

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.03.020

PUR/OMMT 纳米复合材料的制备及性能研究

闫凯丽,郝岑,刘曙光,罗丛叶

(山东理工大学材料科学与工程学院,山东淄博 255049)

摘要:采用预聚法和原位插层聚合两种方法制备出了聚氨酯(PUR)/有机蒙脱土(OMMT)纳米复合材料,考察了复合材料的力学性能、热稳定性和阻燃性能。结果表明,两种方法制备的复合材料的硬度、拉伸与撕裂强度、断裂伸长率均高于纯PUR。与纯PUR相比,原位插层聚合法制备的复合材料的热分解温度提高了20℃,氧指数提高了23.5%;预聚体法制备的复合材料的分解温度提高了15℃,氧指数提高了13.5%。对比可知,原位插层聚合法制备的复合材料的热稳定性和阻燃性能明显提高,韧性得到增强。

关键词:聚氨酯;有机蒙脱土;纳米复合材料;性能

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)03-0098-05

Preparation and Properties Characterization of Polyurethane / Montmorillonite Nanocomposites

Yan Kaili, Hao Cen, Liu Shuguang, Luo Congye

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract : PUR / OMMT nanocomposites were prepared by prepolymer method and in-situ polymerization method respectively, and the mechanical properties, thermal stability and flame retardancy of composites were investigated. The results show that the hardness, tensile strength, tear strength and breaking elongation of the composites prepared by two methods are better than those of pure PUR. Compared with pure PUR, the thermal decomposition temperature of in-situ polymerization prepared composite is 20℃ higher, and oxygen index improves by 23.5%; the thermal decomposition temperature of composite prepared by prepolymer method increases 15℃, oxygen index is 13.5% higher. The composites made by in-situ polymerization has better thermal stability, flame retardancy and toughness, which is superior to composites prepared by prepolymer method.

Keywords : polyurethane ; OMMT ; nanocomposite ; performance

聚氨酯(PUR)材料是目前高分子行业中发展较为快速的材料,其产品涉及到弹性体、纤维及密封胶等领域。PUR弹性体具有力学性能好、柔软度高、耐磨、耐酸碱及耐候等优点,但是其分子链中的有机物基团对称相差,这种结构特点使它在耐热和阻燃方面存在一定问题,在应用方面受到了限制^[1-5]。

蒙脱土(MMT)是一类由纳米厚度的表面带负电的硅酸盐片层,依靠层间静电作用堆积在一起构成的土状矿物,为膨润土矿的主要矿物组分。经有机改性的MMT(OMMT)具有很强的吸附能力,良好的分散性能^[6],可以广泛应用于高分子材料行业作为添加剂,提高其抗冲击、抗疲劳、尺寸稳定性及气体阻隔性能等,从而起到增强聚合物综合物理力学性能的作用。OMMT用于PUR改性其片层结构可以阻止氧气的进入和热量的传递,一定程度上提高了PUR的热学性能和阻燃性能^[7-11]。

笔者从膨润土中提纯MMT,并经过有机化改

性,然后采用预聚体法和原位插层聚合法与PUR插层复合制得纳米复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

膨润土:产自山东潍坊;

焦磷酸钠:上海联试试剂化工有限公司;

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB):山东长链化学有限公司;

聚醚多元醇:DDL,淄博德信化工有限公司;

2,4-二异氰酸甲苯酯(TDI):菏泽市牡丹区三友化工有限公司。

1.2 主要设备与仪器

扫描电子显微镜(SEM):Sirion 200型,荷兰FEI公司;

联系人:刘曙光,教授,主要研究方向为功能矿物材料、有机/无机纳米复合材料

收稿日期:2014-12-18

多晶 X 射线衍射 (XRD) 仪: ZSX-100e 型, 日本 Rigaku 公司;

红外光谱仪: Nicolet 5700 型, 美国 Thermo Electron 公司;

热重 (TG) 分析仪: TGA7 型, 美国 TA 公司;

电热恒温干燥箱: DHG101.1 型, 金坛市荣华仪器制造有限公司;

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。

1.3 试样制备

(1) 钠基 MMT 的制备。

将膨润土原土筛分过 20 目, 配制成 15% 的料浆, 加入占原土 0.5% 的分散剂焦磷酸钠, 搅拌 4 h, 静置 2 h, 取中间浊液, 干燥, 破碎过 200 目, 得到提纯土; 将提纯土配制成 10% 的料浆, 加入 10% 的 Na_2CO_3 钠化剂, 在 65°C 下加热 3 h, 抽滤干燥。破碎, 得到钠基 MMT。

(2) OMMT 的制备。

将钠基 MMT 配成 8% 的水溶液, 用稀硫酸调节料浆 pH 为 7, 加入 25% 的 CTAB 在 70°C 的条件下反应 2 h, 洗涤直到用 AgNO_3 滴定无白色沉淀为止, 干燥破碎并过筛, 得到 OMMT。

(3) PUR/OMMT 纳米复合材料的制备。

预聚体法: 先将 DDL 在 40°C 下搅拌 0.5 h, 然后加入一定量的 TDI, 升温至 80°C 后保温 5 h, 获得预聚体。保持 80°C , 向预聚体添入 3% 的 OMMT 搅拌 2 h 后, 真空脱泡, 加入多种助剂后搅拌 0.5 h, 刮片固化, 得到 A 型 PUR/OMMT 纳米复合材料试样, 记为 A-PUR/OMMT。

原位插层聚合法: 先将 3% 的 OMMT 与 DDL 在 40°C 下混合均匀后, 加入 TDI, 升温至 80°C 恒温搅拌反应 5 h, 真空脱泡并加入一定助剂搅拌, 刮片固化, 得到 B 型 PUR/OMMT 纳米复合材料试样, 记为 B-PUR/OMMT。

1.4 性能测试

邵氏 A 型硬度按 GB/T 531-2008 测试;

拉伸强度按 GB/T 528-2009 测试;

撕裂强度按 GB/T 529-2008 测试;

氧指数按 GB/T 5454-1997 测试;

MMT 含量依据吸蓝量法测定。

2 结果与讨论

2.1 原矿和钠基 MMT 的性能指标

(1) 原料分析。

图 1 为膨润土原矿的 XRD 谱图。从图 1 可以看出, 原料的层间距为 1.58 nm, 属于典型的钙基膨润土, 同时根据谱图可以推算出原料含有比例较高的石英和长石杂质。要想获得高品质的 MMT 必须将其进行提纯和钠化改型。

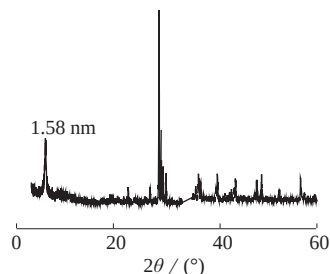


图 1 原矿 XRD 谱图

(2) 物化分析。

表 1 列出原土、提纯土和钠基 MMT 的物化指标。从表 1 可看出, 提纯土和钠基 MMT 的 MMT 含量大幅度提高, 白度达到 70 以上, 两者保持了一致性。钠基 MMT 的膨胀容和胶质价达到了国家标准要求, 阳离子交换容量符合制备 OMMT 的基本离子交换条件。实验制备的钠基 MMT 属于高品质的 MMT。

表 1 原土、提纯土和钠基膨润土物化指标

项目	原土	提纯膨润土	钠基 MMT	国家标准
MMT 含量 / %	45	92	92	> 73
白度	45	75	78	> 75
膨胀容 / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	3.0	8.5	29.67	> 20
胶质价 / [$\text{mL} \cdot (15 \text{ g})^{-1}$]	49	79	> 500	450
阳离子交换容量 / [$\text{mmol} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$]	45	60	116	60 ~ 120

2.2 OMMT 的性能指标

(1) 活化度。

采用称重法, 利用 MMT 经有机改性剂表面处理后具有疏水亲油的特征, 测定制得的 OMMT 的密度。计算发现 OMMT 的活化度为 69.5%, 表明改性效果较好。

(2) 亲油疏水性分析。

取一定质量的天然膨润土原土和 OMMT 分别溶于水、甲苯、甲醇三种不同溶剂, 利用量筒测定相应的膨胀倍数, 结果见表 2。

表 2 原土、OMMT 在水和有机溶剂中的膨胀倍数

样品	水	甲苯	甲醇
原土	浊液	1	1
OMMT	1	3.8	2.8

从表 2 可看出, 原土在水中由于分散性较强形成了浊液, 但在有机溶剂中分散性降低; 而 OMMT

引入的有机基团使其亲水性降低、亲油性提高,这也是在甲苯和甲醇溶剂中膨胀倍数较大的原因。

2.3 OMMT 与 MMT 的红外分析

图 2 为 OMMT 与钠基 MMT 的 FTIR 谱图。由图 2 可看出,OMMT 与钠基 MMT 在 1200 cm^{-1} 以下有 O—Si 的伸缩振动峰,在 3300 cm^{-1} 以上有 H—O—H 的振动峰,这表明两者含有相同的基本骨架结构。区别在于,OMMT 在 2926 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 附近存在 $-\text{CH}_2-$ 的不对称和对称伸缩振动峰;在 1460 cm^{-1} 附近处出现 $-\text{CH}_3$ 反对称振动吸收峰,这是 CTAB 中带有的基团,说明该改性剂已经成功地插入 MMT 片层中,制备出合格的 OMMT。

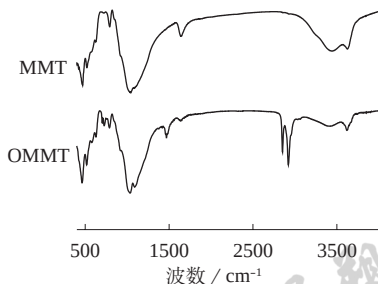


图 2 OMMT 与钠基 MMT 的 FTIR 谱图

2.4 XRD 分析

图 3 为 PUR/OMMT 纳米复合材料及 OMMT 的 XRD 谱图。由图 3 可知,OMMT 的 (001) 晶面的衍射峰在 $2\theta=3.96^\circ$ 呈现,由布格拉方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 得出层间距为 2.38 nm ,与原土相比层间距扩大了 0.5 nm ,这与 CTAB 在层间单向排列有关。而两种方法制备的 PUR/OMMT 在 $2\theta=28^\circ$ 出现尖锐的衍射峰,是 PUR 分子链有序排列产生的峰;在 $2\theta < 10^\circ$ 范围内,曲线平缓,OMMT 对应的衍射峰消失,这说明 PUR 的分子链已经进入 OMMT 的片层,造成其片层的剥离,形成了 PUR-OMMT-PUR 相间排列结构。

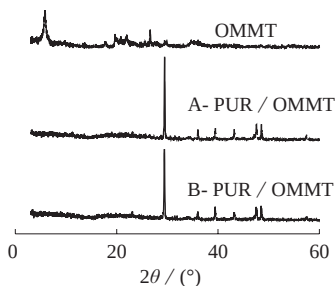


图 3 PUR/OMMT 纳米复合材料及 OMMT 的 XRD 谱图

2.5 力学性能分析

表 3 示出 PUR 及 PUR/OMMT 复合材料的

(OMMT 质量分数为 3%) 的力学性能。两种方法制备的复合材料的邵氏 A 型硬度、拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度均比纯 PUR 有所提高。两种方法制备的 PUR/OMMT 纳米复合材料同时实现了增强和增韧,这是常规填料所达不到的效果。这是由于 MMT 颗粒具有的纳米尺寸效应,通过物理化学作用与 PUR 界面的粘结性增强,使强度得到提高;同时十六烷基三甲基溴化铵在 PUR 基体形成悬挂链,使其的韧性提高,断裂伸长率提高。

表 3 PUR 及 PUR/OMMT 复合材料的力学性能

项目	PUR	A-PUR/OMMT	B-PUR/OMMT
邵氏 A 型硬度	46	52	57
拉伸强度 / MPa	3.9	4.5	5.24
撕裂强度 / (N · mm ⁻¹)	17	18.2	19.7
断裂伸长率 / %	600	610	620

2.6 热重分析

图 4 为 PUR 及 PUR/OMMT 复合材料的 DTG 曲线。其中分解速度较快的峰为高分子链中的氨基甲酸酯键受热分解形成的,单体聚合法制备的复合材料的分解温度比纯 PUR 的分解温度高 20°C ,预聚体法制备的复合材料的分解温度比纯 PUR 的分解温度高 15°C ;另一热分解峰是 PUR 高分子链中的软链段受热分解形成的,两种方法制备的复合材料的分解温度与纯 PUR 相比,均大幅度提高,分别为接近 30°C 和 25°C 。这表明两种方法制备的复合材料的耐热性有一定程度的提高。这主要是在 PUR 基体中,OMMT 作为刚性材料,包覆其中的软链,起到阻隔热传递和限制分子链热运动的作用,从而使 PUR 的软链段热分解温度提高,使复合材料的稳定性提高。

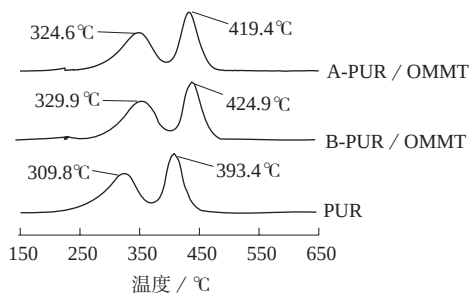


图 4 PUR 及 PUR/OMMT 复合材料的 DTG 曲线

2.7 阻燃性能

表 4 示出 PUR 及 PUR/OMMT 复合材料的 LOI。由表 4 可得,单体法制备的纳米复合材料,LOI 值最高为 23.5%,较 PUR 提高了 23.6%;预聚体法制备的纳米复合材料 LOI 值为 21.5%,较

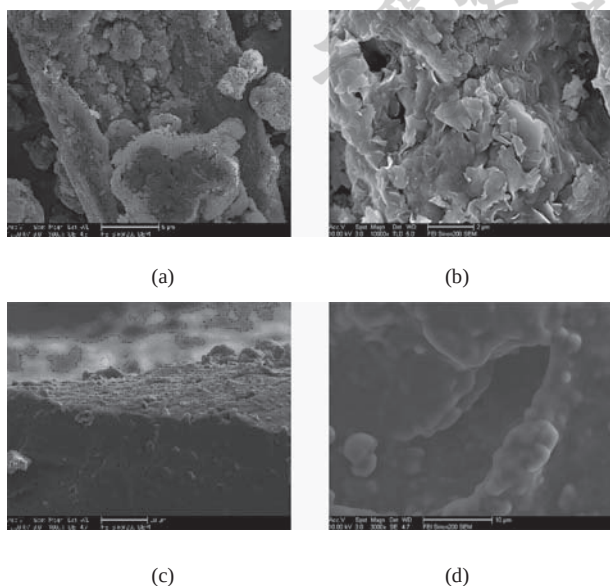
PUR 提高了 13.5%。这主要是因为分散在基体中的 OMMT 在高温时融成硅酸盐保护层,包覆高分子链,能有效地阻碍氧气的进入和热量传递,从而使 PUR/OMMT 的 LOI 提高。B-PUR/OMMT 阻燃效果优于 A-PUR/OMMT。

表 4 PUR 及 PUR/OMMT 复合材料的 LOI

材料	LOI/%
PUR	19
A-PUR/OMMT	21.5
B-PUR/OMMT	23.5

2.8 SEM 分析

图 5 为 MMT, PUR 及 PUR/OMMT 复合材料的 SEM 照片。从图 5 可看到,原土中可以清晰观察到 MMT 的层状结构,仍存在颗粒状的杂质,而提纯土中层状结构更加清晰,没有颗粒状的杂质存在,这说明提纯工艺能够大大提高 MMT 的含量,提纯土品质较高;纯 PUR 的表面平整,存在细小的颗粒集结体,这些可能是合成时无机助剂的聚集体,而 PUR/OMMT 复合材料能看到层状的结构,这应该是膨润土插层形成的复合结构,但也存在颗粒聚集体,这可能是膨润土未在 PUR 中均匀分散的结果。



a—原土; b—提纯土; c—PUR; d—B-PUR/OMMT

图 5 MMT, PUR 及 PUR/OMMT 复合材料的 SEM 照片

3 结论

(1) 采用十六烷基三甲基溴化铵有机改性剂对无机膨润土改性,得到层间距为 2.38 nm,活化度为 69.5 的高品质有机膨润土。

(2) 采用预聚体插层法和单体插层两种方法制备 PUR/OMMT 纳米复合材料。结果表明,两种方法制备的 PUR/OMMT 纳米复合材料的邵氏 A

型硬度、拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度均比纯 PUR 的有所提高。达到了增强和增韧的目的。

(3) 单体插层法制备复合材料的热分解温度比纯 PUR 的分解温度高 20℃, LOI 提高了 23.5%; 预聚体法制备的复合材料的分解温度比纯 PUR 的分解温度高 15℃, 氧指数提高了 13.5%, 单体插入、原位聚合法制备的复合材料明显提高了 PUR 的热稳定性和阻燃性。

参考文献

- [1] 武晶, 韩文霞. 不同软段类型聚氨酯材料的鉴别及其耐热性 [J]. 特种橡胶制品, 2010, 31(6): 64-66.
Wu Jing, Han Wenxia. The identification of different soft segment type polyurethane materials and its heat resistance [J]. Special Purpose Rubber Products, 2010, 31(6): 64-66.
- [2] 杜达文, 汪永彬, 苏玲, 等. 聚氨酯弹性体的研究进展 [J]. 橡塑技术与装备, 2013, (11): 9-14.
Du Wenda, Wang Yongbin, Su Ling, et al. The research progress of polyurethane elastomer [J]. China Rubber / Plastic Technology and Equipment, 2013, (11): 9-14.
- [3] 郁亮, 李汾. 聚氨酯弹性体耐热性能的研究进展 [J]. 特种橡胶制品, 2008, 29(6): 52-57.
Yu Liang, Li Fen. The research progress of the heat resistance polyurethane elastomer [J]. Special Purpose Rubber Products, 2008, 29(6): 52-57.
- [4] 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.
Xie Fuchun, Zhu Changchun. The mechanical properties research of polyether type polyurethane elastomer [J]. China Plastic Industry, 2005, 33(9): 44-46.
- [5] 袁开军, 江治, 李疏芬. 聚氨酯弹性体的热分解动力学研究 [J]. 应用化学, 2005, 22(8): 861-863.
Yuan Kaijun, Jiang Zhi, Li Shufen. The kinetics of thermal decomposition of polyurethane elastomer study [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2005, 22(8): 861-863.
- [6] 平仙隐, 黄双路, 黄长沧, 等. 烷基季铵盐改性膨润土的研究 [J]. 精细化工, 2004, 21(11): 801-804.
Ping Xianyin, Huang Shuanglu, Huang Changcang, et al. Study of the organic bentonite modified by alkyl quaternary ammonium salts [J]. Fine Chemicals, 2004, 21(11): 801-804.
- [7] 刘曙光, 张冬, 刘国玉, 等. 聚氨酯/有机膨润土纳米复合材料的制备及性能表征 [J]. 工程塑料应用, 2010, 38(2): 18-20.
Liu Shuguang, Zhang Dong, Liu Guoyu, et al. Preparation and properties characterization of polyurethane / montmorillonite nanocomposites [J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(2): 18-20.
- [8] 吴石山, 程爱民. PUR/OMMT 纳米复合材料的制备与研究 [J]. 高分子学报, 2005(5): 796-801.

- Wu Shishan, Cheng Aimin. The preparation and research of PUR / OMMT nanocomposites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2005(5):796-801.
- [9] 王锦成,陈月辉,王佳璐. PU / OMMT 纳米复合材料的制备与性能研究 [J]. 橡胶工业, 2006, 53(8):458-462.
- Wang Jincheng, Chen Yuehui, Wang Jialu. The preparation and properties of PU / OMMT nanocomposites[J]. China Rubber Industry, 2006, 53(8):458-462.
- [10] 陈献平,王贵友,胡春圃. 聚氨酯 / 有机蒙脱土纳米复合材料的制备与结构性能研究 [R]. 北京 :2005 年全国高分子学术论文集
- 告会, 2005:385-389.
- Chen Xianping, Wang Guiyou, Hu Chunfu. The preparation and structural properties of polyurethane / organic montmorillonite nanocomposite[R]. Beijing: National polymer academic report in 2005, 2005:385-389.
- [11] 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.
- Wu Runde, Tong Xiaoli, Huang Guobo, et al. The research of modification of polyurethane / inorganic nanoparticles composites [J]. China Adhesives, 2003, 13(1):4-6.

三菱重工塑料开发新型射出成型装置

三菱重工塑料技术公司近日宣布,开发出了通过保持玻璃纤维增强树脂中纤维的长度来成型高强度部件的混炼 / 计量 / 射出装置“D-LFT 系统”。其特点是单独投入树脂(聚丙烯)和玻璃纤维。与使用含玻璃纤维的颗粒时相比,有望使材料费减少 25%,使成型品的成本减少 11%。瞄准的用途是汽车车身部件等替代钢制大型部件。

长纤维颗粒的长度一般为 8~11mm,但在射出树脂前的混炼过程中,玻璃纤维通常会折断,导致成型后的纤维长度变为 2mm 左右。三菱重工塑料技术公司此前已通过改进混炼用螺杆的形状及控制等,开发出了可确保纤维长度在 5mm 左右的“LFT 螺杆”。此次该公司又开发出了在利用 LFT 螺杆对不含玻璃纤维的树脂进行混炼的同时,中途投放长度为 9 mm 的玻璃纤维的工艺。留在成型品中的纤维的长度达到 5 mm 左右,确保了与原来同等的强度,“足可替代钢制的部件”三菱重工塑料技术代表董事社长久保田浩司表示。另外,用户还可通过分别采购玻璃纤维和树脂来降低材料费。

由于玻璃纤维为成束状态,因此,如果在混炼时不充分解开,玻璃纤维就会分布不均,无法保证足够的强度。为了开发出使玻璃纤维在不折断的情况下解开的硬件及控制软件,开发人员费了很大心思。开发时与纤维厂商日本电气硝子公司进行了合作。另外,两公司还将联手建设相关体制,向导入 D-LFT 系列的用户提供配方信息和技术支持,帮助用户选择树脂材料和纤维并确定与纤维量相配的添加剂用量。(日经 BP 社)

新秀丽牵手亨斯迈用 PUR-T 改善旅行箱包

德国旅行箱包公司新秀丽选择采用亨斯迈的热塑性聚氨酯(PUR-T)以改善旗下系列产品的多条生产线。

新秀丽的欧洲生产总部位于比利时奥德纳尔德,该总部正在使用亨斯迈 IROGRAN® 系列产品来生产旗下 Lite-Locked, Lite-Cube, Cosmolite, Firelite 和 Chronolite 品牌行李箱包的零部件。

之前,新秀丽一直从亚太地区国家采购原材料供位于比利时的工厂生产箱包零部件。然而,公司现在愿意开始从当地的供应商采购更多所需的原材料。特别是需要一种非

常可靠的新型材料与聚酰胺手柄粘结。新秀丽的产品开发专家非常清楚自己想要什么。他们需要一种抗扯强度良好的材料,不仅要经得起切割、磨损及一般性损耗,还应手感柔软、造型美观。

新秀丽采纳了亨斯迈的重要经销合作伙伴 IMCD 集团的建议,决定尝试使用能与其它材料完美粘结且不含增塑剂的 IROGRAN® 系列的 PUR-T。

IROGRAN® 系列的 PUR-T 能够提供新秀丽生产时需要的所有工艺特性,包括造模过程中对刀具的高抗剪力以及脱模温度过高时仍保持很好的强度。这样成品材料不仅造型美观,而且雾面的干爽表面摸上去柔软舒适。此外,它还抗刮擦、耐污渍,不显汗迹或残渍。

在亨斯迈技术开发团队的支持下,新秀丽进行了一系列产品试验。试验成果不俗,随后 IROGRAN® PUR-T 应用于新秀丽高档型号 Lite-Locked 和 Lite-Cube 箱包手柄的全面生产。此外,新秀丽旗下 Cosmolite, Firelite 和 Chronolite 型号箱包的铰链生产也转向使用同一种 IROGRAN® PUR-T 材料。

新秀丽负责生产和开发的副主席 Rik Hillaer 表示:“不断创新是新秀丽取得成功的关键。我们一方面不断开发新设计、新功能,竭力完善产品,适应不同市场客户的不同需求,另一方面恪守‘轻便、耐用和实用’的集团核心价值观。我们很高兴有亨斯迈的技术支持做后盾,更为 IROGRAN® PUR-T 取得的成就感到高兴。”(中国网)

我国塑料制品出口开年红,增长 24.5%

刚刚过去的今年前两个月里,我国塑料制品出口猛涨 20% 以上。

海关数据显示,塑料制品的出口量增长 24.5%,达到 161 万 t;出口金额也攀升 20.6%,至 64 亿美元。

同期,我国进口的初级形态塑料(树脂)呈现明显下降,国内库存水平保持较高。进口量下跌了 14.5%,进口金额更是减少了近 1/4。我国总体的贸易顺差在 2 月份创下历史新高,到 606 亿美元,归功于出口强劲和进口低迷。

自 2014 年 11 月以来,人民币兑美元有小幅走弱趋势,但大体仍然维持稳定。相比之下,美元近期兑其它主要货币大幅走强。(塑新网)