

聚氨酯丙烯酸酯/蒙脱土纳米复合材料的制备与研究

方少明 郭良起 户敏 周立明 高丽君 高寅岭

(郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 郑州 450002)

摘要 采用烯丙基三苯基氯化磷对蒙脱土(MMT)进行有机化处理,并采用熔融插层法制备了聚氨酯丙烯酸酯(PUA)/MMT纳米复合材料,探讨了改性MMT用量对PUA/MMT纳米复合材料性能的影响。结果表明,改性MMT的加入可提高复合材料的耐热性与断裂伸长率,当改性MMT的质量分数为3%时复合材料的综合性能最佳,其起始分解温度和断裂伸长率分别达到了321.8℃和96.03%。

关键词 聚氨酯丙烯酸酯 蒙脱土 纳米复合材料

蒙脱土(MMT)具有独特、天然的纳米层状结构,层间存在 Na^+ 、 K^+ 等可交换的无机阳离子,有机阳离子可通过离子交换反应进入MMT片层,片层表面被有机阳离子的烷基分子链覆盖,从而使其表面由亲水性变为亲油性,并且表面能降低,改善层间微环境,增加了有机MMT与高分子的亲性和。同时烷基分子链在片层间以一定方式排列,可使层间距增加,有利于聚合物单体或大分子插层到片层中^[1]。因此MMT插层聚合是制备高性能复合材料的有效手段之一,插层方法包括单体插层原位聚合法和聚合物溶液插层法。

在MMT的有机化处理中,插层剂的选择和使用非常关键,目前长烷基季铵盐插层剂多见文献报道^[2-4]。季磷盐与季铵盐结构相似,但季磷盐的耐热性更好,且其具有低泡沫、粘泥剥离能力强、pH适用范围宽及阻燃性强等优异性能,是新一代高效、广谱、低毒杀菌剂。而聚氨酯丙烯酸酯(PUA)兼具有聚氨酯与丙烯酸酯的优点,有着较好的应用前景^[5]。在此,笔者通过离子交换将不饱和季磷盐插层到钠基MMT中,进而将改性MMT与PUA材料复合,从而提高复合材料的力学性能和热稳定性,并且有望成为一种环保、长效的抗菌材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

钠基MMT:工业品,浙江丰虹粘土化工有限公司;

烯丙基三苯基氯化磷(简称季磷盐):化学纯,取适量溶于蒸馏水中,将其加入60℃水中加热溶解,滤去不溶物,滤液旋蒸,得白色固体,真空干燥后备用,南京康满林化工实业有限公司;

聚乙二醇:PEG600,化学纯,用无水硫酸钠干燥过夜,除水过滤后备用,天津市科密欧化学试剂开发

中心;

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,用无水硫酸钠干燥过夜,除水过滤后备用,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,用95%的乙醇重结晶精制,干燥后备用,天津市福晨化学试剂厂。

1.2 主要仪器

X射线衍射(XRD)仪: D8 Advance型,德国Bruker公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: TENSOR27型,德国Bruker公司;

热重(TG)分析仪: Diamond TG/DTA型,美国PE公司;

电子拉力机: CMT-6104型,深圳市新三思计量技术有限公司;

动态力学分析(DMA)仪: 美国Q800型,美国TA公司。

1.3 试样制备

(1) MMT的有机化改性

将5 g钠基MMT分散加入200 mL蒸馏水中,升温至60℃,继续搅拌4 h。将一定量季磷盐加入50 mL蒸馏水和5 mL 10%的盐酸的混合溶液中,摇匀,超声振荡,直至溶液呈无色透明,然后加入到MMT悬浮液中一起继续搅拌6 h,抽滤,去离子水反复洗涤数次,直至用硝酸银溶液检验无氯离子存在,60℃下真空干燥24 h,研磨过75 μm 筛,得到有机

化改性 MMT, 密封备用。

(2) PUA 及 PUA/MMT 纳米复合材料的制备

在三颈瓶中加入一定配比的 IPDI、HEMA 和 PEG600, 开动搅拌器并将三颈瓶放入水浴锅中, 在 25 ~30℃ 下反应 5 min 左右, 加入 DBTL, 继续反应 25 min 后, 加入引发剂 AIBN, 待其溶解完全后, 停止搅拌, 真空抽泡, 得到 PUA 大单体^[6]。

按配比称取改性 MMT 加入上述 PUA 大单体中, 在 25 ~30℃ 下继续搅拌 20 ~30 min, 停止搅拌, 真空抽泡, 得到 PUA/MMT 预聚物。

将 PUA 大单体及 PUA/MMT 预聚物分别浇铸入模具中, 置于烘箱分阶段(第一阶段 40℃/2 h, 第二阶段 50℃/2 h, 第三阶段 60℃/3 h, 第四阶段 75℃/7 h) 进行固化反应得到 PUA 试样和 PUA/MMT 纳米复合材料试样。

1.4 性能测试

XRD 测试: 采用 Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 步长 0.02°, 每步停留时间 0.5 s, 扫描角度 $2\theta=3^\circ \sim 10^\circ$, $\lambda=0.154 \text{ nm}$;

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法, 在 400 ~4 000 cm^{-1} 范围内摄谱, 波谱分辨率为 4 cm^{-1} ;

TG 测试: N_2 气氛, 升温速率为 10℃/min;

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试, 温度为 (25 ±5)℃, 拉伸速率为 50 mm/min, I 型试样, 尺寸为 150 mm ×20 mm ×4 mm, 标距为 50 mm;

DMA 测试: 单悬臂梁模式, 测试温度范围 30 ~150℃, 拉伸频率为 1 Hz, 升温速率为 3℃/min, 试样尺寸为 35 mm ×12.5 mm ×4 mm。

2 结果与讨论

2.1 MMT 的有机化改性

图 1 为 MMT 有机化改性前后的 FTIR 谱图。由图 1 可以看出, 改性 MMT 在 1 639 cm^{-1} 处有 C—C 伸缩振动峰, 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, 它们分别为苯环上 C—H 的面外弯曲振动和苯环的变形振

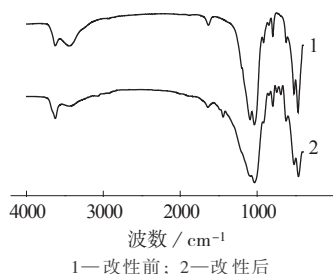


图 1 MMT 有机化改性前后的 FTIR 谱图

动。这说明改性 MMT 的片层间有大量季磷盐阳离子存在, 已实现对 MMT 的改性。

图 2 为 MMT 有机化改性前后的 XRD 谱图。由图 2 可看出, 改性 MMT 的 2θ 由原来 6.61° 移至 4.92° 处, 根据 Bragg 方程 $2d\sin\theta=\lambda$, 可计算出改性 MMT 的片层间距为 1.794 nm, 而改性前的片层间距为 1.336 nm。同时还可看到, 改性 MMT 的衍射峰强度整体明显增强。由于 XRD 谱图中特征峰的强度与衍射样品中各组分含量和组分的结晶有序性有关, 而实验样品处理前后各组分的含量没有变化, 所以衍射峰强度的增强可能是季磷盐通过阳离子交换进入 MMT 片层面内, 增加了 MMT 片层的结晶有序性, 从而起到了扩大其层间距的效果。

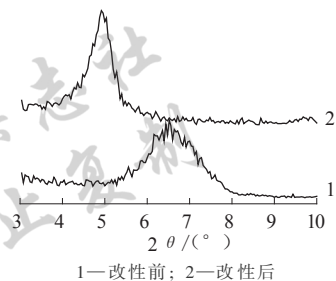
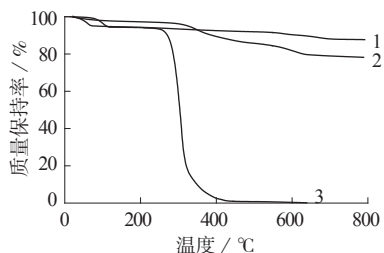


图 2 MMT 有机化改性前后的 XRD 谱图

MMT 改性前后及季磷盐的 TG 曲线如图 3 所示。从图 3 可知, 未改性 MMT 在 100℃ 之前表观水失重 5% 左右, 在 500 ~700℃ 的失重对应于硅酸盐晶层间—OH 的脱去过程, 在 200 ~500℃ 的失重很少。而改性 MMT 在 100℃ 之前失水约 2.4%, 而在 200 ~500℃ 失重约为 11.5%, 而季磷盐的最大失重也在 200 ~500℃, 这进一步说明了季磷盐与 MMT 发生了离子交换反应。



1—未改性 MMT; 2—改性 MMT; 3—季磷盐

图 3 MMT 改性前后及季磷盐的 TG 曲线

2.2 改性 MMT 含量对 PUA/MMT 纳米复合材料性能的影响

图 4、图 5 分别示出改性 MMT 含量对 PUA/MMT 纳米复合材料的拉伸强度、断裂伸长率的影响。由图 4 可知, 随着改性 MMT 含量的增加, 复合材料的拉伸强度出现先下降后上升的趋势。这是因

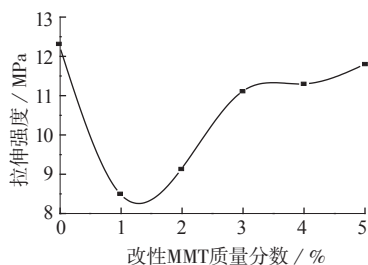


图4 改性 MMT 含量对复合材料拉伸强度的影响

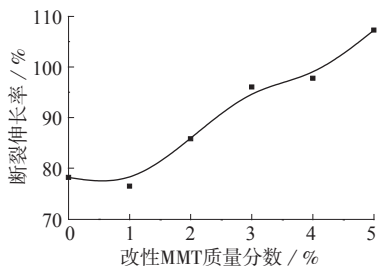


图5 改性 MMT 含量对复合材料断裂伸长率的影响

为当改性 MMT 的质量分数小于 1% 时,一方面改性 MMT 在整个体系中分散得不均匀,另一方面改性 MMT 中所含的烷基链数量少,使得改性 MMT 与 PUA 的相容性不好,导致复合材料的拉伸性能下降;而随着改性 MMT 含量的增加,改性 MMT 层间的不饱和的季磷盐分子与 PUA 分子进行化学键合,使得材料的拉伸性能呈上升趋势。由图 5 可知,复合材料的断裂伸长率随改性 MMT 含量的增加而增大,当改性 MMT 的质量分数为 3% 时,材料的断裂伸长率达 96.03%。

图 6 示出改性 MMT 含量对复合材料损耗因子的影响(只看温度,纵坐标略)。由图 6 可以看出,纯 PUA 的玻璃化转变温度(T_g)为 50.53℃,随着改性 MMT 含量的增加,复合材料的 T_g 略有下降。这可能是因为改性 MMT 的加入对复合材料具有一定的增塑作用,并使分子链间作用力减弱,分子链柔顺性变好,导致 T_g 下降。

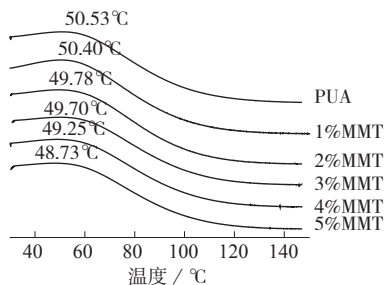
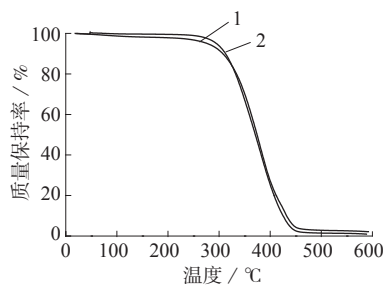


图6 改性 MMT 含量对复合材料损耗因子的影响

图 7 示出纯 PUA 及改性 MMT 质量分数为 3% 的 PUA/MMT 复合材料的 TG 曲线。由图 7 可以看



1—含 3% 改性 MMT; 2—纯 PUA

图7 纯 PUA 及 PUA/MMT 纳米复合材料 TG 曲线

出,复合材料在 150℃ 附近的分解归属为结晶水,改性 MMT 的加入使材料的吸湿性增加。复合材料的外推起始分解温度为 321.8℃,而纯 PUA 的外推起始分解温度为 315.0℃。表 1 列出改性 MMT 含量对复合材料外推起始分解温度的影响。

表1 改性 MMT 含量对复合材料分解温度的影响

项 目	改性 MMT 质量分数 /%					
	0	1	2	3	4	5
分解温度 /℃	315.0	317.9	324.9	321.8	317.0	316.7

由表 1 可以看出,复合材料的外推起始分解温度较纯 PUA 都有所提高,并且随改性 MMT 含量的增加而呈先增大后减小的趋势,当改性 MMT 的质量分数为 3% 时,其外推起始分解温度为 321.8℃。这可能是因为改性 MMT 含量少时与 PUA 单体插层复合能提高其热分解起始温度,随着改性 MMT 含量的增加,由于改性 MMT 的增塑作用使复合材料的外推起始分解温度又有所降低。

3 结论

(1) MMT 经烯丙基三苯基氯化磷改性后,层间距增大,有利于进一步的插层反应。

(2) 在 PUA/MMT 纳米复合材料中,当改性 MMT 的质量分数为 3% 时,断裂伸长率提高到 96.03%,起始分解温度达 321.8℃,但拉伸强度略有下降。综合各方面的性能,并从经济实用方面考虑,改性 MMT 的质量分数以 3% 为最佳。

参考文献

- [1] Giannelis E P. Polymer layered silicate nanocomposites[J]. Advanced Materials, 1996, 8(1): 29–35.
- [2] 方少明,周立明,张留成,等. 丙烯酸酯类聚合物/蒙脱土纳米复合材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(3): 16–18.
- [3] 武保华,王一中,余鼎声. 有机蒙脱土的制备与表征[J]. 石油化工, 1999, 28(3): 153–156.
- [4] Wang Dongyan, Zhu Jin, Yao Qiang, et al. A comparison of various methods for the preparation of polystyrene and poly(methyl methacrylate) clay nanocomposites[J]. Chemistry of Materials,

2002, 14(9): 3 837 - 3 843.

109 - 112.

[5] 方少明,周立明,张留城,等. IPDI/HEMA/PEG 大单体的合成及其聚合物的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(5):

[6] 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.

STUDY ON POLYURETHANE ACRYLATE/MONTMORILLONTIE NANOCOMPOSITE

Fang Shaoming, Guo Liangqi, Hu Min, Zhou Liming, Gao Lijun, Gao Yinling

(Department of Material Science and Engineering, Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT The montmorillontie(MMT) was organically modified by allyltriphenylphosphonium chloride, and the polyurethane acrylate (PUA) /MMT nanocomposite was prepared by intercalation polymerization. The influence of MMT content on the properties of nanocomposite was studied. The results showed that the thermal performance and the enlongation at break of the nanocomposite were improved by adding MMT. When the mass content of MMT was about 3%, the integrated property of the composite was the best. The initial degradation temperature and the enlongation at break of the nanocomposite reached 321.8℃ and 96.03%.

KEYWORDS polyurethane acrylate, montmorillontie, nanocomposite

拜耳中国上海 TDI 下月正式动工 计划于 2010 年投产

位于上海漕泾一体化基地的 25 万 t TDI 装置将于下月正式破土动工,并计划于 2010 年投产。此套 TDI 装置将采用创新的气相光气法,与传统工艺相比,该项先进工艺能够有效减少溶剂用量达 80%,节省 40% 的能耗。与同类传统生产装置比较,将每年减少 60 kt 的二氧化碳排放量。

另悉,同时位于一体化生产基地的第二条聚碳酸酯生产线的设备安装也将竣工,这使一体化基地的聚碳酸酯产量提升至 20 万 t。此外,一体化基地还包括 35 万 t MDI 装置及于近期投产的 2 万 t 水性聚氨酯分散体。至此,拜耳公司到 2012 年,在一体化基地的总投资额将达到 21 亿欧元,这是拜耳公司在德国以外最大的生产基地。(工塑网)

富维六项双向拉伸聚酯薄膜技术申请专利

高品质双向拉伸聚酯(BOPET)薄膜的制造商和销售商富维(Fuwe Films)薄膜(控股)有限公司宣布其下的全资运营子公司富维薄膜(山东)有限公司已提交 6 个新的专利申请,并且都在等待中国国家知识产权局(SIPO)的审查。

该 6 项专利包括 4 个新发明和 2 个创新。这些专利可用于烟草包装、新鲜食品保藏、电器层压板和液晶显示屏。该公司预计采用新的专利可进一步拓展高端的 BOPET 薄膜市场,并吸引更多的高端用户。审查过程预计持续 1 ~ 3 年。

富维公司的 CEO 何先生指出:“富维的研发中心在开发 6 个新专利的应用方面已经取得了重大进展。一经批准,这些应用将进一步提高我们在 BOPET 行业内的竞争优势。”

富维薄膜(山东)有限公司是中国专业生产 BOPET 的厂商,位于山东省潍坊市。是中国同行业唯一一家在美国纳斯达克上市的企业。公司现拥有 4 条具有当今世界先进技术水平的 BOPET 生产线,主要生产设备分别从德国布鲁克纳公司、法国 DMT 公司、日本三菱公司等引进,产品厚度范围 6 ~ 125 μm,设计产能 38.6 kt。目前,公司正在建设第 5 条特种 BOPET 厚型膜生产线,设计产能 23 kt,产品厚度范围 38 ~ 200 μm,可生产广泛应用于电子、电工绝缘和 TFT - LCD 等多种工业用途的聚酯薄膜产品。(工塑网)

帝斯曼 Stanyl 聚酰胺 46 新工厂在荷兰投产

总部位于荷兰的全球生物和材料科学公司帝斯曼(DSM)宣布位于荷兰 Geleen 的 Chemelot 基地的 Stanyl 聚酰胺 46 工厂启用。此新工厂将帝斯曼全球范围内的产能扩大了 2 倍,从而可支持未来若干年内基于 Stanyl 逐步取代金属而在电子和汽车应用中处于领先地位以及连续可靠的增长。帝斯曼公司投资了几千万欧元建设新工厂。

Stanyl 是一种具有独特性能的脂肪族聚酰胺,可广泛用于汽车、电子和工业应用中。帝斯曼公司开发了这种材料并且是全球范围内唯一的聚酰胺 46 制造商,其商标名为 Stanyl。位于 Geleen 的两座聚合工厂提供 Stanyl 基体树脂以为帝斯曼位于欧洲、美国、日本、印度和中国的复合工厂服务。此次关于建立此工厂的决议是于 2006 年底决定的。帝斯曼公司选择 Chemelot 作为生产基地以建立新工厂,而制造高纯度四亚甲基二胺的工厂也座落于 Geleen。四亚甲基二胺是生产 Stanyl 的关键单体。

由于 Stanyl 具有非常独特的一系列性能,从而它可应用于各个领域。因为其熔融温度为 295℃,因此在燃油存在的高温下它可比其它工程塑料保持更为长久的性能。而在 Stanyl 取代金属的应用领域中,质轻和燃油效率可更为坚实。而在汽车工业中,它被用于制造张紧轮、涡轮部件、通风管、齿轮、传感器和离合器圈等。(工塑网)

注塑级高刚性聚丙烯新品兰州成功投产

日前,由中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心与兰州石化公司兰港公司、华东销售公司合作研发的高刚性聚丙烯(PP)树脂 J800G 在兰港公司工业化试生产成功,产品各项技术指标均达到进口同类产品水平。

高刚性 PP 树脂是兰州化工研究中心同兰港公司为适应市场推出的新牌号注塑级 PP。自 2007 年起,兰州化工研究中心针对国内塑料产品的需求,与兰港公司合作开发高刚性 PP,并于 2007 年 9 月成功开发了 J700G 新牌号。新产品因具有成型周期短、收缩变形小、产品的废品率低等优点,受到市场欢迎。此次开发的 J800G 的熔体流动速率(MFR)比 J700G 更高,注塑性能更好。(工塑网)