

累托石粘土/热塑性聚氨酯弹性体纳米复合材料的 热性能研究*

马晓燕 梁国正 鹿海军 朱光明

(西北工业大学化学工程系 西安 710072)

摘 要 以十二烷基季铵盐与累托石(REC)进行阳离子交换得到有机粘土(OREC),以 OREC 与热塑性聚氨酯弹性体(TPUR)采用熔融挤出共混法制备了 OREC/TPUR 纳米复合材料.用透射电子显微镜(TEM)表征了复合材料的微相结构,测试了复合材料动态热机械性能(DMA)及热失重(TG),讨论了复合材料的耐热空气老化性能及耐油介质性能等.结果表明,累托石粘土在聚氨酯热塑性弹性体中以纳米尺寸分散,纳米复合材料具有较高的动态热机械性能,其储能模量最大可提高 7 倍多,损耗模量最大可提高 4 倍多.复合材料的其他性能均有不同程度的提高,特别是 OREC 添加量为 2% 时,复合材料 TG、耐油性及耐空气老化性能最高.其初始分解温度提高 15℃,在 40 # 机油中浸泡 168 h 后拉伸强度保持率达到 86.4%,120℃ 热空气老化箱中老化 72 h 后拉伸强度保持率达到 87.0%.

关键词 累托石,聚氨酯,纳米复合材料,动态机械性能,热油浴老化,热空气老化性能

纳米微粒尺寸小,比表面积大,表面的原子数多,位于表面的原子因缺少邻近的配位原子,呈现出高度的不饱和性及很高的化学活性,因而具有很高的表面能.正是纳米粒子的这些表面特点,使其在与某些大分子发生键合时,能形成较强的分子间键合力,从而使纳米复合材料的强度、韧性大幅度提高.自从日本科学家将粘土纳米用于增强尼龙的研究后,从事粘土/聚合物基纳米复合材料研究者与日俱增.人们已经广泛研究了粘土与环氧树脂、粘土与聚酰亚胺树脂、粘土与聚丙烯等所制得的有机-无机杂化的纳米复合材料及其力学性能^[1~5],说明粘土/聚合物基纳米复合材料不但具有良好的静态力学性能,而且其储能模量及损耗模量也均有提高.

粘土/聚氨酯纳米复合材料的研究也有不少报道,但是,复合材料的制备方法较为复杂,大都采用原位聚合的方法^[6~7].采用熔融共混的方法制备粘土/聚氨酯纳米复合材料,综合研究其纳米复合材料的热性能如动态力学性能、热失重性能、热油浴老化性能及热空气老化性能者较少.有机累托石是一种经过烷基季铵盐改性的具有 2:1 层状硅酸盐结构的粘土矿物^[8],层间距约为 2~3 nm.这种层间结构有利于聚合物大分子的插入.前文通过熔融共混法制备了纳米复合材料^[9],研

究表明有机累托石粘土与聚氨酯经过熔融共混可以得到纳米级复合材料,该纳米复合材料具有优异的静态力学性能,与纯聚氨酯相比,其拉伸强度可以提高 42%,与文献[7]中报道的拉伸强度相比,虽然没有其提高的幅度大(拉伸强度最高提高 2 倍),但是由于制备方法简单,具有一定的应用价值.本文采用熔融共混法制备了有机粘土累托石/热塑性聚氨酯型弹性体(OREC/TPUR)纳米复合材料,研究了包括动态力学性能在内的复合材料的热性能.

1 实验

1.1 原料

粘土采用湖北钟祥的天然累托石,经与十二烷基季铵盐进行阳离子交换有机改性后(OREC)使用.热塑性聚氨酯弹性体采用天津大邱庄的聚酯型热塑性聚氨酯弹性体.

1.2 粘土纳米复合材料的制备

首先在高速捏合机上将所需量的有机粘土与聚氨酯试剂混合,再在双螺杆挤出机上熔融挤出造粒即得纳米复合材料,挤出机各段温度为 120℃(机头),130℃(前段),140℃(中段),120℃(后段).粘土在复合材料中的用量为 2/100、5/100、8/100,并分别记作 OREC2/TPUR, OREC5/

* 2002-10-14 收稿,2002-11-25 修稿;西北工业大学博士论文创新基金资助项目(基金号 CX200324)

TPUR、OREC8/TPUR.

1.3 纳米复合材料试样的制备

将所制的纳米复合材料以 150℃ 在压机上压成约 2 mm 厚的薄片,按照测试标准裁样备用.

1.4 纳米复合材料的热性能测试

采用日立 H800 透射电镜仪测试累托石粘土在复合材料中分散的片层大小.热机械性能在 DDV-III-EA(日本 Toyo Baldwin Co Ltd)分析仪上测试,试样尺寸为 10 mm × 20 mm × 3 mm,测量温度范围 -100 ~ 100℃,升温速率 2 K/min,频率 11 Hz.热失重在 SDT 2960 DTA-TGA (TA instrument) 仪器上进行测量,升温速率 10 K/min,空气氛围.耐油浴老化选用的是 40 # 机油,室温,时间分别是 24、48、72、168 h,测试了复合材料经油浴老化后的拉伸强度变化.热空气老化在重庆银河实验仪器有限公司的高温实验箱中进行测量,温度恒定在 120℃,时间分别是 24、48、72 h,测试了不同老化时间下材料拉伸强度的变化情况.

2 结果与讨论

2.1 纳米复合材料的表征

累托石是一种具有层状硅酸盐结构天然无机纳米粘土,层间具有可交换的阳离子,与十二烷基季铵盐阳离子进行交换后,改性粘土可在有机介质中得到良好的分散,经与聚合物熔融共混,可得到纳米复合材料^[9].图 1 是将有机改性后的累托石粘土与热塑性聚氨酯弹性体熔融共混后所得复合材料的透射电镜照片.其中黑色线条表示分散的粘土片层.从放大倍数较小的电镜可以看出,有机累托石可在聚氨酯中得到很好的分散,其中,添加份数较小的分散效果较好.另外从放大倍数较大的电镜照片可以看出,粘土添加量越少,分散的粒子越小.当添加 2% 时,粘土片层最薄,其厚度大约 10 nm 左右,当粘土添加 8% 时,其最厚的片层处可达到几十个纳米,还出现一些团聚的现象.总之,从透射电镜照片可以看出,这类有机粘土在



Fig. 1 Transmission electron micrographs of the OREC/TPUR

添加量较少时可通过熔融共混法与热塑性聚氨酯弹性体形成纳米复合材料。

2.2 纳米复合材料的动态力学性能

将不同温度 - 80、- 20、40℃ 下的储能模量 E' 与损耗模量 E'' 列于表 1。从表 1 的数据可以明显看出在几个温度点处材料的储能模量及损耗模量均有不同程度的提高。其储能模量最大可以提高 6 倍多, 损耗模量最大可以提高 4 倍多。

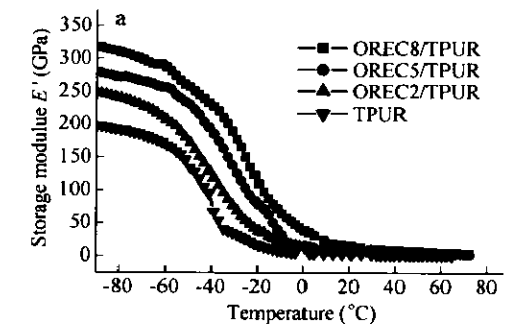
Table 1 Dynamics storage moduli (E') and loss moduli (E'') of the samples at various temperatures

Samples	E' (GPa)		
	- 80℃	- 20℃	40℃
TPUR	191(1.00)	18.6(1.00)	1.82(1.00)
OREC2/TPUR	240(1.26)	42.0(2.26)	4.13(2.27)
OREC5/TPUR	273(1.43)	83.1(4.47)	8.97(4.93)
OREC8/TPUR	310(1.62)	123.1(6.62)	7.87(4.27)

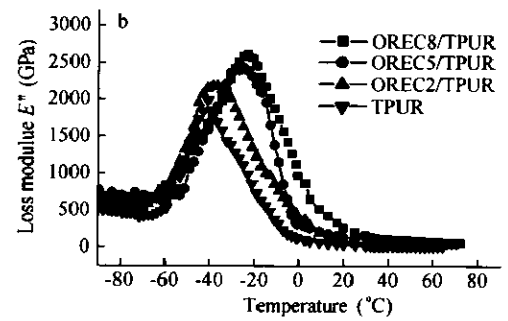
Samples	E'' (MPa)		
	- 80℃	- 20℃	40℃
TPUR	463(1.00)	863(1.00)	15.2(1.00)
OREC2/TPUR	480(1.01)	1350(1.56)	40.7(2.67)
OREC5/TPUR	707(1.53)	2310(2.68)	75.4(7.96)
OREC8/TPUR	589(1.27)	2563(2.97)	105(6.90)

另外,不同添加量的复合材料的动态力学性能变化趋势如图 2 所示。从图 2(a)可以看出,在低温情况下,复合材料的模量均比纯树脂高,而且随着含量的增加,储能模量提高的幅度增大;在 T_g 附近,复合材料的储能模量增加最多,说明在该温度段,纳米复合材料比纯树脂具有较高的刚性和抗变形能力。图 2(b)图是复合材料的损耗模量曲线图。可以看出,复合材料的损耗模量在整个温度段均有所增加,而且对同一配方,在一定温度范围内,随着温度升高,损耗模量增加的幅度增大,说明该复合材料在该温度段的阻尼性能随温度的升高而提高;另外还可以看出,随着粘土纳米添加量的提高,损耗模量增加的幅度提高。图 2 (c) 是损耗角正切曲线。首先可以看出,纳米复合材料的玻璃化转变温度有不同程度的提高,其中 OREC2/TPUR 纳米复合材料的玻璃化温度与纯树脂相比,提高幅度较小,其他两种复合材料的玻璃化温度有明显提高,说明对热塑性聚氨酯弹性体来讲,粘土的添加量较小时,不影响其低温性能。另外,从 (c)图可以看出,在低温时 ($\leq - 50^{\circ}\text{C}$),不同粘土含量复合材料的损耗正切基本相同,并且与纯树脂基体相同,损耗正切值较低。在较低温度范围内 ($- 50 \sim - 20^{\circ}\text{C}$),添加粘土后材料的损耗正切值与纯树脂相比有较大幅度的降低,而且当粘土添

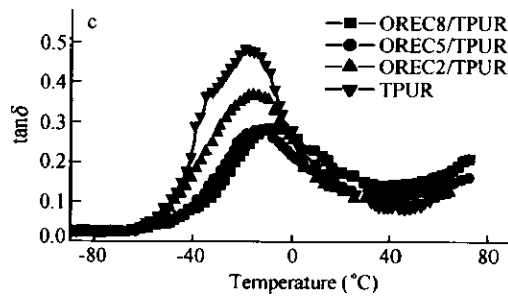
加 2% 与 5% 时的减少幅度较大, 8% 与 5% 的基本相当, 阻尼峰变宽; 当温度大于 0°C 时, 损耗角正切值强弱依次为 $\text{OREC8/TPUR} > \text{OREC5/TPUR} > \text{OREC2/TPUR} > \text{TPUR}$, 说明该温度段复合材料的阻尼性能有所增加。



(a) Storage Moduli E' curves for TPUR and its nanocomposites



(b) Loss Moduli E'' curves for TPUR and its nanocomposites



(c) $\tan\delta$ curves for TPUR and its nanocomposites

Fig. 2 The curves of dynamic mechanical properties for TPUR and its nanocomposites

另外,从 C 图还可以看出,复合材料的玻璃化温度 (T_g) 高于 TPUR 的 T_g , 这是因为,当粘土片层以纳米级分散在基体中时,纳米片层具有高的表面能和很大的化学活性,对临界的原子或分子存在强烈的物理吸附作用,使得粘土片层与聚氨酯分子之间存在很强的分子间力,限制了高分

子运动,使得高分子链段内旋转的位垒增大,复合材料中聚合物分子链段必须获得更高的能量,才能克服分子内转能的位垒,实现链段运动,也就是说,复合材料的玻璃化温度一定会升高.这与一般纳米/聚合物的复合材料的性能基本一致^[10].

2.3 复合材料的热失重

图3是复合材料的热失重曲线,从图中可以看出复合材料的热分解温度变化及固定温度下不同配比复合材料的热失重情况.纳米复合材料的热分解温度均高于纯树脂基体的热分解温度,OREC2/TPUR 纳米复合材料的热分解温度最高,OREC5/TPUR 的热分解温度次之,OREC8/TPUR 复合材料的热分解温度最低.失重10%时的纯树脂的热分解温度为315℃,OREC2/TPUR 纳米复合材料的热分解温度达到330℃.当温度达到500℃时,OREC2/TPUR 重量损失72%,而纯树脂的重量损失83%.由此说明,添加量少、分散相尺寸小的纳米微粒有利于提高复合材料的热分解温度,类似的结果在其他研究中也发现^[11].其原因首先归功于无机矿物粘土高的耐热性能.由于粘土属于层状硅酸盐结构,耐热性较高,当将其加入到聚合物中后,无疑会对材料的耐热性有所贡献.另外,也和纳米粒子在基体中的有效分散有关.因此,2%~5%添加量的抗热分解能力比8%的好.

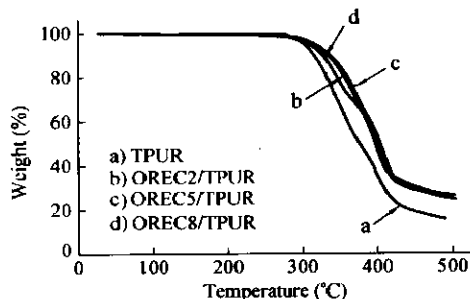


Fig. 3 The TGA curves for TPUR and its nanocomposites

2.4 复合材料的耐介质性能

聚酯型聚氨酯弹性体是一种强极性高分子材料,与非极性矿物油及非极性有机溶剂的亲水性较差,耐燃油和机械油性能非常好.图4是纯树脂体系与复合材料在40#机油中浸泡不同时间后拉伸强度变化图.可以看出,OREC2/TPUR 纳米复合材料不但具有较高的拉伸强度,而且在40#机

油中浸泡后拉伸强度的保持率最高,OREC5/TPUR, OREC8/TPUR 依次减弱.当浸泡168 h后,OREC2/TPUR 的强度45.3 MPa,保持率为86.4%,而OREC5/TPUR, OREC8/TPUR 及TPUR 的强度保持率依次为:84.0%, 81.6%, 80.6%.上述数据可以说明,粘土的加入,可以有效的阻止溶剂在复合材料中的渗透.

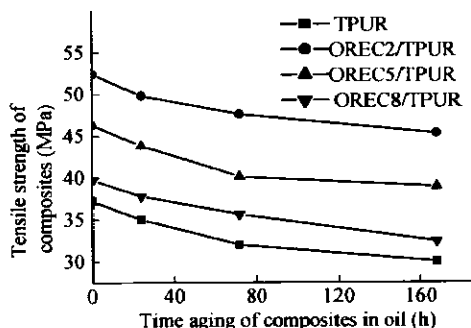


Fig. 4 The oil aging properties of the composites

图5表明复合材料在40#机油中的重量变化率情况.可以看出OREC2/TPUR 纳米复合材料在油中浸泡后的重量增长率较纯树脂的小,OREC/TPUR 在浸泡时间较小时的重量变化率较小,在浸泡时间较长时则偏大.这种现象在已发表的文献中也可以看到^[12],其原因可以采用图6来解释.当粘土片层以纳米级分散在树脂中时,粘土片层越小,在基体中分散的越均匀,对外界溶剂阻隔作用越强,即外界的溶剂进入树脂基体时,必须经过较长的路径(如左图)才能到达,分散的粘土片层对溶剂的渗透有阻隔作用.当粘土片层在树脂中聚积时,溶剂进入的路径缩短,粘土片层的这种阻隔作用得到减弱(如右图).由于OREC2/TPUR 中的粘土分散的效果较好,所以该纳米复合材料具有较好的耐溶剂性.

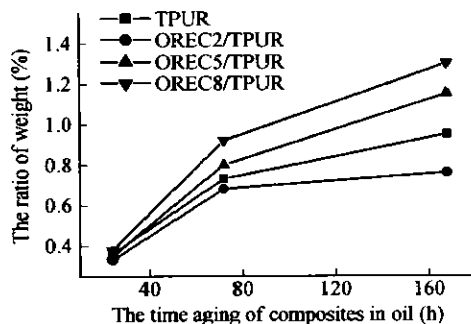


Fig. 5 The ratio of weight of composites in oil

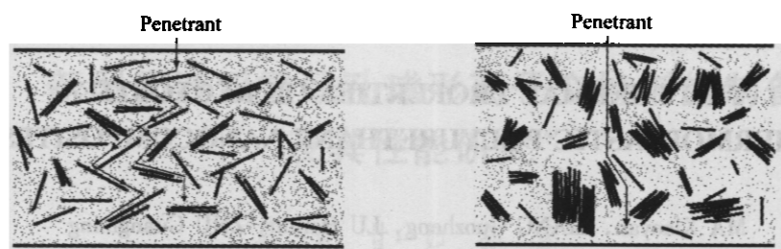


Fig. 6 Schematic illustration of the penetrant's traveling path

2.5 复合材料的耐热空气老化性能

图7是复合材料在120℃热空气中放置不同时间后材料的拉伸强度变化曲线。可以看出,纳米复合材料与纯树脂相比,耐热空气老化性能好。其中OREC2/TPUR的强度保持率最高,在120℃热空气中放置72h后拉伸强度保持率达到87.0%,OREC5/TPUR强度保持率达到84.8%,OREC8/TPUR保持率为64.3%,纯树脂的强度保持率为50.8%。这是因为分散在树脂基体中的纳米片层越小,纳米粒子的特性表现地越强,正如2.3热失重分析一样,当添加2%粘土时,由于粘土片层分散的很小,分散的纳米粒子具有很高的活性,可以阻止氧分子以及在热分解当中产生的自由基或其他离子进一步扩散,减缓热老化速率。

有机累托石可与热塑性聚氨酯弹性体熔融共

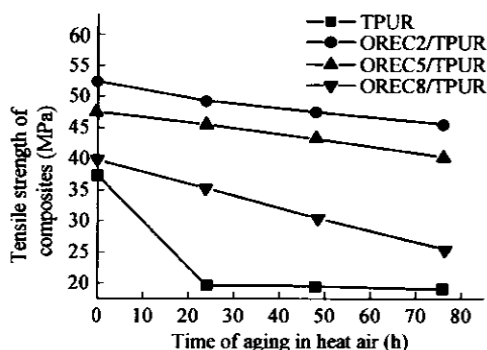


Fig. 7 The air aging of composites

混制备纳米复合材料。粘土添加量越少,分散的纳米片层越小。纳米复合材料的动态力学性能、 T_g 及热分解温度均有不同程度的提高。纳米复合材料具有较好的耐热空气老化性能及耐油性能。

REFERENCES

- Kornmann X, Lindberg H, Berglund L A. *Polymer*, 2001, 42: 4493 ~ 4499
- Lu Jiankun, Ke Yucai, Qi Zongneng, Yi Xiaosu. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2001, 39: 115 ~ 120
- Agag T, Koga T, Takeichi T. *Polymer*, 2001, 42: 3399 ~ 3408
- Ma Jisheng, Qi Zongneng, Hu Youliang. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82: 3611 ~ 3617
- Ohi M, Takahashi R. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2001, 39: 1071 ~ 1084
- Ma Jisheng, Zhang Shufan, Qi Zongneng. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82: 1444 ~ 1448
- Chen T K, Tien Y I, Wei K H. *Polymer*, 2000, 41: 1345 ~ 1353
- Ma Xiaoyan (马晓燕), Lu Haijun (鹿海军), Lv Meili (吕美丽). *China Plastics (中国塑料)*, 2002, 9: 37 ~ 41
- Ma Xiaoyan (马晓燕), Lu Haijun (鹿海军), Liang Guozheng (梁国正), Yan Hongxia (颜红侠), Lv Meili (吕美丽). *Acta Polymeric Sinica (高分子学报)*, 2003, (1), 62 ~ 67
- Liu Xiaohui (刘晓辉), Fan Jiaqi (范家起), Li Qiang (李强), Zhu Xiaoguang (朱晓光), Qi Zongneng (漆宗能). *Acta Polymeric sinica (高分子学报)*, 2000, (5): 563 ~ 567
- Pravin Kodgier, Rajendra Kalgaonkar, Sangeeta Hambir, Neelima Bulakh, Jog J P. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81: 1786 ~ 1792
- Huang Junchao, Zhu Zikang, Yin Jie, Qian Xuefeng, Yang Yang. *Polymer*, 2001, 42: 873 ~ 877

THE THERMAL PROPERTIES OF RECTORITE/ THERMOPLASTIC POLYURETHANE NANOCOMPOSITES

MA Xiaoyan, LIANG Guozheng, LU Haijun, ZHU Guangming

(*Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072*)

Abstract OREC (organic rectorite clay)/TPUR (thermoplastic polyurethane) nanocomposites were prepared via melt blending. There were four temperature ranges in the extruder. The temperature was 120°C at the extruder head, and was 130°C, 140°C and 120°C in the former, middle and back parts, respectively. OREC was prepared with natural rectorite and dodecanic quaternary ammonium salt through ion-exchange. The nanoscale dispersibility of the OREC layers in the TPUR matrix was revealed by using transmission electron microscopy (TEM). The thermodynamic mechanical analysis (DMA), thermogravimetric analysis (TG), oil-resistant and hot air aging of nanocomposites were also measured. The results showed that the largest storage modulus is 7 times more than that of pure TPUR's, and the largest loss moduli is 4 times more than that of pure TPUR's. The other thermal properties of the composites have been enhanced as compared with those of the TPUR matrix due to the well-dispersed OREC layered particles in the OREC/TPUR nanocomposites. When the content of OREC is 2%, the initial degradation temperature of the composite is 15°C higher than that of the pure TPUR, and the ratio of the residual tensile strength to the original strength is over 86% after oil treatment for 168 h, or air aging at 120°C for 72 h.

Key words Rectorite, Thermoplastic polyurethane, Nanocomposites, Oil-resistance, Hot air aging