

PUA/MMT 复合材料的制备与研究^{*}

高丽君 户敏 周立明 方少明 郭良起 白国营 马松涛 刘春森 王锐 张强

(郑州轻工业学院,河南省表界面科学重点实验室,郑州 450002)

摘要 采用硝酸锌、烯丙基三苯基溴化磷(APB)为插层剂对蒙脱土(MMT)进行无机-有机复合改性,实现了对 MMT 的改性。利用改性后的 MMT 制备了丙烯酸酯类聚氨酯(PUA)/MMT 复合材料。研究了 PUA/MMT 复合材料的结构和性能。结果表明,改性 MMT 加入后,PUA/MMT 复合材料的热稳定性和玻璃化转变温度得到提高,但拉伸强度随着改性 MMT 含量的增加先升高后降低。以金黄色葡萄球菌为研究对象对改性 MMT 和 PUA/MMT 复合材料进行抗菌定性测试,结果表明,PUA/MMT 复合材料的抗菌性能不明显,但改性 MMT 具有较好的抗菌性能。

关键词 蒙脱土 硝酸锌 烯丙基三苯基溴化磷 丙烯酸酯类聚氨酯 复合材料

聚氨酯(PUR)中软硬链段上的众多官能团和复杂结构使其具有优良的力学性能、热稳定性、阻燃性能和气密性能等。PUR 作为新型多功能高分子材料在汽车、建筑、电冰箱、家具、冶金、采矿、石油化工等行业得到广泛的应用。为了提高 PUR 的使用温度、耐热性、尺寸稳定性等,常加入其它组分来改善其性能^[1-4]。

近年来,以蒙脱土(MMT)为增强填料的聚合物纳米复合材料倍受关注^[5-8]。MMT 层间存在 Na^+ 、 K^+ 等可交换的无机阳离子,有机阳离子通过离子交换反应进入 MMT 片层,从而使其表面由亲水性变为亲油性,表面能降低,改善了层间微环境,增加了有机 MMT 与高分子的亲合性。因此 MMT 插层聚合是制备高性能复合材料的有效手段之一。

笔者用硝酸锌、烯丙基三苯基溴化磷(APB)制备改性 MMT,然后用改性 MMT 合成丙烯酸酯类聚氨酯(PUA)/MMT 复合材料,并对其结构和性能进行了表征,详细探讨了改性 MMT 的含量对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

MMT:工业品,浙江丰虹粘土化工有限公司;

APB:化学纯,南京康满林化工实业有限公司;

聚丙二醇-400(PPG-400):化学纯,广州隆博科化有限公司;

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):工业品,上海和氏璧化工有限公司;

甲基丙烯酸- β -羟乙酯(HEMA):化学纯,天津市化学试剂研究所;

二月桂酸二丁基锡(DBTL):分析纯,中国远航试剂厂(上海);

偶氮二异丁腈(AIBN):化学纯,天津市福晨化学试剂厂;

营养琼脂:生化试剂,北京奥博生物技术有限责任公司;

硝酸银:分析纯,北京化工厂;

硝酸锌:分析纯,天津市博迪化工有限公司;

硫化钠:分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂。

1.2 仪器、设备

电子万能试验机: CMT-6104 型,深圳市新三思计量技术有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: TENSOR 27 型,德国 Bruker 公司;

X 射线衍射(XRD)仪: D8 ADVANCE 型,德国 Bruker 公司;

动态粘弹谱(DMA)仪: Q800 型,美国 TA 公司;

热重(TG)分析仪: Diamond TG/DTA 型,美国 PE 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6490LV 型,日本电子株式会社。

1.3 PUA/MMT 复合材料的制备

(1) MMT 的无机-有机复合改性

将 5 g MMT 和 200 mL 蒸馏水加入到 500 mL 的烧瓶中搅拌均匀,然后加入一定量的硝酸锌,在 60℃ 下恒温搅拌 8 h,抽滤,用去离子水反复清洗至用硫化钠溶液检验无 Zn^{2+} 存在,在 80℃ 鼓风干燥箱中烘 24 h,研磨后过 74 μm 的筛,得载锌蒙脱土($\text{Zn}-\text{MMT}$),密封备用。

^{*} 河南省教育厅自然科学基金资助项目(2009A430023)

收稿日期: 2010-05-18

将 1 g Zn - MMT 和 200 mL 蒸馏水加入到 500 mL 的烧瓶中搅拌均匀, 然后加入一定量 APB, 在 60 °C 下, 恒温搅拌 8 h, 抽滤, 用去离子水反复清洗至用硝酸银溶液检验无 Br^- 存在, 在 80 °C 鼓风干燥箱中烘 24 h, 研磨后过 74 μm 的筛, 得无机 - 有机复合改性的 MMT (Zn - APB/MMT), 密封备用。

(2) PUA/MMT 复合材料的制备

将 22.20 g IPDI 和 30.00 g PPG - 400 加入到 250 mL 烧瓶中, 在 23 °C 下搅拌 20 min, 然后加入 0.12 g DBTL。继续搅拌 20 min 后分别加入质量分数为 1%、2%、3%、4% 和 5% 的改性 MMT, 0.10 g AIBN 和 13.01 g HEMA, 升温至 28 °C 继续搅拌 70 min; 真空抽气泡, 将无气泡预聚体倒入预热好的模具中, 放入烘箱内聚合, 并严格控制固化温度, 分别经 40 °C 恒温 2 h, 50 °C 恒温 2 h, 60 °C 恒温 3 h, 70 °C 恒温 6 h, 冷却至室温后取出。

1.4 性能测试及表征

XRD 测试: 扫描步长为 0.02°, Cu 靶辐射 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA;

FTIR 分析: 改性 MMT 用 KBr 压片法, 在 400 ~ 4000 cm^{-1} 范围内摄谱, PUA/MMT 复合材料用衰减全反射法, 在 500 ~ 4000 cm^{-1} 范围内摄谱;

TG 分析: 氮气气氛, 以 10 °C/min 的速率从室温升到 800 °C。

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试, 温度为 (25 ± 5) °C, 拉伸速度为 30 mm/min, 试样尺寸为 150 mm × 20 mm × 4 mm, 标距为 50 mm;

DMA 测试: 单悬臂梁模式, 拉伸频率为 1 Hz, 升温速率为 3 °C/min, 测试温度为 30 ~ 180 °C, 试样尺寸为 35 mm × 12.5 mm × 4 mm;

SEM 分析: 将复合材料的断面进行喷金后用 SEM 观察并拍照;

抗菌性能按 QB/T 2591 - 2003 测试, 试样尺寸为 10 mm × 10 mm × 4 mm。

2 结果与讨论

2.1 改性 MMT 的表征与分析

(1) FTIR 分析

图 1 是改性 MMT 的 FTIR 谱图。由图 1 可知, APB 插层 Zn - MMT 后在 1640 cm^{-1} 附近有 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰, 并在 718 cm^{-1} 和 690 cm^{-1} 附近出现了明显的单取代苯环的吸收峰, 分别为苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动和苯环的变形振动。这说明改性后的 MMT 片层间有大量季磷盐阳离子存在, 实现了对

MMT 的改性。

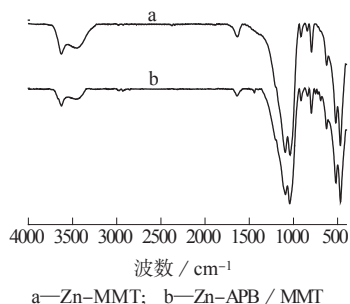


图 1 Zn - MMT 及 Zn - APB/MMT 的 FTIR 谱图

(2) XRD 分析

图 2 是 MMT 无机改性前后的 XRD 图。从图 2 可以看出, 纯 MMT 在 2θ 为 7.12 ° 处的特征衍射峰比较强, 其层间距为 1.242 nm。改性后的 MMT 在 2θ 为 6.61 ° 处的特征峰强度比较弱, 但出现了左移的趋势, 在 5 g MMT 中加入 0.08 g 硝酸锌时, MMT 的层间距增至 1.486 nm。衍射峰强度的减弱可能是硝酸锌通过阳离子交换连接到 MMT 片层内, 降低了 MMT 片层的结晶有序性。

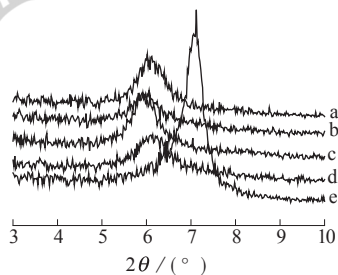


图 2 MMT 无机改性前后的 XRD 谱图
硝酸锌的加入量: a—0.02 g; b—0.05 g;
c—0.08 g; d—0.10; e—0

图 3 为由不同用量 APB 制得的 Zn - APB/MMT 的 XRD 图(硝酸锌用量为 0.08 g)。由图 3 可知, 不同 APB 用量对 Zn - APB/MMT 的层间距影响不大。

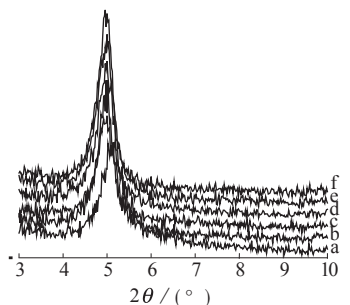


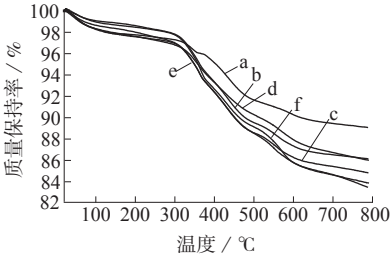
图 3 Zn - APB/MMT 的 XRD 图
APB 的用量: a—0.3 mmol; b—0.5 mmol; c—0.8 mmol;
d—1.0 mmol; e—1.5 mmol; f—2.0 mmol

(3) TG 分析

图 4 是 Zn - APB/MMT 的 TG 曲线。由图 4 可

知,随着 APB 用量的增加,MMT 中 APB 的插入量随之增加。当 APB 用量为 0.8 mmol 时,APB 的插入量最大为 7.51%,但当其用量超过 0.8 mmol 时,APB 的插入量反而略微地减少。这是由于 MMT 中插入的 Zn^{2+} 和 APB 饱和时,过量的插层剂不再进入 MMT 层间。

由图 3 也可以看出,随着 APB 用量的增加,MMT 的层间距扩大不明显,因此 APB 含量为 0.8 mmol 时 MMT 改性效果最佳。



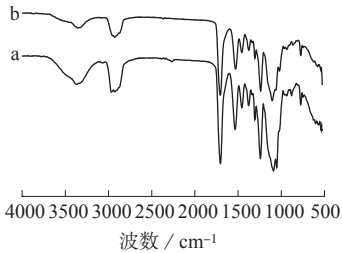
APB的用量: a—0.3 mmol; b—0.5 mmol; c—0.8 mmol;
d—1.0 mmol; e—1.5 mmol; f—2.0 mmol

图 4 Zn-APB/MMT 的 TG 曲线

2.2 PUA/MMT 复合材料的表征与分析

(1) FTIR 分析

图 5 为纯 PUA 及 PUA/MMT 复合材料的 FTIR 谱图。由图 5 可知,IPDI 的—NCO 在 2270 cm^{-1} 处的伸缩振动吸收峰已经消失,这说明反应基本进行完全;在 1640 cm^{-1} 处双键峰消失,说明改性 MMT 中 APB 和大单体已经聚合。



a—纯PUA; b—PUA / MMT (MMT质量分数3%)

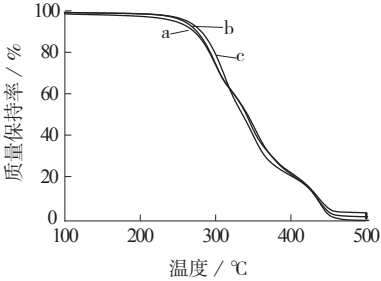
图 5 PUA/MMT 复合材料的 FTIR 谱图

(2) TG 分析

图 6 为纯 PUA、MMT 的质量分数为 1% 和 3% 的 PUA/MMT 复合材料的 TG 曲线。由图 6 可知,PUA/MMT 复合材料的热降解温度比纯 PUA 的高。这是由于改性 MMT 的加入限制了聚合物分子链的运动,从而提高了 PUA/MMT 复合材料的热降解温度。

(3) DMA 分析

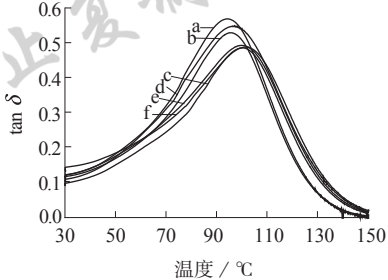
图 7 是 PUA 和 PUA/MMT 复合材料的损耗因



MMT 的质量分数: a—0; b—1%; c—3%

图 6 复合材料的 TG 曲线

子曲线。由图 7 可以看出,纯 PUA、MMT 的质量分数分别为 1%、2%、3%、4%、5% 的 PUA/MMT 复合材料的玻璃化转变温度 (T_g) 分别为 94.6、95.8、100.4、98.9、99.8 和 101.6℃。这说明改性 MMT 的加入提高了 PUA 的 T_g ,当 MMT 质量分数为 2% 时,PUA/MMT 复合材料的 T_g 比纯 PUA 提高了 5.8℃。这可能是因为 MMT 对高分子链的运动起到阻碍作用,因此 T_g 升高。



MMT 的质量分数: a—0; b—1%; c—2%; d—3%; e—4%; f—5%

图 7 MMT 含量对 PUA/MMT 复合材料损耗因子的影响

(4) PUA/MMT 复合材料的力学性能

图 8 示出 MMT 含量对复合材料拉伸强度的影响。由图 8 可知,当 MMT 的质量分数小于 2% 时,PUA/MMT 复合材料的拉伸强度变化不大。当其质量分数大于 2% 时,PUA/MMT 复合材料的拉伸强度随 MMT 含量的增加而降低。这可能是因为随着改性 MMT 含量的增加,MMT 与 PUA 的相容性逐渐降低,MMT 在 PUA 中的分散变差,从而使 PUA/MMT 复合材料的拉伸强度逐渐降低。

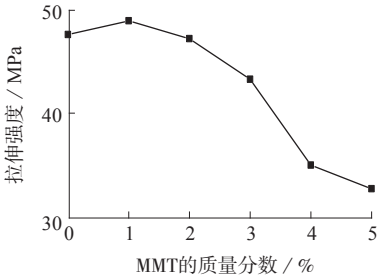
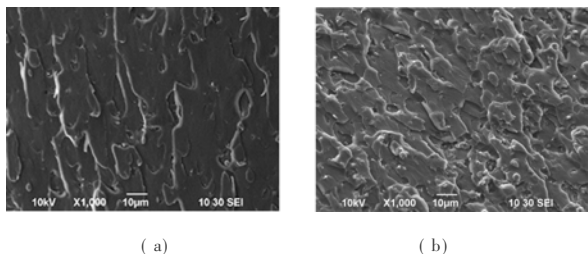


图 8 MMT 含量对 PUA/MMT 复合材料拉伸强度的影响

(5) SEM 分析

PUA/MMT 复合材料 SEM 照片如图 9 所示。由图 9 可知,当 MMT 的质量分数为 1% 时,MMT 片层分散比较均匀,与 PUA 材料具有较好的相容性。当 MMT 质量分数为 3% 时,MMT 片层分布不均匀,有一定的团聚现象,从而使 PUA/MMT 复合材料力学性能降低。



(a) (b)
MMT 的质量分数: a—1%; b—3%

图 9 不同 MMT 含量的 PUA/MMT 复合材料的 SEM 照片

(6) 抗菌性能定性表征

笔者以金黄色葡萄球菌为研究对象,采用琼脂平皿法对试样的抗菌性能进行测试,通过观察周围细菌生长情况来看其抗菌性能,Zn-APB/MMT 抗菌剂实验结果如图 10 所示。由图 10 可以看出 24 h 后,复合抗菌剂周围有明显的抑菌圈产生。

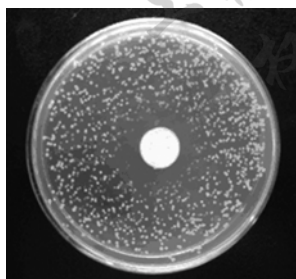
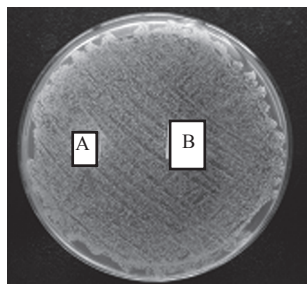


图 10 Zn-APB/MMT 对金黄色葡萄球菌的 24 h 抗菌示意图

PUA/MMT 复合材料抗菌实验结果如图 11 所示。由图 11 可知,PUA/MMT 复合材料的抗菌性不明显。原因可能是锌离子的加入影响了 APB 的插入量,且在抗菌过程中短时间内抗菌阳离子从复合材料中析出速度慢。因而这种抗菌复合材料的长期



A—纯 PUA; B—PUA/MMT 复合材料

图 11 PUA/MMT 复合材料对金黄色葡萄球菌的 24 h 抗菌示意图
抗菌性能还需进一步实验观察。

3 结论

随着改性 MMT 含量的增加,PUA/MMT 复合材料的 T_g 和热稳定性均得到提高,当 MMT 质量分数大于 2% 时,复合材料的拉伸强度随着改性 MMT 含量增加而降低。无机-有机复合改性的 MMT 具有一定的抗菌性能。

参考文献

- [1] Fang Shaoming, Zhou Liming, Gao Lijun, et al. Preparation and characterization of nanocomposite material based on polyurethane acrylate macromonomer[J]. Polymer Composites, 2009, 30(6): 731-736.
- [2] 方少明,郭良起,卢敏,等.聚氨酯丙烯酸酯/蒙脱土纳米复合材料的制备与研究[J].工程塑料应用,2008,36(11):7-10.
- [3] 郭润德,童筱莉,万里强.蒙脱土插层对聚氨酯复合材料的结构和性能影响[J].特种橡胶制品,2004,25(3):1-4.
- [4] Giannelis E P. Polymer layered silicate nanocomposites[J]. Adv. Mater, 1996, 8(1): 29-35.
- [5] Tie L, Thomas J P. Clay-reinforced epoxy nanocomposites[J]. Chem Mater, 1994, 6(12): 2216-2219.
- [6] Liang Zhumei, Yin Jie, Xu Hongjie. Polyimide/montmorillonite nanocomposites based on thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifiers[J]. Polymer, 2003, 44(5): 1391-1399.
- [7] Chen T K, Tien Y I, Wei K H. Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites[J]. Polymer, 2000, 41(4): 1345-1353.
- [8] Dai Xinhua, Xu Jain, Guo Xinglin, et al. Study on structure and orientation action of polyurethane nanocomposites[J]. Macromolecules, 2004, 37(15): 5615-5623.

STUDY AND PREPARATION OF POLY(URETHANE-ACRYLATE)/MONTORILONITE COMPOSITES

Gao Lijun, Hu Min, Zhou Liming, Fang Shaoming, Guo Liangqi, Bai Guoying, Ma Songtao, Liu Chunsen, Wang Rui, Zhang Qiang
(Zhengzhou University of Light Industry, Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT Zinc nitrate and allyl triphenyl phosphonium bromide (APB) were used as intercalation agent to modify montmorillonite (MMT) in order to expand the space between the layers. Then, poly(urethane-acrylate) (PUA)/MMT composites were prepared by the modified MMT and PUA. Structure and properties of the materials were characterized. The results indicated that the thermal stability and glass transition temperature of composites increased by adding MMT, however, the tensile strength of composites at first increased and then reduced with increasing the content of MMT. Finally, staphylococcus aureus was chose to test antibacterial ability of composites. The results indicated that the antibacterial ability of obtained composites was not obvious. However, the modified MMT

owned good antibacterial ability.

KEYWORDS montmorillonite, zinc nitrate, allyl triphenyl phosphonium bromide, poly(urethane-acrylate), composite

中国环氧乙烯基酯树脂市场应用现状

环氧乙烯基酯树脂市场是一个稳步发展的市场,由于其性能优于不饱和聚酯树脂,但价格较高,所以市场和企业应用十分严格和谨慎,常常是材料、工程、案例、设计相结合,其应用过程是知识和技术密集的深化推进过程,所以,许多玻璃钢企业十分看重品牌效应。未来几年,五大品牌在市场上继续占有优先地位,总量始终保持市场占有率 70% 以上。但不可避免的是一些大的民营企业也会根据自身市场的需要,为降低成本去开发环氧乙烯基酯树脂。一些自身生产环氧树脂的企业也有可能再生产环氧乙烯基酯树脂,这对市场有很大的冲击力。冲击的结果会使市场需求不断扩大,竞争激烈。

我国乙烯基酯树脂的品种开发,目前还局限于手糊积层成型工艺、缠绕成型工艺和少量的拉挤成型工艺,SMC/BMC 成型工艺因市场不对称,还没有大量推广应用。随着欧美技术和应用在中国的渗入,该树脂会深入应用到环氧基复合材料的领域中。当前,兆瓦级风机叶片材料选用已受环氧价高和脱销的两大瓶颈制约。一些企业正在研发用于兆瓦级风机叶片环氧乙烯基酯树脂,如这一树脂投放风叶市场,全年需求量就要近 2 万 t。其次是燃料电池双极板,由于传统石墨双极板成本高,占燃料电池成本的 40%,影响了该电池的推广应用。欧美日本和我国台湾省已研究开发成功燃料电池用 BMC 导电双极板薄片,其 BMC 材料基体为环氧乙烯基酯树脂。此外,燃料电池的贮氢罐,也是铝合金内胆外缠 S 纤维环氧乙烯基酯树脂材料。燃料电池作为新能源、清洁能源进入市场,将带来环氧乙烯基酯树脂的新用途。再如一些高技术产品:光缆纤维拉伸杆、油井抽油杆、地效飞行器、高速快艇、海上游艇等潜在的市场非常活跃,它将吸引一批具有高技术平台的复合材料企业去探索开发。

环氧乙烯基酯树脂的价格、性能介于环氧树脂和不饱和聚酯树脂之间,其吸收了两种树脂的优点于一身,所以富有极强的市场生命力。此外,这种树脂的制造过程没有废气废水的排放。其主要原材料环氧树脂、甲基丙烯酸、苯乙烯等在国内采购十分方便。近几年,美国 DOW 化学公司在中国投资建厂生产环氧树脂,国内无锡、岳化环氧树脂的扩产将提供了丰富的原料。国内甲基丙烯酸和丙烯酸基本满足中国市场需要,苯乙烯在今后几年内趋于供销平衡。另外,无锡恒达公司已能提供生产十吨反应釜,所以,万事俱备,只欠东风。这个东风就是广大从事环氧乙烯基酯树脂研发的企业和玻璃钢复合材料界一起努力去培育市场,探索市场,开拓环氧乙烯基酯树脂新的应用领域。(复材在线)

国内无甲醛人造板研发成功

浙江林学院教授金春德经过 10 多年攻关,日前成功研发出多种无胶人造板生产技术。使用该技术生产出来的无

胶纤维板产品经浙江省林产品质量检测站检测,达到优等品的要求,并申请了多项专利。

该技术可应用于纤维板、竹碎料板、木材刨花板、胶合板、细木工板等多种人造板。由于全部采用无胶胶合工艺,其生产的板材可实现不含甲醛,且各方面性能均达到甚至超过普通人造板标准。

无胶纤维板生产新技术利用化学反应,使木材纤维之间形成强大的化学结合力,与以往的湿法无胶纤维板或现有的施胶纤维板的以物理结合力为主的成板原理有根本区别。虽然该技术的热压时间比现行的施胶纤维板工艺的热压时间稍微长一些,但由于该技术省下了胶粘剂的成本,所以并不会增加甚至会减少生产成本,而且其切断了游离甲醛的来源,实现了纤维板的真正绿色和环保。

目前,使用该技术生产出来的无胶纤维板产品经浙江省林产品质量检测站检测,达到优等品的要求,并申请了多项专利。

(新浪地产)

Exatec 与 ULVAC 合作推动聚碳酸酯在车窗生产中的应用

Exatec 是沙伯基础创新塑料的独资子公司,ULVAC 是批量生产真空技术领域的龙头企业。两公司宣布开展合作,加快用于制造车窗的耐候、耐磨性等等离子体涂层 Lexan[®] 聚碳酸酯(PC)树脂经济高效的大批量生产。根据协议,ULVAC 将利用其在大容量真空设备方面所拥有的技术知识,以及 Exatec 的专利等离子涂层技术生产批量生产系统。

ULVAC 与 Exatec 的技术结合将有助于汽车制造商与零部件供应商将沉重的玻璃车窗更换为 Lexan 树脂玻璃,以符合即将实施的关于减少二氧化碳排放的法规,通过零件集成可提高设计灵活性以及降低成本。另外,还为其它行业,尤其是消费电子产品行业提供了适用于众多产品的耐久性与耐磨性涂层解决方案。有意使用 Exatec 技术扩大 PC 车窗生产的汽车制造商不久将能够从 ULVAC 订购产品。

Exatec 与 ULVAC 之间的技术合作定将加快等离子涂层聚碳酸酯汽车车窗的大规模生产进程。Exatec 所掌握的卓越的硬涂层聚碳酸酯技术现已投产,ULVAC 已经参与到各类真空涂层设备的生产与销售过程当中。

Exatec 与 ULVAC 共同开发的解决方案将两种高新技术融为一体,并对其进行优化从而实现大规模生产。Exatec 用于 Lexan PC 的等离子涂层具有无与伦比的耐候性与耐磨性,可确保 PC 车窗在整个车辆使用寿命期限内晶莹剔透、时尚美观且经久耐用。ULVAC 的高新真空设备技术可使这种涂层技术扩大生产;它们具有很高的沉降率,采用连续工艺,并能够对具有复杂形状与多种尺寸的零件进行涂层。经过两家公司的共同合作,该系统已得到优化,从而具有卓越的质量、一致性与产量。

(王)