

聚氨酯/有机膨润土纳米复合材料的制备及性能表征

刘曙光 张 冬 刘国玉 彭 辉

(山东理工大学材料科学与工程学院,淄博 255049)

摘要 采用溶液插层和单体插层两种方法制备聚氨酯(PUR)/有机膨润土纳米复合材料。结果表明,溶液插层法和单体插层法制备的PUR/有机膨润土纳米复合材料的拉伸强度比纯PUR分别提高了6.4%和41.7%,断裂伸长率分别提高了4.9%和95.7%。单体插层法制备的纳米复合材料的结构和性能优于溶液插层法。

关键词 聚氨酯 有机膨润土 纳米复合材料 性能

聚氨酯(PUR)是世界六大发展较快的合成材料之一,在过去几年始终保持6%的年均增长率。在我国,其近10年的增长速度也远高于国民生产总值的增长。随着科技进步及新应用领域的拓展,PUR工业的发展将为人们带来更为便利和舒适的生活,而我国必将成为世界PUR工业发展的动力源^[1-2]。

膨润土的主要成分是蒙脱石,是一种层片状硅酸盐矿物,具有可膨润性和层间阳离子交换性。经有机化处理后的膨润土有着良好的疏水亲油性能以及与聚合物的相容性,对PUR在二维方向上有明显的增强、增韧效果,经插层复合后的纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率可以得到明显改善和提高。

山东省潍坊地区有着丰富的膨润土资源,为此,笔者对潍坊产膨润土进行了有机化处理,然后采用溶液插层和单体插层两种方法制备了PUR/有机膨润土纳米复合材料,旨在解决工业生产中普通PUR制品的力学性能和热稳定性差等问题,并比较了两种方法的优劣。

1 实验部分

1.1 主要原材料

膨润土:山东潍坊华夏膨润土矿产有限公司;

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB):天津科密欧化学有限公司;

聚醚多元醇:DDL-2000,淄博德信化工有限公司;

2,4-二异氰酸甲苯酯(TDI):德国拜耳公司;

亚甲基双邻氯苯胺(MOCA):上海化学试剂厂。

1.2 主要设备、仪器

多晶X射线衍射仪(XRD):D8-ADVANCE型,德国Brucker公司;

干燥箱:DHG-905JA型,上海一恒科学仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Sirion 200型,荷兰FEI公司;

电子万能试验机:WDW1020型,中科院长春科新公司试验仪器研究所;

热失重分析(TG)仪:TGA7型,美国TA公司。

1.3 试样制备

(1) 有机膨润土的制备

将质量比为1:10的膨润土与水放入烧杯中,加入六偏磷酸钠或焦磷酸钠分散剂,搅拌1 h后,静置、沉降,加入一定量稀盐酸淋洗,抽滤,于80℃真空干燥,得到提纯的钙基膨润土。然后加入质量分数为5%的钠化剂NaF,水浴60℃下搅拌1 h,分离、洗涤、干燥,得到钠基膨润土。取一定量钠基膨润土和水加入200 mL烧杯中高速搅拌,再加入一定比例的CTAB/HCl(物质的量之比为1:1)混和液,水浴加热至75~80℃,搅拌2 h,静置48 h,然后抽滤、洗涤,于100℃下真空干燥,即得有机膨润土。

(2) PUR/有机膨润土纳米复合材料的制备^[3-4]

溶液插层法:在三颈烧瓶中加入一定比例的DDL-2000,40℃下高速搅拌0.5 h。加入TDI,升温至80℃反应5 h,得PUR预聚体。加入质量分数为3%的有机膨润土,80℃下继续搅拌1.5 h。真空脱泡10 min后加入液态MOCA扩链剂,搅拌均匀后,浇注到模具中,然后放置在110℃干燥箱里固化3 h,得到溶液插层法制备的PUR/有机膨润土纳米复合材料试样,记为1[#]。

单体插层法:在三颈烧瓶中加入质量分数为3%的有机膨润土,然后加入一定量的DDL-2000,40℃下高速搅拌0.5 h;升温至80℃,加入一定量TDI,搅拌5 h;真空脱泡10 min后加入液态MOCA扩链剂,搅拌均匀后,浇注到模具中,然后在110℃下

固化 3 h, 得到单体插层法制备的 PUR/有机膨润土纳米复合材料试样, 记为 2[#]。

1.4 性能测试

采用 XRD 分析纳米复合材料的插层复合效果, 测试条件为 CuK α (波长为 0.154 nm), 管电压 40 kV, 管电流 100 mA;

采用 SEM 观察试样结构与形貌;

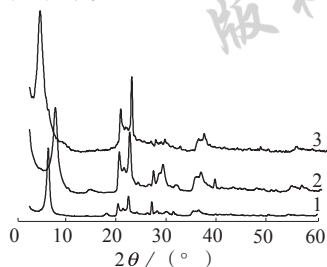
采用 TG 仪分析纳米复合材料的热稳定性, 试样质量为 10 mg 左右, 升温速率 20℃/min, 温度范围 25 ~600℃;

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 膨润土的 XRD 分析

图 1 为钙基膨润土、钠基膨润土、有机膨润土的 XRD 谱图。由图 1 可知, 钙基膨润土的 (001) 面尖锐衍射峰在 $2\theta = 5.787^\circ$ 处, 其层间距约为 1.50 nm; 钠基膨润土的 (001) 面尖锐衍射峰在 $2\theta = 6.771^\circ$ 处, 其层间距约为 1.20 nm; 有机膨润土的 (001) 面尖锐衍射峰在 $2\theta = 4.053^\circ$ 处, 其层间距约为 2.20 nm。这表明体积较大的烷基铵阳离子已与膨润土层间的金属阳离子发生了交换, CTAB 阳离子已经插入到膨润土层间。



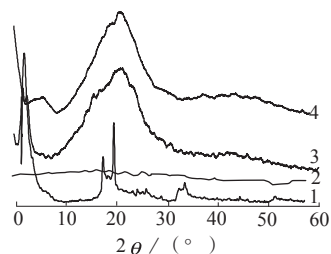
1—钙基膨润土; 2—钠基膨润土; 3—有机膨润土

图 1 钙基膨润土、钠基膨润土、有机膨润土的 XRD 谱图

对钙基膨润土进行钠化时, 钠化剂中的钠离子替代了膨润土结构中的钙离子, 由于钠离子的平均尺寸小于钙离子的平均尺寸, 所以其引起片层间相互挤压, 导致层间距减小^[5]。对钠基膨润土进行有机化处理时, 改性剂 CTAB 的烷基链进入片层间替代了钠离子, 随着烷基链的不断进入, 膨润土片层之间的烷基链将由单层逐渐向双层过渡, 并逐渐采取与膨润土片层表面有一定角度的方向进行分布, 从而导致膨润土的层间距增大。

2.2 PUR/有机膨润土纳米复合材料的 XRD 分析

图 2 为有机膨润土、PUR 和 PUR/有机膨润土纳米复合材料的 XRD 谱图。



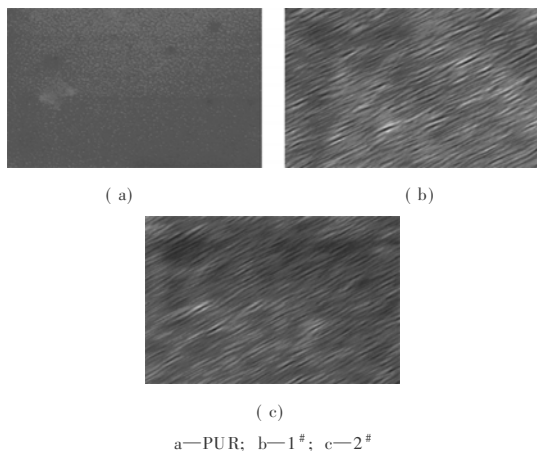
1—有机膨润土; 2—PUR; 3—1[#]; 4—2[#]

图 2 有机膨润土、PUR、和 PUR/有机膨润土的 XRD 谱图

从图 2 可以看出, 纯 PUR 在 $2\theta = 0 \sim 60^\circ$ 时无任何衍射峰出现; 而在 1[#] 和 2[#] 中, 有机膨润土分别在衍射角 $2\theta = 1.802^\circ$ 和 $2\theta = 1.532^\circ$ 处出现强的 (001) 面衍射峰, 这表明体积较大的 PUR 大分子已进入了有机膨润土层间, 使得有机膨润土的层间距由原来的 2.20 nm 分别增大到 4.90 nm 和 5.01 nm。由此可知, 单体插层法的插层效果比溶液插层法好。同时随着有机膨润土层间距的增大, 其衍射峰所对应的衍射角 2θ 逐渐向小角方向移动, 而当层间距大于 4.00 nm 时, 有机膨润土的片层已被剥离出来。

2.3 PUR/有机膨润土纳米复合材料的 SEM 分析

图 3 为纯 PUR 和 PUR/有机膨润土纳米复合材料的 SEM 照片。



a—PUR; b—1[#]; c—2[#]

图 3 纯 PUR 和 PUR/有机膨润土纳米复合材料的 SEM 照片

从图 3a 可以看出, 纯 PUR 表面颗粒大小及结构较为均匀。图 3b 和图 3c 中, 透明部分是 PUR, 黑色线状条纹是分散在 PUR 基体中的有机膨润土片层。当有机膨润土的最小片层间距约为 4.00 nm 时, 即呈现出剥离的状态, 这表明 PUR 已成功插层进入有机膨润土层间使有机膨润土剥离成纳米尺度片层并均匀地分散在 PUR 基体中。而分散在 PUR 基体中的有机膨润土大部分仍以 10 或几十片层组成的层状结构存在。从图 3 还可以看出, PUR/有机膨润土纳米复合材料中有机膨润土片层在近程仍保

留其层状结构,而远程是无序的,有机膨润土层间距约为3~5 nm,与前面XRD测试结果一致。因此笔者制备的PUR/有机膨润土纳米复合材料是插层剥离型纳米复合材料^[6]。

2.4 PUR/有机膨润土纳米复合材料的拉伸性能

表1示出纯PUR及PUR/有机膨润土纳米复合材料的拉伸性能。由表1可以看出,1[#]的拉伸强度较纯PUR提高了6.4%,断裂伸长率提高了4.9%;2[#]的拉伸强度较纯PUR提高了约41.7%,断裂伸长率提高了约95.7%。由此可知,单体插层法比溶液插层法制得的PUR/有机膨润土纳米复合材料的力学性能好。这是因为,一方面有机膨润土片层以纳米尺度分散于PUR基体中形成的“纳米效应”使有机膨润土片层与PUR界面之间的结合作用更强;另一方面,经过单体插层聚合后,PUR分子链的运动受到有机膨润土片层的限制,使原来相对自由的分子链固定在有机膨润土片层中,在PUR基体中起到了交联作用,因而单体插层法能显著提高PUR/有机膨润土纳米复合材料的力学性能。

表1 纯PUR及PUR/有机膨润土纳米复合材料的拉伸性能

材 料	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PUR	3.60	221.0
1 [#]	3.83	231.8
2 [#]	5.10	432.6

综上所述,PUR/有机膨润土纳米复合材料拉伸强度的提高归结为有机膨润土的纳米尺度二维增强效应及其与PUR间强的界面结合作用;断裂伸长率的提高得益于有机膨润土中含有的季铵盐离子的塑性效应,即有利于在基体内形成悬挂链。

2.5 PUR/有机膨润土纳米复合材料的热稳定性

表2示出纯PUR及PUR/有机膨润土纳米复合材料的热稳定性。从表2可以看出,PUR/有机膨润土纳米复合材料的热稳定性比纯PUR好,且单体插

层法比溶液插层法制得的PUR/有机膨润土纳米复合材料的热稳定性略好一些。造成这种性能差异的因素有两个:一是与有机膨润土片层在PUR基体中的均匀分散及结构优化有关,PUR基体受热时有机膨润土片层对PUR分子链的传热起了阻隔和限制作用;二是与有机膨润土片层本身具有较高的热稳定性有关。有机膨润土具有优良的热稳定性,因而其能改善PUR的热稳定性。

表2 纯PUR及PUR/有机膨润土纳米复合材料的热稳定性参数

材 料	熔融温度/℃	熔融时间/min
PUR	100~110	20~30
1 [#]	120~130	30~40
2 [#]	130~140	50~60

3 结论

(1) 钠化剂NaF的质量分数为5%时,制备出的有机膨润土层间距达2.2 nm。

(2) PUR/有机膨润土纳米复合材料拉伸性能及热稳定性明显高于纯PUR。

(3) 单体插层法制备PUR/有机膨润土纳米复合材料的力学性能和热稳定性均优于溶液插层法。

参 考 文 献

- [1] 宋晓艳,张玉清,张杰.聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料的合成与性能[J].高分子学报,2004,3(5):640-644.
- [2] 竹青存,宋文生.聚氨酯弹性体/无机纳米粒子复合材料研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2006,4(4):12-14.
- [3] 谢富春,朱长春.聚醚型聚氨酯弹性体力学性能的研究[J].塑料工业,2005,33(9):44-46.
- [4] 郭润德,童筱莉,黄国波,等.聚氨酯/无机纳米粒子复合材料的改性研究[J].中国胶粘剂,2003,13(1):4-6.
- [5] Chen T K, Tien Y, Wei K H. Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites [J]. Polymer, 2000, 41(4): 1345-1353.
- [6] Kaempfer D, Thom R, M ilhaupt R. Melt compounding of syndiotactic polypropylene nanocomposites containing organophilic layered silicates and in situ formed core/shell nanoparticles [J]. Polymer, 2002, 43(10): 2909-2916.

PREPARATION AND PROPERTIES CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE/ORGANIC BENTONITE NANOCOMPOSITES

Liu Shuguang, Zhang Dong, Liu Guoyu, Peng Hui

(Department of Materials Science and Technology, Shandong University of Technology, Zibo 250049, China)

ABSTRACT Polyurethane/organic bentonite nanocomposites were prepared by monomer layer-intercalation and solution layer-intercalation methods. The results indicated that the tensile strength of nanocomposites prepared by solution layer-intercalation and monomer layer-intercalation method increased by 6.4% and 41.7% respectively, and the elongation at break increased by 4.9% and 95.7% respectively than those of pure polyurethane. The structure and properties of nanocomposites prepared by monomer intercalation method were better than those of nanocomposites prepared by solution intercalation method.

KEYWORDS polyurethane, organic bentonite, nanocomposite, property