

丙烯酸酯型 UV 固化聚合物改性层状双氢氧化物纳米复合材料的制备及性能研究^{*}

袁 妍^{**} 刘 仁 刘晓亚^{**}

(江南大学化学与材料工程学院 教育部食品胶体与生物技术重点实验室 无锡 214122)

摘 要 采用先插层后接枝的“两步法”,将十二烷基硫酸钠(SDS)和半加成物异佛尔酮二异氰酸酯-丙烯酸羟乙酯(IPDI-HEA)先后引入层状双氢氧化物(LDH)中,制备得到层间含有 UV 固化型丙烯酸酯基团的有机改性 LDH. 随后在 UV 光辐照下,LDH 层间丙烯酸酯活性基团参与 UV 固化反应,通过原位聚合法得到完全剥离的聚合物/LDH 纳米复合材料. 通过 X-射线衍射(XRD)和红外分析(FIR)证明了 LDH 的插层改性结构;透射电镜(TEM)证实了 LDH 以纳米级剥离分散于聚合物基体中. 并对复合材料的热稳定性和机械性能进行了研究,发现当 LDH 在复合材料中含量为 5% 时,起始分解温度较纯聚合物上升 64.6 K,最终残余量从 4.0% 上升到 8.7%,而拉伸强度也从原来的 8.5 MPa 上升至 14.7 MPa,其综合性能远优于未复合 LDH 的 UV 固化型聚合物.

关键词 层状双氢氧化物, 纳米复合材料, UV 光固化, 丙烯酸酯

进入 21 世纪以来,聚合物/层状无机物纳米复合材料在工业上得到了广泛的应用. 这主要是由于层状纳米晶体的加入可以有效的提高复合材料的机械性能、热性能和化学稳定性等^[1~4]. 以蒙脱土(MMT)为代表的聚合物/层状硅酸盐材料是其中一个重要的分支^[5~7]. 蒙脱土类层状硅酸盐粘土存在于自然界,简便易得,生产成本低,但是其结构很单一. 而近年来颇受关注的层状双氢氧化物(LDH)材料,由于其结构和组成的多样性,逐渐取代 MMT,成为材料界的新宠儿^[8~11].

但是 LDH 也有一定局限性,其层间存在许多羟基,极性很强;且层间电荷密度高,亲油性弱,为制备完全层离的聚合物/LDH 纳米复合材料带来了极大的困难^[12~14]. 为了解决这个题,有学者提出了先在层间插层有机阴离子改性继而插层反应性基团的方法,Hsueh 和 Chen^[15]报道了将端基为氨基的 12-氨基月桂酸根离子通过共沉淀法插层入 MgAl-LDH 层间,然后再加入环氧树脂和二胺热固化,由于 LDH 层间的氨基能够参与热固化反应,最终得到了层离型的聚合物/LDH 纳米复合材料. 但是传统的热固化方法能耗大,费时久,不

符合当今提倡的“绿色化学”理念. 而近年来,UV 固化技术由于其高固化速度,低 VOC 排放,涂层性能好等特点在世界范围内得到迅猛发展. 2001 年,Zahouily^[16,17]等首次在欧洲辐射固化技术会议上报道了 UV 光固化型聚氨基酯丙烯酸酯/MMT 的研制. 于是,将可参与聚合反应的活性基团插入层间方法结合入 UV 光固化体系中,相信可以简便快捷的制备出剥离型的聚合物/LDH 纳米复合材料.

本文中可将反应性丙烯酸酯基团接枝入 LDH 层间,引入 UV 光固化纳米复合材料体系. 首先用共沉淀法将十二烷基硫酸钠(SDS)引入 MgAl-LDH 层间,扩大层间距的同时增加 LDH 片层的亲油性;再将半加成物异佛尔酮二异氰酸酯-丙烯酸羟乙酯(IPDI-HEA)通过异氰酸酯与 LDH 层上羟基的加成反应接枝到 LDH 层间,得到层间含有丙烯酸双键的 LDH-IH. 将 LDH-IH 和由聚氨基酯丙烯酸酯低聚物和丙烯酸单体调配的树脂配方混合,加入光引发剂在 UV 光辐照下引发聚合. 利用 LDH 片层间的丙烯酸酯双键与层外树脂双键的交联反应,在聚合过程中不断扩大片层间距,最

^{*} 2013-04-08 收稿,2013-06-14 修稿;中央高校基本科研业务费专项资金(项目号 JUSRP1021)资助项目.

^{**} 通讯联系人,E-mail:yuanyan@jiangnan.edu.cn;lxyl@jiangnan.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13121

终得到完全剥离型的聚合物/LDH 纳米复合材料,并且研究它的机械性能、热学性能,以及微观结构。

1 实验部分

1.1 原材料

十二烷基硫酸钠 (SDS), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 氢氧化钠, 甲苯, 二丁基桂酸锡酯 (DBTDL) 和对羟基苯甲醚 (MEHQ) 都由中国医药集团上海试剂公司提供. 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 由上海第一化学试剂公司, 丙烯酸羟乙酯 (HEA) 由台湾长兴化学工业股份有限公司提供, 两者使用前都需减压蒸馏. 脂肪族聚氨酯丙烯酸酯 EB270 (分子量为 1500 g mol^{-1} 、双键含量为 1.33 mmol g^{-1}) 和 1,6 己二醇双丙烯酸酯 (HDDA) 均由美国氰特有限公司提供. 光引发剂 1-羟基环己基苯基酮 (Runtecure 1104) 由常州华钛化学有限公司提供.

1.2 丙烯酸酯改性 LDH-IH 的合成

首先,通过共沉淀法制备得到 SDS 插层改性的层状双氢氧化物 LDH-DS^[11],然后将 5 g 产物

加入 250 mL 甲苯中, 120°C 下回流除水 12 h, 得到甲苯分散液 A. 同时将 22.2 g IPDI、0.03 g MEHQ、0.01 g DBTDL 加入 120 mL 甲苯中,在圆底烧瓶中搅拌混合均匀;随后将 11.6 g HEA 和 60 mL 甲苯的混合液在冰浴条件下缓慢滴入前者.滴完后在室温反应一小时,随后升温至 40°C 反应 6 h,得到半加成物 IPDI-HEA. 随后将 12 g IPDI-HEA 加入甲苯分散液 A 中,在 80°C 下分别反应 12、24 和 48 h,利用异氰酸根和 LDH 层间羟基的反应,得到丙烯酸酯插层的 LDH-IH 甲苯分散液,分别命名为 LDH-IH-12、24 和 48.

1.3 聚合物/LDH-IH 纳米复合材料的合成

选取层间距最大的 LDH-IH-48 作为纳米添加剂,将其的甲苯分散液按固含量 0 wt%, 1 wt%, 3 wt% 和 5 wt% 与丙烯酸树脂 (EB270/HDDA = 7/3) 混合,分别命名为 PL0, PL1, PL3 和 PL5;将混合物超声 6 h 并搅拌 48 h 直到 LDH 与树脂充分混合均匀.随后减压蒸馏除去甲苯,再加入 3 wt% 光引发剂 Runtecure 1104,使用 Fusion 紫外灯 F300S (输出功率 120 W/cm) 下固化约 20 s 成膜.具体的合成路线如图 1 所示.

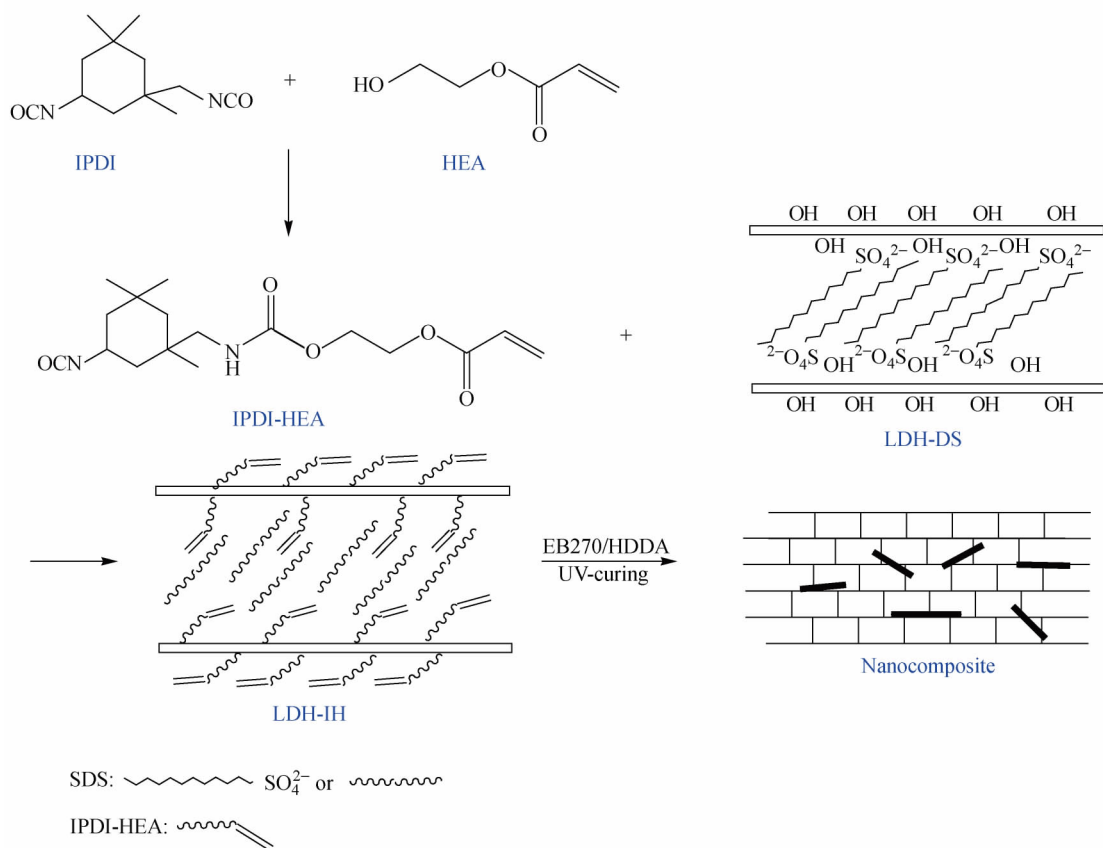


Fig. 1 Preparation route and structural illustration of UV-cured polymer/LDH nanocomposite

1.4 仪器及表征

X 射线衍射 (XRD) 谱图是在 Rigaku 公司的 D/Max-ra 转靶 X 射线仪上测得的. 该仪器使用的激发源是 CuK α 射线, 滤色片是 Ni, X 射线波长为 0.1542 nm. 傅里叶红外 (FTIR) 使用的 Nicolet MAGNA-IR 750 红外仪. 透射电子显微镜 (TEM) 和高倍透射电镜 (HRTEM) 使用的是日本 Hitachi 公司的 H-800 和 JEOL-2011, 其中加速器电压为 200 kV. 所使用的样品是由 LKB Pyramitome 超薄切片机制的 60 nm 厚度切片. 热重分析 (TGA) 测试使用的是 Shimadzu TGA-50H 热分析仪, 每个样品取 10 mg 量, 在 N₂ 氛围下以 5 K min⁻¹ 升温速率从室温升至 600 °C.

固化膜的机械性能是使用日本生产的 1185 型号的万能拉伸强度测试机在室温时以 25 mm min⁻¹ 的拉伸速度测试的. 哑铃型样条的制作标准按照 ASTM D412-87. 每种样条都测试 5 个取平均值来得到可重复性结果. 摆硬度是由天津材料实验仪器厂 QBY 型漆膜摆式硬度计测得, 铅笔硬度是由天津材料实验仪器厂 QHQ-A 型铅笔硬度仪测得.

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸酯插层的 LDH-IH 的结构表征

图 2 对比展示了 LDH-DS 和 LDH-IH 的 FTIR 谱图. 在 2 条红外曲线中, 均有位于 3600 到 3200 cm⁻¹ 之间的一个宽峰, 这应该是 LDH 片层上羟基和层间结合水的伸缩振动峰. 位于 2850、2920 和 2956 cm⁻¹ 的特征峰应该是 SDS 中甲基和亚甲基的伸缩吸收峰, 而在 1216 和 1467 cm⁻¹ 处的峰, 是甲基和亚甲基的弯曲振动峰. 从上述可以看出 SDS 已经成功插层入 LDH. 而 LDH-IH 的红外曲线上, 除了上述的峰外, 还出现了 1730 和 810 cm⁻¹ 处的新特征峰, 分别对应于 HEA 中羰基和双键基团, 可以证明 LDH-IH 中同时存在 SDS 和 IPDI-HEA.

图 3 是 LDH-DS 和 LDH-IH 系列样品的 XRD 谱图. 在 LDH-DS 曲线上, 在 3.3° 有一个衍射峰, 计算出它的层间距为 2.67 nm. 而对于 LDH-IH-12、24 和 48 的曲线, 衍射峰分别为 3.1°、3.0° 和 2.8°, 对应的层间距分别为 2.86 nm、2.92 nm 和 3.02 nm. 这表明 IPDI-HEA 通过异氰酸根和羟基的反应接枝到 LDH 内层间, 随着接枝反应的进行, LDH 层间距扩大; 且随着反应时间的延长, 接

枝入层间的 IPDI-HEA 量越大, 层间距也就越大. 但是由于 IPDI-HEA 链上含有 13 个原子, 分子长度与 SDS 相当, 所以层间距并没有很大提高.

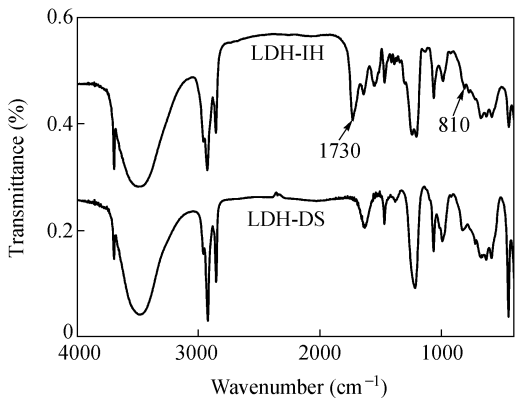


Fig. 2 FTIR spectra of LDH-DS and LDH-IH

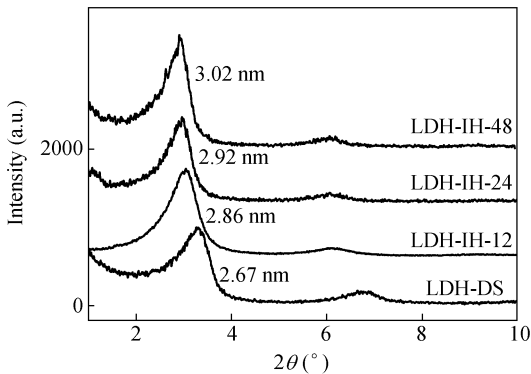


Fig. 3 XRD patterns of LDH-DS and LDH-IH

以上的 FTIR 和 XRD 的结果共同说明, 由 SDS 插层的 LDH-DS 和 IPDI-HEA 接枝的 LDH-IH 被成功合成出来了. 我们最终选择层间距最大的 LDH-IH-48 作为 UV 光固化树脂体系的无机纳米添加剂.

2.2 聚合物/LDH 纳米复合材料的分散形态的表征

为了确定 UV 光固化聚合物/LDH 纳米复合材料的微观结构, 联合使用 XRD 和 TEM 来表征. 图 4 是 LDH-IH-48 含量分别为 1 wt%、3 wt% 和 5 wt% 的 UV 光固化聚合物/LDH 纳米复合材料固化膜粉末的 XRD 谱图.

在 3 条曲线上, XRD 衍射峰都消失了, 说明 LDH 的层状有序结构已经消失了, 但是并不能说明是形成了插层型还是层离型的纳米复合材料. 还需要进一步用 TEM 和 HRTEM 来确定. 图 5 中展示的是 LDH-IH-48 含量为 5 wt% 的 UV 光固化

聚合物/LDH 纳米复合材料固化膜超薄切片的 TEM (图 5 (a)) 和 HRTEM (图 5 (b)) 照片. HRTEM 照片中黑色的条状物就是 LDH 片层, 而周围浅色的区域则是聚合物基体树脂. 从照片明显看出, LDH 片层的有序结构已经被打乱, 杂乱无序的分散在树脂中, 形成了完全层离的结构. 说明由于 LDH-IH-48 中丙烯酸双键的存在, 在 UV 光引发聚合反应时, 层间的双键参加了反应. 光聚合反应在 LDH 层间发生, 扩大了层间距的同时使更多的单体和低聚物进入层间, 继续参加反应, 最后形成了 LDH 完全层离在聚合物基体中的纳米复合材料.

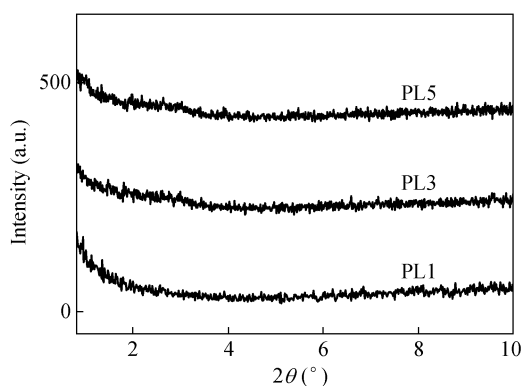


Fig. 4 XRD patterns of UV cured polymer/LDH nanocomposites

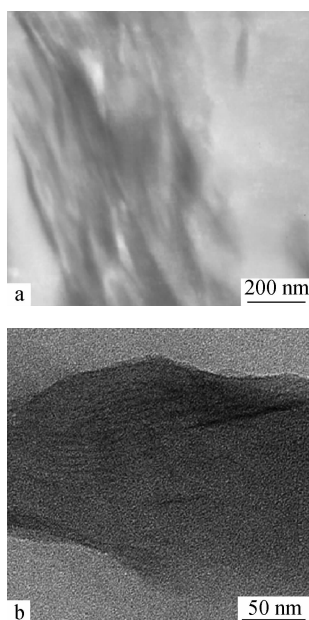


Fig. 5 TEM (a) and HR-TEM (b) micrographs of UV cured polymer/LDH nanocomposites at 5 wt% LDH loading

2.3 光固化聚合物/LDH 纳米复合材料的热学和机械性能

聚合物纳米复合材料的热学性能一般由 TGA 测试. 图 6 是聚合物和聚合物/LDH 纳米复合材料在 N_2 氛围中 TGA 曲线. 从图上可以看出, 聚合物/LDH 纳米复合材料的热降解趋势和纯聚合物十分类似. 只是随着 LDH-IH-48 含量的增加, 纳米复合材料起始的分解温度和最终的残余量都会增加. 一般认为物质分解质量达到总质量 5% 时的温度是物质的起始分解温度. 在 TGA 曲线上, 随着纳米复合材料中 LDH-IH-48 的含量从 0 增加到 5%, 起始分解温度从 196.5 $^{\circ}C$ 上升到 261.1 $^{\circ}C$, 且最终残余量也从 4.0% 上升到 8.7%, 说明 LDH-IH-48 的加入可以增加纳米复合材料的热稳定性. 这是因为 LDH 片层在受热时会失去层上的吸收水和层间的结合水, 吸收热量, 并且它片层本身也有隔热作用, 所以 LDH 的加入会增加纳米复合材料的热稳定性, 而且聚合物/LDH 纳米复合材料经常被用于阻燃材料.

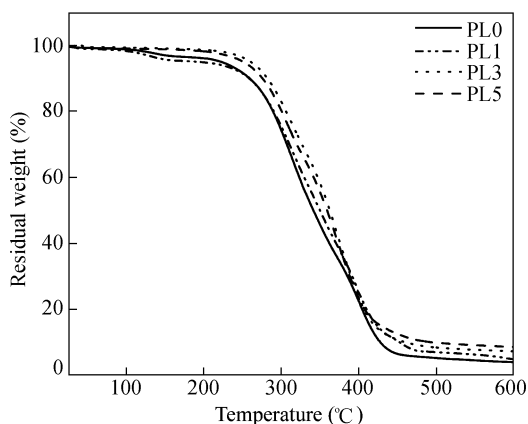


Fig. 6 TGA curves of UV cured polymer and polymer/LDH nanocomposites in N_2

表 1 列出了聚合物以及聚合物/LDH-IH-48 纳米复合材料固化膜的拉伸强度, 断裂伸长率, 摆硬度以及铅笔硬度. 纳米复合材料的拉伸强度随着体系中 LDH-IH-48 含量的升高而增大, 这是由 LDH 在聚合物基体中起到增强剂的作用引起的; 且 LDH-IH-48 中含有可参与 UV 固化反应的丙烯酸双键, 起到物理交联点的作用, 所以随着 LDH 含量增加, 纳米复合材料体系交联密度增加, 拉伸强度也随之上升. 而纳米复合材料的断裂伸长率却随着略有下降, 这是因为 LDH 片层的存在限制

Table 1 Mechanical properties and hardness of UV cured polymer and nanocomposites

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Persoz hardness (s)	Pencil hardness
PL0	8.5	19	88	HB
PL1	10.2	16	95	H
PL3	12.6	15	101	2H
PL5	14.7	13	112	2H

了聚合物链在聚合物交联网络的运动,降低了它的自由度引起的.

纯聚合物和聚合物/LDH 纳米复合材料的摆硬度和铅笔硬度也分别列在了表中. 纳米复合材料固化膜的摆硬度和铅笔硬度都随着其中 LDH-IH-48 含量的增加而增大. LDH 含量从 0 增加到 5 wt%,摆硬度从 88 s 增加到 112 s,而铅笔硬度从 HB 增加到 2H. 纳米复合材料的硬度和无机组分的含量以及它在聚合物中的分散性有关,也和体系的交联密度有关. 由 TEM 照片和 XRD 曲线中得出 LDH-IH-48 均匀的分散在聚合物基体中,形成了层离型的纳米复合;同时随着 LDH 的增加,交联密度上升,所以硬度会随着 LDH-IH-48 的含量增加而上升.

3 结论

(1)采用先插层长链阴离子表活性剂 SDS 再

接枝丙烯酸酯半加成物 IPDI-HEA 的方法合成出层间含有丙烯酸酯双键的有机改性 LDH-IH-48,进一步将其添加至聚氨酯丙烯酸酯中制备得到 UV 光固化聚合物/LDH 纳米复合材料.

(2)LDH-IH-48 含量为 5 wt% 时的纳米复合材料的微观结构为完全层离型. 表明层间含有丙烯酸酯双键可反应活性基团的 LDH-IH-48 有利于层离型聚合物/LDH 纳米复合材料的形成.

(3)由于 LDH-IH-48 的加入起到化学交联点作用,增加了体系的交联密度,使完全层离的纳米复合材料比纯的聚合物拥有更好的热稳定性,机械性能以及更高的强度.

REFERENCES

1Leroux F,Besse J P. Chem Mater,2001,13:3507 ~ 3515

2Qiu L Z,Chen W,Qu B J. Polymer,2006,47:922 ~ 930

3Mangiacapra P,Raimondo M,Tammaro L,Vittoria V,Malinconico M,Laurienzo P. Biomacromolecules,2007,8:773 ~ 779

4Yu Y H,Lin C Y,Yeh J M,Lin W H. Polymer,2003,44:3553 ~ 3560

5Tan H T,Nie J. J Appl Polym Sci,2007,106:2656 ~ 2660

6Sangermano M,Lak N,Malucelli G,Samakande A,Sanderson R D. Prog Org Coat,2008,61:89 ~ 94

7Triantafillidis C S,LeBaron P C,Pinnavaia T J. Chem Mater,2002,14:4088 ~ 4095

8Chiang M F,Wu T M. Composites:Part B,2012,43:2789 ~ 2794

9Xu S L,Zhang L X,Lin Y J,Li R S,Zhang F Z. J Phys Chem Solids,2012,7:1514 ~ 1517

10Costa F R,Leuteritz A,Wagenknecht U,Landwehr M A,Jehnichen D,Haeussler L,Heinrich G,Appl Clay Sci,2009,44:7 ~ 14

11Lv S C,Yuan Y,Shi W F. Prog Org Coat,2009,65:425 ~ 430

12Manzi-Nshuti C,Wang D Y,Hossenlopp J M,Wilkie C A. J Mater Chem,2008,18:3091 ~ 3102

13Purohit P J,Wang D Y,Emmerling F,Thünemann A F,Heinrich G,Schönhals A. Polymer,2012,53:2245 ~ 2254

14Zeng L,Zhao T S,Li Y S. Int J Hydrogen Energ,2012,37:18425 ~ 18432

15Hsueh H B,Chen C Y. Polymer,2003,44:5275 ~ 5283

16Zahouily K,Benfarhi S,Bendaikha T,Baron J,Decker C. Proc Rad Tech Europe,2001,583 ~ 586

17Zahouily K,Decker C,Benfarhi S,Baron J. Proc Rad Tech North Am,2002,309 ~ 312

PREPARATION AND PROPERTIES OF UV-CURED POLYMER/ACRYLATE MODIFIED LAYERED DOUBLE HYDROXIDE NANOCOMPOSITES

Yan Yuan, Ren Liu, Xiao-ya Liu

(The Key Laboratory of Food Colloids and Biotechnology, Ministry of Education, School of Chemical and Material
Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract Organic layered double hydroxide (LDH) modified with UV curing acrylate group was synthesized by “two steps” method, which was first intercalated with sodium dodecyl sulfate (SDS) and then grafted by semiadduct of isophorone diisocyanate and 2-hydroxyethyl acrylate (IPDI-HEA). The reactive groups of the LDH would join in the UV curing reaction when exposed to the UV lamp, obtaining the exfoliated polymer/LDH nanocomposites *via in situ* polymerization. The X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) analyses were used to confirm the formation of modified LDH. Transmission electron microscope (TEM) observation of UV-cured nanocomposites indicated the exfoliated microstructure of LDH in the matrix of polymer. The thermal stability and mechanical properties were also measured. The results showed that the onset decomposition temperature of nanocomposite with 5% LDH loading increased by 64.6 K compared to the pure polymer, while the residual char increased to 8.7% from 4.0%. Also the tensile strength were enhanced to 14.7 MPa compared with 8.5 MPa of the pure polymer. As a result, the combination properties of UV-cured polymer/LDH showed great enhancements in comparison with polymer without LDH addition.

Keywords Layered double hydroxide, Nanocomposites, UV curing, Acrylate