

PU/有机蒙脱土纳米复合材料的制备和性能研究

宋晓艳¹, 张玉清¹, 张杰², 李俊贤²

(1. 河南科技大学 化学与制药工程学院, 河南 洛阳 471003; 2. 黎明化工研究院, 河南 洛阳 471001)

摘要:采用原位插层聚合法制备 PU/有机蒙脱土(OMMT)纳米复合材料。通过 X 射线衍射和透射电镜分析发现, 当 OMMT 质量分数为 0.01 和 0.03 时, OMMT 完全剥离并较均匀地分散于 PU 基体中; 当 OMMT 质量分数为 0.05 时, OMMT 在 PU 基体中发生部分剥离。热重分析表明, 加入 OMMT 可提高复合材料的耐热性。动力学分析表明, OMMT 对 PU 模量的影响不大。PU/OMMT 复合材料的硬度、弹性模量、拉伸强度和拉断伸长率均比纯 PU 有所提高。

关键词:PU; 有机蒙脱土; 纳米复合材料; 原位插层聚合法

中图分类号:TQ323.8; TQ330.38+3

文献标识码:A

文章编号:1000-890X(2004)07-0394-05

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型材料, 因具有常规复合材料所没有的形态和优异性能而引起广泛关注。以蒙脱土为代表的层状硅酸盐是一种自然界普遍存在的天然粘土矿物, 具有层状结构且便宜易得, 是采用插层聚合法制备聚合物基纳米复合材料的首选填料之一。尼龙/蒙脱土纳米复合材料^[1~4]是人们最早研究的体系, 也是最早商品化的聚合物基纳米复合材料。此后, 纳米复合材料在许多领域相继出现, 如环氧树脂/蒙脱土^[5,6]、聚丙烯/蒙脱土^[7]、聚己内酯/蒙脱土^[8]、聚苯乙烯/蒙脱土^[9]等。

PU 是一种具有广阔适应性的材料, 其制品有涂料、胶粘剂、泡沫塑料、热塑性弹性体等。如何提高其性能已日益成为人们所关注的问题。利用插层聚合法制备 PU/粘土纳米复合材料已有报道, 如 Wang Z 等^[10]首先制备出 PU/蒙脱土纳米复合材料, 并研究了有机蒙脱土(OMMT)在多元醇聚醚中的分散性; Zilg C 等^[11]将一种氟云母引入 PU 基体制备了纳米复合材料, 其拉伸强度和拉断伸长率均比纯 PU 提高 2 倍以上; 马继盛等^[12]以普通聚环氧丙烷醚多元醇为软段制备了 PU/粘土纳米复合材料, 其拉伸强度和拉断伸长

率分别比纯 PU 提高 1 倍以上和 3 倍; Yao K J 等^[13]制备了 PU/钠基蒙脱土(Na-MMT)纳米复合材料, 其拉伸强度、拉断伸长率和弹性模量均比纯 PU 有所提高。以上材料中 PU 基体的物理性能都较差, 虽然纳米复合材料的性能有较大提高, 但仍没有多大应用价值。Chen T K 等^[14,15]和 Tien Y I 等^[16,17]以二甲基甲酰胺为溶剂、聚四氢呋喃醚二醇为软段合成了 PU/蒙脱土纳米复合材料, 其物理性能明显提高, 但成本较大, 且对环境不利。Hu Y 等^[18]就硬段和蒙脱土含量对 PU/蒙脱土纳米复合材料的影响进行了研究。

本工作以二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和二丙二醇(DPG)为硬段、低不饱和度聚醚二元醇(PPG)为软段, 采用新的单体和合成方法制备了物理性能较好的 PU, 并以十八烷基胺改性的 OMMT 为填料, 利用原位插层聚合法制备了 PU/OMMT 纳米复合材料。现将其制备和性能研究情况简介如下。

1 实验

1.1 原材料

MDI, 烟台万华聚氨酯股份有限公司产品; PPG, 相对分子质量为 2 000, 美国 Arco 化学技术公司产品; Na-MMT, 阳离子交换容量为 83 meq · (100 g)⁻¹, 粒径为 40~70 μm, 张家口清河化工厂产品; DPG, 工业级, 用前经脱水处理; 十

基金项目:河南省杰出人才创新基金资助项目(0121002000)

作者简介:宋晓艳(1976-), 女, 山东德州人, 现在北京化工大学攻读博士学位, 从事功能高分子材料的研究。

八烷基胺,分析纯,美国 Aldrich 公司产品。

1.2 试样制备

(1) PU 的制备

PU 分两步合成:第 1 步,先将 6.95 份 DPG 与 32.43 份 MDI 在 $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下反应(异氰酸根与羟基基团摩尔比为 2.5)得到组分 A,将 55 份 PPG 在 110°C 真空(小于 399.96 Pa)下脱水 3 h 作为组分 B;第 2 步,在 80°C 下将组分 A 和 B 按一定比例均匀混合后,再加入 5.62 份 DPG,搅拌均匀,真空下脱气至无气泡浇入模具中,于 100°C 下固化 80 h,即制得纯 PU。

(2) OMMT 的制备

将 Na-MMT 配制成质量分数为 0.02 的悬浮液,搅拌 1 h,于 80°C 搅拌状态下加入稍过量已配制好的十八烷基氯化铵(由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,并用水洗至无氯离子(用浓度为 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸银溶液检测无白色沉淀),真空干燥至恒质量并研碎成粉末(经 325 目标标准筛筛选),即制得 OMMT。

(3) PU/OMMT 纳米复合材料的制备

将已经脱水的 PPG 按计量分别与质量分数为 0.01, 0.03 和 0.05 的 OMMT 混合于密闭容器中搅拌 50 h,在超声波中分散 3 h,使 OMMT 均匀分散于 PPG 中。然后用不同含量 OMMT 的 PPG 按纯 PU 合成步骤制备 PU/OMMT 纳米复合材料。将 OMMT 质量分数为 0.01, 0.03 和 0.05 的 PU/OMMT 纳米复合材料试样分别记作 PU_1 , PU_3 和 PU_5 。

1.3 性能测试

(1) X 射线衍射(XRD)分析

采用 PHILIPS x'pert pro 型 X 射线衍射仪进行连续计谱扫描。测试条件: $\text{CuK}\alpha$ (波长 λ 为 $0.154\ 06\text{ nm}$)辐射,后单色器,管电压 40 kV ,管电流 40 mA ,扫描速度 $0.04(^\circ) \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(2) 透射电镜(TEM)分析

将试样用超薄切片机切片,通过 PHILIPS CM200 型 TEM 观测超薄切片,加速电压为 200 kV ,电子束流小于 10 mA 。

(3) 热重(TG)分析

采用 SDT2960 差热失重仪进行热重分析,测

试条件:温度 室温 $\sim 700^\circ\text{C}$,升温速度 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,氮气流量 $100\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(4) 动态力学分析(DMA)

采用 DMA983 动态力学分析仪进行动态力学性能分析,测试条件:频率 1 Hz ,升温速度 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,低温下振幅 0.3 mm ,高温下振幅 1 mm ,氛围 氮气。

(5) 物理性能

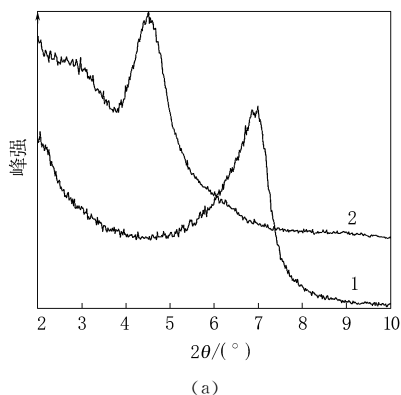
拉伸性能在 Instron 1185 型万能试验机上进行测试。其它各项性能均按相应的国家标准测定。

2 结果与讨论

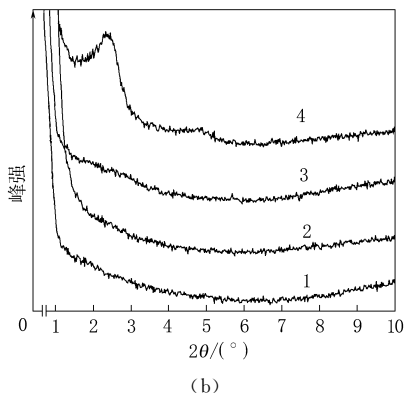
2.1 蒙脱土片层在 PU 基体中的分散状态

蒙脱土及其纳米复合材料的 XRD 谱如图 1 所示。

从图 1(a)可以看出,Na-MMT 在改性后其特征衍射峰的位置由 6.99° 移到了 4.55° 。由



1—Na-MMT; 2—OMMT。



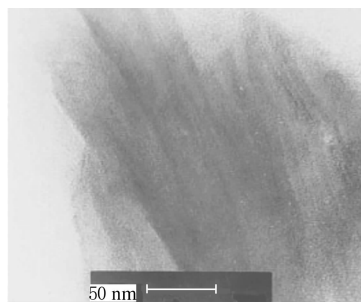
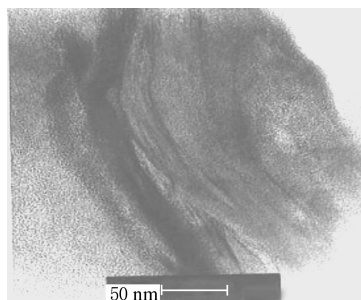
1—PU; 2— PU_1 ; 3— PU_3 ; 4— PU_5 。

图 1 蒙脱土及其纳米复合材料的 XRD 谱

Bragg 方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ (式中 d 为硅酸盐片层间距, θ 为衍射角, n 为 1, 2, 3, …, λ 为入射 X 射线波长) 计算出其片层间距从 1.27 nm 增大到 1.98 nm, 说明十八烷基铵离子已经插入到蒙脱土片层间, 并使片层间距增大。

从图 1(b) 可以看出, 在 PU_1 和 PU_3 中, 其结晶特征衍射峰完全消失; 而在 PU_5 中还有一个衍射峰, 但强度低, 且角度已移至 2.41° , 相应的片层间距为 3.671 nm。这说明在 PU_1 和 PU_3 中, OMMT 在 PU 基体中已经剥离而形成剥离型纳米复合材料; 而在 PU_5 中, PU 分子不能完全进入 OMMT 片层间, 只能形成部分剥离型纳米复合材料。

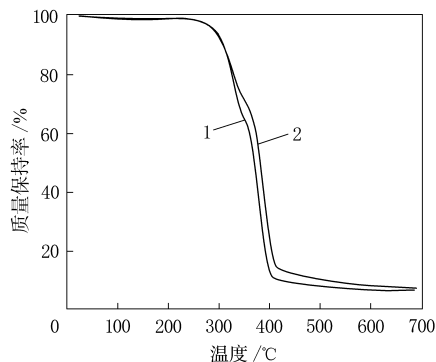
为进一步研究蒙脱土在 PU 基体中的分散状态, 对 PU_3 和 PU_5 进行了 TEM 分析, TEM 照片如图 2 所示。图中黑色条纹为分散在 PU 基体中的 OMMT 片层横断面, 灰色团状暗影为 PU 基体。从图 2(a) 可以看出, 蒙脱土片层发生了扭曲、错位, 虽然还存在一定的有序度, 但已经不再有晶体的特征, 这说明在 PU_3 中 OMMT 已经发生剥离。从图 2(b) 可以看出, PU_5 中一部分 OMMT 发生剥离, 并以单片层的形式分散于 PU 基体中, 而另一部分 OMMT 则仍以较有序的晶

(a) PU_3 (b) PU_5 图 2 PU_3 和 PU_5 的 TEM 照片

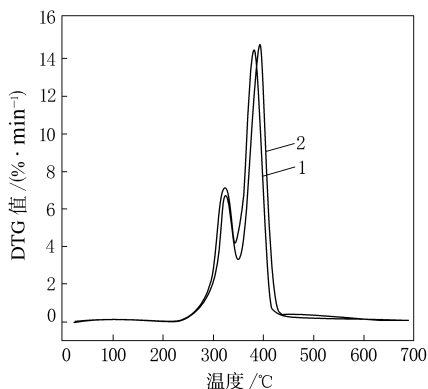
体状态堆积在一起, 但片层间距增大, 即 OMMT 在 PU 基体中是部分剥离的, 这与 XRD 分析结果相一致。

2.2 TG 分析

PU 和 PU_3 的 TG 和 DTG (质量保持率对时间的一次微分) 曲线如图 3 所示。



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线

图 3 PU 和 PU_3 的热重曲线

1—PU; 2— PU_3 。

从图 3(b) 可以看出, DTG 值对应着两个峰, 说明有两个阶段分解速度比较快, 第 1 阶段 OMMT 的存在对峰温基本无影响, 但第 2 阶段 PU_3 的峰温比 PU 高 11.36°C 。这些充分说明纳米复合材料的耐热性有所提高, 其原因是: 一方面, 插入 OMMT 片层的分子链的活动受到片层的限制^[16,18]; 另一方面, OMMT 大长径比的片状粒子像层层栅栏一样阻隔了外界的氧气和 PU 分子的接触及内部分解的小分子的放出, 从而增大了材料的热稳定性。

由 TG 曲线可以得到质量损失初始温度 T_{d0} , 质量损失 5%, 10% 和 50% 时的温度分别记作

T_{d5} , T_{d10} 和 T_{d50} ; 由 DTG 曲线可以得到两个峰温, 分别记作 T_1 和 T_2 , 其结果示于表 1。

表 1 热分析数据			℃
项 目	PU	PU ₃	
T_{d0}	267. 63	267. 63	
T_{d5}	294. 13	295. 07	
T_{d10}	308. 48	312. 64	
T_{d50}	370. 92	383. 03	
T_1	326. 71	325. 57	
T_2	382. 38	393. 74	

从表 1 可以看出, PU 和 PU₃ 的 T_{d0} 相同, 说明在质量开始发生损失时, OMMT 几乎不起作用, 这是由于最先发生质量损失的分子链是没有插层进入 OMMT 片层间的相对自由的分子链的缘故。PU₃ 的 T_{d50} 比 PU 提高 12. 11 ℃。

2.3 DMA 分析

PU 和 PU₁ 的 DMA 曲线如图 4 所示。
从图 4(a) 可以看出, 在不同温度区域, OMMT 对 PU 模量的影响不同。温度在 -10 ℃

以上时, OMMT 的存在对 PU 有增强作用; 而温度在 -10 ℃ 以下时, PU₁ 的储能模量(E')反而低于纯 PU。这可能是由于 OMMT 中的长链烷基在低温下对 PU 大分子有更好的增塑作用。

从图 4(b) 可以看出, PU₁ 的玻璃化温度稍有升高, 峰高减小, 但不明显。一般情况下, OMMT 片层对 PU 分子链运动有一定的限制, 使玻璃化温度升高, 转变峰变低或变宽^[19]。

2.4 物理性能

纯 PU 和 PU/OMMT 纳米复合材料的物理性能对比如表 2 所示。

表 2 纯 PU 和 PU/OMMT 纳米复合材料的物理性能对比				
项 目	PU	PU ₁	PU ₃	PU ₅
邵尔 A 型硬度/度	57	58	61	63
弹性模量/MPa	5. 35	5. 60	6. 63	6. 95
拉伸强度/MPa	17. 20	21. 87	25. 95	21. 79
拉断伸长率/%	493	522	561	645

从表 2 可以看出, 随着 OMMT 含量的增大, 复合材料的邵尔 A 型硬度、弹性模量和拉断伸长率增大。与纯 PU 相比, PU₁ 和 PU₃ 的拉伸强度分别增大 27% 和 51%; 而 PU₅ 只增大 27%, 与 PU₁ 的水平相等。结合 XRD 分析结果可知, 复合材料拉伸强度增大与纳米尺寸的 OMMT 片层在 PU 基体中的分散程度有关。当加入质量分数为 0. 01 和 0. 03 的 OMMT 时, 它已经发生了剥离并均匀分散于 PU 基体中; 当加入质量分数为 0. 05 的 OMMT 时, 只是形成了插层型 PU 纳米复合材料, 因此 PU₃ 的拉伸强度最大。复合材料拉断伸长率增大可能是由于 OMMT 片层与 PU 之间具有特殊的相互作用所致; 同时, OMMT 片层间的有机铵离子形成的悬垂链对 PU 基体有一定的增塑作用^[10~16]。

3 结论

(1) 采用原位插层聚合法制备了 PU/OMMT 纳米复合材料。OMMT 质量分数为 0. 01 和 0. 03 时, OMMT 已完全剥离并较均匀地分散于 PU 基体中, 形成剥离型纳米复合材料; OMMT 质量分数为 0. 05 时, 只能形成部分剥离型纳米复合材料。

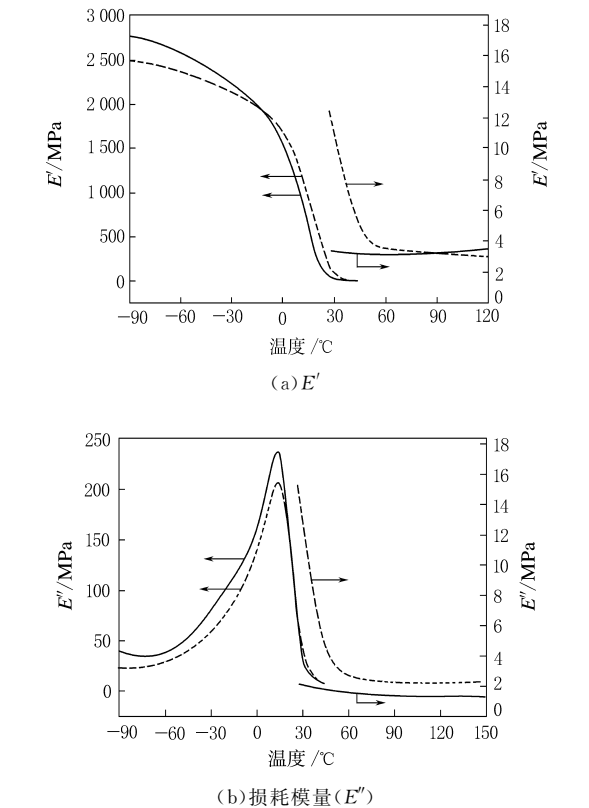


图 4 PU 和 PU₁ 的 DMA 曲线
——PU; ---PU₁。

(2)加入 OMMT 可提高 PU 的热稳定性,但对两段热分解会产生不同影响。

(3)DMA 结果显示 OMMT 对 PU 模量的影响不明显。

(4)OMMT 质量分数为 0.03 时,PU/OMMT 复合材料的拉伸强度可比纯 PU 基体提高 51%,拉断伸长率提高 31%。

参考文献:

- [1] Tie L, Wayne C G, Walker G J. A high barrier amorphous polyamide-clay nanocomposites and a process for preparing same[P]. WO 0 034 372, 2000-06-15.
- [2] 刘立敏,乔放,朱晓光,等. 熔体插层制备尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的性能表征[J]. 高分子学报, 1998(3):304-309.
- [3] Lincoln D M, Vaia R A, Wang Z G, *et al.* Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6/montmorillonite nanocomposites[J]. Polymer, 2001, 42(25):9 975-9 985.
- [4] Kazuhisa Yano, Arimitsu, Usuki, *et al.* Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid[J]. Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry, 1993, 31(10):2 493-2 498.
- [5] 徐卫兵,何平笙. 有机-无机纳米复合材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(1):6-11.
- [6] In-Joo Chin, Thomas Thurn-Albrecht, Ho-Cheolkin, *et al.* On exfoliation of montmorillonite in epoxy[J]. Polymer, 2001, 42(13):5 947-5 952.
- [7] Fu X, Qutbuddin S. Polymer-clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene[J]. Polymer, 2001, 42(2):807-813.
- [8] Messersmith H, Giannelis E P. Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites[J]. Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry, 1995, 33(7):1 047-1 057.

- [9] 王胜杰,李强,王新宇,等. 聚苯乙烯/蒙脱土熔融插层复合的研究[J]. 高分子学报, 1992(2):129-133.
- [10] Wang Z, Pinnavaia T J. Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane[J]. Chem. Mater., 1998, 10(12):3 769-3 771.
- [11] Zilg C, Thomann R, Muhsaupt R, *et al.* Polyurethane nanocomposites containing laminated anisotropic nanoparticles derived from organophilic layered silicates[J]. Adv. Mater., 1999, 11(1):49-52.
- [12] 马继盛,漆宗能,张树范. 聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料的合成、结构和性能[J]. 高分子学报, 2001(3):325-329.
- [13] Yao K J, Song M, Hourston D J, *et al.* Polymer/layered clay nanocomposites, 2[J]. Polymer, 2002, 43(3):1 071-1 020.
- [14] Chen T K, Tien Y I, Wei K H. Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites[J]. Polymer, 2000, 41(4):1 345-1 353.
- [15] Chen T K, Tien Y I, Wei K H. Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites via poly(ϵ -caprolactone)/clay[J]. Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry, 1999, 37(13):2 225-2 233.
- [16] Tien Y I, Wei K H. Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios[J]. Polymer, 2001, 42(7):3 213-3 221.
- [17] Tien Y I, Wei K H. High-tensile-property layered silicates/polyurethane nanocomposites by using reactive silicates as pseudo chain extenders[J]. Macromolecules, 2001, 34(26):9 045-9 052.
- [18] Hu Y, Song L, Xu J, *et al.* Synthesis of polyurethane/clay intercalated nanocomposites[J]. Colloid Polymer Science, 2001, 279(8):819-822.
- [19] 郭江山,曾秋梅,王淑华,等. 插层聚合线性酚醛树脂/有机改性蒙脱土纳米复合材料的研究[J]. 北京化工大学学报, 2001, 28(2):34-37.

收稿日期:2004-01-16

Preparation and characterization of PU/organomontmorillonite nano-composite

SONG Xiao-yan¹, ZHANG Yu-qing¹, ZHANG Jie², LI Jun-xian²

(1. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China; 2. Liming Institute of Chemical Technology, Luoyang 471001, China)

Abstract: A PU/organomontmorillonite nano-composite(OMMT) was prepared by in-situ intercalative polymerization. It was found by XRD and TEM analysis that OMMT was completely exfoliated and uniformly dispersed in PU matrix in case of 1% OMMT/PU and 3% OMMT/PU composites. The analysis showed that the heat resistance of the nano-composite improved by adding OMMT. It was indicated by dynamic mechanical analysis that OMMT had little effect on the modulus of PU. All the hardness, elastic modulus, tensile strength and elongation at break of the PU/OMMT nano-composite were higher than those of PU compound.

Keywords: PU; organomontmorillonite; nano-composite; in-situ intercalative polymerization