

丙烯酸酯类聚氨酯/蛭石纳米复合材料的制备与性能研究^{*}

高丽君 周立明 方少明 杨立芹 孙彦钊 户敏 孙光辉 郭良起 刘春森

(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 分别采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、CTAB与聚乙二醇400(PEG400)的复合体系对蛭石进行有机化处理,然后用有机改性的蛭石、甲基丙烯酸- β -羟乙酯、异佛尔酮二异氰酸酯、PEG400进行复合插层反应,制得丙烯酸酯类聚氨酯/蛭石纳米复合材料,并对有机处理前后的蛭石结构和复合材料的性能进行了表征。结果表明,经有机处理后,蛭石层间距明显增大,用CTAB/PEG400复合体系做插层剂时,蛭石的层间距较大;当有机蛭石质量分数为1.00%时,复合材料的综合性能较佳,拉伸强度为25.09 MPa,拉伸断裂伸长率为30.02%,冲击强度为40.48 kJ/m²,玻璃化转变温度为85.51℃,分别较纯丙烯酸酯类聚氨酯提高了12.5%、36.9%、446.3%、6.86℃。

关键词 丙烯酸酯类聚氨酯 蛭石 复合材料 性能

聚氨酯(PUR)软硬链段上的众多官能团和复杂的结构使其具有耐磨耗、耐油、耐化学药品腐蚀、耐射线辐射等众多特性^[1-6],因而被广泛用作塑料、橡胶粘合剂、涂料、皮革等。自从1937年对PUR的合成进行了开创性研究工作以来,人们就通过改变PUR的化学结构或者加入无机、有机填料等来调节PUR的性能。但常规无机填料在提高材料强度的同时不可避免地降低了某些其它性能,如韧性等。

纳米材料具有小尺寸效应、表面效应,与PUR基体间存在较强的相互作用,所形成的复合材料的力学、热学性能等均优于相同组分的常规复合材料。因此,常采用添加纳米材料的方法来对PUR进行改性^[7-19]。

蛭石是一种2:1型的层状硅酸盐矿物,具有吸附性、膨胀性、可塑性和离子交换性等特性。蛭石层间常吸附有可交换的钙、钠、钾等离子,为增加蛭石与有机聚合物的相容性,可用阳离子型表面活性剂如季铵盐等与这些离子进行交换,使其由亲水性变为亲油性,并扩大层间距,从而制备出聚合物/蛭石纳米复合材料。

笔者首先对蛭石进行有机化处理,然后以丙烯酸酯类PUR为基体,制备出性能优异的丙烯酸酯类PUR/蛭石纳米复合材料,探讨了蛭石对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

蛭石:工业品,河北省灵寿县燕新矿产加工厂;

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB):化学纯,天津市福晨化学试剂厂;

聚乙二醇400(PEG400):化学纯,天津市科密

欧化学试剂开发中心;

硝酸银:分析纯,北京化工厂;

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;

偶氮二异丁腈(AIBN):化学纯,天津市福晨化学试剂厂。

1.2 仪器及设备

简支梁冲击试验机:XJJ-5型,承德市金建检测仪器有限公司;

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;

动态热机械分析(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-6490型,日本电子公司。

1.3 试样制备

(1) 蛭石的有机化处理

将研磨后的3.15 g蛭石和100 mL蒸馏水加入

^{*} 河南省自然科学基金项目(0611022700)

收稿日期:2009-02-13

到 500 mL 的三口瓶中, 在室温下搅拌 0.5 h, 将 1.50 g CTAB 或 1.50 g CTAB/32.80 g PEG400 复合体系加入三口瓶中, 升温至 80℃ 并恒温搅拌 6 h; 冷却至室温静置 24 h; 抽滤、洗涤, 滤液用硝酸银溶液检验至无沉淀为止; 放入烘箱, 100℃ 下干燥 8 h 至恒重; 冷却至室温, 研磨过筛 (75 μm)。

(2) 丙烯酸酯类 PUR/蛭石纳米复合材料的制备

在 250 mL 三口瓶中加入 22.20 g IPDI、20.00 g PEG400, 20℃ 恒温搅拌 0.5 h; 将有机化蛭石加入到三口瓶中, 搅拌 15 min; 将溶解有 0.12 g AIBN 的 13.00 g HEMA 加入到三口瓶中, 再加入 0.5% 的 DBTL, 升温至 26℃ 并恒温搅拌 40 min; 真空抽气泡; 将无气泡的预聚体倒入预热好的模具中, 放入烘箱在 40℃ 恒温 1 h、60℃ 恒温 2 h、80℃ 恒温 6 h, 即制得丙烯酸酯类 PUR/蛭石纳米复合材料。

1.4 性能测试

冲击性能按 GB/T 1043 - 1993 测试, 温度为 (25 $\pm$ 5)℃, 试样尺寸为 80 mm $\times$ 10 mm $\times$ 4 mm;

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试, 温度为 (25 $\pm$ 5)℃, 试样尺寸为 150 mm $\times$ 20 mm $\times$ 4 mm, 拉伸速率为 50 mm/min, 标距为 50 mm;

FTIR 测试: 用 KBr 粉末压片, 在 4 000 ~ 400 cm^{-1} 范围内摄谱;

XRD 测试: 扫描步长为 0.04°, Cu 靶辐射 (波长 0.154 nm), 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA;

DMA 测试: 单悬臂梁模式, 拉伸频率为 1 Hz, 升温速率为 3℃/min, 测试温度范围为 30 ~ 150℃, 试样尺寸为 35 mm $\times$ 12 mm $\times$ 4 mm;

TG 测试: 氮气气氛, 升温速率为 10℃/min, 测试温度范围为 30 ~ 550℃;

SEM 分析: 对断面喷金后, 用 SEM 分析断面形貌。

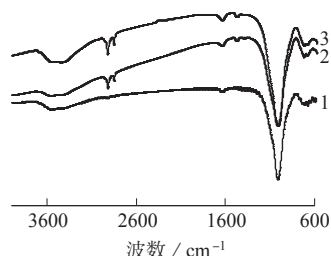
2 结果与讨论

2.1 有机化处理前后蛭石的表征

(1) FTIR 谱图分析

图 1 为有机化处理前后蛭石的 FTIR 谱图。由图 1 可知, 蛭石经 CTAB 有机化处理后在 2 922、2 852、1 473 cm^{-1} 等处出现了亚甲基的吸收峰, C—N、Si—O 的特征峰在 1 010 cm^{-1} 处重叠, 这表明 CTAB 已进入蛭石片层间。

由图 1 还可知, 蛭石经 CTAB/PEG400 有机化处理后, 在 2 918、2 854、1 465 cm^{-1} 处同样也出现了



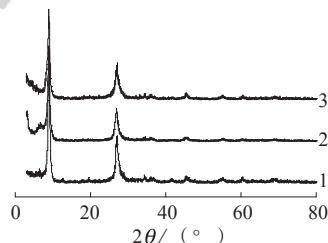
1—蛭石; 2—CTAB 处理的蛭石; 3—CTAB/PEG400 处理的蛭石

图 1 有机化处理前后蛭石的 FTIR 谱图

亚甲基的吸收峰。同时, 1 010 cm^{-1} 处的吸收峰增宽增强, 这可能是 PEG400 中的 C—O—C、C—N、Si—O 振动叠加所致, 这表明 CTAB、PEG400 已进入蛭石片层间。

(2) XRD 分析

原始蛭石实际上是由蛭石、金云母、水黑云母等组成的复合矿物, 有机化处理前后蛭石的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可看出, 有机化处理前蛭石的 XRD 谱图上有很多尖锐的衍射峰, 其中在 001 晶面存在着金云母的特征衍射峰 (d 值为 1.19 nm 和 0.99 nm)。



1—蛭石; 2—CTAB 处理的蛭石; 3—CTAB/PEG400 处理的蛭石

图 2 有机化处理前后蛭石的 XRD 谱图

由图 2 还可看出, 当蛭石经过有机化处理后, 金云母的特征峰仍然存在, 同时未膨胀的蛭石片层的层间距扩大。这是因为经过有机化处理后, 长链的有机基团插入到蛭石的层间, 使蛭石的层间距扩大, 其中用 CTAB/PEG400 复合体系处理过的蛭石的层间距比单一用 CTAB 处理的大, 因此后期制备复合材料选择用 CTAB/PEG400 处理的蛭石。

2.2 丙烯酸酯类 PUR/蛭石纳米复合材料的性能

表 1 示出丙烯酸酯类 PUR/蛭石纳米复合材料的力学性能。由表 1 可以看出, 随着蛭石含量的增加, 复合材料的力学性能先提高后降低, 这可能是由于有机改性后蛭石的层间距被扩大, PUR 较易进入蛭石层间, 蛭石含量低时其在材料中的分散性好, 可达到改善材料性能的目的。当含量过大时, 蛭石易发生团聚, 形成应力集中点, 导致材料的性能降低。当蛭石质量分数为 1.00% 时, 复合材料的综合性能

较佳,其拉伸强度为 25.09 MPa,拉伸断裂伸长率 30.02%,冲击强度为 40.48 kJ/m²,分别较纯丙烯酸酯类 PUR 提高了 12.5%、36.9%、446.3%。这可能与蛭石的剥离程度有关,蛭石的结构单元为 2:1 型,层间具有水分子及可交换性阳离子的三八面体或二八面体铝硅酸盐矿物,层间带负电荷大,与阳离子交换能力和层膨胀能力差,蛭石被有机化处理后,插层剂进入蛭石层间,从而使其由憎油变为亲油,达到了对材料增韧和增强的效果。

表 1 丙烯酸酯类 PUR/蛭石纳米复合材料的力学性能

蛭石质量分数 / %	拉伸强度 / MPa	拉伸断裂伸长率 / %	冲击强度 / kJ · m ⁻²
0	22.30	21.93	7.41
0.2	24.91	27.67	27.78
0.54	27.12	27.71	27.54
1	25.09	30.02	40.48
1.5	25.57	29.62	35.21
2	24.47	25.32	24.92

图 3 示出蛭石含量对丙烯酸酯类 PUR/蛭石纳米复合材料损耗因子的影响。由图 3 可以看出,加入蛭石后,复合材料的玻璃化转变温度(T_g)都比纯丙烯酸酯类 PUR 有所提高,这可能是在反应过程中预聚体插层到蛭石片层间,阻碍了分子链的运动,使复合材料的内摩擦增大所致。其中蛭石质量分数为 1.00% 时,复合材料的 T_g (85.51℃) 最高,比纯丙烯酸酯类 PUR 的 T_g (78.65℃) 提高了 6.86℃。

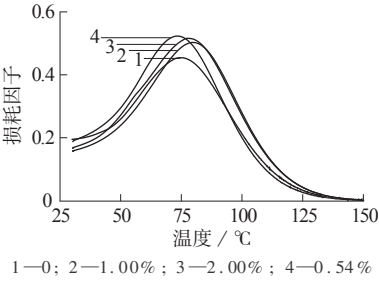


图 3 蛭石含量对复合材料损耗因子的影响

图 4 是蛭石质量分数为 1.00% 的复合材料及纯丙烯酸酯类 PUR 的 TG 曲线。整体看纯丙烯酸酯

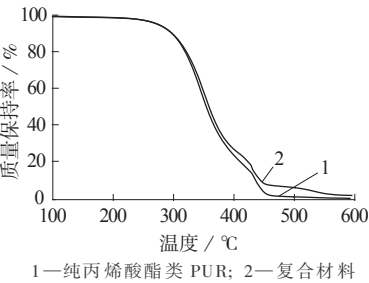
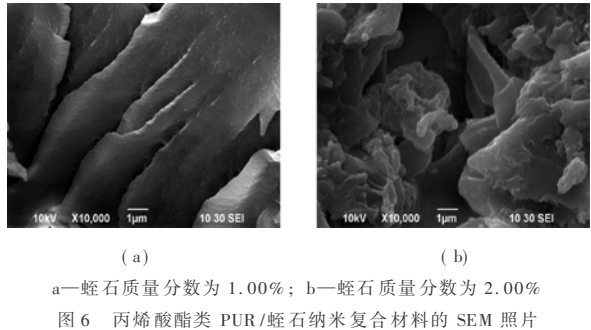
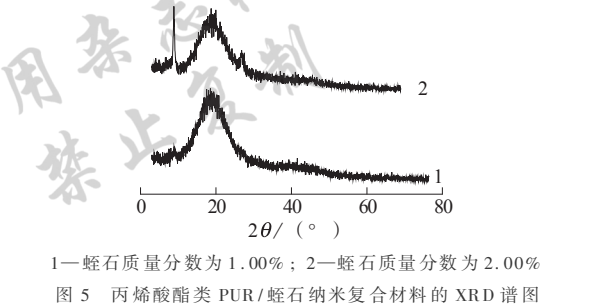


图 4 复合材料及纯丙烯酸酯类 PUR 的 TG 曲线

类 PUR 及其复合材料的热分解都是分两个阶段进行,这与 PUR 分子链中含有硬段和软段两种不同结构的链段有关。从图 4 可以看出,复合材料比纯丙烯酸酯类 PUR 具有更好的耐热性,可见尽管蛭石加入量很少,但却使材料的耐热性有所改善。

2.3 蛭石在复合材料中的分散性

图 5、图 6 分别是丙烯酸酯类 PUR/蛭石纳米复合材料的 XRD 谱图和 SEM 照片。由图 5 和图 6 可以看出,当蛭石质量分数为 1.00% 时,复合材料的 XRD 曲线上没有出现明显的蛭石的衍射峰(见图 5 曲线 1),蛭石很均匀地分散在材料之中(见图 6a),这主要是因为丙烯酸酯类 PUR 本身具有规整的网络结构,蛭石被有效地限制在高分子的网络结构中,由于蛭石比表面能大,被分散的蛭石在局部有软团聚的现象。整体来看,蛭石均匀分散在基体中。



当蛭石质量分数为 2.00% 时,复合材料的 XRD 曲线上出现明显的蛭石衍射峰(见图 5 曲线 2),蛭石在基体中出现大量的团聚现象(见图 6b),高分子的网格效应基本上已经不起作用。这也证明当蛭石含量过高时,复合材料的力学性能下降。

3 结论

(1) 利用蛭石层间的离子交换性,以不同插层剂对蛭石进行了有机化处理,并用 XRD、FTIR 对其结构进行表征。结果表明,插层剂进入到蛭石片层间,扩大了层间距;当 CTAB 和 PEG400 共用做插层剂时,蛭石的层间距较大。

(2) 当有机蛭石质量分数为 1.00% 时,丙烯酸

酯类 PUR/蛭石纳米复合材料的综合性能较佳,其拉伸强度为 25.09 MPa,拉伸断裂伸长率为 30.02%,冲击强度为 40.48 kJ/m²,玻璃化转变温度为 85.51℃,分别较纯丙烯酸酯类 PUR 提高了 12.5%、36.9%、446.3%、6.86℃。

参考文献

- [1] Wu Li, Ryan Anthony J, Meier Ingrid K. Morphology development via reaction-induced phase separation in flexible polyurethane foam[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(13): 5 034 - 5 042.
- [2] Mattia B, Claudio T, Antonella D M. Glass transition behavior of a microphase segregated polyurethane based on PFPE and IPDI: A calorimetric study[J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (21): 8 015 - 8 023.
- [3] Tyagi A K, Choudhary V, Varma I K. Effect of reactive diluents on curing behavior and thermal stability of urethane methacrylate [J]. *Die Angew Makrom Chem*, 1991, 189 (1): 105 - 115.
- [4] Couvret D, Brosse J C, Chevalier S, et al. New functionalization method for radiation curable polyurethane containing pendant acrylate groups[J]. *European Polymer Journal*, 1991, 27 (2): 193 - 197.
- [5] 方少明,高丽君,周立明,等.聚醚的种类对丙烯酸酯类聚氨酯材料性能的影响[J]. *塑料*, 2005, 34(3): 46 - 50.
- [6] 周立明,方少明,高丽君,等.光固化法制备新型透明高分子材料[J]. *合成树脂及塑料*, 2007, 24(1): 35 - 39.
- [7] Finnisan B, Martin D, Halley P, et al. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates[J]. *Polymer*, 2004, 45(7): 2 249 - 2 260.
- [8] Zhang Hongwen, Wang Bing, Li Hongtu, et al. Synthesis and characterization of nanocomposites of silicon dioxide and polyurethane and epoxy resin interpenetrating network[J]. *Polymer International*, 2003, 52(9): 1 493 - 1 497.
- [9] Lin Juiche, Wu Chihau. Surface characterization and platelet ad-

hesion studies on polyurethane surface immobilized with C - 60 [J]. *Biomaterials*, 1999, 20(17): 1 613 - 1 620.

- [10] Byung K K, Jang W S, Han M J. Morphology and properties of waterborne polyurethane/clay nanocomposites[J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39(1): 85 - 91.
- [11] 许海燕,孔桦,蔺嫦娥,等.聚氨酯基纳米碳复合材料表面的血液相容性研究[J]. *中国医学科学院学报*, 2002, 4(2): 114 - 117.
- [12] 高丽君,周立明,孙光辉,等.丙烯酸酯类聚氨酯/SiO₂纳米复合材料的制备及性能研究[J]. *工程塑料应用*, 2007, 35(10): 17 - 20.
- [13] 马晓燕,梁国正,鹿海军,等.累托石粘土/热塑性聚氨酯弹性体纳米复合材料的热性能研究[J]. *高分子学报*, 2003(5): 655 - 661.
- [14] Ma Xiaoyan, Lu Haijun, Liang Guozheng, et al. Rectorite thermoplastic polyurethane nanocomposites: Preparation, characterization and properties[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93(2): 608 - 614.
- [15] Tien Y I, Wei K H. Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite polyurethane nanocomposite of different hard segment ratios[J]. *Polymer*, 2001, 42(7): 3 213 - 3 221.
- [16] 余海斌,张邦华,宋谋道,等.刚性无机粒子对 PDMS/PU 混体系增强改性研究[J]. *南开大学学报:自然科学版*, 1996, 29(2): 66 - 72.
- [17] 方少明,郭良起,户敏,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.
- [18] Petrovic Z S, Cho Y J, Javni I, et al. Effect of silica nanoparticles on morphology of segmented polyurethanes [J]. *Polymer*, 2004, 45(12): 4 285 - 4 295.
- [19] Ellsworth M W, Novak B M. Preparation epoxy resin nanocomposites by sol-gel methods[J]. *Chemistry of Materials*, 1993, 5(9): 839 - 845.

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLY(URETHANE-METHACRYLATE) /VERMICULITE NANOCOMPOSITES

Gao Lijun, Zhou Liming, Fang Shaoming, Yang Liqin, Sun Yanzhao, Hu Min, Sun Guanghui, Guo Liangqi, Liu Chunsen
(Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT Vermiculite was modified by cetyltrimethylammonium bromide(CTAB) and CTAB/polyethylene glycol 400 (PEG400) composite system respectively, and poly(urethane-methacrylate) /vermiculite composite was synthesized by organic modified vermiculite, isophorone diisocyanate, PEG400, and β -hydroxyethyl methacrylate. The structure and properties of vermiculite and composites were characterized. The results showed that the layer spacing of vermiculite was expanded as a result of the intercalation reaction. When mixing CTAB and PEG400 composite system as the intercalation agent, vermiculite was gained with greater layer spacing distance. When the content of organic-treated vermiculite was 1.00%, the composite performed the best performance, with tensile strength, impact strength, rate of elongation at break and glass transition temperature increasing 12.5%, 446.3%, 36.9% and 6.86℃ comparing with those of pure poly(urethane-methacrylate) respectively.

KEYWORDS poly(urethane-methacrylate), vermiculite, composite, property