

纳米层状双金属氢氧化物改性 PU/PMMA 的制备 及其弛豫行为*

余雯雯¹ 傅华康¹ 张德志³ 杜 森^{1,2**} 郑 强^{1,2}

(¹ 浙江大学高分子科学与工程学系 ² 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

(³ 中国船舶重工集团公司第七一五研究所 杭州 310012)

摘 要 采用原位聚合法,制备了聚氨酯(PU)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/层状双金属氢氧化物(LDH)纳米复合体系(PU/PMMA/LDH).通过广角X射线衍射(WXRD)、透射电子显微镜(TEM)对其结构和形貌进行了表征,并通过热失重(TGA)、动态力学分析(DMA)和宽频介电谱(BDRS)研究了LDH含量(φ)对PU/PMMA体系热稳定性和弛豫行为的影响.结果表明,当 $\varphi < 1$ wt%时,LDH在聚合物基体中以剥离结构为主,PU/PMMA/LDH体系的玻璃化温度(T_g)降低,最大损耗因子($\tan\delta_{\max}$)增大;而当 $\varphi > 1$ wt%时,LDH在聚合物基体中以插层结构为主,插层结构对聚合物分子链的限制使复合体系的 T_g 升高、 $\tan\delta_{\max}$ 降低.LDH表面与PU硬段间的氢键作用,使复合体系的 α 介电弛豫转变随 φ 增加而向高温方向移动,弛豫过程激活参数增大.

关键词 聚氨酯,聚甲基丙烯酸甲酯,纳米LDH,形态,弛豫

纳米粒子的尺寸与聚合物大分子链长处于同一数量级,对聚合物大分子链松弛的影响显著,极低的添加量即可大幅度提高聚合物的多项性能,故而近年来纳米粒子填充聚合物体系受到广泛关注^[1-5].纳米粒子填充体系的各项性能与聚合物基体高分子链的弛豫行为和相结构密切相关^[6,7].Nikaj等^[8]研究了纳米蒙脱土(MMT)对尼龙-6高分子链运动的影响,发现MMT和水均会影响高分子链的弛豫.费广涛等^[9]对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/SiO₂纳米复合体系的研究发现,内耗峰的峰高和主弛豫的激活参数以及次级弛豫的激活能随纳米SiO₂粒子用量的增大而增加.

层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides,LDH)是一种由二价金属、三价金属及羟基(—OH)组成的层板带正电荷、层间具有可交换的阴离子,且层间阴离子与层间水分子或层板上的羟基以氢键方式相结合的超分子组装体^[10].因其独特的层状结构、层间可调变的化学组成及粒子大小的可控,在粒子填充聚合物体系中获得了广泛应用^[11-13].其中,LDH填充聚氨酯

(PU)复合体系,多为微米级LDH粒子填充,而纳米LDH填充PU体系的相关研究鲜见报道.由于PU预聚物黏度较大,难以插入纳米LDH层间使LDH片层剥离,影响复合体系的性能.本文首先通过有机改性制备十二烷基硫酸根离子(DDS)插层的LDH(DDS-LDH),并将其均匀分散于甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体中,进行MMA原位预聚合,然后与PU预聚物共混、固化,借助于PMMA与PU间较好的相容性,提高纳米LDH在PU基体中的分散性.采用广角X射线衍射仪(WXRD)和透射电子显微镜(TEM)对PU/PMMA/LDH复合物的结构和形貌进行了表征,并通过热失重(TGA)、动态力学分析(DMA)和宽频介电分析(BDRS)考察了LDH含量(φ)对PU/PMMA体系热稳定性和弛豫行为的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

LDH,Mg-Al型,层间离子CO₃²⁻,平均粒径80 nm,自制^[14];甲基丙烯酸甲酯(MMA)、十二烷基硫酸钠(NaDDS),国药集团化学试剂有限公司产品;

* 2013-01-08 收稿,2013-04-03 修稿;国家自然科学基金(基金号 51173157)和中央高校基本科研业务费专项基金(基金号 2011QNA4025)资助.

** 通讯联系人,E-mail:dumiao@zju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13015

甲苯二异氰酸酯(TDI-80),日本 TCI 公司产品;聚醚多元醇,N210,分子量 1000,山西化工研究所产品;偶氮二异丁腈(AIBN)、二月桂酸二丁基锡、三羟甲基丙烷(TMP),上海阿拉丁公司产品.

1.2 LDH 的有机改性

将 LDH 加入至含微量盐酸的氯化钠盐水中,控制酸与盐的浓度分别为 3.3 mmol/L 和 1 mol/L,室温下恒速搅拌 12 h.待反应结束后,抽滤并用过量去离子水与无水乙醇冲洗,60 ℃真空干燥至恒重,得到层间为氯离子的 LDH(标记为 Cl-LDH).随后,将 Cl-LDH 加入至 NaDDS 的水溶液中, N_2 保护下在 80 ℃搅拌 24 h.待反应结束后,抽滤并用过量去离子水与无水乙醇冲洗,60 ℃真空干燥至恒重,得层间为十二烷基硫酸根离子的 LDH(记为 DDS-LDH),其中 DDS 含量为 37 wt%.

1.3 原位合成 PU/PMMA/LDH 纳米复合体系

在装有搅拌器、温度计的三口瓶中定量加入 N210,于 110 ~ 130 ℃真空(0.095 MPa)脱水 2 h,降温至 50 ℃,并加入计量 TDI($n(\text{TDI})/n(\text{N210})=2$),缓慢升温至 (80 ± 5) ℃,反应 2 h 后,在 85 ~ 90 ℃下真空脱气,制得-NCO 型 PU 预聚体(pre-PU).

在 100 mL 三口瓶中加入定量的 DDS-LDH 与 MMA,超声 20 min 后再加入 0.1 g AIBN. N_2 保护下在 60 ℃搅拌反应 1.5 h 后,加入 pre-PU 与 TMP(其中 pre-PU/MMA 质量比为 70/30),60 ℃下继续反应 1.5 h.之后,向反应体系中滴加 1 滴二月桂酸二丁基锡,并注入到模具中.于不同条件下烘箱内进行固化:60 ℃下 20 h,80 ℃下 3 h,100 ℃下 5 h. DDS-LDH 的加入量分别为 PU/PMMA 复合体系的 0.3 wt%,0.5 wt%,1 wt% 与 3 wt%,依次记为 PU/PMMA-0.3, PU/PMMA-0.5, PU/PMMA-1 和 PU/PMMA-3.

1.4 测试与表征

红外分析采用 Perkin-Elmer SP-1 型 FTIR 光谱仪(美国,KBr 压片,扫描范围 500 ~ 4000 cm^{-1});形貌观察采用 JEM-1230 型透射电子显微镜(日本,样品经冷冻超薄切片);结晶形态采用 Rigaku D/max-III B 型 X 射线衍射仪(日本,Cu 靶, $K\alpha$ 线, $\lambda=0.154$ nm,40 kV/30 mA, $2\theta=0.5^\circ \sim 50^\circ$);动态力学行为采用 TA Q800 型动态力学分析仪(美国,拉伸模式,应变 0.2%,升温速率 3 K/min);热稳-热解行为采用 Pyris-6 型热重分析仪(日本,升温速率 20 K/min,空气气氛);介电弛

豫行为采用 Novocontrol 宽频介电谱仪(德国,测试频率 0.1 ~ 10 MHz,测试温度 -50 ~ 150 ℃,10 K/min).

2 结果与讨论

2.1 DDS-LDH 和 PU/PMMA/LDH 复合体系的结构与形貌

图 1 给出了 LDH 有机改性前后的红外谱图.790 cm^{-1} 与 1358 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 LDH 层间的 CO_3^{2-} 的特征吸收;而 DDS 改性后,2840 cm^{-1} 和 2920 cm^{-1} 处出现了新吸收峰,对应于烷基的 C—H 伸缩振动.同时,在 1224 cm^{-1} 处出现了强吸收峰,为硫酸盐的伸缩振动峰.以上结果表明,经有机改性后,LDH 层间的 CO_3^{2-} 离子部分已被置换为 DDS.图 2 为 LDH 和 DDS-LDH 的 WXR D 谱图.由(003)可计算 LDH 层间距为 0.75 nm.另一方面,有机改性后,(003)衍射峰移向低角度 $2\theta=3.3^\circ$ 处,对应层间距为 2.67 nm,表明 DDS 已插至 LDH 层间^[12].

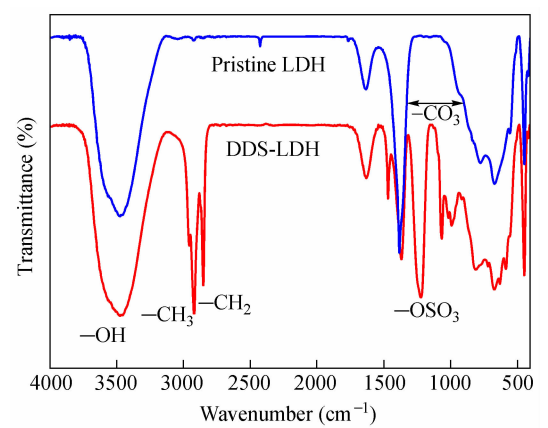


Fig. 1 FTIR spectra of pristine LDH and DDS-LDH

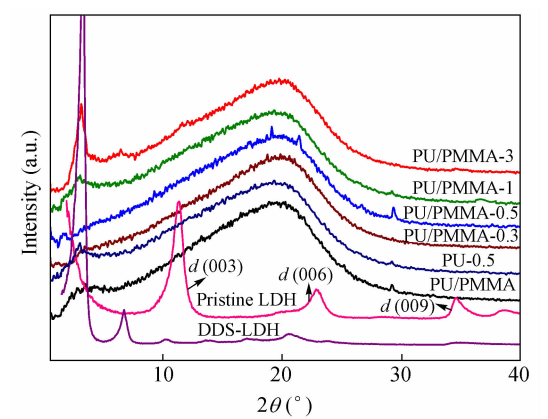


Fig. 2 WAXD patterns of PU/PMMA, PU/LDH and PU/PMMA/LDH composites

用 WXRD 表征原位聚合得到 PU/PMMA/LDH 聚合物基体中 LDH 的结构(见图 2). 可以看出,未加 MMA 的 PU/LDH 复合体系(LDH 含量为 0.5 wt%, LDH 经 DMF 溶剂超声处理后加入),在 (2θ) 为 3.3° 处仍有较明显的 (003) 晶面衍射峰. 而通过 MMA 原位预聚合插层, $\varphi = 0.3$ wt%, 0.5 wt% 时,复合体系的 (003) 晶面衍射峰消失, LDH 在聚合物基体中主要呈剥离状态. 当 $\varphi = 1$ wt% 时, (003) 衍射峰重新出现;当 φ 增至 3 wt% 时,该峰愈加明显. 此外,衍射峰位置 (2θ) 从 3.3° 变化为 3.1° 处,相应的层间距增大为 2.85 nm. 这表明聚合物分子链部分插入了 LDH 层间,复合体系中的 LDH 以插层结构为主. $2\theta = 20^\circ$ 的弥散衍射峰对应于非晶态的 PU 衍射峰^[15].

图 3 给出了用 TEM 观察 LDH 在 PU/PMMA/

LDH 复合体系聚合物基体中的分散形态. 可以看到,未加入 MMA 的 PU/LDH 复合体系中(图 3(a), 3(b)),部分 LDH 以小粒子形式存在,尺寸小于 50 nm,但同时也存在大量 LDH 团聚体,分散尺寸大于 100 nm,这表明直接混合不能使 LDH 团聚体达到剥离分散. 通过 MMA 原位预聚合插层方法,LDH 的分散状况得到改善(图 3(c)). 当 φ 为 0.3 wt% 和 0.5 wt% 时,LDH 在 PU/PMMA 基体中大部分呈剥离状态,片层厚度为 2~5 nm(图 3(d), 3(e));当 φ 为 1 wt% 和 3 wt% 时,少量 LDH 呈剥离结构,大部分呈插层聚集状态(图 3(f), 3(g)). 结合 WAXD 和 TEM 结果可知,低含量填充时,LDH 在复合体系中主要为剥离型结构;而高含量填充时,则主要为插层型结构.

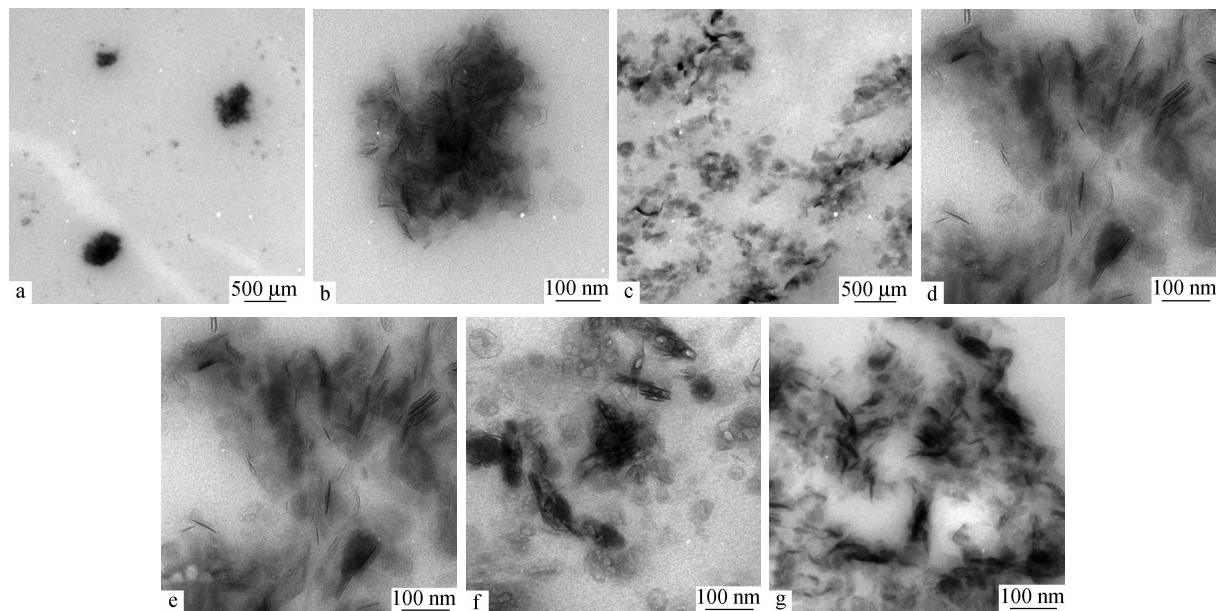


Fig. 3 TEM micrographs of (a) PU-0.5, (b) PU-0.5, (c) PU/PMMA-0.5, (d) PU/PMMA-0.5, (e) PU/PMMA-0.3, (f) PU/PMMA-1 and (g) PU/PMMA-3

2.2 复合体系的热稳定性

图 4(a) 给出了 PU/PMMA 及 PU/PMMA/LDH 纳米复合体系的 TGA 曲线. 表 1 列出了热分解起始温度(T_{onset})、热分解终止温度(T_{stop})和分解速率最大时的温度(T_{max}). 图 4(b) 为对 TGA 曲线进行微分后得到的 DTG 曲线. 可以看出,几种 PU/PMMA/LDH 与纯 PU/PMMA 的 T_{onset} 几乎一致. 当 $\varphi = 0.3$ wt% 时,复合体系的 TGA 曲线与纯 PU/PMMA 无明显差异;而与 PU/PMMA 相比较,DTG 曲线中其热失重速率与 PU/PMMA 相比更低. 这表明片层纳米 LDH 的加入对延缓材料的

起始分解温度并不明显,但可显著减缓 PU/PMMA 的分解速率,这与片层 LDH 的引入增加了 O_2 的扩散通道长度有关. 当 $\varphi \geq 0.5$ wt% 时,出现了两个热分解平台, T_{max} 分别约为 300°C 和 374°C ,出现在 $T_{\text{max}} \approx 300^\circ\text{C}$ 的分解为与 LDH 表面相互作用较弱的 PMMA 的分解. 当 $\varphi = 0.5$ wt% 时,复合体系的 T_{max} , T_{stop} 均达到最大值, T_{max} 由基体的 324°C 升高至 375°C . 纳米 LDH 对聚合物的限制作用有两种:一是插层型 LDH 的层间聚合物分子链受限作用,提高阻隔效率;二是剥离型 LDH 表面的活泼 $-OH$ 与 PU 预聚体中的 $-NCO$

反应,形成类似聚合物刷结构,提高了分子链断裂时所需的能量,增强了聚合物分子链抵抗降解的能力,同时还可起到稳固炭层强度的作用^[16]. 当 $\varphi=0.5\text{ wt}\%$ 时,由 WAXD 和 TEM 结果可知,LDH 主要呈剥离状态,表面积大,LDH 表面的活泼—OH 可与更多 PU 预聚体中的—NCO 反应或形

成氢键相互作用,致使复合体系中受限聚合物分子链增多,其热分解温度移至高温. 随 φ 继续增高,复合体系中插层结构增多,LDH 团聚体增多,分散性较差及 LDH 自身片层的分解,又引起复合体系的 T_{max} , T_{stop} 下降.

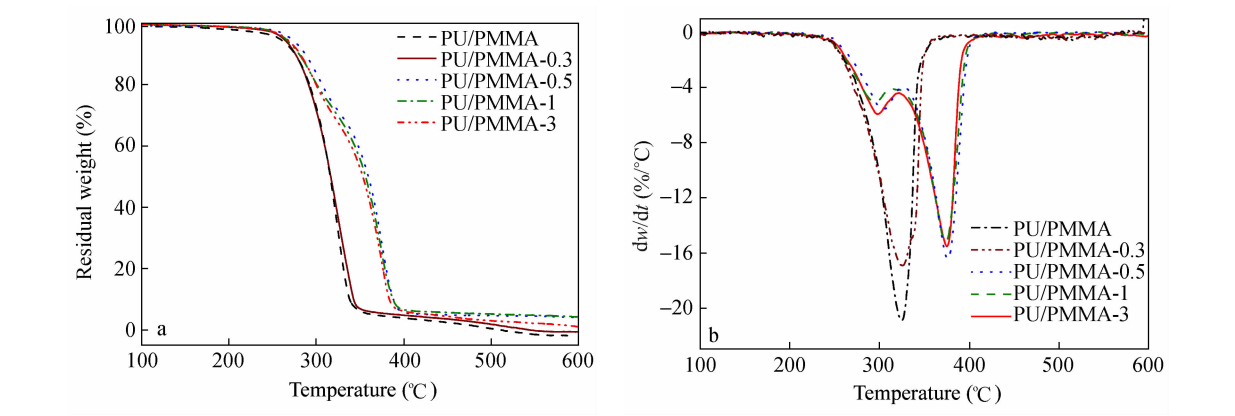


Fig. 4 Curves of TGA (a) and DTG (b) for PU/PMMA and PU/PMMA/LDH composites

Table 1 Summary of TGA data of PU/PMMA and PU/PMMA/LDH composites

Samples	PU/PMMA	PU/PMMA-0.3	PU/PMMA-0.5	PU/PMMA-1	PU/PMMA-3
$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$	234.5	234.5	232.6	234.5	234.5
$T_{\text{stop}}(^{\circ}\text{C})$	366.0	366.1	425.2	406.3	406.5
$T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$	323.4	324.5	375.2	373.6	374.1

2.3 复合体系的动态力学行为

图 5 给出了 PU/PMMA/LDH 和 PU/PMMA 的 DMA 曲线. PU 软段、硬段和 PMMA 的溶度参数分别为 19.0, 20.4 和 18.6 (J/cm^3)^{1/2}, 表明 PU 软硬段之间、软硬段与 PMMA 间相容性较好, 其中软段与 PMMA 间的相容性最好. 这也体现在 DMA 曲线中, 即在 10 °C 附近呈现单一损耗峰 ($\tan\delta$). 包永忠等^[13] 采用原位合成 PVC/纳米 LDH 复合体系时发现, 纳米 LDH 的加入对 PVC 分子链活动性的影响不显著, $\tan\delta$ 峰值及其对应的转变温度 (T_g) 基本相近. 而 LDH 含量不同对 PU/PMMA/LDH 复合体系的 $\tan\delta$ 峰值影响较大. 图 6 给出了 φ 对 T_g 和最大损耗因子 ($\tan\delta_{\text{max}}$) 的影响. 可以看出, 当 φ 为 0.3 wt% 和 0.5 wt% 时, 与 PU/PMMA 体系比较, 纳米复合体系的 $\tan\delta_{\text{max}}$ 值较高, 而其 T_g 却稍有下降. 我们认为, 这可能是由于低含量时, 大部分处于剥离态的具有片状结构的纳米 LDH, 在小振幅拉伸作用下, 层间相对运动产生的摩擦以及 PU 分子与片状填充剂之间的摩擦消耗了较多的机械能, 使内耗增加, $\tan\delta_{\text{max}}$ 值

增大. 另外, 剥离态 LDH 表面的大量羟基易与 PU 预聚体中的—NCO 形成化学接枝或与 PU 硬段形成氢键^[3, 4], 使受硬段限制的软段减少, 导致 PU 微相分离程度增大, 软段的 T_g 下降. 当 φ 进一步增大, 纳米 LDH 插层结构增多, 插层型片层结构对聚合物分子链的限制作用降低了大分子链的活动性, 致使 $\tan\delta_{\text{max}}$ 下降、 T_g 略向高温移动. 在工程应用上, $\tan\delta$ 值通常作为评估聚合物阻尼性能的特征参数(阻尼因子). 阻尼因子越大, 阻尼温域越宽, 材料的阻尼性能越佳. DMA 分析结果表明, 低含量、剥离态的 LDH 有助于提高基体的阻尼性能, 而插层聚集导致复合体系阻尼性能下降.

2.4 复合体系的介电松弛行为

近年来, 宽频介电谱 (DRS) 被广泛用于表征极性聚合物的介电弛豫行为^[17]. 聚合物的介电弛豫过程, 介电复常数 ($\varepsilon_{\text{HN}}^*$) 与角频率 (ω) 间的关系可以用 Havriliak-Negami (HN) 公式来描述^[18]:

$$\varepsilon_{\text{HN}}^*(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\tau_{\text{HN}}\omega)^a)^b} (0 < a, ab < 1)$$

(1)

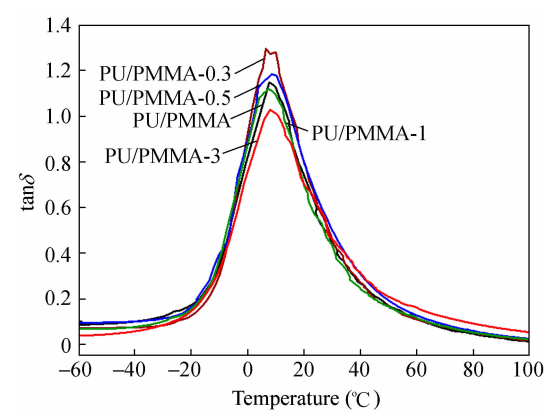


Fig. 5 Loss factor of PU/PMMA and PU/PMMA/LDH composites as a function of temperature

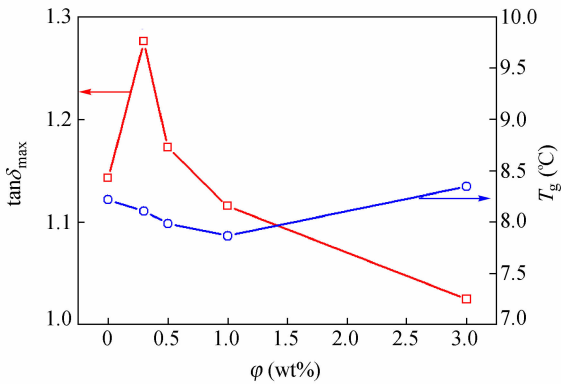


Fig. 6 Dependence of $\tan\delta_{\max}$ and T_{α} on the content of LDH

其中 a 为展宽因子, b 为不对称因子, $\Delta\varepsilon$ 为介电弛豫强度, τ_{HN} 为特征弛豫时间, 最大松弛频率 ($f_{\max}$) 与 τ_{HN} 的关系为:

$$f_{\max} = \left[\frac{1}{2\pi\tau_{\text{HN}}} \right] \left[\frac{\sin(\pi a(2+2b))}{\sin(\pi ab/(2+2b))} \right]^{1/a} \quad (2)$$

图 7 给出了不同温度下测得的 PU/PMMA 和 PU/PMMA/LDH 纳米复合体系去电导极化后的介电损耗 (ε'') 与温度的关系, 图 8 给出了 α 弛豫温度 (T_{α}) 和最大介电损耗 ($\varepsilon''_{\max}$) 与 φ 之间的关系. 与 DMA 结果不同, 复合体系的 T_{α} 随 φ 的增大而移向高温. 与 DMA 不同, DRS 施加一定频率的电场, 所呈现出的介电弛豫与聚合物大分子的极性有关, 其中 ε'' 与电导率、介电常数及电场频率相关. 在 PU/PMMA 介电谱中, α 转变为 PU 中软段与硬段介电响应的叠加. 因极性基团主要位于硬段, 故与软段相比, 硬段具有更强的介电响应. 因此, LDH 对 α 转变温度的影响更多地体现在硬段上. 此外, LDH 表面羟基与 PU 硬段所产生的氢键作用使硬段间相互作用增强, α 转变向高温方向移动. PU/PMMA/LDHs 的 $\varepsilon''_{\max}$ 随着 φ 的增

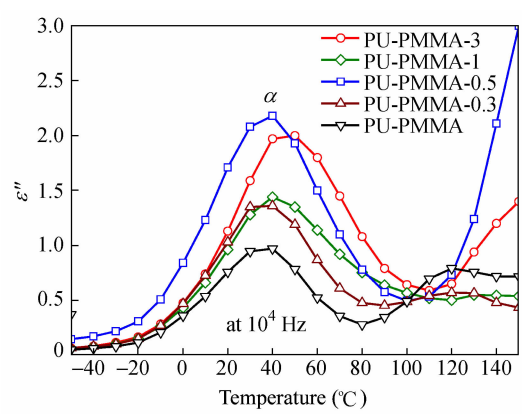


Fig. 7 Dielectric temperature spectra for PU/PMMA and PU/PMMA/LDH composites at 10^4 Hz

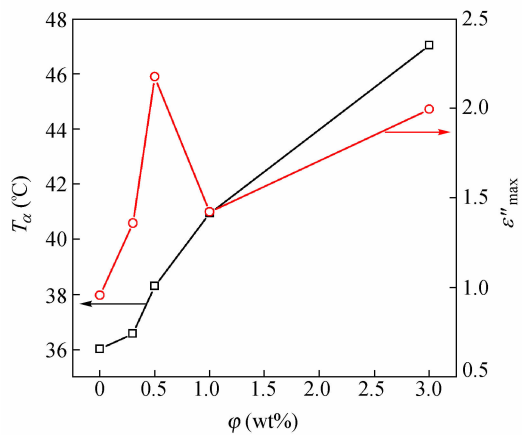


Fig. 8 Dependence of T_{α} and $\varepsilon''_{\max}$ detected by DRS on the content of LDH

加而先增大后减小 (见图 8), 这是由于 LDH 经 DDS 改性后引入了极性硫酸根基团, 使 PU/PMMA/LDH 体系的 α 弛豫介电损耗增加, 随着 φ 的增大, LDH 片层强的束缚作用使 PU/PMMA/LDH 体系中聚合物基体的运动受限, 且当温度升高时, 产生的有效偶极子较少, 介电弛豫损耗降低. 根据公式 (1) 和 (2) 得到的 α 松弛的 $f_{\max}$ 与温度的关系如图 9. 聚合物玻璃化转变的 $f_{\max}$ 对温度的依赖性可用 Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) 方程^[19]描述:

$$f_{\max} = f_0 \exp\left(\frac{-B}{T - T_0}\right) \quad (3)$$

其中 f_0 为指前因子, B 为激活参数, 是衡量链段弛豫难易程度相关的一个经验参数, T_0 为理想玻璃化转变温度, T 为 α 转变峰的峰温. 可以看出, α 转变的 $f_{\max}$ 与温度的关系满足 VFT 方程. 由 VFT 方程拟合还可得到 α 转变相应的激活参数 B 与 φ 的关系, 如图 10 所示. 随着 φ 的增加, B 值逐

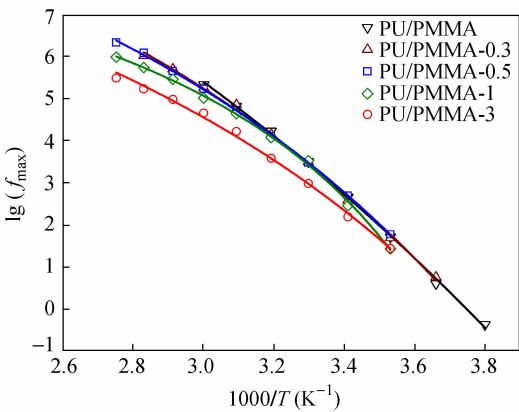


Fig. 9 The frequency maxima of the α processes with VFT fits (solid lines are VFT fitting lines)

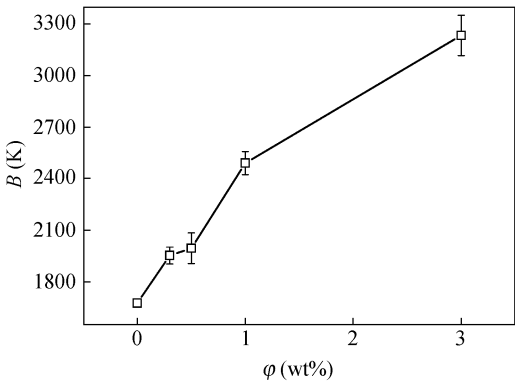


Fig. 10 Dependence of B obtained by fitting VFT equation on the content of LDH

渐增大,这与玻璃化转变附近纳米 LDH 粒子限制聚合物分子链弛豫行为有关.

3 结论

通过 MMA 原位插层聚合,制备了 PU/PMMA/LDH 纳米复合体系.当 $\varphi < 1$ wt% 时,LDH 在基体中形成剥离结构,片层厚度约为 2 ~ 5 nm;而当 $\varphi \geq 1$ wt% 时,LDH 在基体中以插层形

态为主.LDH 的加入显著提高了基体的热稳定性.当 $\varphi = 0.5$ wt% 时,复合体系的最大热分解温度由基体的 324 $^{\circ}\text{C}$ 升高至 375 $^{\circ}\text{C}$.剥离态 LDH 使 PU/PMMA/LDH 体系的 T_g 降低, $\tan\delta_{\max}$ 增大;而插层态的 LDH 则使复合体系的 T_g 升高、 $\tan\delta_{\max}$ 降低.LDH 表面与 PU 硬段间存在氢键作用,使复合体系的 α 介电弛豫转变随 φ 增加而向高温方向移动,弛豫过程激活参数增大.

REFERENCES

1 Lebaron P C, Wang Z, Pinnavaia T. J Appl Clay Sci, 1999, 15: 11 ~ 29

2 Novak B M. Adv Mater, 1993, 5: 422 ~ 433

3 Song Xiaoyan (宋晓艳), Zhang Yuqing (张玉清), Zhang Jie (张杰), Li Junxian (李俊贤). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2004, (10): 640 ~ 644

4 Tien Y I, Wei K H. Polymer, 2001, 42 (7): 3213 ~ 3221

5 Ash B J, Siegel R W, Schadler L S. J Polym Sci B, 2004, 42: 4371 ~ 4383

6 Jancar J, Douglas J F, Starr F W, Kumar S K, Cassagnau P, Lesser A J, Sternstein S S, Buehler M J. Polymer, 2010, 51: 3321 ~ 3343

7 Hussain F, Hojjati M, Okamoto M, Gorga R E. J Compos Mater, 2007, 40: 1511 ~ 1575

8 Nikaj E, Stevenson-Royaud I, Seytre G, David L, Espuche E. Non-Cryst Solids, 2010, 356: 589 ~ 596

9 Kang Shenghong (康升红), Fei Guangtao (费广涛), Tian Xingyou (田兴友), Zheng Kang (郑康), Zhang Xian (张献). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (3): 324 ~ 328

10 Nakayama H, Wada N, Tsuchiko M. Int J Pharm, 2004, 269: 469 ~ 478

11 Allada R K, Navrotsky A, Berbeco H T, Casey W H. Science, 2002, 296 (5568): 721 ~ 723

12 Wang Q, Zhang X, Wang C J, Zhu J H, Guo Z H, O' Hare D. J Mater Chem, 2012, 22: 19113 ~ 19121

13 Wang Hui (王辉), Bao Yongzhong (包永忠), Huang Zhiming (黄志明), Weng Zhixue (翁志学). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (5): 693 ~ 697

14 Fu H K, Du M, Zheng Q. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4: 1981 ~ 1989

15 Guo S Z, Zhang C, Peng H D, Wang W Z, Liu T X. Compos Sci Technol, 2011, 71: 791 ~ 796

16 Riva A, Zanetti M, Braglia M. Polym Degrad Stab, 2002, 77: 299 ~ 304

17 Hedvig P. Dielectric Spectroscopy of Polymers, Akademiai Kiado, Budapest, 1977, 274 ~ 278

18 Havriliak S, Negami S. Polymer, 1967, 8: 161 ~ 210

19 Fulcher G S. J Am Ceram Soc, 1925, 8: 784 ~ 794

PREPARATION AND RELAXATION BEHAVIOR OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDE MODIFIED PU/PMMA NANOCOMPOSITES

Wen-wen Yu¹, Hua-kang Fu¹, De-zhi Zhang³, Miao Du^{1,2}, Qiang Zheng^{1,2}

(¹ Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University,

² Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education, Hangzhou 310027)

(³ No. 715 Research Institute of China Shipbuilding Industry Corporation, Hangzhou 310012)

Abstract Polyurethane/poly(methyl methacrylate)/layered double hydroxide (PU/PMMA/LDH) nanocomposites were prepared by means of *in situ* polymerization with different amounts of the organo-modified LDH. The structure and morphology of nanoparticles were characterized through wide-angle X-ray diffraction (WXRd) and transmission electron microscopy (TEM). The effect of the content of LDH (φ) on the thermal stability and relaxation behavior for PU/PMMA/LDH composites were investigated by using thermogravimetry analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA) and broadband dielectric relaxation spectroscopy (BDRS). The results of TGA testing indicated that excellent thermal stability properties of PU/PMMA/LDH nanocomposites could be achieved when the LDH loading (φ) was 0.5 wt%. An exfoliated dispersion of LDH layers in PU/PMMA matrix was varified through the WXRd and TEM observations when φ was less than 1.0 wt%. Based on the DMA results, it can be found that the maximum of loss factor ($\tan\delta_{\max}$) of PU/PMMA/LDH nanocomposites increased and the glass temperature (T_g) decreased with the increase of φ . However, when φ was larger than 1.0 wt%, intercalated LDH layers reduced molecular mobility of polymer matrix and resulted in lower $\tan\delta_{\max}$ value and higher T_g than those of pure polymer. Moreover, it has been found by means of BDRS testing that all of α relaxation processes for nanocomposites shift to higher temperatures and the relaxation parameter increases with the increase of the LDH loading due to the formation of hydrogen bonding between the surface of LDH and the hard segment of polyurethane.

Keywords Polyurethane, Poly(methyl methacrylate), Nano-layered double hydroxide, Morphology, Relaxation