

原位聚合法制备聚氨酯/蒙脱土复合材料研究

盛德鲲^{1,2} 谈娟娟^{1,2} 刘向东^{1,2} 王丕新¹ 杨宇明^{1*}

(1. 中科院长春应用化学研究所生态环境高分子材料中科院重点实验室, 长春 130022; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 采用原位聚合方法制备了蒙脱土(MMT)在聚氨酯(PUR)基体内呈不同分散状态的PUR/MMT复合材料。PUR预聚反应结束后加入MMT制备的PUR/MMT, MMT片层间距增大, 基本以插层状态存在; 利用异氰酸酯与MMT上的羟基官能团反应, 使部分PUR分子链的硬段部分连接在MMT片层之上, 可以使MMT片层在PUR基体内几乎完全剥离、更加均匀地分散。MMT连接在PUR分子链的硬段上, 使MMT片层与PUR硬段相区之间的相互作用更强、对PUR软段相区的影响减弱, 促使PUR软硬段两相之间出现更大程度的微相分离, 导致了材料软段结晶温度的降低和力学性能的提高。

关键词 聚氨酯 蒙脱土 纳米复合材料 原位聚合

热塑型聚氨酯(PUR)弹性体又称PUR橡胶, 属于一类在分子链中含有较多氨基甲酸酯基团的弹性聚合物材料。PUR大分子主链是由玻璃化温度低于室温的柔性链段(软段)和玻璃化温度高于室温的刚性链段(硬段)嵌段而成, 是典型的多嵌段共聚物。硬段和软段在热力学上具有自发分离的倾向, 硬段容易聚集在一起, 形成许多微区, 分布于软段相中, 硬段彼此之间互相交替, 排列有序, 赋予弹性体以高强度、刚性; 软段则无序卷曲排列, 赋予弹性体以柔性、弹性和耐候性能^[1]。但是, PUR的力学强度较低, 耐高温性能、气体阻隔性能一般, 使其在很多领域中的应用受到限制。

由于纳米尺度分散的蒙脱土(MMT)可以提高材料的耐热性、强度、模量和气体阻隔性能, PUR/MMT复合材料受到了很多研究人员的关注。在加入少量MMT的情况下, 就可使PUR的诸多性质获得明显增强^[2]。原位聚合方法是将MMT首先在单体中溶胀, 使聚合物单体进入MMT层间再进行聚合反应^[3], 它可以在比较温和的条件下得到聚合物/MMT复合材料, 实现MMT片层在聚合物基体中的分散与剥离^[4]。MMT的分散状态直接影响着材料性能, 当MMT片层在聚合物基体中以剥离的单片状态存在时, 对材料性能的提高达到最大程度^[5]。唐涛等^[6-7]研究表明, 当MMT具备聚合活性时, 原位聚合方法不仅能得到分散状态较好的复合材料, 而且所制得的复合材料界面相互作用也由于共聚合反应得到增强。如今, 聚合物/MMT复合材料已经在某些领域实现了商业化, 得到了广泛的应用。然而, 由于制备完全剥离的聚合物/MMT复合材料仍

然是一个科学难题^[8-9], 这就影响了材料性能, 限制了聚合物/MMT复合材料的应用。

笔者采用原位聚合方法制备PUR/MMT纳米复合材料, 并且对MMT改性, 使MMT片层能够参与PUR的聚合反应, 连接在PUR的分子链上, 另外制备了PUR没有连接在MMT片层上的PUR/MMT复合材料。通过比较两种复合材料中MMT的分散状态、材料的热力学性能, 探讨了MMT与PUR软硬段相区相互作用的差异。

1 实验部分

1.1 主要原材料

甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI): 上海国药试剂公司;

聚四氢呋喃二醇(PTMG): 数均分子量2000, Aldrich试剂公司;

有机改性MMT: 牌号I.34TCN, 美国Nanocore公司;

1,4-丁二醇(BDO): 化学纯, 天津市化学试剂一厂;

二月桂酸二丁基锡(DBTDL): 分析纯, 上海国药试剂公司;

甲苯: 分析纯, 北京化工厂, 4A分子筛干燥一周, 于加有Na和二苯甲酮的蒸馏瓶中回流变蓝后蒸出备用;

二正丁胺: 化学纯, 北京二环化学试剂厂, 经减压蒸馏使用;

异丙醇、正己烷: 分析纯, 北京化工厂。

* 通讯作者

收稿日期: 2011-08-26

1.2 仪器、设备

X射线衍射(XRD)仪:D/max 2500V PC型,日本 Rigaku 公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):JAK-840型,日本 JEOL 公司;

动态力学分析(DMA)仪:DMA/SDTA861e型,瑞士 Mettler 公司;

电子拉力机:Instron 1211型,美国 Instron 公司。

1.3 试样制备

(1) PUR 的合成

PUR 的合成采用两步溶液聚合法^[10-11]。

①预聚体的合成

向装有机械搅拌、球形冷凝管的三口烧瓶中加入准确称量的 TDI,注入甲苯使其溶解,再加入 PTMG,同时保持搅拌,待搅拌均匀后,注入 DBTDL 的甲苯溶液。在氮气保护下 60℃油浴中反应 2 h,停止搅拌、加热。用二正丁胺法测定预聚体中—NCO 基团的含量。

②扩链反应

根据测得的 PUR 预聚物中—NCO 基团的含量,计算出所需 BDO 的量,常温搅拌均匀后,反应瓶置于 60℃的油浴中继续反应 2 h。产物用正己烷沉淀后,干燥得到半透明 PUR 弹性体。

(2) PUR/MMT 复合材料的制备

牌号为 I.34TCN 的有机改性 MMT,其有机改性剂为十八烷基二乙基羟基甲基铵阳离子,上面连有两个羟基,可以与—NCO 基团发生反应。按照原料加入顺序的不同,制备了两种 MMT 分散状态不同的 PUR/MMT 复合材料:一种是在预聚完成时加入 MMT,MMT 随机分布在 PUR 基体内;另一种是在加入 PTMG 之前先加入 MMT,搅拌 2 h,使之与 TDI 反应完全后再加入 PTMG 预聚、扩链。分别制得 MMT 质量分数为 1%、2% 和 4% 的两种 PUR/MMT 复合材料,称之为 MMT1、MMT2 和 MMT4,以及 T-MMT1、T-MMT2 和 T-MMT4。将充分干燥的复合材料在平板硫化机上于 180℃压片成膜,膜厚约为 1 mm,制备试样。

1.4 性能测试

广角 X 射线(WAXD)分析:采用 XRD 仪,使用镍过滤 Cu 靶 K α 射线(波长 0.1546 nm),连续记录谱扫描速度为 2°/min,步长为 0.01°,扫描范围为 2.5°~40°。

SEM 分析:复合材料在液氮中冷冻淬断,利用

SEM 观察喷金处理的断面形貌。

DMA:双剪切模式,试样为直径 10 mm、厚度 1 mm 的两片薄膜,实验温度范围为 -100~100℃,升温速率为 3℃/min,位移振幅为 10 μ m,力振幅为 5 N,频率为 1 Hz。

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率为 50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 MMT 的分散性

WAXD 分析是一种研究 MMT 在聚合物基体内分散状态的有效手段,通过检测 MMT 001 面特征衍射峰位置和形状的变化,可以推断 MMT 片层在聚合物基体内的分布状态。图 1 是纯 PUR、MMT 和两种 PUR/MMT 复合材料的 WAXD 谱图。由图 1 可看出,MMT 衍射峰位于 4.74°,对应的片层间距为 1.86 nm。MMT1、MMT2、MMT4 的 MMT 001 面衍射峰向低衍射角方向移动,而且随 MMT 含量增加而增强。这说明 MMT 片层间距增大,而且主要以插层形式存在;MMT4 的衍射峰明显而且尖锐,其衍射角大约为 2.63°,对应 3.39 nm 的片层间距,而且 4.74°依然有一个较弱的衍射峰,这是由于团聚状态的 MMT 的存在而导致的。这是因为在聚合过程中,PUR 预聚体只能靠扩散进入 MMT 片层之间,很难使 MMT 片层剥离。而对于 T-MMT1、T-MMT2、T-MMT4 来说,其 MMT 001 面衍射峰基本消失,这说明 MMT 片层得到了比较完全的剥离,MMT 分布得更加均匀。这是因为 MMT 片层上连接有 PUR 的单体,聚合过程中,MMT 与 PUR 单体之间的作用更强,会有部分聚合反应在 MMT 片层处发生,导致 MMT 片层被增长的分子链撑开而剥离。

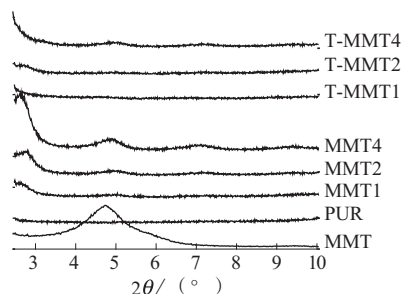
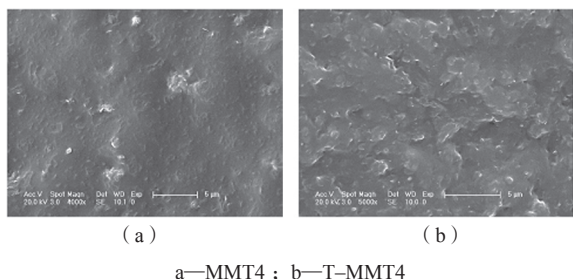


图 1 PUR、MMT、PUR/MMT 复合材料的 WAXD 谱图

为了更直观地观察 MMT 在 PUR 基体内的分散状态,利用 SEM 观察了两种复合材料在 MMT 质量分数为 4% 时的断面形态,见图 2。由图 2 可见,

MMT4断面上可以清晰观察到MMT团聚的小颗粒,小颗粒与聚合物的界面比较清晰,这说明MMT团聚体与PUR基体之间接触面积较小,相互作用较差。T-MMT4的断面比MMT4更加粗糙,可以观察到大量的呈剥离状态的MMT片层均匀分布在PUR基体内,而且片层与PUR基体之间的界面比较模糊。这说明在T-MMT复合材料中,MMT与PUR的界面相互作用比较强,异氰酸酯基团连接在MMT片层上,较好地改善了MMT、PUR之间的相容性。



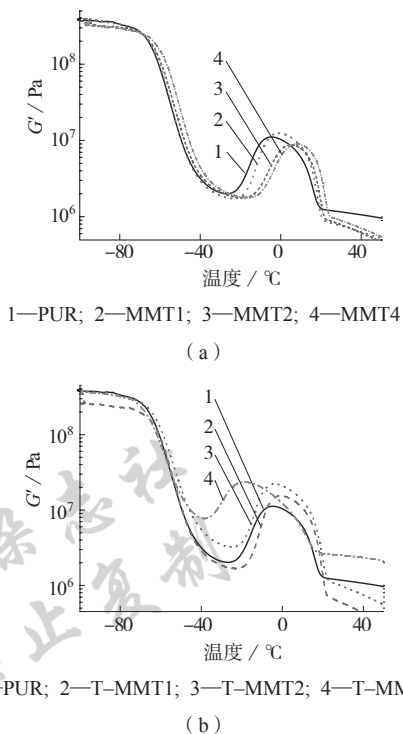
a—MMT4; b—T-MMT4

图2 MMT质量分数4%时的PUR/MMT复合材料的SEM照片

2.2 PUR/MMT复合材料的热学行为

图3、图4分别是纯PUR和两类复合材料的储能模量(G')和损耗因子($\tan\delta$)随温度的变化曲线。由图3可知,PUR的储能模量曲线有以下特点:在低温时, G' 基本保持不变; -60°C 左右时,由于玻璃化转变,其 G' 会有一个突然降低,降低了大约两个数量级; -20°C 时,由于PUR软段的PTMG部分的冷结晶,导致 G' 再次升高。冷结晶是由于温度超过玻璃化转变温度之后,分子链活动能力提高,部分PTMG会重新结晶,这部分冷结晶熔点很低,大约在 0°C 左右便会熔融,表现为 G' 再次迅速下降。加入MMT,两种复合材料在动态力学方面发生明显变化。MMT复合材料的软段冷结晶峰向高温方向偏移,这是因为MMT复合材料中MMT随机分散在PUR基体内,分布在软段相区的MMT片层限制了分子链的活动,使其冷结晶温度升高^[12]。T-MMT复合材料的储能模量升高,而且软段的冷结晶温度趋向于低温。这是由于T-MMT复合材料的MMT片层与PUR硬段相区之间有着强烈的相互作用,而且MMT主要分布在PUR的硬段相区内,刚性的MMT片层对PUR基体内代表刚性的硬段部分进行加强,导致材料的储能模量上升。另外,MMT与PUR硬段相区之间的相互作用还会加剧PUR软硬段两相之间的微相分离,导致软段相区内溶解的硬

段含量减少,软段相区冷结晶受到的硬段部分阻碍减少,导致活动能力加强,因而能够在较低温度下实现冷结晶。

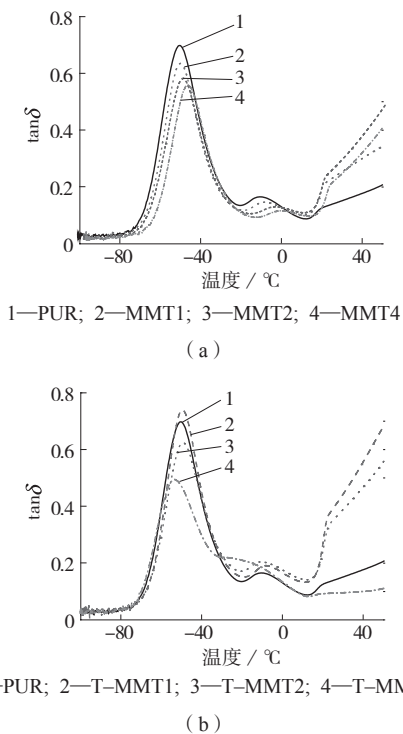


1—PUR; 2—MMT1; 3—MMT2; 4—MMT4

1—PUR; 2—T-MMT1; 3—T-MMT2; 4—T-MMT4

a—MMT 复合材料; b—T-MMT 复合材料

图3 PUR/MMT复合材料的储能模量(G')—温度曲线



1—PUR; 2—MMT1; 3—MMT2; 4—MMT4

1—PUR; 2—T-MMT1; 3—T-MMT2; 4—T-MMT4

a—MMT 复合材料; b—T-MMT 复合材料

图4 PUR/MMT复合材料的损耗因子($\tan\delta$)—温度曲线

由图4可知,PUR有两个损耗峰,-50℃的峰对应的是PUR软段相区的玻璃化转变,-20~0℃的峰对应的是其冷结晶行为。加入MMT后,MMT复合材料的玻璃化转变温度随MMT含量的增加逐渐上升,这是由于分布在PUR软段相区内的MMT片层对PUR软段链段的活动的阻碍作用所导致的。T-MMT复合材料的玻璃化转变温度略有降低,这和其内部的微相分离相关,微相分离使软段部分活动能力增强,能够在较低温度下实现玻璃化转变。

2.3 PUR/MMT复合材料的力学性能

纳米粒子的加入,对聚合物的力学性能会产生较大的影响,这种影响一般表现为增强或者增韧效果。表1列出了PUR/MMT复合材料的拉伸性能。由表1可知,MMT复合材料的拉伸强度略有增大,拉伸弹性模量明显增强,断裂伸长率则略有减小。这是因为MMT作为刚性粒子,会对PUR弹性体起到一定的增强作用,使材料的拉伸弹性模量升高;当粒径较大的刚性粒子分散在PUR基体中,而且粒子与PUR之间的界面相互作用不强时,在拉伸过程中就成了应力集中点,导致材料的断裂,表现为断裂伸长率的降低。不同于MMT复合材料,T-MMT复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率同时得到了提高,特别是当MMT质量分数为2%时,材料的拉伸强度和拉伸弹性模量均达到了纯PUR的2.5倍。这是因为当MMT与PUR之间有着较强的相互作用时,拉伸过程中,MMT片层与PUR分子链之间有着良好的协同作用,使其不易发生断裂^[8],另外由于加入MMT,促进其微相分离,软段相的纯度提高使得PUR的弹性得以提高^[13]。拉伸强度受纳米粒子尺寸的影响很大,而且尺寸增大会导致拉伸强度降低,因此MMT分散性更均匀的T-MMT复合材料的拉伸强度高于MMT呈团聚插层状态的MMT复合材料。

表1 PUR/MMT复合材料的力学性能

材料	拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/MPa	断裂伸长率/%
PUR	7.17 ± 0.48	3.58 ± 0.28	1000 ± 10
MMT1	6.95 ± 0.29	4.25 ± 0.32	1200 ± 50
MMT2	8.38 ± 0.51	6.42 ± 0.45	800 ± 100
MMT4	7.46 ± 0.26	7.18 ± 0.68	720 ± 95
T-MMT1	13.15 ± 1.10	7.23 ± 2.01	1900 ± 200
T-MMT2	19.35 ± 1.11	9.95 ± 1.52	1500 ± 150
T-MMT4	10.02 ± 0.80	9.21 ± 0.95	720 ± 80

3 结论

PUR预聚反应结束后加入MMT制备的复合材料,其MMT片层间距增大,基本以插层状态存

在;利用异氰酸酯与MMT上的羟基官能团反应,使部分PUR分子链的硬段部分连接在MMT片层之上的复合材料,MMT片层在PUR基体内几乎完全剥离、分散更加均匀。MMT连接在PUR分子链上,使MMT片层与PUR硬段相区之间的相互作用更强、对PUR软段相区的影响减弱,促使PUR软硬段之间出现更大程度的微相分离,导致了材料软段相区结晶温度的降低。相比于MMT复合材料,T-MMT复合材料的MMT片层分散更均匀,MMT片层与PUR分子链之间更强的相互作用导致材料力学性能更加明显地提高。

参考文献

- [1] 山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] Wang Z, Pinnavaia T J. Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane [J]. Chemistry of Materials, 1998, 10 (12): 3769-3771.
- [3] Maji P K, Das N K, Bhowmick A K. Preparation and properties of polyurethane nanocomposites of novel architecture as advanced barrier materials [J]. Polymer, 2010, 51 (5): 1100-1110.
- [4] 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、结构与性能[J]. 高分子学报, 2001 (3): 325-328.
- [5] Jang B N, Wang D Y, Wilkie C A. Relationship between the solubility parameter of polymers and the clay dispersion in polymer/clay nanocomposites and the role of the surfactant. Macromolecules, 2005, 38 (15): 6533-6543.
- [6] Ren C Y, Jiang Z Y, Tang T, et al. Microstructure and deformation behavior of polyethylene/montmorillonite nanocomposites with strong interfacial interaction [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113 (43): 14118-14127.
- [7] Meng X Y, Wang Z, Zhao Z F, et al. Morphology evolutions of organically modified montmorillonite/polyamide 12 nanocomposites [J]. Polymer, 2007, 48 (9): 2508-2519.
- [8] Chang F C, Yang M Y. Mechanical fracture-behavior of polyacetal and thermoplastic polyurethane elastomer toughened polyacetal [J]. Polymer Engineering and Science, 1990, 30 (9): 543-552.
- [9] Cao X, Lee L J, Widya T, et al. Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties [J]. Polymer, 2005, 46 (3): 775-783.
- [10] Tan J J, Jia Z Y, Sheng D K, et al. Thermomechanical and surface properties of novel poly(ether urethane)/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanohybrid elastomers [J]. Polymer Engineering & Science, 2011, 51 (4): 795-799.
- [11] 谈娟娟, 贾智源, 盛德鲲, 等. 聚醚型聚氨酯弹性体的合成及其动态力学行为[J]. 工程塑料应用, 2009 (9): 18-21.
- [12] 李强, 漆宗能, 王佛松, 等. 尼龙6/蒙脱土纳米复合材料的结晶行为[J]. 高分子学报, 1997 (2): 188-193.

[13] 刘凉冰,刘红梅,贾林才,等.PCL/MDI体系聚氨酯弹性体力学性能的研究[J].特种橡胶制品,2007,28(1):10-13.

MORPHOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYURETHANE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES BY IN SITU POLYMERIZATION

Sheng Dekun^{1,2}, Tan Juanjuan^{1,2}, Liu Xiangdong^{1,2}, Wang Pixin¹, Yang Yuming¹

(1. Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China ;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT Two types of polyurethane/montmorillonite (PUR/MMT) nanocomposites with different disperssion conditions of silicate layers were prepared via in situ polymerization technology. The MMT added after prepolymerization could not disperse effectively and led to mostly intercalated nanocomposites, while the toluene diisocyanate (TDI) of hard segment in PUR matrix grafted on the surface of the silicate layers before polymerization (named it as T-MMT PUR), The MMT showed a nearly full exfoliated structure and well dispersed in PUR matrix, which were due to the improvement of the dispersion and interfacial interaction between PUR chains and silicate layers of T-MMT PUR nanocomposites. The silicate layers grafted on the hard segment of the T-MMT PUR nanocomposites, enhanced the interaction between hard segment and the silicate layers, as well as weaken the interaction between soft segment and the silicate layers, which led to the intensifying of the phase separation between the soft segment and hard segment, and further caused the enhancement of mechanical properties and decrease of soft segment crystallization temperature.

KEYWORDS polyurethane, montmorillonite, nanocomposites, in situ polymerization

中国聚氨酯泡沫行业 HCFCs 淘汰计划

中国塑料加工工业协会聚氨酯制品专业委员会提供的数据显示,每年约有 35% 左右的硬质聚氨酯泡沫用于冰箱和冷柜保温(保冷)。此外,硬质聚氨酯泡沫还广泛用于冷藏集装箱、冷库、粮库喷涂、建筑板材、管道保温、电热水器、太阳能热水器等诸多对保温(保冷)要求较高的领域。

根据 PU 泡沫行业 HCFCs 淘汰第一阶段计划,优先淘汰的领域定为冰箱和冷柜、冷藏集装箱、小家电(电热水器、消毒柜等)三个主要行业及其他子行业中规模较大的企业。

据相关部门负责人介绍称,对 PU 泡沫行业采取分子行业优先整体淘汰的策略,是考虑到替代技术的可获得性、企业间的公平竞争、企业的资金和技术能力、执行机构的管理能力和合格资助条件等多方面因素。目前仍在使用的 ODS 物质(消耗臭氧层物质)发泡的,是硬质 PU 泡沫所采用的 R141b 物质。由于 R141b 具有优良的保温性能和简便的成型加工性能,被广泛用于各种保温(保冷)产品。目前,应用硬质聚氨酯泡沫最多的领域,是对能效要求较高的冰箱、冷柜(包括商用冷柜)。

2009 年初,环保部环境保护对外合作中心联合中国塑料加工工业协会对中国聚氨酯硬泡 R141b 消费情况展开了全面调查。在此基础上,环保部环境保护对外合作中心委托北京大学环境学院并联合中国塑料加工工业协会,编制了“中国聚氨酯泡沫行业 HCFCs 淘汰计划”。该计划于 2011 年 7 月获得批准。根据该计划,第一阶段(2012~2015 年) R141b 淘汰量为 14685 t。

在聚氨酯泡沫行业第一阶段 HCFCs 淘汰计划中,推荐的替代技术主要是碳氢发泡技术和水发泡技术。据记者了

解,采用碳氢发泡技术,泡沫的保温性能可以接近或保持在原有水平,但需要对发泡设备及生产厂房进行防爆改造,资金投入较大,且企业需要通过当地消防部门的消防验收,有的企业可能还需要场地搬迁。而水发泡技术不需改造设备,但生产的泡沫保温性能有所下降,原料消耗量略有增加,替代后运行成本增加。

根据淘汰计划安排,为保证聚氨酯泡沫行业 R141b 淘汰计划顺利实施,有关政策法规也将陆续颁布。据介绍,2012 年,有关部门机构将颁布《关于禁止生产、销售、进出口以 R141b 为发泡剂的冰箱冰柜产品的公告》、《关于禁止生产、销售、进出口以 R141b 为发泡剂的小家电产品的公告》以及《关于发布“聚氨酯泡沫塑料加工企业使用碳氢类物质作为发泡剂的安全管理规定”的通知》。

此外,为使替代后的 PU 泡沫能适合国家的有关规定和要求,便于 2015 年初在相关子行业(冰箱、冷柜、冷藏车、冷藏集装箱和小家电)实行 R141b 消费禁令,2014 年,还将出台《冰箱、冰柜用硬质聚氨酯泡沫塑料国家标准(修订)》和《电热水器用硬质聚氨酯泡沫塑料国家标准(修订)》。

据介绍,在聚氨酯泡沫行业第一阶段 HCFCs 淘汰计划实施后,还将有后续活动开展。据空调制冷大市场调查了解,2016 年将在太阳能热水器、保温管道等子行业开展淘汰活动,以达到 2020 年控制 HCFCs 物质 45% 削减量的目标。2020 年,将颁布上述两个子行业的 HCFCs 消费禁令。2020 年将淘汰车用聚氨酯板子行业中的 R141b,以达到 2025 年控制 HCFCs 物质 75% 削减量的目标。2025 年将颁布这两个子行业的消费禁令。2030 年将全面禁止泡沫行业中使用 R141b。

(化工信息网)