

聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料的合成、结构与性能*

马继盛 漆宗能** 张树范

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 分子科学中心 北京 100080)

摘 要 采用插层聚合法合成了综合力学性能优异的聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料. X-射线衍射结果表明, 蒙脱土以平均层间距不小于 4.5 nm 的宽分布分散在聚氨酯基体中. 加入 7.5 wt% 左右的蒙脱土, 复合材料的拉伸强度高于纯 PU 基体的 2 倍, 断裂伸长率则高于纯 PU 基体的 4 倍以上. TGA 分析表明, 聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料的热稳定性略有提高.

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 10 余年来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较常规聚合物基复合材料更优异的性能等而引起科技界和工业界的广泛关注. 这方面的大量工作集中在塑料材料的增强、增韧及其机理和应用开发的研究^[1], 而在弹性体/层状硅酸盐纳米复合材料方面则报道较少. 聚氨酯(PU)弹性体是一类应用广泛的聚合物材料. 其高性能化研究包括在逐步聚合过程中调节其分子链结构和加入有机无机填料. 通常在 PU 中引入填料不能同时增强和增韧, 在强度提高的同时其弹性-断裂伸长率会下降^[2]. Pinnavaia 等^[3]利用插层聚合首先制备了聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料(PU/Clay), 研究了有机蒙脱土在多元醇聚醚中的分散性. Zilg 等^[4]将一种氟云母引入聚氨酯基体制备的纳米复合材料其拉伸强度和断裂伸长率同时提高. Chen 等^[5,6]利用引入聚羟基己内酯/蒙脱土的方法合成了新型的 PU/Clay 复合材料, 少量 PCL/Clay 的引入可使 PU/Clay 的综合性能大幅度提高, 但大量加入会使 PU/Clay 失去弹性而转变为结晶性塑料. 本文选用一种烷基氯化铵插层处理过的蒙脱土, 利用插层聚合的方法制备了综合性能优异的弹性体 PU/Clay 纳米复合材料, 其拉伸强度提高为纯 PU 基体的 2 倍以上, 断裂伸长率提高为纯 PU 基体的 4 倍以上.

1 实验部分

1.1 原 料

二羟基聚氧化丙烯醚 (PPG1, $\overline{M}_n = 1000$;

PPG2, $\overline{M}_n = 2000$, 北京化学试剂公司). 三羟基聚氧化丙烯醚 (GPO3, $\overline{M}_n = 3000$, Dow 化学公司). 甲苯-2,4-二异腈酸酯 (TDI, 化学纯, 北京西单化工厂). 钠-蒙脱土 (阳离子交换容量 CEC = 90 ~ 100 mmol/100 g, 粒径 40 ~ 70 μm , 张家口清河化工厂).

1.2 有机蒙脱土的制备

浓度为 5 wt% 钠-蒙脱土水溶液于 80℃ 搅拌状态下滴加过量的十六至十八烷基氯化铵水溶液, 1 h 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约 50 ~ 90 μm 的粉末.

1.3 PU 和 PU/蒙脱土纳米复合材料的合成

采用两步法合成 PU 和 PU/Clay 纳米复合材料. 第一步, 将 PPG1 和 PPG2 的混合物在电磁搅拌过程中于 110℃ 下真空 ($< 266.64 \text{ Pa}$) 脱水脱气 1 h, 然后与过量的 TDI 在 85℃ 反应 2 h 后停止加热, 趁热脱气 30 min, 得到 A 组分; 将 GPO3 在 110℃ 真空脱气 2 h 作为 B 组份. 第二步, 在室温下将 A 组分与 B 组分按一定比例均匀混合后倒入玻璃模具 (分别为 100 mm × 70 mm × 1 mm, 70 mm × 50 mm × 5 mm) 中于 85℃ 下熟化 10 h 即得 PU. 分别将 PPG1、PPG2、GPO3 与蒙脱土按一定比例在密封容器中搅拌 2 h, 使蒙脱土均匀分散于多羟基聚醚中, 在 PU 的制备过程中分别使用这三种蒙脱土的多羟基聚醚混合物即得到 PU/蒙脱土纳米复合材料 (分别记作: PU1/MMT、PU2/MMT、PU3/MMT). 为研究蒙脱土对复合材料性能的影响, 三种多羟基聚醚的加入比例保持恒定.

* 2000-06-05 收稿, 2000-09-08 修稿; 国家自然科学基金重点基金资助项目 (基金号 59833310); ** 通讯联系人

1.4 测试

广角 X-射线衍射法(WAXD)测试采用日本理学 Rigaku D/Max2400 X-射线衍射仪进行连续记谱扫描,实验条件为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) 辐射,后单色管,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描速率 $2(^{\circ})/\text{min}$. 样品为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的光滑小片.

使用 Instron-1122 力学性能测试仪(美国 CSI 公司生产)按 ASTM D882 标准测试 PU 和 PU/蒙脱土纳米复合材料的拉伸性能,试样尺寸 $100 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$,拉伸速度 500 mm/min , 每组试样 5 个,测试结果取平均值.

热失重分析采用 Perkin-Elmer 7 系列热分析系统,温度范围,室温至 700°C ,升温速率 20 K/min ,氮气氛围.

2 结果与讨论

2.1 有机蒙脱土对 PU/Clay 复合材料 WAXD 的影响

钠-蒙脱土在多元醇聚醚中不能均匀分散,所以无法直接进行插层聚合反应.而经过烷基氯化铵处理后所得的有机蒙脱土可在聚醚中均匀分散,所以选用有机蒙脱土制备 PU/Clay 纳米复合材料.

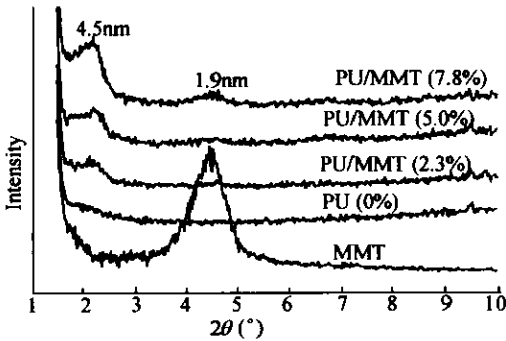


Fig.1 The WAXD of the PU3/MMT nanocomposites, PU and organo-MMT

图 1 是有机蒙脱土与 PU3/MMT 纳米复合材料的 WAXD 谱图.有机蒙脱土的(001)面尖锐衍射峰表明蒙脱土片层的平均间距约为 1.9 nm ,而 PU3/MMT 中蒙脱土的(001)面衍射峰向小角方向移动,在 4.5 nm 处形成向小角方向延伸的宽峰.这表明在插层聚合过程中,蒙脱土片层的层间距进一步加大,使平均层间距形成不小于 4.5 nm 的宽分布,不排除部分蒙脱土片层因间距过大而发生剥离的可能性.蒙脱土片层的层间距增加是插

层聚合过程中分子链进入层间的表现.从图 1 还可以看出,随着蒙脱土含量的增加, 4.5 nm 处的衍射峰更加明显.

2.2 聚醚链结构对 PU/Clay 复合材料 WAXD 的影响

在聚醚多元醇与有机蒙脱土混合的过程中,聚醚分子链可以插层进入蒙脱土片层间.选用不同分子量和官能度的多元醇聚醚 PPG1、PPG2、GPO3 分别与有机蒙脱土混合后进行插层聚合制备了聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料 PU1/MMT、PU2/MMT、PU3/MMT,它们和纯 PU 基体的 WAXD 谱图如图 2 所示.纯 PU 的 WAXD 谱图在小角范围($1.5 \sim 10 \text{ nm}$)内没有任何衍射峰出现,复合材料中蒙脱土的(001)面衍射峰($4.0 \sim 4.6 \text{ nm}$)稍有不同,其片层间距都大于有机蒙脱土的平均片层间距. PU2/MMT、PU1/MMT 的 WAXD 谱图中在($1.9 \sim 2.2 \text{ nm}$)处仍然存在小而宽的漫射峰,这可能是少量的有机蒙脱土没有参与插层聚合.而 PU3/MMT 在此处的衍射峰则完全消失,代之以在小角方向出现的(001)面衍射峰比 PU2/MMT、PU1/MMT 在此处的衍射峰更宽、更低,同时向小角方向移动更多.这说明使用三种方法制备的纳米复合材料中纳米尺度的蒙脱土片层在聚氨酯基体中的分布不同,在 PU3/MMT 中蒙脱土片层以间距不小于 4.5 nm 的宽分布地分散在聚氨酯基体中.

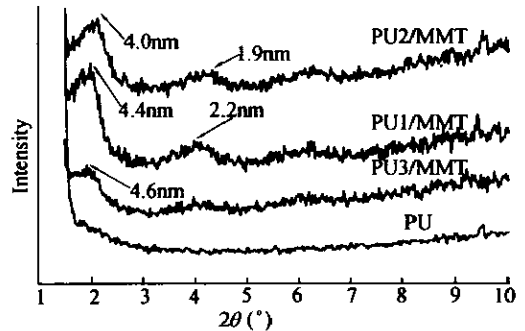


Fig. 2 The WAXD of the PU/MMT nanocomposites and PU

2.3 力学性能研究

PU/Clay 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大幅度提高.从表 1 可以看出,加入 5% 的蒙脱土,PU2/MMT、PU1/MMT 的拉伸强度分别提高 25%,55%;断裂伸长率分别提高 50%,80%.PU1/MMT 的力学性能优于 PU2/MMT,这与蒙脱土参与插层聚合的程度有关.由图 2 中可以看出,PU1/MMT 在 4.0 nm

和 1.9 nm 处的衍射峰在 PU2/MMT 中分别向小角方向移动至 4.4 nm 和 2.2 nm 处,说明 PU1/MMT 中的蒙脱土片层间距比 PU2/MMT 中的蒙脱土片层间距更大,也说明有相对更多的聚氨酯分子链插层进入蒙脱土片层间,蒙脱土片层在聚氨酯基体中的分散也相对均匀. PU3/MMT 中的蒙脱土片层几乎完全参与插层聚合,因此 PU3/MMT 表现了特别优异的性能(见图 3),加入 8%左右的蒙脱土,拉伸强度和断裂伸长率分别达到纯 PU 的 2 倍和 4 倍以上.从以上结果可知,力学性能的大幅度提高与纳米尺度的蒙脱土片层在聚氨酯基体中的均匀分散有关,其机理则比较复杂.一方面,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之间的界面相互作用更强.另一方面,经过插层聚合后,聚氨酯分子链的运动受到蒙脱土片层的限制,使原本相对自由的分子链固定在蒙脱土片层间,在 PU 基体中起到了交联点的作用.这方面的研究工作正在进一步的探索中.

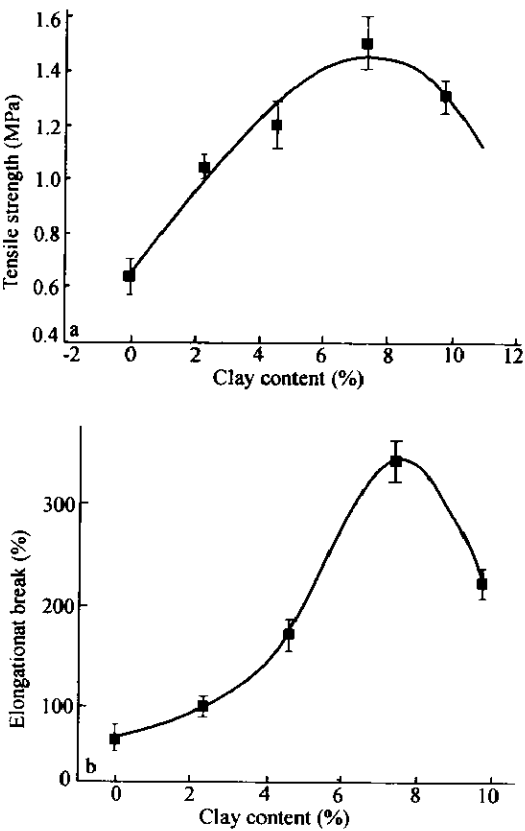


Fig. 3 The mechanical properties of PU and PU3/MMT with different clay contents

Table 1 The mechanical properties of PU and PU/MMT

PU and PU/MMT	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)
PU	0.64	70
PU2/MMT	0.80	110
PU1/MMT	1.0	130
PU3/MMT	1.3	200

MMT content 5 wt%

2.4 TGA 研究

PU 和 PU/MMT 纳米复合材料的 TGA 结果如图 4 所示,由热失重曲线可以得到初始失重温度(T_{ao}),选取热失重微分曲线的峰温作为热失重中心温度(T_{dc}).PU 及 PU/MMT 纳米复合材料的热失重分析结果列于表 2,它们的热失重起始温度基本相同,在 315.4℃左右,说明在开始失重时,蒙脱土几乎不起作用,这是由于最先发生失重的分子链是并没有插层进入蒙脱土片层间的相对自由的分子链.热失重的中心温度则有一定差别,

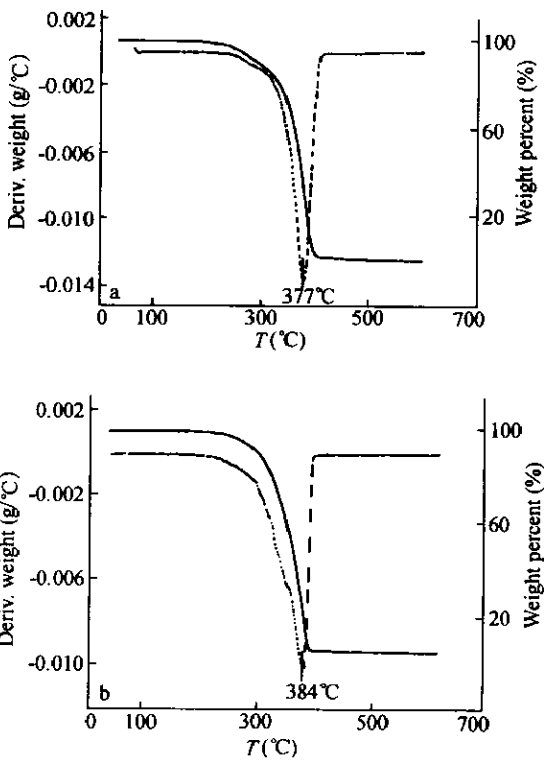


Fig. 4 TGA curves of (a) pure PU and (b) PU3/MMT

Table 2 The TGA results of PU and PU/MMT (MMT content 5 wt%)

PU and PU/MMT	T_{ao} (℃)	T_{dc} (℃)
PU	315.8	377.0
PU2/MMT	315.0	379.1
PU1/MMT	315.2	380.9
PU3/MMT	315.5	384.6

PU2/MMT 的 T_{dc} 略高与 PU, PU1/MMT 的 T_{dc} 更高, PU3/MMT 的 T_{dc} 最高. 热失重的中心温度是失重最快时的温度, 也是材料耐热性的综合体现. 可以

认为由于插入蒙脱土片层间的分子链受到片层的阻隔作用和限制作用^[7,8], 热稳定性提高. 参与插层的分子链越多, 则 T_{dc} 越高.

REFERENCES

- 1 Chen Guangming(陈光明), Li Qiang(李强), Qi Zongneng(漆宗能), Wang Fosong(王佛松). Polym Bull(高分子通报), 1999, 4: 1 ~ 10
- 2 Varma A J, Deshpande M D, Nadkarni V M. Angew Makromol Chem, 1985, 132: 203 ~ 209
- 3 Wang Z, Pinnavaia T J. Chem Mater, 1998, 10: 3769 ~ 3771
- 4 Zilg C, Thomann R, Mulhaupt R, Finter J. Adv Mater, 1999, 11(1): 49 ~ 52
- 5 Chen T K, Tien Y I, Wei K H. J Polym Sci Part A: Polymer Chemistry, 1999, 37: 2225 ~ 2233
- 6 Chen T K, Tien Y I, Wei K H. Polymer, 2000, 41: 1345 ~ 1353
- 7 Ward W J, Gaines G L, Alger M M, Stanley T J. J Membrane Sci, 1991, 55: 173 ~ 180
- 8 Yano K, Usuki A, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31: 2493 ~ 2498

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ELASTOMERIC POLYURETHANE/CLAY NANOCOMPOSITES

MA Jisheng, QI Zongneng, ZHANG Shufan

(State Key Laboratory of Engineering Plastic, Center for Molecular Sciences,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A novel elastomeric polyurethane/clay (PU/Clay) nanocomposite based on poly(propylene glycol), glycerol propoxylate and toluene-diisocyanate were synthesized by intercalative polymerization technology. The results of X-ray diffraction study showed that the gallery distance of the clay was enlarged from 1.9 nm to 4.5 nm or more. Introducing about 7.5 wt% clay in the composites resulted in more than two-fold increase in the tensile strength and five-fold increase in the elongation at break as compared to those of the pure PU. Additionally, the thermal stability of the PU/Clay nanocomposites was also studied by TGA analysis. The thermal stability of the nanocomposites was increased slightly in comparing with the pure PU.

Key words Nanocomposite, Polyurethane, Montmorillonite, Intercalative polymerization