

· 研究简报 ·

Laponite/聚氨酯纳米复合材料制备与性能研究*

张安苏^{1,2} 汪 东² 杨晓丽² 吴俊杰² 朱才镇² 杨曙光¹
马敬红^{1**} 徐 坚^{1,2**}

(¹ 东华大学纤维材料改性国家重点实验室 材料科学与工程学院 上海 201620)

(² 北京分子科学国家实验室 中国科学院化学研究所 北京 100190)

摘 要 通过溶剂交换法将无机 Laponite 从水相转移到 *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAC) 中,在超声波作用下, Laponite 与热塑性聚氨酯 (TPU) 溶液进行共混复合, Laponite 插层到 PU 分子链间而制备 Laponite/聚氨酯纳米复合材料. 利用 TEM, AFM, TGA, DSC, DMA 和静态拉伸对其结构、组成、形貌和性能进行表征, 研究结果表明, Laponite 优先插层到聚氨酯的硬段中, 片层和硬段通过氢键相互作用和尺寸匹配性, 进而形成一种插层网络结构. 由于这种网络结构的存在, 使 Laponite/聚氨酯复合材料的强度、硬度及韧性得到同步提高.

关键词 聚氨酯, Laponite, 纳米复合材料, 溶剂交换, 超声

生物材料, 如贝壳等, 由于其特有有机无机杂化组成和精密的多级结构, 能同时表现出优异的强度、硬度、延展性及韧性等综合性能^[1,2]. 聚氨酯 (PU) 是一类用途广泛的弹性嵌段共聚物, 由软段和硬段组成, 具有较高的延展性和易加工性^[3], 但是其耐热性较差, 且模量不高, 实际应用受到一定程度的限制. 为了进一步提高其力学性能, 近年来, 以 PU 为基体材料, 与具有刚性及各向异性的无机纳米颗粒复合来提高材料性能的研究已成为热点^[4,5]. 但是得到的聚氨酯复合材料较难同时增强和增韧, 通常伴随着强度的提高, 断裂伸长率下降^[6~9].

无机黏土在聚合物中的分散是制备高分子/无机纳米颗粒复合材料的关键问题. 然而传统的复合方法包括黏土熔融插层^[10]及原位聚合^[11], 无法有效解决黏土完全剥离的问题^[12]. 本文采用通过溶剂交换^[13]及溶液混合的方法, 先将 Laponite 在水中均匀分散, 再通过溶剂交换法分散在有机溶剂 *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAC) 中, 在超声波作用下与热塑性聚氨酯 (TPU) 溶液进行共混复合, 成膜, 得到 Laponite 均匀分散的 Laponite/聚氨酯纳米复合材料.

本文通过溶剂交换制备将 Laponite 从水相有效转移到有机相体系中, 应用溶液共混方法制备了热塑性聚氨酯 (TPU)/Laponite 纳米复合材料, 发展了一种同时提高热塑聚氨酯材料的韧性和强度的新方法.

1 主要原料

N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC, AR 级, 上海试剂厂); 锂藻土 (Laponite, XLG 型: $[\text{Mg}_{5.34}\text{Li}_{0.66}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Na}_{0.66}$, 阳离子交换容量 100 mmol/100g); 聚氨酯 (PU, $M_n = 8 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$, 软段为 4,4'-二苯基亚甲基二异氰酸酯 (MDI), 硬段为聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG), 扩链剂为丙二胺, 软硬段比为 1.68, 由浙江华峰氨纶有限公司提供); 蒸馏水.

2 复合材料的制备

2.1 Laponite 在有机溶剂中的分散

取一定量的 Laponite 和蒸馏水, 常温搅拌 10 min, 配得 2 wt% 的透明分散液, 待用. 以 $w(\text{Laponite})/w(\text{DMAC}) = 0.009$ 的比例取一定量的 DMAC, 倒入上述透明分散液中, 得到透明均匀的混合液. 将上述混合液转移至梨形瓶中, 在 55 °C 水浴中旋蒸 40 min 除去水份, 得到透明的

* 2013-01-09 收稿, 2013-04-01 修稿.

** 通讯联系人, E-mail: mjh68@dh. edu. cn; jxu@iccas. ac. cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13004

Laponite 的 DMAC 溶液,Laponite 的浓度为 0.8 wt% ~0.9 wt% .

2.2 Laponite/聚氨酯纳米复合材料的制备

根据所需的 Laponite 与 PU 的质量比 Φ [$\Phi = w(\text{Laponite})/w(\text{PU}) \times 100\%$],取一定量的 PU 溶于 DMAC 中,搅拌 1 ~2 h(为加速溶解,可使用 30 ℃ 恒温搅拌),将所得溶液进行超声处理后,逐滴加入制得的 Laponite/DMAC 溶液,滴完后,继续超声 30 min,以保证 Laponite 的插层完全.将所得 Laponite/PU 的 DMAC 均匀透明溶液倒入四氟乙烯模具,置于 60 ℃ 烘箱 24 h,即得到 Laponite/PU 透明薄膜.本文制备了 2 wt% ,4 wt% ,10 wt% ,20 wt% 的 Laponite/PU 纳米复合材料薄膜.

3 测试与表征

透射电镜 (TEM),将复合材料试样在 -100 ℃ 下进行冷冻、超薄切片,用日本 JEOL 公司 JEM2200CX 型透射电镜观察 Laponite 在复合材料中的分散情况.

原子力显微镜 (AFM),采用美国 Bruker 公司

的 multimode 8,tapping in air 模式进行测试,扫描范围 2 μm ,频率 0.9 Hz,相图标尺 25°.

热失重分析仪 (TGA),采用美国 TA Instruments 公司的 Q600,温度范围 50 ~ 800 ℃ ,升温速率 10 K·min⁻¹,N₂气氛.

示差扫描量热分析仪 (DSC),采用美国 TA Instruments 公司的 Q2000,扫描温度范围 - 90 ~ 250 ℃ ,升温速率 10 K·min⁻¹,N₂气氛.

拉伸试验在美国 CSI 公司的 Instron4466 测试仪上进行,样条为标准哑铃型,尺寸 75 mm × 4 mm × 0.15 mm,标距 20 mm,拉伸速度 100 mm·min⁻¹,测试均在室温 (25 ℃)中进行.每组试样 5 个,测试结果取平均值.

动态力学分析仪 (DMA),采用美国 TA Instruments 的 Q800,频率为 1 Hz,温度范围 -100 ℃ 至 100 ℃ ,升温速率 3 K·min⁻¹.

4 Laponite 在复合材料中的分散

图 1 (a) 是 Laponite/DMAC 分散液及不同 Laponite 含量的 PU/DMAC 溶液的光学照片.可以

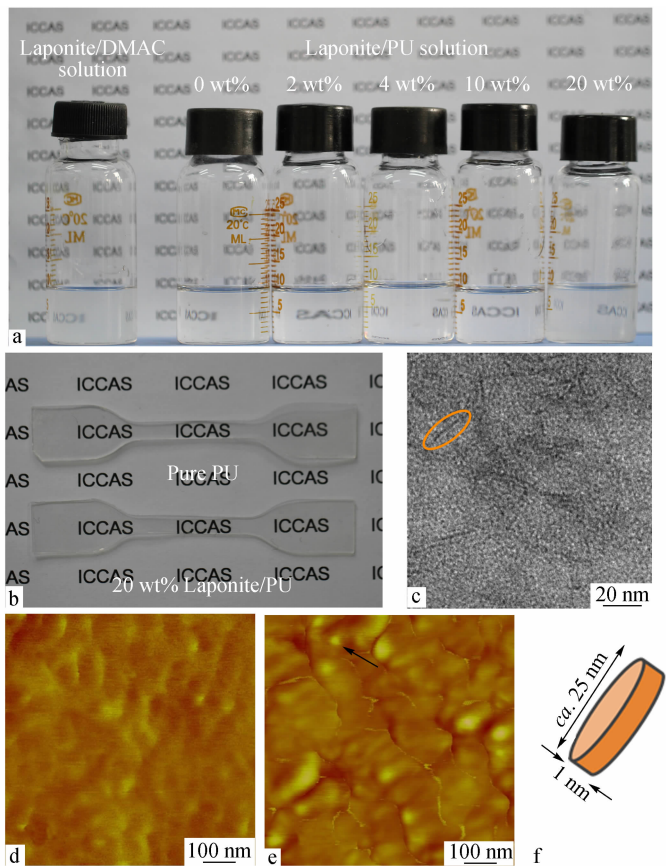


Fig. 1 Optical images of (a) Laponite/DMAC solution (left) and Laponite/PU/DMAC solution containing 0 wt% , 2 wt% , 4 wt% , 10 wt% and 20 wt% Laponite (right) and (b) photographs of transparent composites film of pure PU and Laponite /PU nanocomposites containing 20 wt% Laponite; (c) TEM image of nanocomposites containing 10 wt% Laponite; AFM phase images of (d) PU and (e) nanocomposites containing 10 wt% Laponite; (f) Structure of Laponite

看到, Laponite/DMAC 分散液及 Laponite/PU/DMAC 溶液均为无色透明,表明通过溶剂交换和超声溶液共混的方法使得 Laponite 在 DMAC 和 PU 中均匀分散.

图 1(b)是纯 PU 和含有 20 wt% Laponite 的 Laponite/PU 纳米复合材料薄膜的光学照片.从图中可以看到,当 $\Phi = 20\text{ wt\%}$ 时,Laponite/PU 纳米复合材料薄膜和纯 PU 一样为无色透明.

图 1(c)的 TEM 图观察了 $\Phi = 10\text{ wt\%}$ 时,Laponite 纳米片在 PU 中的分散情况.图中的灰色区域是 PU,暗色条纹(椭圆表示区)是分散在 PU 基体中的 Laponite 片层. TEM 图显示 Laponite 在复合材料中分散比较均匀,整体呈现无规排列,未出现明显的团聚现象;此外 Laponite 片层在近程仍保留其层状结构,局部可观察到片层间的距离约为 2 nm.

AFM 常用于分析聚合物链段中软硬程度的差异,且相图中的亮度与硬度成正相关.对于纯的 PU 相图显示出明显的微相分离结构(图 1(d)),而对于 $\Phi = 10\text{ wt\%}$ 的复合材料 AFM 相图(图 1(e)),硬段区变得更亮,并可明显观察到 Laponite

片层(图中黑色箭头所指)和 Laponite 的聚集体.结果表明硬质 Laponite 优先插层在聚氨酯的硬段中.

本文所用的聚氨酯是一种由硬段和软段组成、具有微相分离结构的弹性体,其中,硬段由 4,4-二苯基亚甲基二异氰酸酯(MDI)和丙二胺组成,长度为 3 ~ 11 nm^[14],软段由聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)组成,结构式如图 2 所示. Laponite 是一种人工合成锂藻土,片层直径约 25 ~ 30 nm,厚度 1 nm^[15].图 2(a)是 Laponite 在聚氨酯中插层分散的示意图,由于 Laponite 表面与聚氨酯链段间具有较强的氢键作用,且直径和硬段尺寸具有较高的匹配度^[13],因此,Laponite 能优先插层到硬段,使得硬段排列更加有序,而不引起软段的显著变化,产生更高的微相分离.这是 Laponite 能够同时提高聚氨酯弹性模量、强度及断裂伸长率的主要原因.并且当 Laponite/PU 的质量比 Φ 增大到一定值后,插层在硬段 Laponite 片晶之间形成网络结构,使得弹性模量等性能出现明显增加现象.这在下面的讨论中会进一步说明.

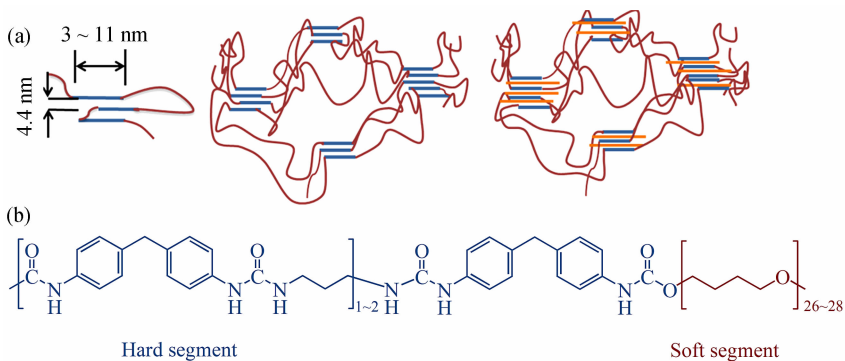


Fig. 2 (a) Structure of hard segments (left), PU (middle) and Laponite dispersal within the polyurethane matrix (right); (b) Molecular structure of PU unit

5 纳米复合材料的热性能

图 3(a)是 $\Phi = 0\text{ wt\%} \sim 20\text{ wt\%}$ 的复合材料的 TGA 曲线,图中的重量损失是主要由聚氨酯的分解造成,其中,纯的 Laponite 在 124 ℃ 时部分分解,质量残余率为 85%. 对于 Laponite/TPU 复合材料,由于 Laponite 优先插层在硬段,诱导产生更高的微相分离,所以在 300 ℃ 附近出现硬段的失重峰,在 400 ℃ 左右出现一个比较明显的软段失重峰,并且随着 Laponite 含量的增加而增大. 本文将样品质量减少 5% 时的温度定义为热分解温度. 图 3(b)是各含量下的热分解温度和在 800 ℃

时的残余质量. 图 3(b)中由各含量纳米复合材料热分解后的剩余质量点拟合的斜线斜率为 0.83,说明 800 ℃ 时各浓度剩余的质量几乎是相应浓度时 Laponite 的剩余含量. 一般来说,由于黏土具有较高的耐热性,对聚合物热分解具有很好的阻隔作用,能够提高聚合物材料的耐热性. 但在图 3(b)中,可以看到随着 Laponite 含量的增加,热分解温度变化不大,反而略有降低,这表明片层剥离的 Laponite 对聚氨酯链段热分解的阻隔作用较弱. 可能的原因是由于 Laponite 优先插层到硬段,诱导产生更高的微相分离,在硬段区域,硬段排列

更加有序且软段的含量减少,从而使得硬段的热分解温度降低.

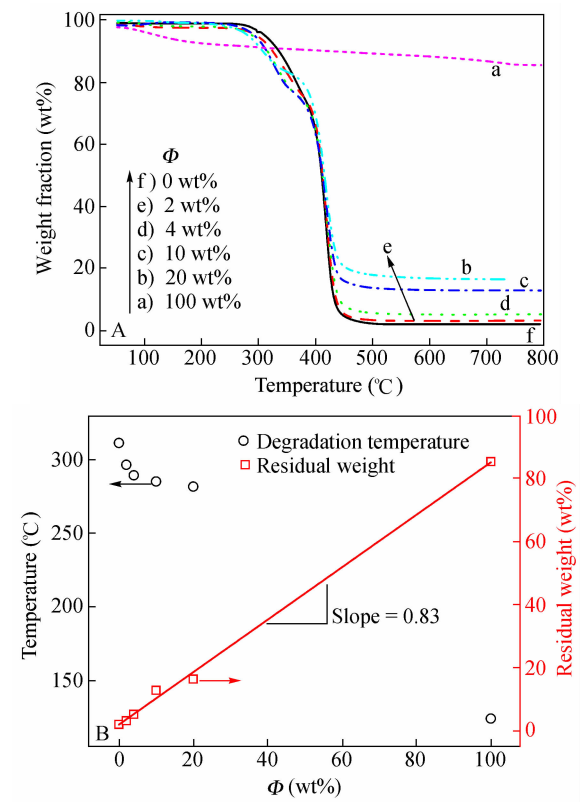


Fig. 3 (A) TGA curves of nanocomposites containing 0 wt% to 20 wt% Laponite and pure Laponite powder; (B) Thermal degradation temperature and residual weight fraction at 800 °C of nanocomposites with different contents of Laponite and pure Laponite powder

图 4 为 Laponite 不同含量下纳米复合材料消热历史后的升温曲线. 图 4(A) 图中, 15 °C 左右的峰是软段 PTMG 的亚稳态熔融吸热峰; 除纯 PU 外不同含量的 Laponite/聚氨酯复合材料在 150 °C 时均存在放热峰, 这可能是由 Laponite 和软段的相互作用造成; $T = 227\text{ °C}$ 时, $\Phi = 10\text{ wt\%}$ 和 $20\text{ wt\%}$ 出现吸热峰, 而在第二次升温时(图 4(B)) 该峰消失, 且峰值强度随 Φ 增加, 这说明该峰是由硬段和 Laponite 之间的相互作用引起的. 图 4(B) 图中 25 °C 左右的峰是软段 PTMG 的熔融吸热峰, 峰值随 Φ 的增加而略有提高, 这是因为 Laponite 的插层作用, 阻碍了分子链的运动, 从而提高了软段熔融温度.

6 复合材料的机械性能

Laponite/聚氨酯复合材料的应力应变曲线(图 5(A)) 分为 3 个明显形变区. 第一个区域(I) 为弹性形变区, 即应力随应变线性增加, 该

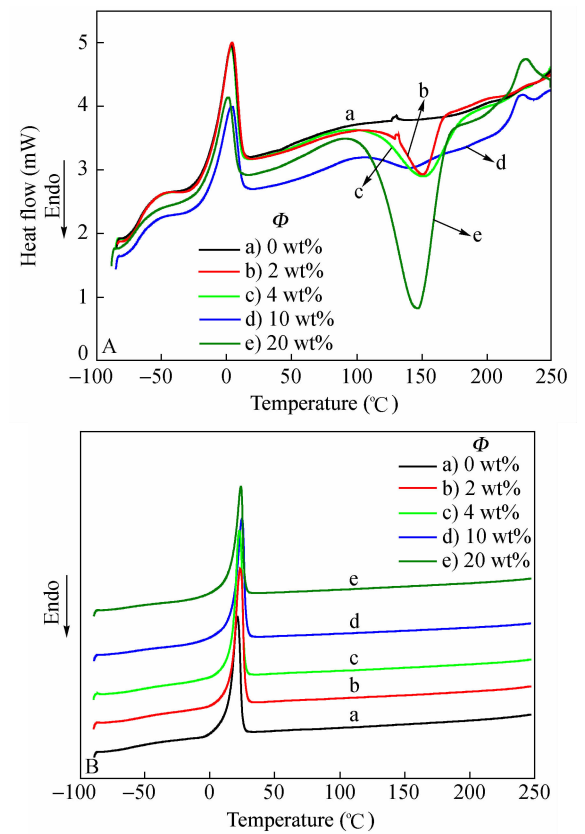


Fig. 4 DSC curves of the nanocomposites containing 0 wt%, 2 wt%, 4 wt%, 10 wt% and 20 wt% Laponite (A) first heating (B) subsequent heating

过程是由 PU 的结晶度, 硬段的含量及规整度决定的; 屈服点(图 5(B) 黑线处) 对应的是硬段间相互作用形成的网络结构的破裂. 第二个区域(II) 为塑性形变区(2% ~ 50%), 是由软段的形变、旋转及较小硬段的运动造成的; 第三个区域(III) 为 350% ~ 800% 区, 是由于软段的应变诱导结晶和硬段的进一步破裂造成的. Laponite 的加入, 提高了聚氨酯的弹性模量、拉伸强度及断裂伸长率(见表 1). 材料的弹性模量由 19 MPa ($\Phi = 0\text{ wt\%}$) 增加至 24 MPa ($\Phi = 4\text{ wt\%}$), 增加了 26%, 当 Φ 继续增大时, 弹性模量显著的增加至 89 MPa ($\Phi = 20\text{ wt\%}$), 断裂伸长率由 1175% ($\Phi = 0\text{ wt\%}$) 增加至 1344% ($\Phi = 20\text{ wt\%}$), 拉伸强度由 43 MPa ($\Phi = 0\text{ wt\%}$) 增加至 72 MPa ($\Phi = 20\text{ wt\%}$). 这是因为当 Φ 含量较低时, Laponite 纳米片随意分散; 而当 Φ 进一步增大后, 插层在硬段的 Laponite 间有可能形成网络结构, 这种结构阻碍了形变过程中硬段和软段的移动.

Laponite 的加入同时提高了 Laponite/聚氨酯复合材料的弹性模量、拉伸强度及韧性, 这是因为

Laponite 优先插层在聚氨酯硬段中,对软段的弹性网络没有显著影响. 相比而言,通过黏土^[16]、碳纳米管^[17]或其它无机颗粒填充的纳米复合材料,同时提高弹性模量、拉伸强度及韧性难于达到同步.

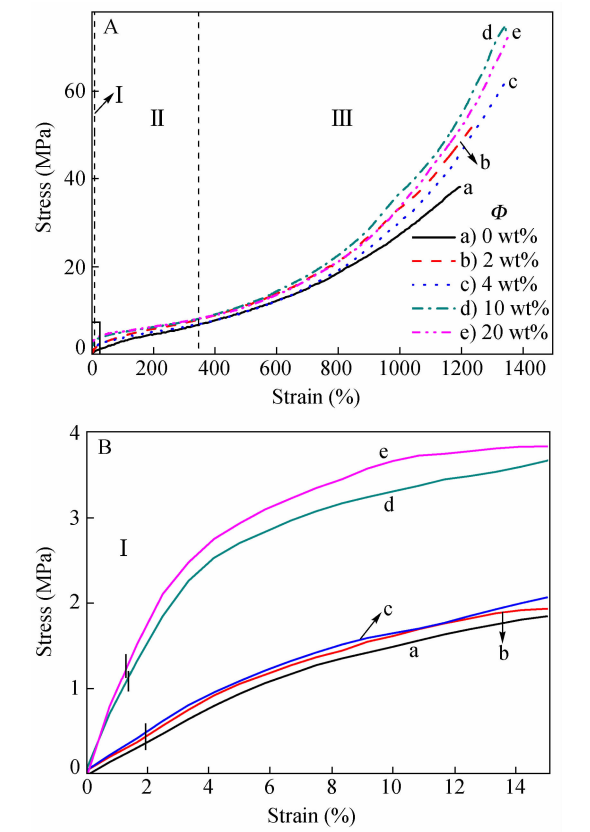


Fig. 5 (A) Representative tensile stress-strain curves of Laponite/PU nanocomposites; (B) Stress-strain curves for elastic deformation of nanocomposites

Table 1 Mechanical properties of Laponite/PU nanocomposites containing 0 wt% to 20 wt% Laponite

Samples	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Elastic modulus (MPa)
PU	43 ± 4	1175 ± 20	19 ± 1
2%	57 ± 5	1249 ± 29	21 ± 2
4%	63 ± 3	1334 ± 14	24 ± 2
10%	73 ± 4	1344 ± 28	53 ± 4
20%	72 ± 1	1344 ± 9	89 ± 9

7 动态热力学分析(DMA)

图 6 是储能模量 (E') 和损耗因子 ($\tan\delta$) 随温度变化的 DMA 谱图. 从图中可以看出,玻璃化转变温度之前 ($T < -55\text{ }^{\circ}\text{C}$), Laponite 含量的增加没有引起储能模量的改变. $T > -55\text{ }^{\circ}\text{C}$, E' 随着 Laponite 含量的增加明显增大. $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $\Phi = 20\text{ wt\%}$ 的模量 $E' = 100\text{ MPa}$, 比纯 PU 的模量 $E' = 18\text{ MPa}$ 增加了 5.5 倍. 这是因为 Laponite 优先插层

在硬段中,并建立网络结构,从而使得聚氨酯的模量 E' 和强度同时增加而不改变其玻璃化转变温度. 从图 6(B) 中可以看到,对于不同 Laponite 含量的复合材料,玻璃化温度无明显变化,均在 $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右. 当 $\Phi \geq 10\text{ wt\%}$ 时, $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处出现软段的结晶峰,这是因为随着 Φ 值的增加,部分 Laponite 插层在软段中,并诱导部分软段结晶. 可以得出结论,当 Φ 较小时, Laponite 优先插层在硬段中,对软段运动的影响较小. 只有当 $\Phi \geq 10\text{ wt\%}$ 时, Laponite 才开始部分插层在软段中,诱导软段结晶.

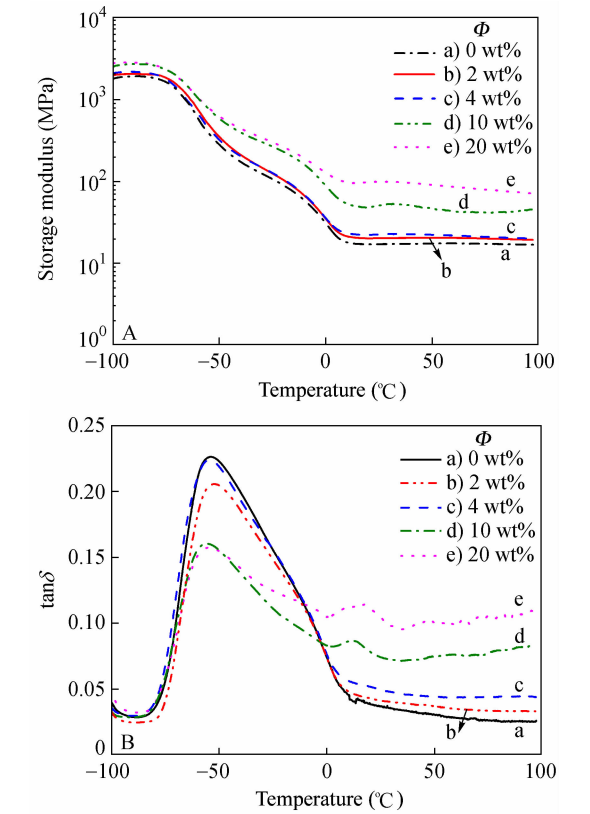


Fig. 6 (A) Storage modulus (E') and (B) $\tan\delta$ versus temperature curves of nanocomposites containing 0 wt% to 20 wt% Laponite

8 结论

通过溶剂交换和共混法制备了热塑性 Laponite/聚氨酯纳米复合材料,发展了一种同时提高热塑聚氨酯材料的韧性和强度的新途径. TEM, AFM, TGA, DSC, DMA 和静态拉伸对其结构、组成和性能进行表征,结果表明, Laponite 优先插层到聚氨酯的硬段中,片层和硬段通过氢键相互作用和尺寸匹配性,进而形成一种插层网络结构. 由于这种网络结构的存在,使 Laponite/聚氨酯复合材料的强度、硬度及韧性得到了同步提高.

REFERENCES

- 1 Kakisawa H, Sumitomo T. *Sci Technol Adv Mater*, 2011, 12(6): 1 ~ 14
- 2 Li Y Q, Yu T, Zheng L X, Liao K. *Adv Mater*, 2012, 24(25): 3426 ~ 3431
- 3 Wiggins M J, MacEwan M, Anderson J M, Hiltner A. *J Biomed Mater Res Part A*, 2004, (68A)4: 668 ~ 683
- 4 Phua S L, Yang L P, Toh C L, Huang S, Tsakadze Z, Lau S K, Mai Y W, Lu X H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 4571 ~ 4578
- 5 Shikinaka K, Aizawa K, Murakami Y, Osada Y, Tokita M, Watanabe J, Shigehar K. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 369: 470 ~ 476
- 6 Jung Y C, Kim J H, Hayashi T, Kim Y A, Endo M, Terrones M, Dresselhaus M S. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33: 628 ~ 634
- 7 Barick A K, Tripathy D K. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124: 765 ~ 780
- 8 Wu C, Huang X Y, Wang G L, Wu X F, Yang K, Li S T, Jiang P K, Haghighy M, Sadeghi GMM. *Polym Compos*, 2012, 33: 843 ~ 849
- 9 Peng L Q, Zhou L C, Li Y F, Pan F, Zhang S D. *Compos Sci Technol*, 2011, 71: 1280 ~ 1285
- 10 Njuguna J, Pielichowski K. *Adv Eng Mater*, 2004, 6: 193 ~ 203
- 11 Burgentzle D, Duchet J, Gerard J F, Jupin A, Fillon B. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 278: 26 ~ 39
- 12 Dai X H, Xu J, Guo X L, Lu Y L, Shen D Y, Zhao N, Luo X D, Zhang X L. *Macromolecules*, 2004, 37: 5615 ~ 5623
- 13 Liff S M, Kumar N, McKinley G H. *Nature*, 2007, 1: 76 ~ 83
- 14 Martin D J, Meijs G F, Gunatillake P A, Yozghatlian S P, Renwick G M. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71: 937 ~ 952
- 15 Xi Lijun(熊丽君), Hu Xiaobo(胡小波), Liu Xinxing(刘新星), Tong Zhen(童真). *Prog Chem(化学进展)*, 2008, 20(4): 464 ~ 468
- 16 Finnigan B, Martin D, Halley P, Truss R, Campbell K. *Polymer*, 2004, 45: 2249 ~ 2260
- 17 Frogley M D, Ravich, D, Wagner H D. *Compos Sci Technol*, 2003, 63: 1647 ~ 1654

PREPARATION AND PROPERTIES OF LAPONITE/POLYURETHANE NANOCOMPOSITES

An-su Zhang^{1,2}, Dong Wang², Xiao-li Yang², Jun-jie Wu², Cai-zhen Zhu²,
Shu-guang Yang¹, Jing-hong Ma¹, Jian Xu^{1,2}

(¹ State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Material Science and Engineering,
Donghua University, Shanghai 201620)

(² Beijing National Laboratory for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Laponite/polyurethane nanocomposites were successfully prepared by following two steps: (1) solvent-exchange approach to efficiently exfoliate Laponite into *N,N*-dimethyl acetamide (DMAC) solvent; (2) under ultrasound insert Laponite into polyurethane macromolecules. The structure and properties of the resulting nanocomposites were characterized by transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), thermodynamic mechanical analysis (DMA) and tensile testing. The results of TEM and AFM indicated that the most of Laponite was fully exfoliated into individual layers and uniformly dispersed in the polyurethane matrix. The Laponite platelets preferentially reinforce the hard segments or micro-domains of polyurethane because of the similar characteristic dimensions of Laponite and hard micro-domains and the hydrogen bond interaction, which was also further confirmed by DMA and DSC. The tensile testing results showed that the incorporation of Laponite into PU gave rise to significant improvements in mechanical properties, including tensile modulus, tensile strength and ultimate elongation. The hierarchical order induced by the addition of discotic Laponite platelets creates a percolated network that significantly improves the stiffness and toughness of the nanocomposites without reducing their extensibility.

Keywords Polyurethane, Laponite, Nanocomposites, Solvent-exchange approach, Ultrasound