,然后在 60℃下搅拌 50min。将反应后的溶液在 80℃下旋转蒸发 50min,随后在 70℃下真空干燥 24h,收集硅藻土;

[0037] (2) 称取 100g 预聚体 (NCO 基含量为 $5.0 \pm 0.2\%$) 在 88℃下预热 2h,然后称取 3g 改性后的硅藻土加入上述预聚体中,在搅拌速度为 650r/min 下混合搅拌 25min。随后将得到的混合物置于 88℃真空干燥箱中真空脱泡 25min。称取 21.4g M-CDEA 扩链剂在 120℃下

加热熔融,加入上述混合物中,在搅拌速度为 650r/min 下混合搅拌 50s。然后将所得混合物浇注到模具中,置于平板硫化机上进行一次硫化(温度 90℃,压力 10MPa,时间 40min)。一次硫化完成后脱模,最后将得到的样品置于 110℃的恒温鼓风干燥箱中二次硫化 12h,从而制得 CPU/ 硅藻土复合材料。

[0038] 表 1 显示本实施例合成的复合材料的拉伸强度和撕裂强度分别为 47.87MPa 和 99.34N/mm,20%失重下的热分解温度为 340℃。

[0039] 图 1 为本实施例合成的复合材料断面的场发射扫描电镜照片,可以看出:硅藻土颗粒均匀的分散在 CPU 中。图 2 为本实施例合成的复合材料的热失重曲线,可以看出:CPU/硅藻土复合材料的耐热性比 CPU 更佳。

[0040] 实施例 4

[0041] (1) 称取 35g 粒度为 4000 目的硅藻土加入三口烧瓶中,再加入 800mL 环己烷、0.7g 正丙胺和 5g 硅烷偶联剂 A-151,在搅拌速度为 700r/min 下室温搅拌 55min,然后在 70℃下搅拌 55min。将反应后的溶液在 85℃下旋转蒸发 40min,随后在 75℃下真空干燥 20h,收集硅藻土;

[0042] (2) 称取 100g 预聚体(NCO 基含量为 $5.0 \pm 0.2\%$) 在 90℃下预热 3h,然后称取 5g 改性后的硅藻土加入上述预聚体中,在搅拌速度为 700r/min 下混合搅拌 30min。随后将得到的混合物置于 90℃真空干燥箱中真空脱泡 30min。称取 22.3g M-CDEA 扩链剂在 125℃下加热熔融,加入上述混合物中,在搅拌速度为 700r/min 下混合搅拌 55s。然后将所得混合物浇注到模具中,置于平板硫化机上进行一次硫化(温度 100℃,压力 12MPa,时间 50min)。一次硫化完成后脱模,最后将得到的样品置于 130℃的恒温鼓风干燥箱中二次硫化 16h,从而制得 CPU/ 硅藻土复合材料。

[0043] 实施例 5

[0044] (1) 称取 40g 粒度为 500 目的硅藻土加入三口烧瓶中,再加入 950mL 环己烷、1g 正丙胺和 8g 硅烷偶联剂 KH-570,在搅拌速度为 800r/min 下室温搅拌 1h,然后在 70℃下搅拌 1h。将反应后的溶液在 90℃下旋转蒸发 30min,随后在 80℃下真空干燥 18h,收集硅藻土;

[0045] (2) 称取 100g 预聚体(NCO 基含量为 $5.0 \pm 0.2\%$) 在 95℃下预热 4h,然后称取 10g 改性后的硅藻土加入上述预聚体中,在搅拌速度为 800r/min 下混合搅拌 40min。随后将得到的混合物置于 95℃真空干燥箱中真空脱泡 40min。称取 20.6g M-CDEA 扩链剂在 130℃下加热熔融,加入上述混合物中,在搅拌速度为 800r/min 下混合搅拌 60s。然后将所得混合物浇注到模具中,置于平板硫化机上进行一次硫化(温度 110℃,压力 15MPa,时间 60min)。一次硫化完成后脱模,最后将得到的样品置于 150℃的恒温鼓风干燥箱中二次硫化 20h,从而制得 CPU/ 硅藻土复合材料。

[0046] 聚氨酯弹性体制品性能如下表

[0047] 表 1 聚氨酯弹性体制品的力学性能和耐热性

[0048]

聚氨酯弹性体制品	拉伸强度 (MPa)	撕裂强度 (N/mm)	20 %失重下的热分解温度 (℃)
CPU	40.06	67.16	317
CPU/硅藻土复合材料	47.87	99.34	340

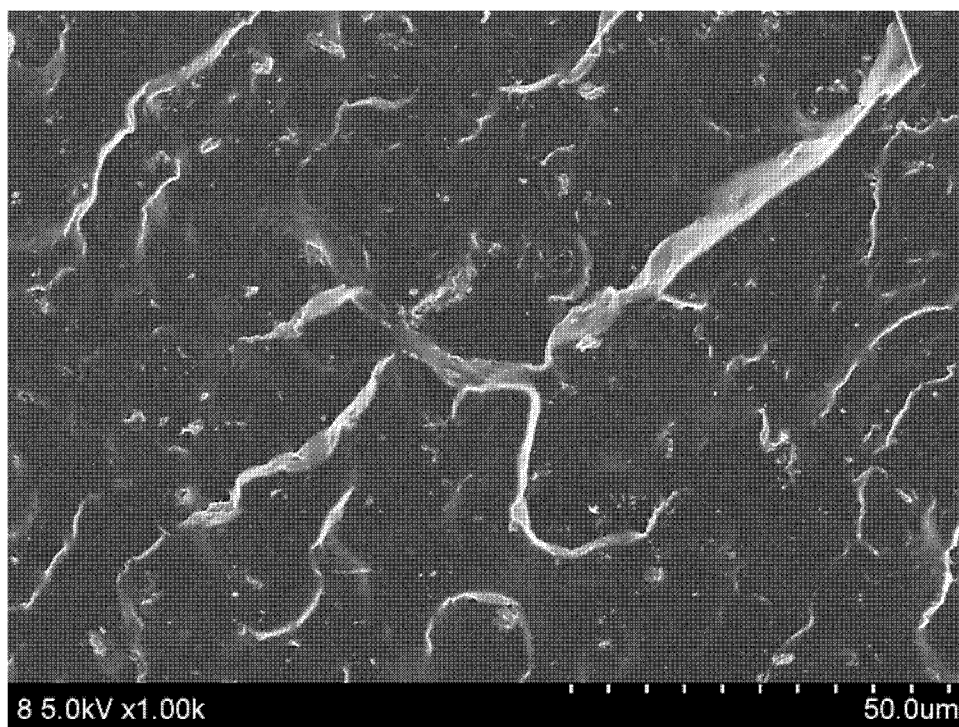


图 1

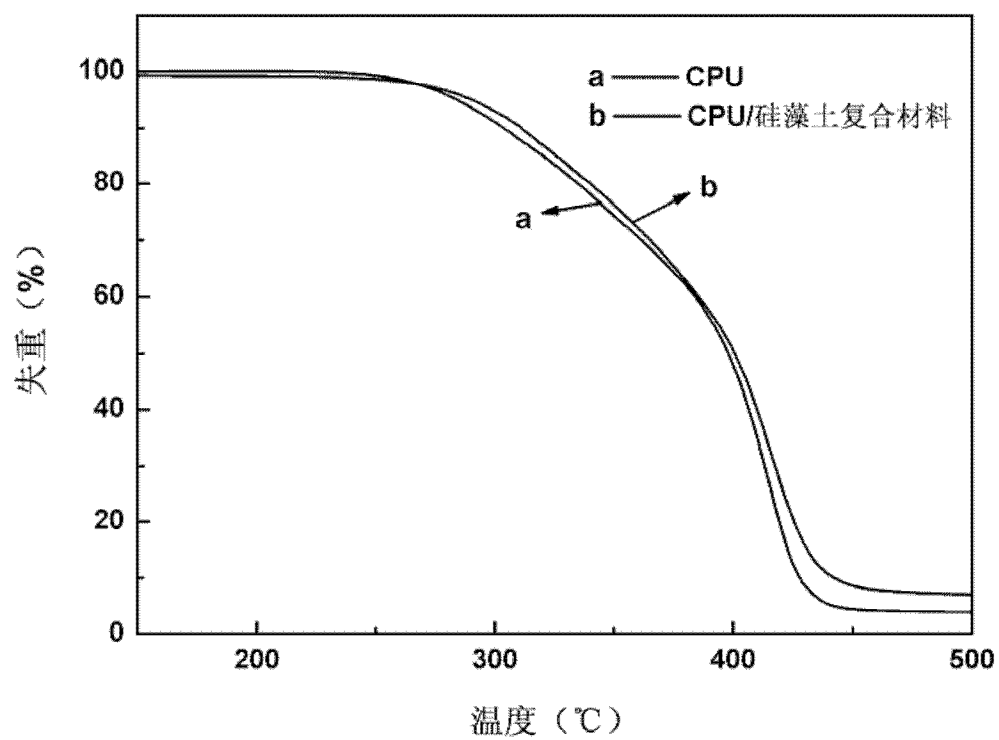


图 2

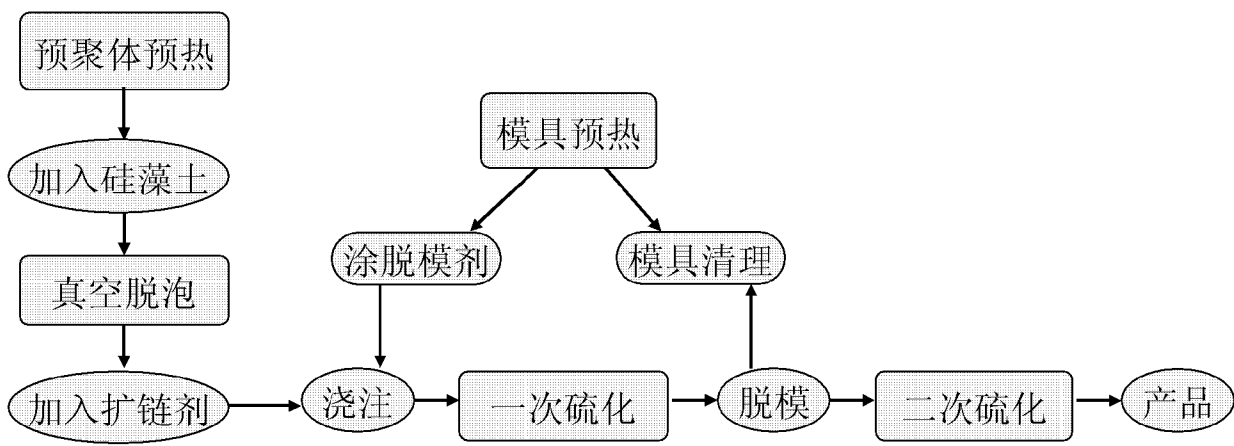


图 3