

累托石粘土/热塑性聚氨酯弹性体纳米复合材料的研究*

马晓燕¹ 鹿海军¹ 梁国正¹ 颜红侠¹ 吕美丽²

(¹ 西北工业大学化工系 西安 710072) (² 西安海欣制药有限责任公司 西安 710076)

摘 要 采用十二烷基季铵盐合成了一种有机累托石(OREC_A),并分别采用不同填充量 2,5,8 份的累托石(REC)及 OREC_A 与热塑性聚氨酯弹性体(TPUR)通过熔融共混制备出了粘土/热塑性聚氨酯弹性体纳米复合材料;以红外光谱(FIR)、广角 X-射线衍射分析(XRD)、扫描电镜(SEM)及 Molau 实验方法研究了 REC 及 OREC_A 在 TPUR 中的分散性,研究了复合材料的力学性能.结果表明,OREC_A 在质量分数小于 5 份时可以和聚氨酯弹性体达到纳米复合,复合材料的拉伸强度提高 42%;撕裂强度在所加份数范围内呈现递增趋势,8 份时撕裂强度提高 49%.

关键词 纳米复合材料,有机粘土,累托石,热塑性聚氨酯弹性体

热塑性聚氨酯弹性体(TPUR)是一类性能介于橡胶与塑料的特殊的、使用范围广的高分子材料,可广泛用于制作汽车内装饰材料、汽车保险杠材料、鞋底、涂膜防水材、铺地材、浇注胶和热塑胶.尽管 TPUR 有很多的优点和应用领域,但目前 TPUR 原材料的改性和创新能力没有完全开发出来,TPUR 的使用性能和使用寿命没有得到充分发挥,因此研究开发填料增强改性 TPUR 将有重要的意义.

众所周知,有机-无机纳米复合材料被誉为“21 世纪的新材料”.与传统的复合材料相比,由于纳米粒子带来表面与界面效应,使得纳米复合材料具有优于相同化学成分常规复合材料的力学性能和热性能.目前,报道较多的粘土纳米复合材料主要有聚酰胺(酰亚胺)/蒙脱土^[1,2]、不饱和聚酯/层状粘土^[3]、聚苯乙烯/粘土^[4]、聚丙烯/粘土^[5]、丁苯橡胶/粘土^[6]、羧基丁腈橡胶/粘土^[7]、聚氨酯/粘土^[8,9]等,其中,粘土主要为蒙脱土.

累托石(REC)是一种具有规则间层结构的非金属矿藏^[10],而且与蒙脱土类似是一种层状硅酸盐,层间具有可变换的水合阳离子.REC 是为数不多的易分离成纳米级微片的天然矿物材料之一,经适当处理,REC 间层结构可分离成类云母和类蒙脱石纳米微粒.其晶体结构的特殊性和理化性能的优异性决定了它能在许多领域可得到广泛应用.如果能将 REC 粘土以纳米级片层分离在 TPUR 弹性体中,将会使复合材料的力学性能显著

提高.因此,本文选用累托石来制备粘土/TPUR 纳米复合材料.

制备粘土纳米复合材料的方法很多,聚合物熔体插层复合法既不需要溶剂,也不受聚合物溶解性的限制,是一种最直接、最简单、无污染、适用性广、操作工艺简单的制备有机-无机纳米复合材料的新方法.有人采用这种方法制备了聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料^[11]、聚苯乙烯/粘土纳米复合材料^[12-14]等.本文正是利用此方法,选用一种聚酯型热塑性聚氨酯弹性体与 REC 及有机 REC 以 3 种不同的配比 2、5 及 8 份的填充量制备了粘土树脂基复合材料,表征了复合材料的微观相态结构,测试了复合材料的力学性能.

1 实验部分

1.1 实验原料

热塑性聚氨酯弹性体采用天津大邱庄生产的聚酯型聚氨酯,累托石为湖北钟祥产精品钠基累托石,有机处理剂为一种市售的十二烷基季铵盐,其它试剂均为化学纯.

1.2 有机累托石(OREC_A)的制备

将所需量的 REC 放入适量的蒸馏水中,高速搅拌以使 REC 充分分散.将分散后的 REC 倒入三口瓶中,搅拌升温至 40~50℃,然后滴加适量的季铵盐,再搅拌升温至 80~90℃,在此温度下搅拌 5 h,自然冷却到 20~25℃,过滤水洗得 OREC_A.

* 2002-02-21 收稿,2002-04-22 修稿

滤饼,干燥、研磨过筛备用。

1.3 REC/TPUR 纳米复合材料的制备

将 TPUR 在 SK-160B 双辊筒混炼机上辊炼熔融,加入润滑剂以防粘辊,然后缓慢均匀地将 $OREC_A$ 加入 TPUR,最后再加入其它所需助剂,继续辊炼 10~15 min,以 2 mm 左右的厚度下片以备测用。

1.3.1 Molau 实验 分别取 0.5 g TPUR,各种不同配比 REC/TPUR 及 $OREC_A$ /TPUR 试样放于试管中,分别加入 6 mL DMF 使之溶解得到分散体系,室温放置 3 天,观察试样的溶解情况。

1.3.2 测试与表征 用溴化钾压片法制样,在 WQF-31 型傅立叶变换红外光谱仪上进行 FTIR 测试;XRD 测试采用日本理学 D/Max-3C 自动 X 射线衍射仪。测试条件为 Cu 靶、 $K\alpha$ 射线、扫描速度 $8^\circ/\text{min}$ 、管电压 40 kV、管电流 40 mA。衍射束石墨晶体单色器。狭缝 DS, RS, SS 分别为 1° , 0.3 mm, 1° ;试样断口经喷金后采用 ARMY-1000B 型 SEM 观察 REC 的断口形貌;拉伸强度和直角撕裂强度分别按国标 GB/T 528-1998 和 GB/T 530-81 在 ZMGi 250 拉伸试验机上测试其力学性能,拉伸试样为 I 型,拉伸和撕裂速度都是 500 mm/min;

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

聚合物能够插入到粘土矿物中的前提条件是该粘土矿物应该具有可交换的水合阳离子与适当的阳离子交换量,通过阳离子交换,有机处理剂进入到粘土矿物层间。由于层间表面被有机基团所覆盖,粘土矿物由原来的亲水性变为亲油性,从而提高了粘土与其它聚合物的相容性。REC 的阳离子交换量为 40~55 meq/100 g,可以满足有机化处理的要求。若处理剂与聚合物基体相容性较好,则会使粘土与聚合物形成某些物理化学连接点,提高了复合材料的性能。

图 1 为 REC、 $OREC_A$ 、TPUR 及 $OREC_A$ /TPUR 复合材料的红外谱图,(a)为未处理 REC 的红外光谱,其特征吸收和振动类型为:3600~3670 cm^{-1} 的峰为 Al—OH 伸缩振动,宽带 3400~3500 cm^{-1} 为水与水氢键内的伸缩振动,1620~1640 cm^{-1} 为水的弯曲振动峰,1000~1200 cm^{-1} 为 Al—O 伸缩振动峰,1025、1050 cm^{-1} 为 Si—O—Si 骨架伸缩振动,400~550 cm^{-1} 为 Si—O 弯曲振动峰。

图 1(b)为 $OREC_A$ 的红外谱图。由(b)的谱图

可以看出,2927 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 CH_3 和 CH_2 的伸缩振动吸收,在 1460 cm^{-1} 附近也出现了 CH_3 和 CH_2 弯曲振动吸收峰,由此同样可以说明季铵盐与 REC 发生了阳离子交换反应,得到的为 $OREC_A$ 。经 FTIR 的分析,我们可以初步判定 REC 经有机化处理后,处理剂插入到了 REC 的层间。

图 1(c)及 1(d)分别为 TPUR、 $OREC_A$ /TPUR 复合材料的红外光谱图。图(c)1538~1695 cm^{-1} 为聚氨酯的特征峰,3200 cm^{-1} 处为聚氨酯的 N—H 的伸缩振动峰。与此相比,(d)图并不是 $OREC_A$ 与 TPUR 两种材料简单的混合,而是 TPUR 主吸收峰的基础上多了一个在 3600 cm^{-1} 处很小的吸收峰,这应该是累托石的 Al—OH 吸收峰,在 1130 cm^{-1} 左右,峰的形状发生变化,在指纹区 389~500 cm^{-1} 处,出现了一个吸收峰,可能是季铵盐中长链亚甲基的吸收峰,这说明 $OREC_A$ 与 TPUR 混炼所得的复合材料不是简单的共混物。

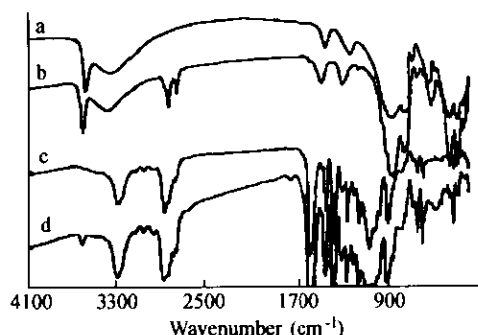


Fig.1 The FTIR spectra of (a) REC, (b) $OREC_A$, (c) TPUR and (d) $OREC_A$ /TPUR

2.2 X-射线衍射分析

累托石(REC)是二八面体云母层和二八面体蒙皂石层组成的 1:1 规则间层矿物,层间距 2 nm 左右。图 2 是 REC 和有机处理 $OREC_A$ 的 X-射线衍射曲线。由曲线可知,两者都明显存在很强的 (001) 衍射峰,而 X 射线底面衍射 (001) 是确定间层结构存在的结论性依据。根据 Bragg 方程^[15]:

$$2d\sin\theta = \lambda$$

可以算出片层之间的距离。REC 的层间距 $d_{001} = 2.2182$ nm, $OREC_A$ 层间距为 2.5663 nm。由此可知,经有机化试剂处理后的 $OREC_A$,其层间距得到增大,这说明有机化试剂进入 REC 层间的同时撑开了 REC 的片层,增大了片层间的距离。

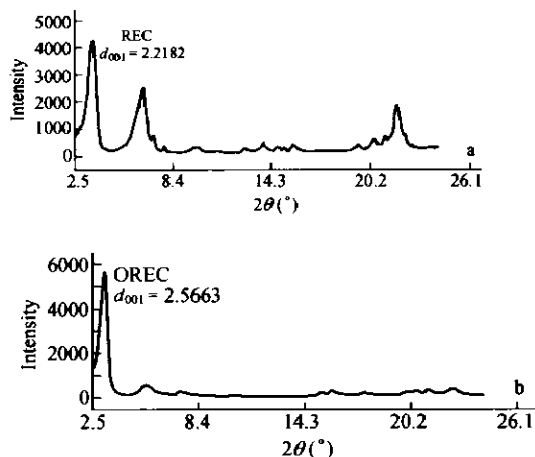


Fig.2 X-ray diffraction patterns of REC(a) and OREC_A(b)

图 3 为复合材料的 X-射线衍射曲线.由图 3 (a)REC/TPUR 可知,除了 TPUR 的宽漫射衍射峰外,REC/TPUR 复合材料的 d_{001} 尖锐衍射峰依然存在,但 REC 的层间距要比未加入到 TPUR 之前稍大,这主要是因为有部分 TPUR 或其中的小分子在熔融过程中插入到了 REC 层间,使得 REC 层间距变大.

图 3 (b) 是 OREC_A 添加量为 2 份时的 OREC_{2A}/TPUR 复合材料的衍射曲线,TPUR 的宽漫射衍射峰依然存在,而 d_{001} 衍射峰前移, d_{001} 的值增大到 4.2023 nm.这说明 2 份 OREC_A 时粘土插层效果最好.当添加 5 份时,层间距也增大,增大到 4.0492 nm,8 份时增大到 3.3952 nm.这说明 OREC_A 片层在与 TPUR 熔融共混时,混炼机辊筒的热量与混炼过程中由于两滚筒转速不同所产生的剪切力可以使 TPUR 插入 OREC_A 层间,使得有机粘土层间距进一步扩大,形成 OREC_A/TPUR 插层型纳米复合材料.层间距扩大程度不同,插层效果不同,扩大的程度大,插层效果好.

所以,从图 3(c)及图 3(d)可以看出,当粘土含量的增加,OREC_A/TPUR 复合材料的层间距减小,说明粘土含量增加时,TPUR 插入 OREC_A 层间的效果变差,相比于 2 份添加量时团聚情况增强.

2.3 REC/TPUR 复合材料的 SEM 分析

图 4 为粘土在添加两份时的 REC/TPUR 及 OREC_A/TPUR 扫描电镜(SEM)照片.由图 4(a) REC/TPUR 的 SEM 照片可以看出,TPUR 中存在很多没有分散开的 REC 团簇,只有部分分散的 REC 颗粒,且颗粒较大.这说明 REC 表面为亲水

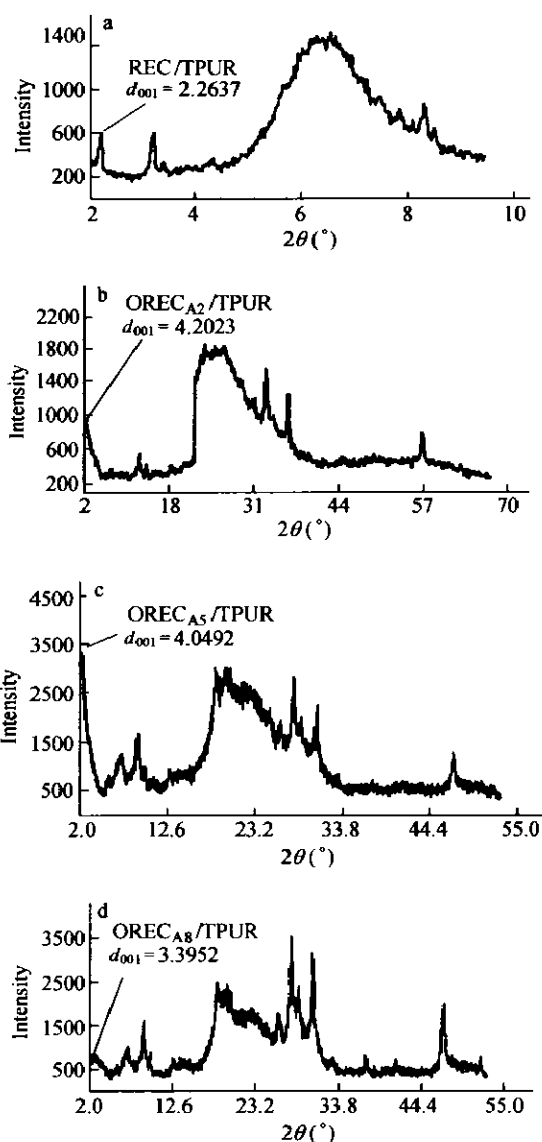


Fig.3 X-ray diffraction patterns of REC/TPUR and OREC_A/TPUR

憎油性,与 TPUR 的相容性差,很难分散开,在 TPUR 中几乎全部以未分散的大团簇存在.而 OREC_A/TPUR 中的分散情况则截然不同(图 4b), REC 全部以小颗粒的形式均匀分散,而且不存在团聚在一起的小团簇,这充分说明,用十二烷基季铵盐处理的 REC 可以改变粘土的表面性质,使得粘土由亲水憎油变为亲油憎水性,从而可使其在 TPUR 中的分散性得到改善,满足复合材料中增强材料与聚合物良好分散性的要求.

从电镜照片还可看出,采用十二烷基季铵盐处理的粘土在 TPUR 中可以以片层状态分散在基体中.

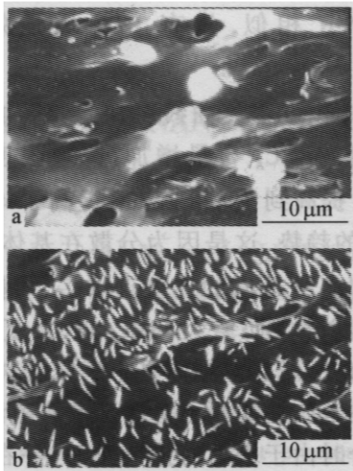


Fig.4 REC/TPUR 的 SEM
a) REC/TPUR; b) REC_{A2}/TPUR

2.4 Molau 实验分析

为进一步了解 REC 在 TPUR 中的分散情况以及 OREC_A 与 TPUR 之间的相互作用情况, 我们可以通过作 Molau 实验来说明. 图 5 为不同复合材料在 DMF 中溶解后静置 3 天后的情况. 由图可知, OREC_A/TPUR 与 REC/TPUR 复合材料在 DMF 中的溶解情况存在很大差别. 由于 DMF 是 TPUR 的良溶剂, 因此, 纯 TPUR 能溶于 DMF 中而形成透明的溶液 (图 5a). 不同重量分数的 OREC_{A2}/TPUR、OREC_{A5}/TPUR 在 DMF 中形成了均匀的乳液分别为图 5(b) 和 5(c). REC/TPUR 与 OREC_{A8}/TPUR 却在 DMF 中产生了明显的相分离图 5(d) 和 5(e), 上层为溶于 DMF 的 TPUR 溶液, 下层为在 TPUR 中未充分分散开的 REC 沉淀. 这说明, 首先 OREC_A 在含量较低的情况下与 TPUR 具有良好的分散性, 而且说明分散的颗粒足够小, 小到能使 TPUR 的 DMF 溶液的分子布朗运动能够足以克服粘土分散颗粒的重力, 使之在溶液中具有很高的悬浮稳定性. 另外, 由于撑开后的 OREC_A 片层表面包覆着有机基团, 与 TPUR 具有良好的相容性, 彼此界面之间存在着很强的相互作用, 因此 OREC_{A2}/TPUR、OREC_{A5}/TPUR 溶解在 DMF 中后静置数天或经过离心分离, 复合材料中的 OREC_A 都很难和 TPUR 分离开来. 而 REC 或 OREC_A 的含量较高时在复合材料基体中或因表面具有亲水憎油性, 与 TPUR 之间没有很好的相容性与相互作用, 或由于分散的颗粒较大, 出现相分离而使其沉积下来. 由此说明, 在添加量较少时, OREC_A 能在 TPUR 中得到较好的分散.

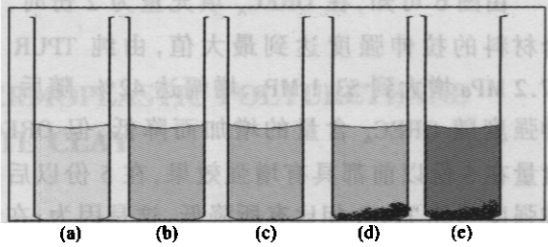


Fig.5 The results of Molau
a) TPUR; b) OREC_{A2}/TPUR; c) OREC_{A5}/TPUR; d) REC/TPUR; e) OREC_{A8}/TPUR

2.5 力学性能

填充剂对橡胶的补强作用与填充剂的粒径、表面活性和结构性有关. 大量实验表明, 粒径越小、表面活性越大、结构性越高, 补强效果越好. REC 为片层状规则间层矿物, 片层厚度只有 2 nm 左右, 且在两维方向上具有补强作用, 因此, 如果将 OREC_A 加入到 TPUR 中并使 OREC_A 片层撑开甚至是剥离, 补强效果将会更好. 图 6 和图 7 分别为不同含量 REC、OREC_A 与 TPUR 复合后材料力学性能之间的关系.

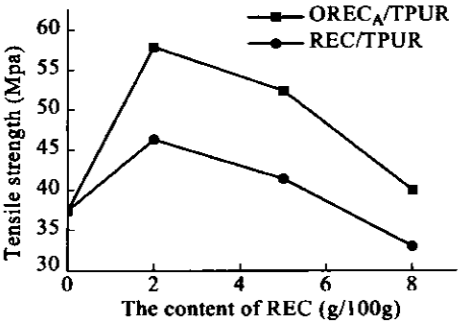


Fig.6 The tensile strength of REC/TPUR, OREC_A/TPUR

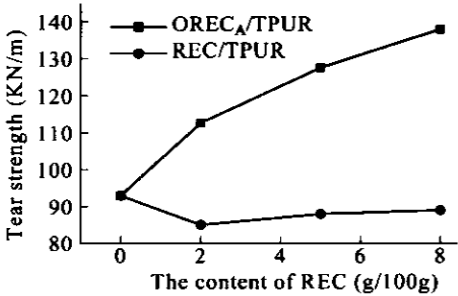


Fig.7 Tear strength of REC/TPUR and OREC_A/TPUR in different contents

由图 6 可知,在 $OREC_A$ 填充量为 2 份时,复合材料的拉伸强度达到最大值,由纯 TPUR 的 37.2 MPa 增大到 53.1 MPa,增幅达 42%。随后,拉伸强度随 $OREC_A$ 含量的增加而降低。但 $OREC_A$ 含量在 5 份以前都具有增强效果,在 5 份以后拉伸强度与纯 TPUR 相比有所降低。这是因为,在含量较小时, $OREC_A$ 在 TPUR 中可以达到较好的分散,增强材料分散的颗粒较小,又由于 $OREC_A$ 和 TPUR 之间具有良好的界面粘结,它们之间存在着各种物理与化学连接作用,复合材料的拉伸强度增大。随着 $OREC_A$ 含量的增加,分散在基体材料中的 $OREC_A$ 的颗粒逐渐增大,增强材料失去了应有的表面与界面效应,材料的拉伸强度下降。

从图中还可以看出,未处理的粘土与 TPUR 复合后的性能与含量之间的关系。REC 含量对 REC/TPUR 复合材料的拉伸强度的影响关系与

$OREC_A$ /TPUR 相似,只有 REC 增强效果不如 $OREC_A$ 。

由图 7 撕裂强度曲线可知,在所加增强材料范围内,随 $OREC_A$ 含量增加,撕裂强度增加,由 92.8 kN/m 提高到 138.8 kN/m,提高了 49%,并有继续增强的趋势。这是因为分散在基体中 $OREC_A$ 含量的增加,分子间的连接点增多,内耗增大,因此撕裂强度随之而增大。REC/TPUR 复合材料的撕裂强度在所研究范围内是小于原材料的撕裂强度,原因是未改性的原土是属于亲水疏油性,在和 TPUR 混合时由于表面粘接性不好,并在 TPUR 中不能得到很好的分散,在复合材料中由于团聚而产生缺陷,从而使撕裂强度降低。

综上所述,采用十二烷基季铵盐制备的有机 $OREC_A$,通过熔融插层技术成功地制备了 $OREC_A$ /TPUR 纳米复合材料。

REFERENCES

- 1 Lincoln D M, Vaia R A, Wang Z G, Hsiao B C. *Polymer*, 2001, 42: 1621 ~ 1631
- 2 Agag T, Koga T, Takeichi T. *Polymer*, 2001, 42: 3399 ~ 3408
- 3 Suh D J, Lim Y T, Park O O. *Polymer*, 2000, 41: 8557 ~ 8563
- 4 Park Cheon Il, Park O Ok, Lim Jae Gon, Kim H J. *Polymer*, 2001, 42: 7465 ~ 7475
- 5 Pham Hoai Nam, Pralay Maiti, Okamoto M. *Polymer*, 2001, 42: 9633 ~ 9640
- 6 Zhang Liqun(张立群), Wang Yizhong(王一中), Wang Yiqing(王益庆). *Journal of Special Type Rubber(特种橡胶制品)*, 1998, 19(2): 6 ~ 9
- 7 Wang Youping(吴又平), Zhang Liqun(张立群), Wang Yizhong(王一中). *Chinese Journal of Materials Research*, 2000, 14(2): 188 ~ 192
- 8 Chen T K, Tien Y I, Wei K H. *Polym*, 2000, 41: 1345 ~ 1353
- 9 Tien Y I, Wei K H. *Polym*, 2001, 42: 3212 ~ 3221
- 10 Jiang Tao(江涛), Liu Yuanjun(刘源骏). *Rectorite(累托石)*. Wuhan(武汉): Science and Technology of Hu Bei Press(湖北科学技术出版社), 1989. 8 ~ 15
- 11 Xu Weibing(徐卫兵), Ge Mingliang(戈明亮), He Pingsheng(何平笙). *Chain Plastices(中国塑料)*, 2000, 14(11): 27 ~ 31
- 12 Lin Wei(林蔚), Zhang Dunhai(张盾海), Li Qingshan(李青山), Wu Guangfu(武广富). *Journal of Qiqihar University(齐齐哈尔大学学报)*, 2000, 16(4): 9 ~ 12
- 13 Wang Shengjie(王胜杰), Li Qiang(李强), Qi Zongneng(漆宗能). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (2): 129 ~ 133
- 14 Wang Shengjie(王胜杰), Li Qiang(李强), Qi Zongneng(漆宗能). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (2): 149 ~ 153
- 15 Zhang Jianzhong(张建中), Yang Chuazheng(杨传铮). *Foundation of X-Radial's Diffraction of Crystal(晶体 X-射线衍射基础)*. Nanjing(南京): Nan Jing University Press(南京大学出版社), 1992. 10 ~ 15

STUDY ON NANOCOMPOSITES OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE WITH RECTORITE CLAY

MA Xiaoyan¹, LU Haijun¹, LIANG Guozheng¹, YAN Hongxia¹, LÜ Meili²

(¹ Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

(² Xi'an Haixin Pharmaceutical Co., Ltd., Xi'an 710076)

Abstract Composites of thermotropic polyurethane (TPUR) with rectorite and organic rectorite clays of different composition were prepared by melt processing. The organic rectorite (OREC_A) was obtained in an ion-exchange reaction of rectorite with quaternary ammonium salt. The composites were characterized by using FTIR, WAXD, SEM and mechanical measurements. It was found that the layer spacing of OREC_A crystals increased and even disappeared, when they were mixed with TPUR. These results implied the intercalation phenomenon and the nanoscale dispersion of OREC_A in the composites. The tensile strength of TPUR composites with 2 parts of OREC_A was about 42% higher than that of the pure TPUR. With increasing the OREC_A content the tensile strength of the composites increased noticeably. An increase from 92.8 kN/m to 138.8 kN/m was observed when 8 parts of OREC_A was added in the composites.

Key words Nanocomposites, Organic clay, Rectorite, Thermoplastic polyurethane