

·研究简报·

有机蒙脱土改性聚氨酯纺丝研究*

刘新海¹ 刘 智² 赵 莹¹ 王笃金¹ 吴瑾光^{2**} 徐端夫¹

(¹ 中国科学院化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

(² 北京大学化学与分子工程学院 稀土材料化学及应用国家重点实验室 北京 100871)

关键词 蒙脱土/聚氨酯复合物, 纺丝, 力学性能, 粘土分散

无机纳米颗粒如二氧化硅、二氧化钛和有机改性层状硅酸盐添加到聚合物如塑料和橡胶基质中, 可以提高复合材料的某些力学性能、使用性能和热学性能, 如强度、模量、热变形温度、阻隔性能和阻燃性能等等。近年来, 将无机纳米颗粒加入到纤维基质中, 以期获得纳米复合纤维也成为国内关注的课题, 不断有这方面的研究报道出现^[1-6]。

聚氨酯材料具有特殊的微相分离结构, 性能优越, 应用广泛。随着纳米技术的发展, 聚氨酯纳米复合材料研究也成为国内外研究关注的热点, 这方面主要集中在聚氨酯弹性体、聚氨酯涂料和聚氨酯胶粘剂方面。如 Pinnavaia^[7] 等利用插层聚合首先制备了聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料, 并研究了有机蒙脱土在多元醇聚醚中的分散性; 马继盛等^[8,9] 考察了聚氨酯/有机蒙脱土复合物的力学性能; 薛书敏^[10] 等把改性后的有机蒙脱土加入到聚氨酯预聚体中制备了蒙脱土/双组分聚氨酯防水涂料, 纳米有机蒙脱土二维片层结构在其中解离成单层, 从而使纳米复合涂料的力学性能有所改善, 且吸水率明显降低; Osman^[11] 研究了含纳米蒙脱土聚氨酯的气和水的渗透性能; 原津萍^[12] 等制备了纳米金刚石/聚氨酯胶粘剂, 其耐磨性较之单纯的聚氨酯胶粘剂提高了 2.24 倍, 而且拉伸强度也提高了 27.8%。

蒙脱土改性纤维已报道的有聚酯/蒙脱土^[13]、聚丙烯/蒙脱土^[14]、尼龙/蒙脱土^[15] 等。聚氨酯弹性纤维, 俗称氨纶, 广泛应用于针织和弹性织物的生产。同其它合成纤维品种的发展一样, 在常规氨纶品种基本满足需求之后, 开始转向功能性氨纶的探索, 如保健型抗菌消臭氨纶、耐氯型氨纶、耐水解聚酯型氨纶, 特别适合袜口应用的高伸长低

应力氨纶以及耐热型氨纶等等。本文以氨纶干法纺丝工艺为例, 研究了改性蒙脱土的添加工艺, 应用插层聚合技术制备了纳米改性的醚基聚氨酯纤维。但是纺丝实验研究结果表明, 这种纳米改性聚氨酯纤维并没有达到预期的理想结果, 纤维的拉伸强度和断裂伸长率都没有明显改善。

1 主要原料和试剂

二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI), 烟台万华聚氨酯股份有限公司; 聚四氢呋喃二醇 (PTMG1800), 德国 BASF 公司; 其余所用试剂均为分析纯。钠-蒙脱土, 中科院化学所提供。

2 纺丝研究

2.1 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 (OMMT)。

2.2 预聚体的制备 在干燥氮气气氛下, 定量的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯和聚四氢呋喃二醇 (摩尔比 PTMG:MDI = 1:1.75) 进行预聚反应, 加入少量正丁醇控制预聚体分子量, 反应器温度 65~68℃, 反应时间 90 min。反应完成后, 降温至 50℃, 加 *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc) 溶解。

2.3 扩链及辅料的添加 扩链剂为乙二胺 (EDA) 和二乙胺 (DEA) (摩尔比 PTMG:MDI:EDA:DEA = 1:1.75:0.60:0.23) 等。将一定量的 OMMT 与扩链剂一起置于反应瓶中, 加入预聚体的 DMAc 溶液, 搅拌 0.5 h。扩链剂分 3 次加入。反应

* 2006-02-20 收稿, 2006-04-14 修稿; 国家“973”计划 (项目号 2003CB615602) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: wujg@pku.edu.cn

器温度控制在 10℃ 以下,反应进行到 1.5 h 加入抗紫外和抗氧化剂等辅料.继续反应 1 h 左右出料.控制纺丝原液的固含量为 33%,放置 24 h 后进行纺丝.

2.4 纺丝 采用干法纺丝法生产氨纶丝.纺丝原液经脱泡过滤后,以 2.6 cm³/min 速度从喷丝孔挤出,进入纺丝甬道.溶剂 DMAc 在甬道内被蒸干回收.卷绕速度为 517 m/min,上油率约为 5%.

3 纺丝液粘度测试

粘度测试采用上海恒平科学仪器有限公司 NJD-J 型旋转粘度计,测试温度 25℃.

4 聚氨酯纤维力学性能测试

测试仪器为常州纺织仪器厂 YG020A 型电子单纱强力机.

5 透射电镜观察

将改性氨纶纤维和由以改性氨纶纺丝液制得的薄膜以环氧树脂 SPURR 包埋,常温超薄切片.透射电镜观察在日立 H-800 型电子显微镜下完成,加速电压为 100 kV.

6 讨论

6.1 粘度 从图 1 首先观察到添加蒙脱土后纺丝溶液的粘度显著低于纯聚氨酯纺丝液,同时粘度随粘土含量的增加变化较小.这与通常聚合物溶液中加入无机填料导致溶液粘度增大的现象相反.这一现象表明蒙脱土的存在对溶液中聚氨酯的凝聚状态有显著影响.纺丝液在放置 24 h 过程中,粘度都呈现先升高后又下降的现象,这可能是纺丝液在静置过程中凝聚态结构发生变化引起的.

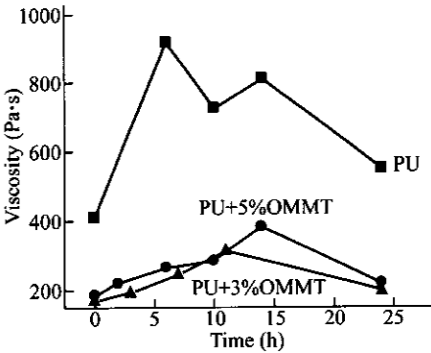


Fig. 1 The relationship of spinning solution viscosity versus standing time

6.2 力学性能

力学性能是纤维的主要应用指标.蒙脱土改性的氨纶纤维和纯氨纶纤维的力学性能见表 1.我们共进行了 10 次纺丝试验,其中 7 次纺丝成

功.从表中可看出,添加加有机蒙脱土后,纤维的断裂强度较纯氨纶纤维下降了.当蒙脱土含量在 5% 以下时,随其含量的增加,纤维断裂强度也随之下降.纤维断裂伸长率有小幅度增加,但是 300% 定伸应力降低了.以上结果表明,在聚氨酯纤维中加入蒙脱土并未出现在塑料中添加蒙脱土产生的增强增韧效果.以上实验结果与绝大多数纳米无机粒子改性聚合物纤维的研究报道相似^[10~15],即纳米粒子改性纤维的力学性能通常都没有明显的改善,反而有变差的趋势.

Table 1 Mechanical properties of fiber samples

OMMT content (wt%)	Tensile properties		Stress at elongation 300% (cN)
	Tensile strength (cN/dtex)	Elongation at break (%)	
0	1.32	540	12
0	1.36	540	12
5	0.84	560	9
2	1.05	550	10
3	0.82	590	8
2	1.11	560	11

6.3 纳米蒙脱土改性氨纶丝透射电镜观察

6.3.1 聚氨酯溶液成膜样品电镜观察结果

聚氨酯溶液成膜样品 TEM 照片如图 2 所示,样品

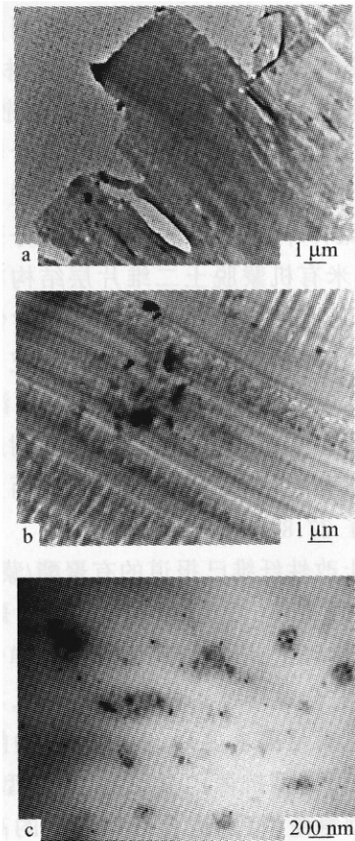


Fig. 2 TEM images of polyurethane-montmorillonite composite
a) PU; b) PU-2% OMMT; c) PU-3% OMMT

未经任何染色处理.蒙脱土为硅铝酸盐,含有大量的重原子,因此在视野中深色颗粒为蒙脱土.图中给出了纯聚氨酯膜及蒙脱土含量为 2% 和 3% 的聚氨酯薄膜样品放大照片.纯聚氨酯膜样品的电镜照片如图(a)所示,在图中没有出现如蒙脱土改性样品中可观察所到的深色颗粒.在含 2% 蒙脱土的聚氨酯膜样品中可观察到蒙脱土颗粒的尺寸从 100 ~ 200 nm 到 1 ~ 3 μm 不等.在含 3% 蒙脱土的聚氨酯膜样品中可以看出蒙脱土颗粒尺寸从几十纳米到几微米,分散较为均匀.电镜观察结果表明,大直径颗粒不均匀地分散在纤维中可能是性能不能改善的根本原因,只要能有效地改进分散工艺,可以将蒙脱土以纳米级微粒分散在聚氨酯基体中.

6.3.2 聚氨酯纤维样品电镜结果 图 3 是不同蒙脱土含量聚氨酯纤维的透射电镜照片,与图 2 基本相似,含 2% 蒙脱土的纤维可看到蒙脱土颗粒的尺寸为微米级,含 3% 蒙脱土的纤维中可观察到直径为 2 μm 的颗粒.

结合纺丝液粘度变化规律、复合纤维力学性能和透射电镜观察结果,我们可以得出如下结论,聚氨酯纺丝液中添加有机改性蒙脱土后,可以顺利纺制出纤维,所得改性纤维的断裂强度下降,断裂伸长略有改善.引起纤维力学性能下降的原因可能是(1)加入蒙脱土后,制备的聚氨酯纺丝液的凝聚态结构发生变化;(2)纤维的直径很小,纤维基质中颗粒粒径分散不一的蒙脱土成为纤维受力过程中的缺陷.考虑到纤维是直径很小的一维取向材料,纳米颗粒在树脂基体中的聚集很难避免,

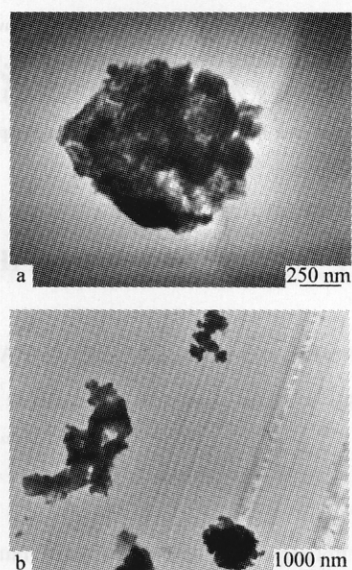


Fig. 3 TEM images of polyurethane-montmorillonite fiber
a) PU-2% OMMT; b) PU-3% OMMT

由此影响纤维的力学性能;因此将纳米颗粒加入到聚合物中制备“纳米复合纤维”的研究思路从实际应用的角度来看,还有许多工作要做.

综上所述,将有机改性蒙脱土加入聚氨酯纺丝液中,开展复合纤维的纺丝性能研究.研究结果表明加入蒙脱土后纺丝液的粘度不升高,反而下降,这说明该复合体系是一结构相当复杂的体系.在聚氨酯纤维中添加有机改性蒙脱土并不能显著改善纤维的性能,反而使其力学性能不如原纯纺丝液所得聚氨酯纤维.

致谢 感谢烟台氨纶股份有限公司提供纺丝设备及条件.

REFERENCES

- 1 Wang Rui(王锐), Wu Rongrui(武荣瑞), Zhang Dasheng(张大省), Xu Xi(徐僖). Journal of Beijing Institute of Clothing Technology (北京服装学院学报), 2004, 24(2): 640 ~ 644
- 2 Han Keqin(韩克清), Yu Muhuo(余木火). China Synthetic Fiber Industry(合成纤维工业), 2005, 28(2): 4 ~ 6
- 3 Wang Jiangtao(王江涛), Li Yun(李贻), Fu Zhongyu(付中玉), Tian Muchuan(田慕川). China Synthetic Fiber Industry(合成纤维工业), 2004, 27(4): 19 ~ 21
- 4 Peng Huaxiang(彭华湘), Zhu Meifang(朱美芳), Chen Yanmo(陈彦模). China Synthetic Fiber Industry(合成纤维工业), 2005, 28(3): 1 ~ 3
- 5 Dong Weiguo(董卫国), Huang Gu(黄故). Journal of Textile Research(纺织学报), 2002, 23(1): 22 ~ 23
- 6 Han Keqing(韩克清), Chen Ye(陈业), Yu Muhuo(余木火). China Synthetic Fiber Industry(合成纤维工业), 2004, 27(2): 17 ~ 19
- 7 Wang Z, Pinnavaia T J. Chem Mater, 1998, 10: 3769 ~ 3771
- 8 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
- 9 Ma J S, Zhang S F, Qi Z N. J Appl Polym Sci, 2001, 82: 1444 ~ 1448
- 10 Xue Shumin(薛书敏), Yang Sheng(杨胜), Zhang Fuzhong(张福中), Xu Qiusheng(徐秋生). China Building Waterproofing (中国建筑防水), 2003(9): 15 ~ 16
- 11 Osman M A, Mittal V, Lusti H R. Macromolecular Rapid Communications, 2004, 25: 1145 ~ 1149

- 12 Yuan Jinping(原津萍), Liang Zhijie(梁志杰), Chenwei(陈威). *Adhesion in China(粘接)*, 1999, 20(1): 1 ~ 2
- 13 Guan G H, Li C C, Zhang D J. *J Appl Polym Sci*, 2005, 95: 1443 ~ 1447
- 14 Zhang X Q, Yang M S, Zhao Y, Zhang S M, Dong X, Liu X X, Wang D J, Xu D F. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92: 552 ~ 558
- 15 Ergungor Z, Cakmak M, Batur C. *Macromolecular Symposia*, 2002, 185: 259 ~ 276

PREPARATION OF ORGANIC MONTMORILLONITE MODIFIED POLYURETHANE FIBERS

LIU Xinhai¹, LIU Zhi², ZHAO Ying¹, WANG Dujin¹, WU Jinguang², XU Duanfu¹

(¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(² State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications,
College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Polyurethane/montmorillonite nano-composites were synthesized, and then used for fiber spinning. The viscosity of the spinning solutions, dispersion of montmorillonite in cast films and drawn fibers, as well as the mechanical properties of polyurethane/montmorillonite fibers were investigated. The results indicated that the viscosities of spinning solutions containing montmorillonite were lower than that of the pure polyurethane solution, and the viscosity of spinning solutions increased after standing 24 h at room temperature. TEM images showed that montmorillonite particles were dispersed at the scale from nanometer to micrometer in fiber matrix. Compared with pure PU fibers, the mechanical properties of polyurethane/montmorillonite composite fibers were not improved except that the elongation at break was slightly increased.

Key words Organo-montmorillonite/polyurethane composite, Fiber spinning, Mechanical properties, Clay dispersion