

·研究简报·

聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料的制备与性能研究*

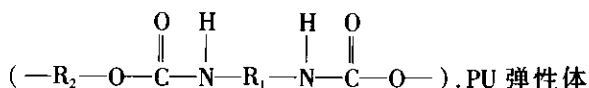
程爱民¹ 田艳¹ 韩冰¹ 嵇根定¹ 吴石山^{1**} 沈健^{1,2}

(¹南京大学表面和界面化学工程技术研究中心 南京 210093)

(²南京师范大学化学与环境科学学院 南京 210097)

关键词 聚氨酯, 蒙脱土, 溶液插层, 纳米复合材料

纳米复合材料由于其纳米尺寸效应, 表面效应以及纳米粒子与基体界面间强的相互作用, 具有优于相同组分常规复合材料的力学、热学等性能, 引起了人们的广泛关注. 用纳米材料改性聚合物, 制备纳米复合材料是获得高性能高分子复合材料的重要方法, 采用较多的是插层复合法, 可分为两类, 一是单体预先插层于层状结构填料的晶片层间, 然后聚合; 二是聚合物溶液或熔体直接插层于层状结构填料的晶片层间. 聚氨酯(PU)是由多异氰酸酯与多元醇通过加聚反应而形成的高聚物, 其重复结构单元是氨基甲酸酯链段



PU弹性体具有耐磨耗、耐油、耐化学腐蚀、耐撕裂、高弹性等优异性能, 有关其填充改性研究一直比较活跃. PU中加入普通填料后, 通常是强度提高, 但断裂伸长率下降. 1998年以来, Pinnavaia等^[1-3]相继报道了PU弹性体/粘土纳米复合材料的研究. 漆宗能等^[4-7]也报道了该方面的研究. 结果表明, 与一般的聚氨酯/无机填料复合材料不同, PU/粘土纳米复合材料具有更高的比强度和比模量, 而且其韧性不但未见降低, 甚至略有增加, 表现出很好的综合性能.

关于PU/粘土纳米复合材料大都采用单体插层复合法制备^[1,4-6], 也有采用溶液或熔融法制备纳米复合材料的研究报道^[2,3,7]. 本文以溶液插层的方法, 制备了PU/蒙脱土(MMT)纳米复合材料, 研究了有机改性MMT片层层间距的变化和其在PU基体中的分散情况以及复合材料的力学性能、热稳定性和吸水性. 研究结果表明, 本研究制备的PU/MMT纳米复合材料是插层型纳米复合材料;

与直接用MMT和PU复合制备的材料相比, 采用有机MMT制备的PU纳米复合材料具有较好的力学性能.

1 原料

二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI, CP级, 美国Huntsman公司), 二羟基聚氧化丙烯醚(PPG, $\bar{M}_n = 2000$, 美国Arch公司), 1,4-丁二醇(1,4-BD, CP级, 上海化学试剂公司), *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, AR级, 上海试剂一厂), 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, AR级, 上海凌峰化学试剂有限公司), 蒙脱土(MMT, 阳离子交换容量CEC约为110 mmol/100 g, 南京汤山膨润土厂).

2 有机蒙脱土的制备

5 wt% MMT水溶液中加入过量的CTAB水溶液, 80℃下搅拌4 h后抽滤, 用去离子水洗至无Br⁻ (以0.1 mol/L的AgNO₃溶液检验滤液至无沉淀为止), 真空干燥, 研磨, 过325目筛得到有机蒙脱土(OMMT).

3 PU和PU/OMMT复合材料的制备

按照MDI/PPG/1,4-BD = 2/1/1, 3/1/2及4/1/3的摩尔比, 以本体法合成PU. 反应装置脱水后通入干燥N₂保护, 加入计量的MDI升至70℃, 熔融后加入PPG升至80℃, 维持2.5 h, 降至40℃, 加入1,4-BD, 快速搅拌1 min, 真空脱泡后入模, 熟化后即得PU. 取一定量PU加入DMF溶解后, 按2%, 5%, 8%, 10%的质量比加入OMMT, 室温搅拌一段时间后, 再以超声进行分散, 倒入模具成膜, 得到PU/OMMT纳米复合材料.

4 测试

采用日本岛津XRD-6000衍射仪进行连续记谱扫描, CuKα为辐射源, 管电压30 kV, 管电流

* 2002-12-16 收稿, 2003-03-19 修稿; 南京大学分析测试基金资助项目; ** 通讯联系人

30 mA,扫描速率 4(°)/min.用日本 JEOL 公司 JEM-200CX 型透射电镜观察了 MMT 片层在 PU 基体中的分散状态,试样以环氧树脂包埋经超薄切片得到.采用美国 CSI 公司的 Instron 4466 测试仪,试样尺寸 56 mm×5 mm×0.5 mm,拉伸速度 500 mm/min.

采用美国 TA Instruments 公司的 SDT2960 分析仪进行热重分析,温度范围是室温至 500℃,升温速率 5 K/min,N₂ 气氛.吸水率测定是将样品(样品尺寸为 50 mm×20 mm×0.2 mm)完全浸入蒸馏水(25±0.5℃)中,24 h 后取出,迅速擦去样品表面的水,称重.吸水率按 $(W - W_0)/W_0$ 计算,这里 W_0 为浸水前的样品重量, W 为浸水 24 h 后的样品重量.

5 WAXD 分析

图 1 为 MMT、OMMT、PU(MDI/PPG/1,4-BD = 3/1/2)/OMMT 复合材料的 WAXD 谱图.由图 1 可见,MMT 在衍射角 2θ 为 5.78°处出现强的(001)面衍射峰,对应的硅酸盐片层间距为 1.53 nm.而 OMMT 的衍射峰出现在 4.27°处,其强度有所下降.与 MMT 相比,OMMT 的(001)面衍射峰向小角方向移动了 1.51°,其硅酸盐片层间距扩大到 2.07 nm,表明体积较大的烷基铵阳离子已与 MMT 层间的金属离子发生了交换,CTAB 已经插层到 MMT 层间.纯 PU 在衍射角 2θ 为 1.5~10°间无衍射峰,而采用溶液插层法制备的 PU/OMMT 复合材料中 MMT 的(001)面衍射峰出现在 2.51°处,进一步向小角方向移动,硅酸盐片层间距扩大到 3.52 nm.这表明通过溶液插层,PU 分子链进入了 OMMT 片层间,从而使其片层间距进一步增大.从图 1 还可看到随着 OMMT 含量增加,2.51°处衍射峰强度增强.

对于溶液插层来说,高聚物是借助于溶剂的作用才插层于层状结构的填料中.有机 MMT 片层间长链烷基铵阳离子的溶剂化以及 MMT 层间溶剂分子退出被置换成聚合物分子链所产生的熵增加超过了聚合物分子链进入 MMT 层间所损失的构想熵,使 $\Delta G < 0$,从而实现高聚物的溶液插层^[8].

图 2 是不同硬段含量的 PU/OMMT(95/5)复合材料的 WAXD 谱图.PU 投料比 MDI/PPG/1,4-BD 为 4/1/3,3/1/2 和 2/1/1 所得到的复合材料的衍射峰分别在 2.59°,2.51°和 2.36°,对应的层间距约为 3.41 nm,3.52 nm 和 3.74 nm.这表明硬段含量越

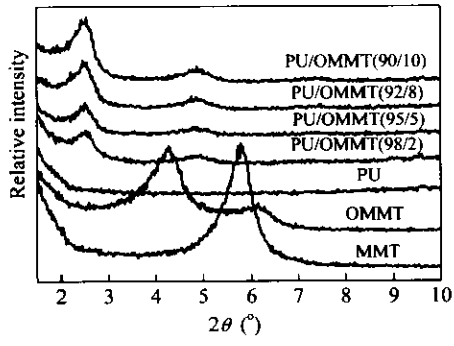


Fig. 1 WAXD patterns of MMT,OMMT,PU(3/1/2) and PU/OMMT

高,越不利于 PU 分子链插层.因为硬段含量提高,PU 分子链的刚性就增加,插层进入硅酸盐片层间更困难^[3].

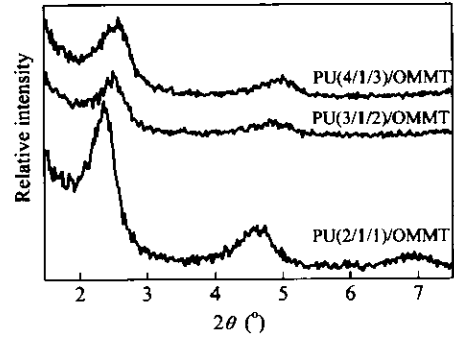


Fig. 2 WAXD patterns of PU/OMMT (95/5) with different hard segment ratio

由图 3 可见,纯 PU(MDI/PPG/1,4-BD = 3/1/2)及不同 OMMT 含量的 PU/OMMT 复合材料均在 2θ 为 20°处出现衍射强度较弱的宽峰,这归结为 PU 分子链短程有序的排列^[3].随 OMMT 含量增加,PU/OMMT 复合材料的衍射峰变宽,强度减弱.这可能是由于 MMT 片层的存在束缚了 PU 分子链

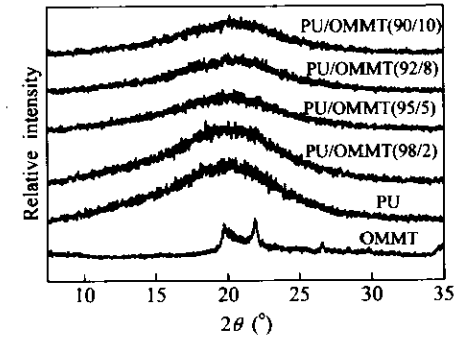


Fig. 3 WAXD patterns of OMMT,PU(3/1/2) and PU/OMMT

的运动,导致它的有序排列程度下降而引起的。

6 TEM 分析

采用透射电镜进一步观察了 MMT 片层在 PU 基体中的分散情况,如图 4 所示.图中的透明部分是 PU,黑色线状条纹是分散在 PU 基体中的 MMT 片层.TEM 图显示 PU/OMMT 复合材料中 MMT 片层在近程仍保留其层状结构,而远程是无序的,MMT 层间距约为 3~4 nm,与前面 WAXD 的结果一致.因此本研究制备的 PU/MMT 复合材料是插层型纳米材料。

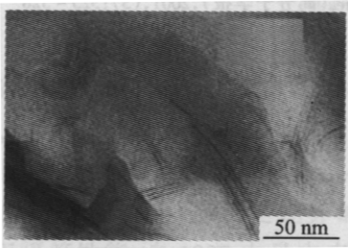


Fig. 4 TEM photograph of PU/OMMT (95/5)

看出,PU/OMMT 纳米复合材料的吸水率随 OMMT 含量增加而下降.在 PU 基体中存在着分散的,大尺寸比的硅酸盐片层,水分子要通过围绕该片层的弯曲路径才能通过材料表面进入里层,这就增加了水分子进入 PU/OMMT 材料的自由通道的长度^[2].因此,OMMT 含量越高,需要通过的通道就越长,复合材料的吸水性下降。

Table 1 Mechanical properties of PU and PU/MMT composites

MMT content (wt %)	Tensile strength (MPa)	Tear strength (kN/m)	Elongation at break (%)
0	10.5	36.4	1087
2	10.7	32.3	858
5	10.0	36.4	938
8	9.5	39.2	926
10	8.3	37.6	893

Table 2 Mechanical properties of PU and PU/OMMT nanocomposites

OMMT content (wt %)	Tensile strength (MPa)	Tear strength (kN/m)	Elongation at break (%)
0	10.5	36.4	1087
2	13.8	42.2	1154
5	14.6	44.7	1238
8	15.0	46.5	1287
10	14.0	43.6	1195

Table 3 Water absorption of PU and PU/OMMT nanocomposites

OMMT content (wt %)	0	2	5	8	10
Water absorption (%)	36.5	35.7	34.7	33.8	32.6

7 力学性能

PU/MMT 复合材料和 PU/OMMT 纳米复合材料的力学性能分别见表 1 和表 2.可以看出,未经有机化处理的 MMT 对 PU 没有增强作用,其复合材料的拉伸强度随 MMT 用量增加而下降.这是由于 PU 与 MMT 不相容,两相间界面粘结差的缘故.而对于 PU/OMMT 纳米复合材料,加入少量的 OMMT 后,复合材料的拉伸强度,断裂伸长率和撕裂强度均有提高,且随 OMMT 含量增加,三者的上升幅度提高,当 OMMT 含量为 8 wt% 时,拉伸强度,断裂伸长率和撕裂强度达最大值,分别为 15.0 MPa,1287% 和 3.53 MPa,比纯 PU 提高 43%、18.4% 和 26%.其后,随 OMMT 含量进一步增加,复合材料的力学性能略有降低,可能是部分 OMMT 的分散程度下降引起的.PU/OMMT 纳米复合材料在强度提高的同时,其断裂伸长也有提高,表明纳米填充复合材料能同时实现增强和增韧,这是常规填料达不到的.强度的提高归结为纳米尺度效应和强的界面粘结;断裂伸长率的提高可能在于 OMMT 中含有的季铵离子的塑性效应,即有利于在基体内形成悬挂链^[1]。

8 吸水性

由于 PU 中软段组分聚醚含量较高,而聚醚本身亲水性较好,另一方面 PU 分子链中含有支链降低了材料的致密性,所以 PU 和 PU/OMMT 材料均表现出高的吸水性(表 3).从表 3 数据还可

9 TGA 分析

以 TGA 曲线外推基线与曲线最大斜率处切线的交点的温度作为热失重的初始温度(T_i),选 DTG 曲线的峰温作为热失重的最高分解温度(T_{max}).PU 和 PU/OMMT 复合材料的 TGA 分析结果见表 4.

Table 4 The TGA results of PU and PU/OMMT

OMMT content (wt %)	T_i (°C)	T_{max} (°C)	T_{10} (°C)
0	277	347	376
2	279	363	379
5	278	363	378
8	270	366	383
10	266	367	383

材料的热失重大致可分为两个阶段(以下标 I 和 II 表示).在第一阶段,OMMT 含量为 2 wt% 和 5 wt% 时的 PU/OMMT 复合材料的初始分解温度与纯 PU 大致相等,说明是 PU 分子链的分解;当 OMMT 含量大于 5 wt% 时,复合材料初始分解温度降低了 7~11℃ 左右,说明是 OMMT 中的插层剂先行分解,DTG 曲线在此阶段也出现多重峰,

所以第一阶段在含量 OMMT 大于 5 wt% 时耐热性较差. 在第二阶段, PU/OMMT 复合材料的分解时间比纯 PU 延迟, 初始分解温度增加了 16 ~ 20 °C, 最高分解温度也相应增加. 原因是复合材料中的

PU 分子链受到 MMT 片层的约束作用, 从而导致 PU/OMMT 复合材料热稳定性提高. Chen 的研究也得到了类似结果^[2].

REFERENCES

- 1 Wang Z, Pinnavaia T J. *Chem Mater*, 1998, 10: 3769 ~ 3771
- 2 Chen T K, Tien Y I, Wei K H. *Polymer*, 2000, 41: 1345 ~ 1353
- 3 Tien Y I, Wei K H. *Polymer*, 2001, 42: 3213 ~ 3221
- 4 Ma Jisheng(马继盛), Qi Zongneng(漆宗能), Zhang Shufan(张树范). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 2001, (3): 325 ~ 328
- 5 Hu Y, Song L, Xu J, Yang L, Chen Z, Fan W. *Colloid Polym Sci*, 2001, 279: 819 ~ 822
- 6 Jia Lixia(贾丽霞). *Fiber Composites(纤维复合材料)*, 2001, (2): 10 ~ 12
- 7 Chang J H, An Y U. *J Polym Sci: Polym Phys*, 2002, 40(7): 670 ~ 677
- 8 Wang Shengjie(王胜杰), Li Qiang(李强), Wang Xinyu(王新宇), Qi Zongneng(漆宗能). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 1998, (2): 129 ~

133

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE/ MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

CHENG Aimin¹, TIAN Yan¹, HAN Bing¹, JI Gending¹, WU Shishan¹, SHEN Jian^{1,2}

(¹ Research Center of Surface & Interface Chemical Engineering & Technology, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² College of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

Abstract A kind of polyurethane/organically modified montmorillonite (PU/OMMT) nanocomposite based on poly(propylene glycol), 1,4-butanediol and 4,4-diphenylmethane diisocyanate was prepared by solution intercalation technology. The results of wide angle X-ray diffraction and TEM showed that the gallery distance of OMMT in the PU matrix was 3 ~ 4 nm. As the hard segment content increased, the molecular chains of PU had difficulty in diffusing into the silicate layer galleries for intercalation. Transmission electron microscopy photographs showed that OMMT layers were dispersed well into the PU matrix on the nanometer scale, and an ordered intercalation structure was obtained. Compared with those of pure PU, the tensile strength, the tear strength and the elongation at break increased by about 43%, 28% and 18% for PU/OMMT(92/8), respectively. The water absorption decreased with increasing the amount of OMMT. Thermogravimetric analysis showed that the PU/OMMT nanocomposites displayed a little higher thermal resistance than that of pure PU in the second pyrolysis stage.

Key words Polyurethane, Montmorillonite, Solution intercalation, Nanocomposites