

煤沥青粉填充氯醋/聚氨酯复合材料的研制

李万捷, 张 腊, 王志忠

(太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024)

摘 要: 以煤沥青粉为填充剂, 与氯醋/聚氨酯预聚体进行常温溶液共混, 合成煤沥青粉填充的氯醋/聚氨酯复合材料. 研究了不同软化点的煤沥青粉、煤沥青粉平均粒径和质量含量对复合材料力学性能、电性能的影响. 通过扫描电镜 (SEM)、热失重 (TG) 测试手段, 分析了煤沥青粉的微观颗粒形态对氯醋树脂/聚氨酯复合材料的作用机理, 讨论了复合材料的热稳定性. 结果表明: 质量含量为 10% ~ 15% 的高温煤沥青粉可明显提高复合材料的力学、电绝缘性能; 煤沥青粉粒径愈小, 力学性能愈高; 在煤沥青粉粒径为 125 μm 时, 电绝缘性最佳; 该复合材料初始分解温度为 190 $^{\circ}\text{C}$, 终止温度约在 610 $^{\circ}\text{C}$, 具有良好的热稳定性; 煤沥青粉的加入同时可起到黑色着色剂与光屏蔽作用.

关键词: 煤沥青粉; 聚氨酯; 热稳定性

中图分类号: TQ522.65; TQ322.4

文献标识码: A

Study on a new type composite material of P (VC-co-VAC) /PU filled with coal-tar pitch

LI Wan-jie, ZHANG La, WANG Zhi-zhong

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A coal-tar pitch/ poly (vinyl chloride-co-vinyl acetate, VC-co-VAC) /polyurethane (PU) composite was obtained by adding coal-tar pitch as filling agent to P (VC-co-VAC) /PU prepolymer. The influences of the kinds, amounts and particle sizes of coal-tar pitch on mechanical and dielectric properties of the composites were studied. Thermal stability was investigated with thermogravimetry technique (TG) under air. Using scanning electronic microscope (SEM), the granule pattern of coal-tar pitch was obtained and the mechanism was discussed. The results show that when weight content of high temperature coal-tar pitch is 10% ~ 15% can greatly improve mechanical properties of composites, and the smaller the coal-tar pitch particle size, the better the mechanical properties is. When coal-tar pitch particle size is 125 μm , dielectric properties is best. The initial decomposition temperature of composite is 190 $^{\circ}\text{C}$ and the termination temperature of composite is 610 $^{\circ}\text{C}$. The addition of coal-tar pitch has no effect on the thermal stability of composites, and coal-tar pitch also has ultra-violet light screening action.

Key words: coal-tar pitch particle; polyurethane; thermal stability

聚氨酯在 1849 年诞生以来已经成为最重要的工程聚合物之一. 其独特的软硬链段结构使聚氨酯拥有众多特殊的性能^[1,2]. 目前在煤矿井下已得到较多应用, 如聚氨酯硬质泡沫材料在煤矿井下作快速密封堵堵材料, 聚氨酯弹性体材料作填缝剂及电缆修复剂等. 但是随着现代生产和管理水平的进一步提高, 人们

对聚合物复合材料的综合性能(如介电性、力学性、耐热性、黏结性等)要求也越来越苛刻,而且对生产效率、环境保护等的要求也越来越高,因此开发简单快捷的生产工艺以及低成本、无污染、多性能的聚氨酯复合材料成为今后研究的重点课题^[3]。本研究是以聚醚 N220、蓖麻油、甲苯二异氰酸酯(TDI-80)和氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚树脂等合成的氯醋/聚氨酯弹性体为基体材料,该材料既体现了聚氨酯的高黏性、耐磨性和易成型的优越性能,也具备了氯醋树脂的高介电性和长效阻燃性的特点^[4]。煤焦油沥青是由煤、褐煤等有机物质,在隔绝空气和高温下进行干馏,冷凝其挥发物质而获得的黏稠液体,再经加工而制得的沥青类材料。煤焦油沥青是以高度缩合的芳香族碳氢化合物为主要成分,以及氧、硫、氮的衍生物所组成的混合物,主要元素是碳和氢^[5]。根据软化点的不同将煤沥青分为低温沥青(35~75℃)、中温沥青(85~95℃)和高温沥青(95~120℃)。以高温煤沥青粉填充氯醋/聚氨酯弹性体材料,沥青粉中的活泼氢可与聚氨酯中的NCO反应,煤沥青粉加入增加了氯醋/聚氨酯树脂的防腐、防水、防霉及化学稳定性,提高了复合材料与煤层的黏结性,减少了成型收缩性,并起到黑色着色剂与光屏蔽作用,也较大地降低了生产成本,起到对煤的工业副产物再利用的作用。实验中研究了不同软化点的煤沥青粉、煤沥青平均粒径和煤沥青粉含量对复合材料力学性能、电性能、耐酸碱性的影响,并利用扫描电子显微镜(SEM)和热失重(TG)研究煤沥青粉对氯醋树脂/聚氨酯复合材料的作用机理及复合材料的耐热性。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚醚 N220(天津石化公司生产),蓖麻油(洛阳市化学试剂厂生产),甲苯二异氰酸酯(TDI-80)(太原南星集团生产),氯醋树脂(北京第二化工股份有限公司生产),扩链剂 E-300(2,4-二氨基-3,5-二甲硫基甲苯二胺)、油酸(山西省化工研究院合成材料厂生产),煤沥青(山西金尧焦化有限公司生产)。

1.2 实验方法

(1) 预聚体合成 将聚醚 N220 和蓖麻油以一定比例加入 500 mL 三口烧瓶中,加热搅拌使其混合均匀,在 130~140℃下真空脱水 2~3 h,然后降温至 80~90℃下加入计量的 TDI-80,保持此温度反应 2~3 h,抽真空脱气 1 h 便制得预聚体。分析预聚体游离异氰酸酯基(—NCO)含量。

(2) 煤沥青粉的制备 首先将煤沥青在 -20~-30℃下冷冻 2~3 h,然后将其预粉碎至 0.5~1.0 cm,再取粒状物煤沥青于高速粉碎机中粉碎 30 s,过筛并抽真空脱水得所需粒度煤沥青粉,备用。

(3) 复合材料的制备 用适量溶剂将一定量的氯醋共聚物溶解,再加入 E-300、油酸和脱水煤沥青粉混合搅拌均匀,然后称取一定量预聚体,将二者充分搅拌使其混合均匀并脱泡,浇注成型。

(4) 性能测试 力学性能测试参照 GB528-98 硫化橡胶拉伸性能的测定方法,DMT4204 微机控制电子拉伸试验机(深圳生产);电性能采用 PC68 型数字高阻计(上海精密科学仪器有限公司生产);煤沥青粉微观形态采用 JEOL-35C 扫描电子显微镜(日本生产);耐热性能采用 WCT-2 型微机差热天平(北京光学仪器厂生产),升温范围从室温到 1 000℃,升温速率 10℃/min,空气气氛,参比为高温烘焙的 Al₂O₃;耐酸碱性能,10%的 HCl,浸 72 h;20%的 NaOH,浸 72 h。

2 结果与讨论

2.1 不同软化点煤沥青粉对复合材料力学性能的影响

为研究不同软化点煤沥青粉对复合材料力学性能的影响,取粒径为 40 μm 的不同软化点(74, 85, 105℃)(环球法)的煤沥青粉,在其它条件恒定的基础下,室温固化 72 h 后测试,得相应的拉伸强度为 6.29, 6.33, 7.24 MPa;撕裂强度为 17.7, 20.7, 24.3 kN/m;断裂伸长率为 220%, 230%, 290%。由实验结果可知,随煤沥青粉软化点的提高,复合材料的拉伸强度、撕裂强度、伸长率均有增大的趋势,这主要是由于低温煤沥青中可挥发的低分子有机物多,高温煤沥青粉中的可挥发分少、含碳量高,沥青粉的

自身强度高, 表现为在外力的作用下, 对应力的分散作用力强以及与基体聚合物材料的相互作用力大.

2.2 煤沥青粉平均粒径对复合材料性能的影响

以高温煤沥青粉作为填充材料, 其平均粒径的大小和分布对复合材料的性能会产生较大的影响. 在其他条件恒定, 保持煤沥青粉用量不变, 改变煤沥青粉粒径, 合成煤沥青/氯醋/聚氨酯复合材料, 室温固化 72 h 后测试性能 (表 1). 由表 1 可以看出, 在一定的用量下, 随着煤沥青平均粒径的减小, 复合材料的体积电阻系数和表面电阻系数初始呈上升趋势, 当煤沥青粒径在 125 μm 时, 复合材料的体积电阻系数和表面电阻系数有一个峰值, 随后又开始下降. 这是因为煤沥青本身具有绝缘作用, 粒径大时, 分散不均, 材料表面和内部会出现缺陷, 但当煤沥青粒径太小, 颗粒表面张力增大, 静电作用增强, 易吸附尘埃而导致了材料的体积电阻系数和表面电阻系数降低, 电绝缘性降低. 力学性能随煤沥青粒径的减小而有所增大, 这是因为随煤沥青粉粒径减小, 比表面积相应增大, 填料与聚合物基体之间的相互吸附作用也随之增大, 材料内部的结合更加紧密, 使力学性能得到提高^[6].

表 1 煤沥青平均粒径和质量含量与力学性能、电性能的关系

Table 1 Relation between mechanical, dielectric properties and coal-tar pitch size, content

煤沥青		拉伸强度 /MPa	撕裂强度 /kN · m ⁻¹	断裂伸长率 /%	表面电阻系数 × 10 ⁻¹² /Ω	体积电阻系数 × 10 ⁻¹² / Ω · cm
平均粒径/μm	600	5.97	19.8	230	1.82	0.49
	250	6.32	19.9	260	2.33	0.96
	125	6.35	—	290	5.17	1.10
	75	7.04	20.5	360	4.08	0.31
	45	—	21.9	320	1.72	0.05
	38	9.34	26.9	300	0.75	0.07
质量含量/%	0	8.60	28.9	276	2.27	2.24
	5	10.20	23.7	321	2.52	2.34
	10	9.30	22.3	310	3.44	4.05
	15	7.20	20.7	256	8.03	5.42
	20	6.80	20.4	247	3.13	5.11
	35	5.60	20.0	167	2.09	2.66

注: 不同粒径煤沥青粉所得复合材料耐酸碱性质量增加均小于 0.3%.

2.3 煤沥青粉质量含量对复合材料性能的影响

在复合材料中加入煤沥青粉不仅可起到黑色着色剂和降低成本的作用, 而且会对其性能产生较大影响. 为了研究煤沥青作填充剂对复合材料性能的影响, 在保持其它原辅材料加入量恒定的条件下, 取平均粒径 125 μm 的高温煤沥青粉, 改变煤沥青粉质量含量, 合成煤沥青/氯醋/聚氨酯复合材料, 室温固化 48 h, 然后在 85 $^{\circ}\text{C}$ 时熟化 24 h, 测试复合材料的电性能和机械性能, 结果见表 1.

由表 1 可看出, 随着煤沥青粉添加量的增大, 体积电阻系数和表面电阻系数呈现先增大后减小的现象. 当煤沥青用量达到 15% 时, 体积电阻系数和表面电阻系数达到峰值, 说明煤沥青的适量加入有利于提高复合材料的电绝缘性. 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率在煤沥青用量达到 5% 时出现峰值; 而撕裂强度持续下降. 这是因为在煤沥青粒径固定不变的情况下, 煤沥青的加入量少时, 煤沥青颗粒能够均匀分散到复合材料中去, 使煤沥青颗粒之间具有合适的聚合物基体厚度, 起到分散应力的作用, 从而提高材料的拉伸强度和断裂伸长率, 但使撕裂强度有所下降; 而当煤沥青粉加入量进一步增大时, 煤沥青颗粒之间的聚合物基体层厚度减小, 使拉伸强度和断裂伸长率又随之下降.

2.4 煤沥青粉微观形态及作用机理

图 1 为煤沥青粉在溶液中混合前后的微观形貌扫描电镜. 由图可知, 煤沥青粉在加入混合溶液前

(图1(a)), 表面光滑边角分明, 但经过与氯醋溶解液、E-300、油酸混合溶液混合后(图1(b)), 表面形态即发生变化, 可溶解部分溶于液相中起到黑色颜料的作用, 未溶解固体部分表面粗造, 凹凸不平, 表面积增大, 因而同基料的吸附与黏结性增强, 使材料的密度、附着力、强度及相应性能达到较高值, 充分发挥了固体煤沥青粉填料的增强作用。

2.5 煤沥青复合材料的热稳定性

图2为氯醋/聚氨酯材料与以粒径为125 μm 、质量含量为15%的高温煤沥青粉填充的氯醋/聚氨酯弹性体复合材料在空气中的TG曲线, 讨论高温煤沥青粉的加入对弹性体复合材料热稳定性的影响。

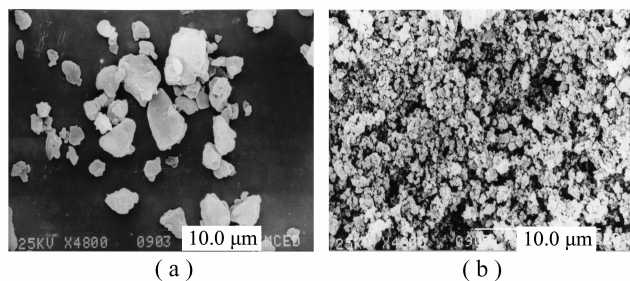


图1 煤沥青粉的SEM照($\times 4\ 800$ 倍)

Fig. 1 Scanning electron microscopic images of coal-tar pitch particle

(a) 煤沥青原粉; (b) 经溶液混合处理后的煤沥青粉

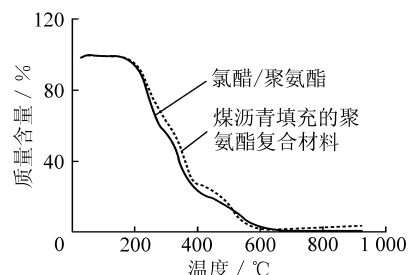


图2 不同材料的TG曲线

Fig. 2 TG curves of composites and polyurethane

由分解曲线可知, 氯醋/聚氨酯材料的TG曲线主要分2个阶段, 含约1.5%的挥发性物质, 起始分解温度为190 $^{\circ}\text{C}$. 第1阶段分解主要为氯醋树脂脱氯化氢、聚氨酯主链上氨基甲酸酯基团于C—O键处断裂分解生成异氰酸酯和多元醇, 分解约78%; 第2阶段约420 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解, 主要是聚合物主链碎片分解, 终止温度约为635 $^{\circ}\text{C}$. 煤沥青粉填充的复合材料热分解时, 第1阶段起始分解温度与氯醋/聚氨酯材料相同, 该阶段失重速率迅速, 但分解速率有所减缓, 主要为煤沥青中轻质馏分的分解、氯醋树脂脱氯化氢和聚氨酯主链上氨基甲酸酯基团于C—O键处断裂分解生成异氰酸酯和多元醇, 失重约73%. 第2阶段主要是大部分煤沥青粉中的重质馏分及聚合物主链碎片分解, 分解速率较前者快, 此阶段失重约25%, 分解终止温度约在610 $^{\circ}\text{C}$, 灰分约1.5%. 煤沥青粉的加入基本没有影响聚氨酯的初始热分解温度, 保持聚氨酯材料的原有耐热特性^[7]. 该复合材料可在常温或较高于常温的环境下使用。

3 结 论

经过与氯醋溶解液、E-300、油酸混合后的脱水高温煤沥青粉可增强同基料的吸附与黏结性, 可充分发挥高温煤沥青粉的填料作用, 并可降低生产成本. 在氯醋/聚氨酯材料中加入质量含量为10%~15%的高温煤沥青粉, 可获得综合性能良好的室温硫化成型煤沥青粉填充的氯醋/聚氨酯复合材料, 而且在煤沥青粒径为125 μm 时, 电绝缘性最佳. 高温煤沥青粉填充的氯醋/聚氨酯复合材料在空气中的热分解主要分为190~380 $^{\circ}\text{C}$, 400~610 $^{\circ}\text{C}$ 两个阶段, 煤沥青粉的加入基本保持聚氨酯材料原有的耐热性。

参考文献:

- [1] 徐培林, 张淑琴. 聚氨酯材料手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 朱吕民. 聚氨酯合成材料 [M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 2002.
- [3] Culin J, Frka S, Andreis M, et al. Motional heterogeneity of segmented polyurethane-polymethacrylate mixtures: An influence of functional groups concentration [J]. Polymer, 2002, 43 (10): 3 891 ~ 3 899.
- [4] 李万捷, 邢志敏, 赵 亮, 等. 高介电性聚氨酯的合成及性能研究[J]. 太原理工大学学报, 2005, 36(1): 96~98.
- [5] 刘尚乐. 聚合物沥青及其建筑物防水材料 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2003. 9~13.
- [6] 王国全, 王秀芬. 聚合物改性 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 84~86.
- [7] 袁开军. 聚氨酯的热分解研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005 (4): 51~54.