

聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料的合成与性能*

宋晓艳¹ 张玉清¹ 张杰² 李俊贤^{2**}

(¹河南科技大学化工与制药学院 洛阳 471003) (²黎明化工研究院 洛阳 471001)

摘 要 采用聚氨酯本体预聚法,利用原位插层聚合合成了聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料.通过 X-射线衍射(XRD)和 Molau 实验研究了蒙脱土在复合材料中的分散情况.红外分析(IR)表明随着蒙脱土含量的增加,复合材料羰基氢键减少.动态力学分析(DMA)以及差热分析(DSC)结果说明随着蒙脱土含量的增加,材料的玻璃化温度降低.聚氨酯纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率同时提高,表现出较好的力学性能.

关键词 纳米复合材料, 聚氨酯, 蒙脱土, 插层聚合

聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料是最近迅速发展起来的新材料.由于其具有常规复合材料所没有的形态和优异的性能而引起科技界和工业界的广泛关注.尼龙/粘土纳米复合材料^[1-3]首先证实了其机械性能的增强.此后,纳米复合材料在很多领域相继出现,例如环氧树脂/粘土^[4,5]、聚丙烯/粘土^[6]、不饱和聚酯/粘土^[7]、聚苯乙烯/粘土^[8]等纳米复合材料,它们都证明了复合材料综合性能的提高.

聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料的研究也非常活跃.Zhen 等^[9]首先制备了聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料,研究了有机蒙脱土在多元醇聚醚中的分散性;Zilg 等^[10]将一种氟云母引入聚氨酯基体制备了纳米复合材料,其拉伸强度和断裂伸长率均增加;马继盛等^[11]和 Yao 等^[12]制备的聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率同时提高.Chen 等^[13,14]和 Tien 等^[15]用二甲基甲酰胺作溶剂、聚四氢呋喃醚二醇为软段合成了聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料,其机械性能有明显提高;Tien 等^[16]就蒙脱土对复合材料的氢键和力学性能的影响进行了详细研究;Hu^[17]等就硬段和蒙脱土的含量对聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料的影响做了考察.本文以低不饱和度聚醚二元醇为软段、二苯基甲烷二异氰酸酯和 1,4-丁二醇为硬段、并以十八烷基胺改性的有机蒙脱土作为填料,采用聚氨酯本体预聚法,利用原位插层聚合的方法制备了性能优异的聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料,并研究了蒙脱土对复合材料氢键及玻璃化温度的

影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),烟台万华聚氨酯股份有限公司;低不饱和度聚醚二醇(PPG, $\overline{M}_n = 2000$), Arco 化学公司;钠-蒙脱土(Na-Montmorillonite, 简称 Na-Mont.), 阳离子交换容量 CEC = 83 meq/100 g, 粒径 40 ~ 70 μm , 张家口清河化工厂;1,4-丁二醇,分析纯,用前经脱水;十八烷基胺,分析纯, Aldrich 公司.

1.2 有机蒙脱土的制备

将钠-蒙脱土配制成 2 wt% 的钠-蒙脱土悬浮液,搅拌 1 h,然后于 80℃ 搅拌状态下,加入稍过量已配制好的十八烷基氯化铵(十八烷基胺和计量的盐酸配制而成)水溶液,剧烈搅拌 8 h,然后抽滤,并用水洗至无 Cl^- (用 0.1 mol/L 的 AgNO_3 溶液检测无白色沉淀),真空干燥至恒重并研碎成粉末(经 325 目标准筛筛选),即得有机蒙脱土(Organomont.).

1.3 聚氨酯和聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料的制备

聚氨酯的制备是采用两步法合成.第一步,先将 PPG 在 110℃ 真空 ($< 3 \times 133.322 \text{ Pa}$) 下脱水 3 h,然后按一定比例加入到装有 MDI 的三口瓶中,于 $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ 反应 2.5 h 得到预聚物.第二步,于 78℃ 下将计量的 1,4-丁二醇加入预聚物中,剧烈搅拌均匀,真空下脱气至无气泡浇入模具于 100℃ 下固化 4 h,后熟化 12 h,即得纯聚氨酯

(PU0)。

聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料的制备是将已经脱水的 PPG 分别与质量分数为 1%、3%、5%、的有机蒙脱土混合于密闭容器中搅拌 50 h,然后于超声波中分散 3 h,使有机蒙脱土均匀分散于 PPG 中.用不同含量蒙脱土的 PPG 按聚氨酯合成步骤制得:1%、3%、5%有机蒙脱土含量的聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料样品(分别记作 PU1、PU3、PU5)。

1.3.1 Molau 实验^[18] 分别取 0.5 g 不同蒙脱土含量的复合材料试样放于试管中,再分别加入 6 mL DMF 使之溶解得到分散体系,室温放置 3 天,观察试样的分散情况。

1.3.2 测试与表征 X-衍射(XRD)测试采用 Philips x'pert pro 型 X 射线衍射仪进行连续扫描,实验条件为 CuK α ($\lambda = 0.15406$ nm)辐射,后单色器,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度 0.04 °/s;红外分析采用 PE-580B 型光谱仪,测试条件是在 80 ~ 85℃下,在溶剂 DMF 中溶解 30

min,涂膜于溴化钾盐片,真空下干燥,除去溶剂;动态力学分析采用 DMA983 动态力学分析仪,固定频率 1 Hz,升温速度 5 K/min,氮气氛围;差示扫描量热法(DSC)采用美国 TA 公司的 DSC2010 差示扫描量热仪,升温速度 10 K/min,氮气氛围;拉伸强度按 GB528-82 标准使用 Instron 1185 万能试验机测试,拉伸试样为 I 型,拉伸速度为 200 mm/min;硬度按国家标准 GB531-76 方法测试。

2 结果与讨论

2.1 复合材料中蒙脱土片层的分散状态

图 1 为蒙脱土(a)和样品(b)的 XRD 图,从图 1(a)可以看出,Na-蒙脱土在改性后其特征衍射峰的位置由 6.99°移到了 4.55°。由 Bragg 方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ (此处 d 是硅酸盐片层之间的距离, θ 为衍射角, λ 为入射 X-射线波长)计算出其片层间距由 1.27 nm 增加到了 1.98 nm,升高了 0.71 nm。说明了十八烷基铵离子已经插入到了蒙脱土片层间,并使片层间距增大。

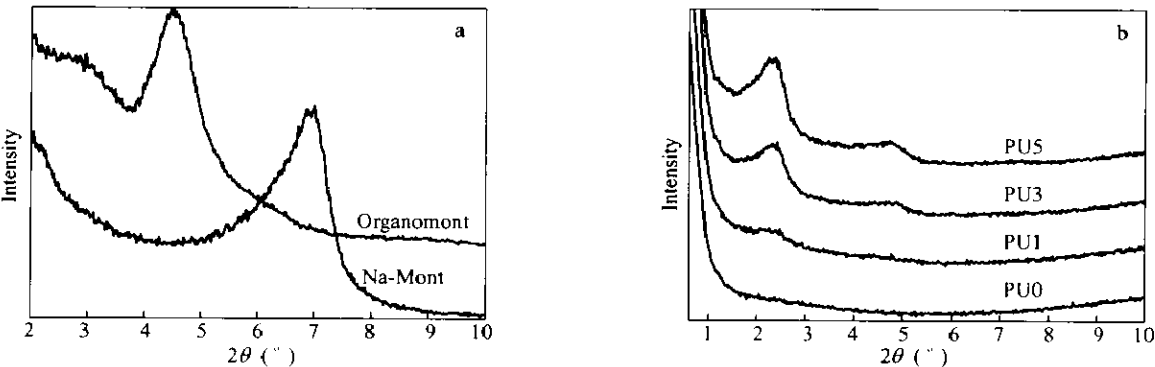


Fig. 1 The XRD pattern of montmorillonite(a) and PU/Mont composite with different montmorillonite content (b)

从图 1(b)得到复合材料中蒙脱土的(001)面衍射峰所对应的 2θ 角度及平均片层间距列于表 1 中,可以看出复合材料中蒙脱土的(001)面衍射峰向小角方向移动,这表明在插层聚合过程中,蒙脱土片层间距进一步加大,但 Mont 衍射峰未消失,说明是插层型复合材料;随蒙脱土含量的增加,衍射峰更加明显,PU5 的 XRD 谱线中在 1.8 ~ 1.9 nm 处仍然存在小而宽的漫射峰,这可能是由于少量的有机蒙脱土没有参与插层聚合。

Table 1 The XRD result of montmorillonite and PU/montmorillonite nanocomposites with different montmorillonite content

	Na-mont	Organomont	PU1	PU3	PU5
2θ	6.99	4.55	2.13	2.23	2.31/4.73
d -Spacing (nm)	1.26	1.98	4.15	3.96	3.83/1.87

2.2 Molau 实验分析

为进一步了解蒙脱土在聚氨酯基体中的分散情况,可以通过 Molau 实验来说明.将纯聚氨酯及纳米复合材料分别在 DMF 中溶解后静置 3 天,纯聚氨酯溶于 DMF 中形成透明分散液;复合材料 PU1 和 PU3 在 DMF 中形成了均匀的分散液,溶有 PU5 复合材料的 DMF 底部有少量的蒙脱土沉淀,这说明蒙脱土在含量较低情况下,能较均匀分散于聚氨酯基体中,由于纳米尺度的蒙脱土片层与聚氨酯基体界面间存在着很强的相互作用,因此 PU1 和 PU3 溶解于 DMF 中后静置数天,复合材料中的蒙脱土都很难和聚氨酯基体发生分离,这与 XRD 结果是一致的。

2.3 红外分析

根据红外光谱可计算出聚氨酯及其复合材料的氢键度.图 2 为不同含量蒙脱土复合材料的 IR 图谱.从图中可以看出复合材料中各官能团的谱带与聚氨酯的一致,说明蒙脱土的存在并不影响聚氨酯的化学结构,1733 cm⁻¹和 1703 cm⁻¹分别是游离和键合羰基的特征吸收谱带^[16].以 2935 cm⁻¹处 C—H 吸收峰的强度为标准来控制涂膜厚度以保证各样品测试条件相同.

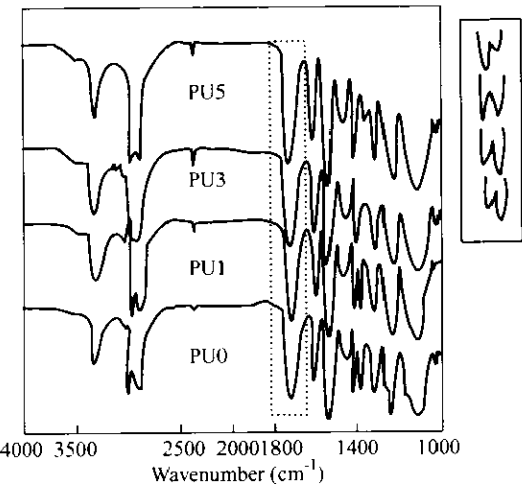


Fig. 2 The IR spectra of PU/montmorillonite nanocomposites and PU

从图 2 中各谱线可以看出,材料之间的羰基氢键度差别明显,可用氢键指数表示,即键合和游离吸收能力之比:

$$R = c_b \epsilon_b / c_f \epsilon_f$$

其中 c_b 和 c_f 分别为键合和游离(—C=O)基浓度; ϵ_b 和 ϵ_f 分别为键合和游离(—C=O)基消光系数,在一般情况下 $\epsilon_b/\epsilon_f = 1.0 \sim 1.2$.

当 $\epsilon_b/\epsilon_f = 1.0$ 时, $R = A_{1703}/A_{1733}$ (A_{1703} 和 A_{1733} 分别为键合和游离羰基的特征吸收强度).

纯聚氨酯及其复合材料的 R 值列于表 2,可知,随蒙脱土含量的增加, R 减小,当蒙脱土含量为 5% 时, R 最低,比纯 PU 约降低 28%.

Table 2 The result of R in PU/montmorillonite nanocomposites and PU

	PU0	PU1	PU3	PU5
R	1.163	1.087	0.962	0.840

2.4 蒙脱土对玻璃化温度的影响

玻璃化温度在聚氨酯体系中,一般指软段由玻璃态向高弹态转变的温度.图 3 为纯聚氨酯及其复合材料的力学损耗角正切 $\tan\delta$ 与温度的关

系曲线图, $\tan\delta$ 极大值对应的是玻璃化转变温度 (T_g).由图 3 可知,PU、PU1、PU3、PU5 的玻璃化温度分别为 -9.75°C 、 -11.16°C 、 -12.60°C 、 -16.50°C ,表明随着蒙脱土含量的增加,复合材料的玻璃化温度 T_g 降低.这种现象是比较特殊的,与其他的聚合物/粘土纳米复合材料的玻璃化转变温度的变化趋势完全不同.

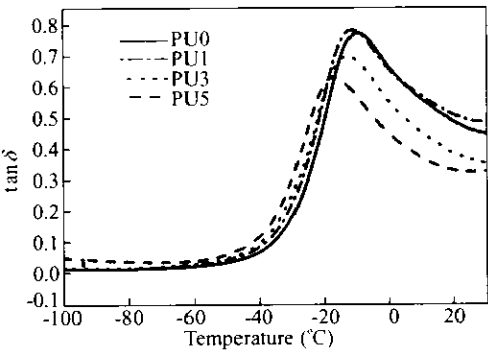


Fig. 3 The $\tan\delta$ curves of PU/montmorillonite nanocomposites and PU

为进一步证明蒙脱土对玻璃化温度的影响,对纯聚氨酯及其复合材料进行了 DSC 分析,结果如图 4 所示,PU0、PU1、PU3、PU5 的玻璃化温度分别为 -38.64°C 、 -39.10°C 、 -39.80°C 、 -39.80°C .表明在本研究范围内蒙脱土的加入,使材料的玻璃化温度降低,有助于软段运动,PU0 和 PU1 在约 170°C 和 200°C 处各存在一吸热峰,表明有硬段微区结晶,而 PU3 和 PU5 没有明显硬段微区结晶,进一步说明蒙脱土的加入妨碍了硬段微区有序和结晶,这与蒙脱土含量增加,氢键化程度下降趋势相对应.

因此,纳米蒙脱土在本文所研究聚氨酯纳米复合材料中使材料的氢键化程度降低、妨碍了硬段微区有序和结晶,从而有利于软段运动,与纯聚氨酯的“硬段氢键增加,相分离好、软段活动加大”的规律不同,而与文献^[19]指出“氢键减少,材料的 T_g 向低温方向移动”的常规体系相似.其原因可能与纳米尺度的蒙脱土片层大的比表面积、特殊的界面结构以及在一定条件下与聚氨酯基体界面间形成的纳米力学特性有关,这方面的工作还需要进一步研究.

2.5 力学性能

聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料的优异力学性能表现在拉伸强度和断裂伸长率同时得到提高.材料的拉伸强度、断裂伸长率和硬度列于表 3 中.

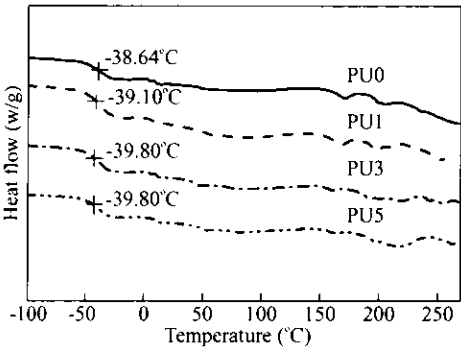


Fig. 4 The curves of DSC PU/montmorillonite nanocomposites and PU

可以看出,随蒙脱土含量增加,拉伸强度并非线性增加,PU1 和 PU3 分别比 PU0 约提高 30% 和 45%,再继续增加蒙脱土的含量,当达到 5% 时仅提高 23%,这是因为蒙脱土片层以纳米尺度分散于聚氨酯基体中形成的纳米效应使蒙脱土片层与聚氨酯基体之间的界面相互作用增强,PU3 的拉伸强度达到最高,当蒙脱土含量达到 5% 时,蒙脱土片层有部分聚集,导致了拉伸强度有所降低;对断裂伸长率而言,与拉伸强度有同样的趋势,由于

蒙脱土片层主要限制了硬段的活动性,自由的软段相对增多,因此随蒙脱土含量的增加,复合材料的断裂伸长率提高,PU3 达到最大值,比纯 PU 提高 34.7%,当蒙脱土含量达到 5% 时,部分蒙脱土发生聚集,即相当于普通填料,所以逐渐降低;硬度随蒙脱土含量增加而增加.

Table 3 The mechanical properties of PU/montmorillonite nanocomposites and PU

	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)	Hardnes (Shore A)
PU0	13.47	657	72
PU1	17.42	762	73
PU3	19.48	885	74
PU5	16.45	810	79

综上所述,采用聚氨酯本体预聚法,利用原位插层聚合合成了聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料. XRD 结果表明,材料为插层型纳米复合材料. IR、DMA、DSC 测试分析表明,在研究范围内,随蒙脱土含量的增加,复合材料的羰基氢键减少、玻璃化温度降低. 聚氨酯纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率同时提高,表现出较好的力学性能.

REFERENCES

1 Lan T, Gary W C, John W G. W00034372. 2000-06-15

2 Liu Limin(刘立敏), Qiao Fang (乔放), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Qi Zongneng(漆宗能). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998 (3): 304 ~ 309

3 Lincoln D M, Vaia R A, Wang Zhi-gang, Hsiao B. Polymer, 2001, 42: 9975 ~ 9985

4 Xu Weibing(徐卫兵), He Pingsheng(何平笙). Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2002, 18(1): 6 ~ 11

5 Chin I J, Albrecht T T, Kin H C, Russell T P, Wang J. Polymer, 2001, 42: 5947 ~ 5952

6 Ma Jisheng, Qi Zongneng, Hu Youliang. J Polym Sci, Polym Chem, 2001, 82: 3611 ~ 3617

7 Suh D J, Lim Y T, Park O O. Polymer, 2000, 41: 8557 ~ 8563

8 Wang Shengjie(王胜杰), Li Qiang(李强), Wang Xinyu(王新宇), Qi Zongneng(漆宗能). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1992, (2): 129 ~ 133

9 Wang Z, Pinnavaia T J. Chem Mater, 1998, 10: 3769 ~ 3771

10 Zilg C, Thomann R, Muhsaupt R, Finter J. Adv Mater, 1999, 11(1): 49 ~ 52

11 Ma Jisheng(马继盛), Qi Zongneng(漆宗能), Zhang Shufan(张树范). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (3): 325 ~ 329

12 Yao K J, Song M, Hourston D J, Luo D Z. Polymer, 2002, 43: 1071 ~ 1020

13 Chen T K, Tien Y I, Wei K H. Polymer, 2000, 41: 1345 ~ 1353

14 Chen T K, Tien Y I, Wei K H. J Polym Sci, Polym Chem, 1999, 37: 2225 ~ 2233

15 Tien Y I, Wei K H. Macromolecules, 2001, 34: 9045 ~ 9052

16 Tien Y I, Wei K H. Polymer, 2001, 42: 3213 ~ 3221

17 Hu Y, Song L, Xu J, Yang L, Chen Z, Fan W. Colloid Polymer Science, 2001, 279: 819 ~ 822

18 Ma Xiaoyan(马晓燕), Lu Haijun(鹿海军), Liang Guozheng(梁国正), Yan Hongxia(颜红侠), Lu Meili(吕美丽). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (1): 62 ~ 67

19 Ma Dezhu(马德柱)等. The Structure and Property of Polymer(高聚物的结构与性能). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1999. 188 ~ 195

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ELASTOMERIC POLYURETHANE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

SONG Xiaoyan¹, ZHANG Yuqing¹, ZHANG Jie², LI Junxian²

(¹ Department of Chemical and Pharmacy Engineering, Henan University of Science & Technology, Henan Luoyang 471003)

(² Li Ming Institute of Chemistry and Technology, Henan Luoyang 471001)

Abstract A novel elastomeric polyurethane/montmorillonite nanocomposite based on poly(propylene glycol), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol was synthesized by intercalative polymerization technology. Octadecylamine was used as swelling agents to treat Na- montmorillonite and form organomontmorillonite through ion exchange. Nanoscale dispersing of clay in the nanocomposite was analyzed by X-ray diffraction and Molau experiment. At the same time, X-ray diffraction result showed that the intercalated nanocomposites were formed. Hydrogen bonding in the hard segments of the synthesized polyurethane/montmorillonite nanocomposite was found to decrease with the increasing amount of montmorillonite, but reached a minimum at 5 wt% montmorillonite concentration, as was evidenced by FTIR studies. DMA and DSC results showed that the glass transition temperature was reduced with increasing of montmorillonite concentration. Introducing 3% organomontmorillonite in the composites resulted in a 45% increase in the tensile strength and a 35% increase in the elongation as compared to those of pure PU.

Key words Polymer nanocomposite, Polyurethane, Montmorillonite, Intercalative polymerization