

文章编号 : 0253-9721 (2006) 04-0083-04

TiO₂/羊毛粉体复合改性聚氨酯膜及其性能

邓春雨^{1,2}, 黄开勋¹, 徐卫林²

(1. 华中科技大学 化学系, 湖北 武汉 430074; 2. 武汉科技学院 纺织材料研究所, 湖北 武汉 430073)

摘要 用超细羊毛粉体改性聚氨酯能得到透湿性较好的膜,但其力学性能下降较大,为了改善聚氨酯膜的防水透湿性和保持膜的力学性能,用超细羊毛粉体和 TiO₂ 复合改性聚氨酯的方法制成了聚氨酯干法膜。探讨了粉体的加入对干法膜力学、透湿、吸湿、防水等性能的影响。结果表明,羊毛超细粉体与微米 TiO₂ 共混是一种改善聚氨酯膜透湿性能的有效途径。

关键词 TiO₂; 羊毛粉体; 聚氨酯膜; 防水透湿

中图分类号: TS195.57 文献标识码: A

Study of TiO₂/ wool powder modified polyurethane membrane and its performances

DENG Chun-yu^{1,2}, HUANG Kai-xun¹, XU Wei-lin²

(1. Chemistry Department, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China;

2. Textile Research Center, Wuhan University of Science and Engineering, Wuhan, Hubei 430073, China)

Abstract The superfine wool powder modification of polyurethane (PU) can improve the moisture permeability of its membrane, but the mechanical properties of the membrane drops considerably. In order to enhance the waterproof and moisture permeability of PU membrane while retaining its mechanical properties, PU membranes were made through the superfine wool powder and the TiO₂ compound modification of PU. The effect of addition of the powders on mechanical, moisture permeable, hygroscopic and waterproof properties of the membrane was discussed. The results indicate that the superfine wool powder and the TiO₂ compound modification of PU is an effective approach to improve the moisture permeability of polyurethane membrane.

Key words TiO₂; wool powder; polyurethane membrane; waterproof and moisture permeability

聚氨酯材料具有高强度、耐磨性、耐屈挠性、耐低温性和耐油、耐化学品等特点,在材料工业中占有相当重要的地位。在纺织工业中,聚氨酯的应用也是相当的广泛,比如可制作聚氨酯革类产品。但是在手感特别是透汽性等方面和真皮还是存在一定的差距^[1]。在前期的研究中,将超细羊毛粉体加入到聚氨酯中制成改性聚氨酯膜,测试其性能,其透湿性有了很大的提高,但是断裂强力、断裂长度等力学性能和防水性却明显的下降。无机粉体改性聚氨酯后可使聚氨酯材料的拉伸强度、断裂伸长等力学性能和热稳定性得到大幅提升^[2]。本文综合利用无机粉体(如微米 TiO₂)和有机粉体(如羊毛粉体)以及聚氨

酯复合材料的优点,形成有机/无机杂化材料,在不降低聚氨酯力学性能的前提下改善聚氨酯膜的透湿性能。

1 实验部分

1.1 材料

聚氨酯(PU),型号 8166,山东烟台华大化学工业有限公司生产;二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产;TiO₂,天津市博迪化工有限公司生产,平均粒径 1.6 μm;超细羊毛粉体,自制,平均粒径 1.7 μm;偶联剂,市售。

收稿日期:2005-08-05 修回日期:2005-11-30

作者简介:邓春雨(1979-),男,硕士生。主要从事纺织材料结构与性能的研究。

1.2 试样制备

称取不同比例的超细羊毛粉体和 TiO_2 , 将其共混然后溶于定量的二甲基甲酰胺中, 滴入适量的偶联剂。用超声波分散 50 min, 然后将其倒入定量的聚氨酯溶液中(含固率 30%), 用电磁搅拌器均匀搅拌 20 min, 用真空泵脱气并静止脱泡 2 h, 得到铸膜液, 将铸膜液均匀涂覆在玻璃板上, 于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干, 即得改性后的聚氨酯干法膜。

1.3 性能测试

1.3.1 力学性能

将试样剪成 $100\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 的长条, 采用美国 INSTRON 5566 型万能强力仪, 夹距为 30 mm, 拉伸速度为 100 mm/min 。每组试样测 5 次, 取平均值。

1.3.2 透湿性能

参照 GB/T 12704—91 织物透湿量测定方法—透湿杯法进行测试, 选定实验条件: 温度 $(38 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$, 湿度 $(65 \pm 5)\%$ 。

1.3.3 吸湿性能

将试样放入 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱, 干燥至恒重, 取出后放入干燥皿中平衡 24 h, 称量其干重, 再在温度为 $(25 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$, 湿度为 $(65 \pm 5)\%$ 的条件下平衡 24 h。计算试样的回潮率。

1.3.4 防水性能

参照 GB/T 4744—1997 纺织织物 抗渗水性测定静水压试验法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

图 1、2 分别为不同比例的 TiO_2 与羊毛粉体共混后改性聚氨酯力学性能的测试结果。

对图 1、2 综合分析, 可以看出当含有相同比例的微米 TiO_2 时, 聚氨酯膜的断裂强力和断裂伸长都随着羊毛粉体加入量的增大而下降, 但是相对于纯羊毛粉体膜基本都有提高。这是由于羊毛粉体粒径没有达到纳米级别, 它的加入对聚氨酯的力学性能有很大的破坏作用。在加入微米 TiO_2 粉体后, 成为无机/有机杂化聚氨酯膜, 经偶联剂对超细粉体进行表面改性, 降低了微米 TiO_2 的表面活性^[3], 使得 PU 与超细粉体之间形成一个比较牢固的无机/有机界面层, 由于聚氨酯树脂与超细粉体之间热收缩率不

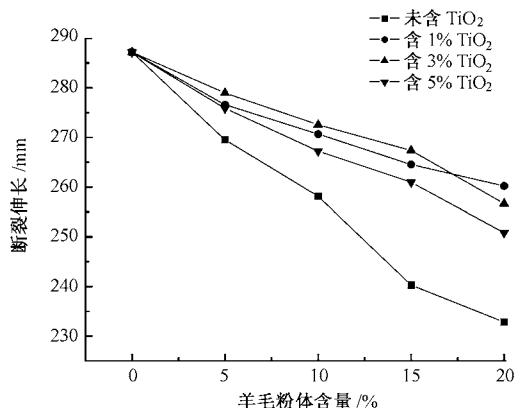


图 1 粉体加入量与干法膜断裂伸长的关系

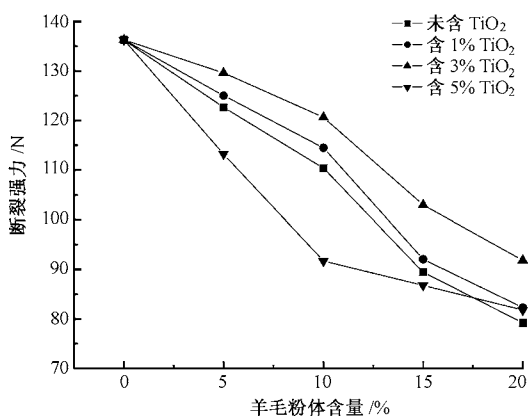


图 2 粉体加入量与干法膜断裂强力的关系

同所产生的界面张力经偶联剂处理后, 超细粉体颗粒邻接的树脂界面是一个柔屈性的、可变形的相, 可松弛界面应力, 阻止界面裂缝的扩展, 改善界面的结合强度, 并且将聚合物结构紧束在相界面区域内。这样的复合材料, 无论是断裂强力, 还是韧性都能得到相当程度的提高。

由图 1、2 还可看出, 同比例的羊毛粉体, 随着微米 TiO_2 加入量的增加, 聚氨酯干法膜的力学性能却是先升高后下降。加入 1% 的 TiO_2 后干法膜的断裂伸长和断裂强力相对于纯羊毛改性的聚氨酯膜均有所增强。当 TiO_2 的加入量提高到 3% 时, 效果更为显著。但是当 TiO_2 的加入量增加到 5% 时, 所得膜的力学性能并没有继续提升反而不如未加 TiO_2 的羊毛改性聚氨酯膜。这是因为微米 TiO_2 加入量适当时, 较容易均匀分散在 PU 材料中; 如果加入量过多, 会导致同极性的粉体容易积聚在一起, 不能均匀地分散在 PU 弹性体中, 分布不匀在一定程度上导致了干法膜受力不均, 其强力在一定程度上也会受到减弱。实验数据表明, 加入 3% 的微米 TiO_2 是

较为适当的比例,复合膜的拉伸强力、断裂长度都有了显著的提高。

2.2 透湿性能

图3是微米TiO₂与干法膜透湿量的关系图。由图3看出,微米TiO₂的加入,不但没有降低干法膜的透湿性能,反而在一定的程度上可以稍微提高复合膜的透湿量,随着TiO₂加入量的增大,其影响就较为显著。这是因为微米TiO₂粒径与羊毛粉体近乎相同,虽然加入量增大可能导致发生团聚,但是微米TiO₂属亲水性中间体,经偶联剂改性后,其表面活性较低,聚氨酯材料能将其润湿,与水分子结合,其结合力比较强,在湿度高的一侧,水汽通过微米TiO₂传递到湿度低的另一侧,另一部分水汽仍然可从其团聚的隙缝里通过。

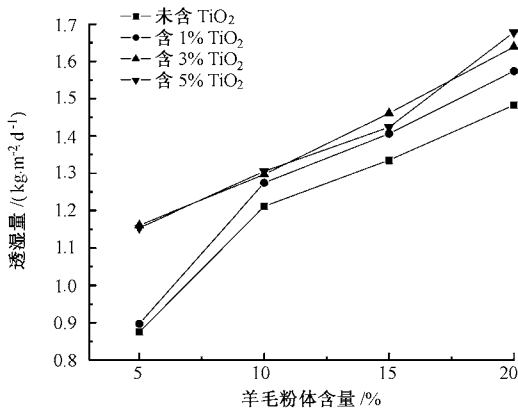


图3 微米TiO₂与干法膜透湿量的关系

实验表明,在初始阶段内,粉体自身没有充分吸湿,未形成一定的吸湿透汽通道,但随着时间的延续,粉体得到充分吸湿,形成大量的透汽通道,且随粉体量的增加而增多,到一定的时间内,每小时的透汽量处于一个平衡的动态,同时也表明了微米TiO₂的加入,并没有降低复合膜的透湿性,在一定程度上还有助于提高膜的透湿量。

2.3 吸湿性能

表1为干法膜的回潮率测试结果。从表1看出,由于羊毛粉体的加入,聚氨酯膜的回潮率有明显的提高,从纯聚氨酯膜的0.47%提高到最后的3.64%,特别是羊毛粉体含量达到15%以后,提高幅度较大,吸湿性能有很大改善。这表明羊毛粉体的加入可以在聚氨酯膜中形成一定的连续相,满足吸湿透湿的需求,这一点在前面的透湿性测试结果中

已经得到了证实。在加入微米TiO₂后,由于微米TiO₂是一种亲水性很强的中间体、催化剂,它的加入一定程度上可以增加干法膜的回潮率,能提高到4.02%左右,而且加入的微米TiO₂达到1%以后,不论其加入量是多少都将保持在某一数值左右。由此可见聚氨酯干法膜的吸湿性主要由羊毛粉体的加入量决定的。TiO₂的加入能略微提升干法膜的吸湿性。

表1 干法膜的回潮率测试结果 %

羊毛粉体加入量	TiO ₂ 加入量			
	0	1%	3%	5%
0	0.47	—	—	—
5	1.08	1.86	1.93	2.08
10	1.96	2.17	2.06	2.36
15	3.09	2.98	3.09	3.23
20	3.64	4.02	4.03	4.01

2.4 防水性能

图4为粉体和微米TiO₂加入量与干法膜耐静水压的关系图。由图4看出,随羊毛粉体含量的增加,干法膜的防水性能下降很快,同时随着微米TiO₂加入量的增大,其性能下降的更快,但仍然有一定的防水性能。

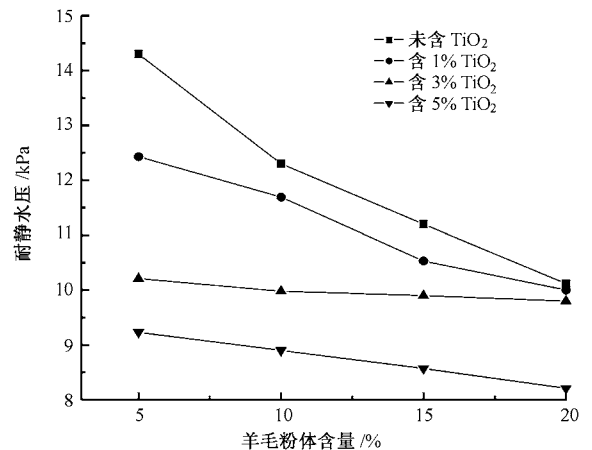


图4 粉体加入量与干法膜防水性的关系

随着羊毛超细粉体和微米TiO₂加入量的增大,膜的耐静水压不断的减小。这是因为羊毛超细粉体和微米TiO₂均属于亲水性材料,它们对水分子的传递性会降低膜的耐静水压性能;其次由于它们的粒径较大,在一定程度上,随着加入量的增大,干法膜的致密性会有所下降,膜的透汽性增加,膜的耐静水压就会减小^[4]。

3 结 论

将超细羊毛粉体、微米 TiO_2 和聚氨酯共混制备成膜,通过实验数据进行分析表明,共混物中粉体分布均匀,粉体与聚氨酯有较好的相容性,粉体的加入对基体的微观结构影响较小,在不影响聚氨酯干法膜力学、吸湿等性能的情况下,随着粉体的加入,膜的透湿性能得到明显的改善。使用一定比例经过硅烷偶联剂改性后的羊毛超细粉体与微米 TiO_2 共混是改善聚氨酯膜透湿性能的一种有效途径。 FZXB

参考文献:

- [1] Schledjewski R, Schultae D, Imbach K P, et al. Breathable protective clothing with hydrophilic thermoplastic elastomer membrane film[J]. Journal of Coated Fabrics, 1997, 27(10): 105 - 115.
- [2] 黄平. 聚合物/无机纳米复合材料的研究与应用[J]. 现代塑料加工应用, 2000, 12(5): 38 - 41.
- [3] 崔益顺. 二氧化钛的有机表面改性研究[J]. 四川理工学院学报(自然科学版), 2004, 17(3/4): 124 - 126.
- [4] 章娴君. 聚氨酯微孔膜的防水透湿性及电镜分析[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 1997, 22(3): 289 - 295.