

## 探討採用一步法合成含矽石溶膠之聚胺酯薄膜的耐熱性及機械性能

# Thermal and Mechanical properties of polyurethane/silica hybrid membranes prepared by one-step polymerization method

劉東宸、詹秋龍、陳偉銜、黃世梁\*  
T-C Liu, C-L Chan, W-H Chen and S-L Huang\*

國立勤益科技大學化工與材料工程系  
Department of Chemical and Materials Engineering,  
National Chin-Yi University of Technology  
E-mail : huangsl@ncut.edu.tw

### 摘要

本論文主要為研究採用一步聚合法，在聚胺酯之中加入無機物矽石溶膠。探討矽石無機物對於聚胺酯之耐熱性、機械性能的影響。實驗結果證明在聚胺酯中，加入適當比例之矽石溶膠確實可使聚胺酯之熱性質、親水性、機械強度提升。而若矽石加入粉末狀之矽石不但不易分散，而且容易結塊並且與聚胺酯硬質部形成過多的嫁接，造成聚胺酯反應不完全，反而會降低聚胺酯的機械性質。

**關鍵字詞：**聚胺酯、矽石、機械強度、親水性

### Abstract

Polyurethane (PU)/inorganic silica hybrid films were synthesized by one-step polymerization method. Silica powder and silica sol were added to polyester polyol and then mixed with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI), 1,4-butane diol(1,4-BD) to synthesize PU/Silica hybrids. Heat resistance and mechanical properties of hybrids were studied. Experimental results show that adding an appropriate proportion of silica sol in the PU does enhance the hybrids' thermal properties, hydrophilic and mechanical strength. While powdered silica is not only difficult to disperse, and easy to caking and to form excessive grafted with PU rigid section, resulting the PU reaction is not complete and reducing the mechanical properties of the PU.

**Keywords:** polyurethane、silica、mechanical properties、hydrophilicity

## 1. 前言

PU(聚胺酯)彈性體為大分子主鏈上，含有胺基甲酸酯官能基團-NH-CO-O-的彈性體聚合物，通常由寡聚物多元醇(聚醚、聚酯)先與異氰酸酯進行縮合反應，在和鏈延長劑反應製成，其通式為-(A-B)<sub>n</sub>-，其中A為硬質段，B為軟質段(分子量500~3000的聚酯或聚醚多元醇)。

我們實驗使用軟質段為Polyol(700)，其為聚酯類的多元醇，可與異氰酸酯反應產生聚酯類PU。由於酯鍵的內聚能低、內旋活化能小、化學穩定性好，故所得PU彈性體的耐高溫性好、彈性高、親水性，但耐水解性低。由於親水性能佳、且耐高溫性好，所以適合用溶液溶解製成高性能薄膜。

為了使無機物Silica均勻的分散在PU之中，所以我們使用Silica sol(矽奈米粒子溶

膠)，溶膠為運用於有機/無機複合材料中最普遍的技術，其為無機化合物經過簡單的水解縮合反應獲得氧化物粉體的方法。一般的溶膠，其過程大致上為”水解與縮合反應”膠化”陳置”等……幾個階段，最後形成液態的溶膠。若以粉狀Silica(固態)直接加入PU中攪拌至分散，但此方法式乎無法使Silica均勻分散在PU中，藉由Silica sol我們希望能互均勻的分散Silica於PU中。

## 2. 實驗步驟

(1) Polyester polyol(700 g/mole)、MDI 需先預

熱至 110°C 至熔融成液態，後取上層澄清液使用。

(2) 將以預熱熔融的 Polyol 至於攪拌槽內，加入 silica sol、1.4 BDO、觸媒。以高速攪拌機攪拌(以高速攪拌的方式讓 silica sol 分散均勻)，最後加入 MDI。溫度會急劇上升(PU 合成放熱)，待溫度升至 120°C 左右倒置模具，並放入烘箱以 110°C 烘數小時，使其後續熟成。

(3) 將熟成完畢後的 PU 塊剪成小塊狀，以 MEK 及 DMF 溶解(MEK:DMF = 8:2)，稀釋成易刮膜的黏稠度，在離型紙上刮成薄膜，最後放入程序升溫烘箱漸進式升溫加熱使溶劑揮發(室溫  $\xrightarrow{30\text{min}}$  60°C  $\xrightarrow{1\text{hr}}$  80°C  $\xrightarrow{1\text{hr}}$  110°C)即可得到 PU 混成薄膜。最後再檢測薄膜之物性(接觸角、拉伸強度)。整個製作過程如圖一所示。

### 3. 結果與討論

本研究由 FTIR 光譜圖分析各個官能基之特徵吸收峰。由圖 2 中可以觀察出在 2270  $\text{cm}^{-1}$  的範圍沒有 -NCO 官能基的訊號波峰，表示試樣已反應完全。發現添加 silica 之 PU 薄膜，除了在 1670  $\text{cm}^{-1}$  ~ 1732  $\text{cm}^{-1}$  有 urethane group 之羰基(C=O)波峰訊號，於 1600  $\text{cm}^{-1}$  ~ 1670  $\text{cm}^{-1}$  的範圍亦有隨 silica 含量增加而增長的訊號，此為 ester group 的羰基(C=O) 特徵吸收峰。在 3100  $\text{cm}^{-1}$  ~ 3800  $\text{cm}^{-1}$  範圍為 N-H 官能基的波峰訊號。由此可知，當 silica 的添加時，會形成極性較大的 urea group，此結構容易與自己本身形成氫鍵鍵結，隨著 silica 含量的提升，形成的 ester group 逐漸變多，分子間作用力增強，但同時會影響 PU 中 urethane group 之間的氫鍵鍵結力，兩者的相互作用下，反映在 PUs 的熱性質與機械性質上會有不一樣的結果。在 1000  $\text{cm}^{-1}$  ~ 1030  $\text{cm}^{-1}$  範圍有 Si-O-Si 的鍵結存在，此吸收峰隨著 silica sol 含量增加增加表示進行 silica sol 跟 NCO 官能基的合成反應，證明 PU 中的確含有 silica。

由圖 3 的 SEM 圖可以看出含 5 wt% 及 10 wt% silica sol 的 PU hybrid 薄膜中分散都算均勻，但若含從 15 wt% silica sol 薄膜的 SEM 照片看出 silica 粒子開始聚集成一大塊粒子，說明 silica sol 粒子並未均勻分散，同樣含 20 wt% silica sol PU 薄膜也分散不均勻。由 SEM 照片結果得知 silica sol 含量越多，越難分散均勻。

表一指出 PU 之中加入 silica sol 的量越多其接觸角越小，這是因為 silica(SiO<sub>2</sub>)為親水性，所以含有 silica sol 之 PU 比不含 silica sol 之 PU 有更好的親水性，又由於數據中接觸角皆以規則的

方式減少，無忽高忽低的情況，故可以判定接觸角減少的主要原應來自 silica sol 的添加。

本研究使用之拉伸試驗是使用材料試驗儀做為測試依據。經由拉伸試驗結果得之，PU 的抗拉伸強度確實與 PU 之中的無機物 silica 有關，含 silica 之 PU 其抗拉伸強度較 pure PU 具有更好的抗拉伸強度，但當 silica sol 含量高於 10 wt% 其抗拉伸強度、伸長率開始變差，如表二。

這是 PU 之中含無機物過高導致 PU 變脆的結果，由於 Silica 分散於 PU 之中會與 PU 的軟質段形成分子間的氫鍵提升其抗拉伸強度，但若 Silica sol 含量過高可能導致分散不均勻及 PU 聚合反應反應不完全，導致 PU 物性降低，由實驗數據來看 silica sol 含量在 10 wt% 以上 PU 物性開始下降，到達 20 wt% 物性甚至低於 pure PU，而且測 20 wt% silica sol PU 得到的數據其伸長率很不穩定，其原應有可能是 silica 顆粒未分散均勻，導致不同的位置有不同的伸長率。

本研究使用示差掃描熱分析儀(DSC)分析不同 silica 含量所製備的 PUs 之軟質鏈段的玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)及融熔溫度(T<sub>m</sub>)如表三。由實驗結果得到 T<sub>m</sub> 隨著 silica sol 含量增加而提升。但 silica sol 對 T<sub>g</sub> 點的改變並不明顯，有上升但差異不大。分散於軟質鏈段之極性成分(如 Si-O-Si)也增加，一方面會增強軟質鏈段之硬度，因而 T<sub>g</sub> 會提昇，但同時微相分離程度較為明顯使 T<sub>g</sub> 值下降，可能前者之影響程度較大，因此 T<sub>g</sub> 呈現些微上升的趨勢，或許需要加入更大量 silica sol 才能看到效果，但由拉伸是驗證明 silica sol 含量超過 10% 其 PU 的抗拉伸強度越低。整體而言 silica sol 能使 PU 的耐熱性質提升，而 T<sub>g</sub> 點的改變並不明顯。

### 4. 結論

PU 中加入無機物 5wt%、10wt% 的 silica sol，確實可使 PU 之熱性質、親水性、機械強度提升。

1. Pure PU 的接觸角是 69.92° 加入 silica sol 5wt%、10wt% 降低 68.51° 到 65.47°。
2. Pure PU 的融點是 98.31°C (T<sub>m</sub>)，但加入 5wt%、10wt% 的 silica sol 時增加至 101.95°C 到 107.98°C。
3. Pure PU 的抗拉強度是 50.72Kg<sub>f</sub>，加入 5wt%、10wt% 的 silica sol 時提升至 100.74Kg<sub>f</sub> 及 105.37Kg<sub>f</sub>。
4. Pure PU 的伸長率是 960.67%，加入 5wt%、10wt% 的 silica sol 時提升至 1156% 及 1203.83%。
5. 分散性最好是加入 5~10 wt% silica sol 的 PU hybrids。(如 SEM 圖所示)

6.最佳添加量為 5wt% silica sol (降低成本)可製成高性能薄膜。

### 6. 參考文獻

- 戴崇峰、葉端銘，溶膠-凝膠法在生物醫學的應用，化工技術第 15 卷 12 期。
- 林聖偉、陳東煌，矽奈米粒子，化工技術第 16 卷 11 期。
- 游洋雁、陳文章，高分子/無基鍵結方式對其型態及特性應用之影響，化工技術第 14 卷 8 期。
- 劉國強，PU 彈性體合成與應用。
- Sanja Luc v ic' Blagojevic' Zrinka Buhin' And-ela Pustak' Ruz v ica Lukic' Kovac v ic' Influence of Nanosilica on the Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane Elastomer.
- Rostamia,b, Z. Ranjbarb, M. Mohsenia,\* Investigating the interfacial interaction of different aminosilane treated nano silicas with a polyurethane coating
- Xiaojuan Lai, Yiding Shen, Lei Wang, and Zhongjin Li Preparation and Performance of Waterborne Polyurethane/Nanosilica Hybrid Materials
- Mir Mohammad Alavi Nikje, Zahra Mazaheri Tehrani Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane Rigid Foam/Modified Nanosilica Composite

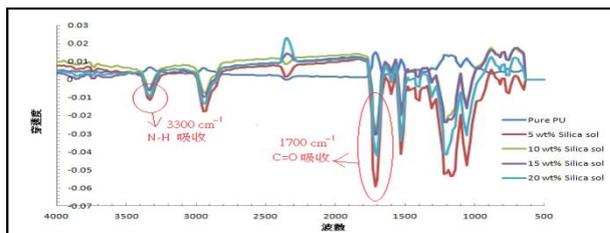


圖 2. FTIR 光譜圖

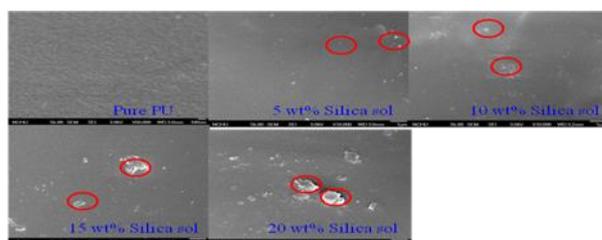


圖 3. SEM 圖

表 1. 接觸角測試

	Pure PU	5 wt% Silica sol	10 wt% Silica sol	15 wt% Silica sol	20 wt% Silica sol
第一次	70.05°	68.94°	65.15°	64.22°	61.99°
第二次	69.24°	68.70°	65.38°	63.59°	61.36°
第三次	70.48°	67.91°	65.88°	63.85°	60.87°
平均	69.92°	68.51°	65.47°	63.88°	61.40°

表 2. 拉伸試驗

	Pure PU	5 wt% Silica sol	10 wt% Silica sol	15 wt% Silica sol	20 wt% Silica sol
厚度(μm)	18 / 20 / 22	20 / 22 / 22	20 / 20 / 18	18 / 19 / 19	20 / 22 / 22
抗拉強度 (Kgf)	55.766 49.578 46.805 平均 50.716	107.747 95.579 98.882 平均 100.736	102.325 110.561 103.235 平均 105.373	81.931 82.360 86.877 平均 83.722	28.859 29.029 30.826 平均 29.571
厚度(μm)	18 / 20 / 22	20 / 22 / 22	20 / 20 / 18	18 / 19 / 19	20 / 22 / 22
伸長率 (%)	1022.50 997.00 862.50 平均 960.667	1149.00 1212.50 1106.50 平均 1156	1223.00 1205.50 1183.00 平均 1203.834	969.00 988.50 1153.00 平均 1036.834	122.50 1074.00 569.00 平均 588.5
厚度(μm)	18 / 20 / 22	20 / 22 / 22	20 / 20 / 18	18 / 19 / 19	20 / 22 / 22
100%Module (Kgf/cm²)	24.155 22.200 22.604 平均 22.986	27.745 24.701 27.270 平均 26.372	28.534 27.834 28.355 平均 28.241	28.632 27.125 26.320 平均 27.359	19.430 18.224 19.735 平均 19.129

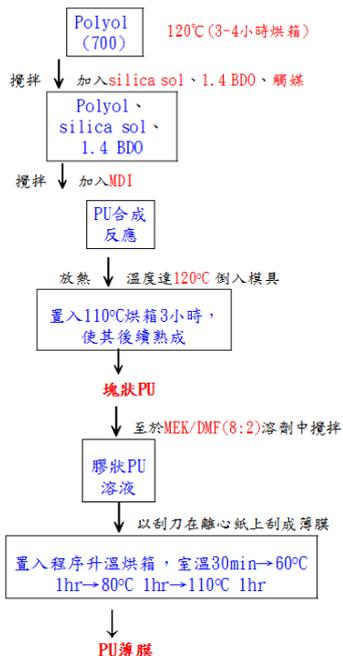


圖 1. 製備聚胺酯實驗步驟

表 3. 玻璃轉移溫度及融熔溫度

	Pure PU	5 wt% Silica sol	10 wt% Silica sol	15 wt% Silica sol	20 wt% Silica sol
<b>Tg(°C)</b>	-17.86	-15.61	-14.31	-12.07	-11.89
<b>Tm(°C)</b>	98.31	101.95	107.98	114.07	116.31