

聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料研究进展

唐红艳 王继辉

(武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘要 综述聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料的国内外研究进展,重点阐述蒙脱土的有机化改性,聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料的结构分析表征、制备方法及性能研究,最后介绍聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料的最新应用情况。

关键词 聚氨酯 蒙脱土 纳米复合材料 进展

聚氨酯(PUR)是一类应用广泛的聚合物材料。提高其性能的常见方法是调节分子链的结构或加入无机、有机填料。通常,无机填料在提高材料强度的同时不可避免地降低了某些性能,如韧性等。为了解决这个问题,可采用添加纳米材料的小填料的方法来改性^[1]。由于纳米材料的小尺寸效应、表面效应,纳米粒子与PUR基体间存在较强的相互作用,其力学、热学性能等均优于相同组分的常规复合材料。

众所周知,粘土具有天然的纳米结构,而且资源丰富,价格便宜,被认为是聚合物理想的纳米级填料。其中蒙脱土(MMT)又以其高的纯度(有效含量可达95%以上)成为优秀的制备纳米复合材料的层状矿物。笔者综述了近年来PUR/MMT纳米复合材料的研究进展,内容包括MMT的有机化改性,PUR/MMT纳米复合材料的结构分析与表征、制备方法、性能研究及最新的应用情况等。

1 PUR/MMT纳米复合材料的结构分析与表征

1.1 MMT的结构

MMT是一种无机层状硅酸盐,它由约1 nm厚的硅酸盐片层组成,其晶层结构由2层硅氧四面体夹着1层铝氧八面体构成。片层中间吸附有可以交换的 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 等金属离子^[1,2]。

1.2 MMT的脱水处理

由于MMT有很大的比表面积,容易吸附空气中的水等小分子物质,另外,MMT内部也有一些结合水,干燥(包括真空干燥)过程仅能脱去部分自由水和部分松结合水,但对紧密结合水则需采用共沸脱除。

徐荣静等^[3]用甲苯处理MMT后进行热失重分析。结果表明,经甲苯处理后,有机MMT在100℃以下水的质量损失基本可以消除,同时也能部分除去松结合水和紧密结合水。进一步结合红外光谱(FTIR)分析验证,用甲苯处理MMT对除去MMT片层间的吸附水是有利的,但不能完全除去紧密结合水。

1.3 MMT的有机化改性

MMT层间有大量无机离子,所以对有机化合物呈疏性。利用MMT层间金属离子的可交换性,以有机阳离子插层剂交换金属离子,使MMT有机化,由于体积较大的有机阳离子交换了原来的金属离子,使MMT的层间距增大,同时由于其片层表面被有机阳离子覆盖,MMT由亲水性变为亲油性,有机化合物可以较容易地插层到MMT层间。

王锦成等^[4]分别采用FTIR和X射线衍射(XRD)对MMT的有机化改性进行了研究。FTIR分析结果表明,MMT经过有机化改性后,原来片层中吸附的 Na^+ 的吸收峰会消失,出现有机插层剂的特征吸收峰,即MMT已经有机化。XRD分析结果表明,经过有机阳离子插层剂处理的MMT的层间距明显增大。Y. I. Tien等^[5-8]研究表明,经过双(2-羟乙基)甲基十二烷基氯化铵改性的MMT的层间距是原来的1.4~3.6倍。

1.4 PUR/MMT纳米复合材料的结构表征

根据MMT片层在PUR基体中的分散状态,PUR/MMT纳米复合材料主要分为两大类,一是插层型纳米复合材料;二是剥离型纳米复合材料。在插层型纳米复合材料中,PUR进入MMT片层间,使得层间距增大,MMT片层在近程保持有序,远程无序;在剥离型纳米复合材料中,PUR分子链插入层状MMT片层间,导致MMT各层之间的结合力被破坏,使MMT以单个片层的形式均匀地分散到PUR基体中,这种均匀分散的结构通常会使得PUR基体的各项性能指标有大的提高。无论是插层型还是剥离型的纳米复合材料,其结构都是热力学稳定的,可分别使用平均场理论^[9,10]和自洽理论^[11]进行描述。MMT能否在聚合物基体中形成剥离结构,除了与自身的离子交换容量和插层剂的种类有关外,还受加工方法的影响^[12]。

一般来说,PUR/MMT纳米复合材料的微观结构通常用XRD和透射电镜(TEM)表征,用差示扫描量热法(DSC)、FTIR、核磁共振(NMR)来研究其结晶性与相分离,用热重法(TG)考察其热性能。其中,应用最广泛的是XRD和TEM。XRD可通过测定层间距判断是否有插层过程发生。PUR/MMT纳米复合材料中的MMT片层在XRD谱图中存在对应的衍射峰,且随着插层的进行,逐渐向小角方向移动,根据001界面衍射角,用Bragg方程 $2d\sin\theta=\lambda$ (d 为MMT片层之间的距离, 2θ 为衍射角, λ 为入射X射线的波长)可以计算出层间距^[13],从而证实在插层聚合时,MMT层间距不断扩大,直至剥离成纳米片层而均匀分散于PUR基体中。

TEM则可直接观察纳米粒子在基体中的分布情况。因

收稿日期:2006-01-25

为当片层完全剥离时(MMT层间距大于5 nm),XRD谱图上小角方向没有峰,此时可用低真空扫描电镜(SEM)或TEM

扫描以证实其剥离程度。同时,TEM 的分辨率满足观测纳米尺度的要求,结合图像处理技术可用于确定 MMT 粒子的尺寸、形状。

2 PUR/MMT 纳米复合材料的制备方法

PUR 的反应原理^[14]为: $\text{RNCO} + \text{R}'\text{OH} \rightarrow \text{RNHCOOR}'$ 。在通常条件下,凡是和氧原子相连的氢原子都能和异氰酸酯反应,其中最活泼的是醇类化合物,它和异氰酸酯反应生成 PUR。

目前制备 PUR/MMT 纳米复合材料通常采用两步法(预聚法)或一步法合成工艺。两步法就是将聚合反应与扩链反应分步进行,所得的 PUR 分子链比较规整,性能较好且稳定。而一步法则是聚合反应与扩链反应同时进行,由于聚合物多元醇与异氰酸酯的反应活性不如扩链剂与异氰酸酯的反应活性高,生成硬链段的反应过于激烈,使硬链段不能很好地分布在软链段中。其中两步法又分本体复合法和溶液复合法,其工艺大致相同,区别在于使用溶剂与否。

本体复合法是将聚醚多元醇与异氰酸酯反应生成端基为-NCO 的预聚体,利用聚合反应放出的大量热量,克服 MMT 片层之间的库仑力而使其剥离并分散于 PUR 基体中,然后进行扩链,加热硫化成型,从而制成 PU/MMT 纳米复合材料。该工艺简单,在现有的浇注 PUR 弹性体设备中就可进行,具有很好的实际应用前景。但目前有关该制备方法的文献报道不多。

溶液复合法^[15]通常使用二甲基甲酰胺(DMF)等溶剂。溶剂对 MMT 有一定的溶胀作用,有利于聚合物插层并剥离 MMT 片层,反应体系粘度更小,制备条件比较温和,但溶剂的使用既增加了成本又对环境保护不利。程爱民等^[16]用溶液复合法合成了片层完全剥离的 PUR/MMT 纳米复合材料,即将二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)和聚四氢呋醚二醇(PT-MEG)在 DMF 中反应形成预聚体,然后加入有机 MMT 的 DMF 溶液,再加入扩链剂 1,4-丁二醇,搅拌反应,浇注、脱除溶剂成膜。

K. H. Wei^[17]用一步法合成了 PUR/MMT 纳米复合材料,其工艺过程为:将 MDI、1,4-丁二醇和 PTMEG 在 DMF 中于 90℃反应完成后,待温度降至室温,加入联苯胺-MMT/DMF(BZD-MMT/DMF)中,搅拌 3 h 后,加热到 70℃,脱除溶剂成膜。虽然有机 MMT 在 PUR 基体中分散得很好,但由于这种方法从原理上来说属于聚合物的溶液插层,因此并不能得到完全剥离的 PUR/MMT 纳米复合材料。

3 PUR/MMT 纳米复合材料的性能研究

3.1 阻隔性

PUR 材料大多表现出较高的吸水性。但由表 1^[16]中的数据可以看出,PUR/MMT 纳米复合材料的吸水率随着有机 MMT 含量的增加而降低。由表 2^[18]可见,PUR/MMT 纳米复合材料的氧气渗透率也随着有机 MMT 含量的增加而降低。因此,随着有机 MMT 含量的增加,PUR/MMT 纳米复合材料的阻隔性提高。这是由于 PUR 基体中存在着分散、空间上

相互重叠的有机 MMT 片层,水分子和氧分子不能通过这些 MMT 层,只有沿着该片层的弯曲路径才能从材料表面进入里层,这就增加了水分子和氧分子进入 PUR/MMT 纳米复合材料的自由通道的长度。

表 1 有机 MMT 质量分数对纳米复合材料吸水率的影响

有机 MMT 质量分数/%	0	2	5	8	10
吸水率/%	36.5	35.7	34.7	33.8	32.6

表 2 有机 MMT 质量分数对纳米复合材料氧气渗透率的影响

有机 MMT 质量分数/%	0	2	3	4
氧气渗透率/ $\text{mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$	7 214	5 447	5 074	3 587

3.2 拉伸性能

对于 PUR 弹性体,加入少量的有机 MMT 形成 PUR/MMT 纳米复合材料后,复合材料的拉伸强度、断裂伸长率均有所提高,如表 3^[19]所示。当有机 MMT 质量分数为 8% 时,拉伸强度和断裂伸长率达到最大值,是未加有机 MMT 的 PUR 材料的 1.2~1.4 倍;随着有机 MMT 含量的进一步增加,复合材料的拉伸性能又略有降低,可能是部分有机 MMT 的分散程度下降引起的。PUR/MMT 纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率的同时提高,表明复合材料能同时实现增强和增韧,这是常规填料所达不到的。拉伸性能的提高与纳米尺度的 MMT 片层在 PUR 基体中的均匀分散有关;弹性的提高是由于有机 MMT 中阳离子的增塑效应,即有利于 MMT 在 PUR 基体内形成悬挂链及其在无机/有机相界面对 PUR 的构象作用所致。

表 3 有机 MMT 质量分数对纳米复合材料拉伸性能的影响

有机 MMT 质量分数/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
0	10.5	1 087
2	13.8	1 154
5	14.6	1 238
8	15.0	1 287
10	14.0	1 196

3.3 热稳定性

梁成钢等^[20]分别对加入及未加有机 MMT 的 PUR 进行了 TG 分析,结果如表 4 所示。

表 4 有机 MMT 质量分数对纳米复合材料分解温度的影响

有机 MMT 质量分数/%	T_i /℃	T_{max} /℃
0	347	376
2	353	379
5	353	378
8	366	383

注: T_i —初始分解温度(以 TG 曲线外推基线与最大斜率处切线的交点对应温度作为热分解的初始温度); T_{max} —最高分解温度[选 TG 曲线的微分(DTG)曲线的峰值温度作为最高分解温度]。

从表 4 可知,有机 MMT 质量分数为 2% 和 5% 时的 PUR/MMT 纳米复合材料的初始分解温度与未加有机 MMT 的 PUR 大致相等,说明在开始失重时,MMT 几乎不起作用。这是由于最先发生失重的分子链是并没有插层进入 MMT 片层间的相对自由的分子链,即只是 PUR 分子链的分解。随

着参与插层的分子链的增加, PUR/MMT 纳米复合材料的初始分解温度 T_i 提高了 13℃, 最高分解温度 T_{max} 也相应提高, 原因是无机夹层是准二维受限体系, PUR 分子被束缚在无机夹层中, 分子链的转动和平移及链段的运动都受到极大的阻滞, 从而提高了 PUR/MMT 纳米复合材料的热稳定性^[21]。

3.4 动态力学性能

徐荣静等^[3]研究了 PUR/MMT 纳米复合材料的动态力学性能。其损耗因子 ($\tan \delta$) 与温度 (T) 的关系如图 1。与 PUR 相比, PUR/MMT 纳米复合材料的 α 峰向高温偏移, 即试样的玻璃化转变温度升高。这可能是因为有机 MMT 与 PUR 之间相互作用强, 对 PUR 分子的链段运动限制作用很大, 所以试样的玻璃化转变温度升高了 7.5℃ 左右。同时试验还发现, PUR/MMT 纳米复合材料的储能模量 (E') 和损耗模量 (E'') 比纯 PUR 提高了一个数量级。这是因为纳米级有机 MMT 在 PUR 中的分散性好, 与 PUR 的相互作用强, 使 E' 和 E'' 提高的幅度比普通填料高。

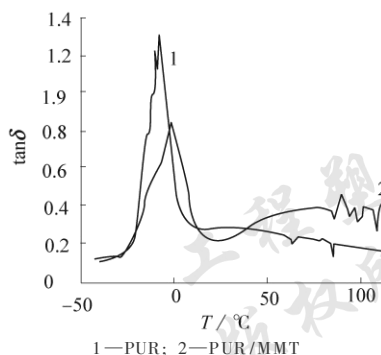


图 1 PUR 和 PUR/MMT 的 $\tan \delta$ 曲线

4 PUR/MMT 纳米复合材料的应用进展

PUR/MMT 纳米复合材料将 MMT 片层的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与 PUR 的韧性、易加工性等完美地结合起来, 其结构特殊、性能优异, 所以应用广泛。下面简要介绍几个方面的应用情况。

4.1 在弹性体方面的应用^[22,23]

目前这方面的研究成果最为丰富。既有单体溶液插层、也有大分子直接熔融插层、还有本体聚合插层的 PUR/MMT 纳米弹性体, 能同时增强和增韧。K. J. Yao 等^[15]用改性过的聚醚多元醇作为插层剂处理钠基 MMT, 然后与 MDI 聚合, 制得了一种新型的 PUR/MMT 纳米复合材料, 其拉伸强度和断裂伸长率同时提高。

4.2 在胶粘剂方面的应用

PUR 胶粘剂具有许多优异性能, 主要用于制鞋、食品包装复合膜、纺织、木材和土木建筑等方面。M. A. Osman 等^[24]采用溶液聚合法制备 PUR/MMT 纳米胶粘剂, 并将其涂在尼龙等基体膜上, 考察在碾压过程中的气体阻隔性。结果发现, MMT 质量分数为 3% 时, 氧气渗透率减少了 30%, 水蒸气渗透率减少近 50%, 这可归结于 PUR/MMT 纳米复合材料优异的阻隔性能。

4.3 在涂料方面的应用

PUR 涂料在国防、基建、化工、防腐、电气绝缘和木器涂料等方面得到了广泛的应用, 产量日增, 新品种相继出现, 是极有发展前途的品种。E. Devaux 等^[25]将有机 MMT 和多面体低聚半氢硅烷 (POSS) 分别添加到 PUR 基体中制得两种纳米复合涂料, 涂在棉纺织物上用锥形量热计进行了阻燃性能测试, 由于 POSS 的引入, 纳米复合涂层的热释放速率减小了近 50%, 从而大大提高了涂层的阻燃性能。薛书敏等^[26]用有机 MMT 插层聚合制得了纳米复合涂料, 相对于普通双组分 PUR 涂料, 除了力学性能提高之外, 吸水性明显降低。

4.4 在生物医学方面的应用

聚醚型 PUR 具有良好的人体组织相容性和血液相容性, 广泛用作肾脏粘合剂、人工心脏、介入性气囊、导管、心脏辅助循环系统和人造骨骼等方面^[27]。很多研究工作集中在对聚醚型 PUR 的修饰改性方面, 但没有一种改性的 PUR 能完全满足当前心血管系统临床应用的要求。当这类材料用作完全可移植的器官时, 一个最大的缺点是空气或者水蒸气对其有较高的渗透性。R. J. Xu 等^[28]利用聚氧化四亚甲基 (PTMO) 为软链段, MDI 为硬链段, 与烷基季铵盐改性过的 MMT 进行原位聚合, 制得了 PUR/MMT 纳米复合材料。与纯 PUR 相比, 即使在 MMT 质量分数为 20% 时, 拉伸弹性模量和拉伸强度仍然提高了 300% 和 30%。更重要的是除了力学性能大大提高之外, 复合材料的气体渗透率大大减小, 在 MMT 含量较高时可减小到 20% 以下。从图 2^[29]可看出, 对于纯 PUR 膜, 整个材料内部是由分子链形成的均相体系, 气体或者液体的小分子很容易经由 PUR 分子链之间的自由空间穿越整个材料(如图中虚线所示)。而当 PUR 链插入到 MMT 层间形成剥离结构时, 由于 MMT 片层的阻隔作用, 使得气体穿过 PUR 膜需要绕过这些片层走更多曲折的路程, 这样大大加长了等效路径, 从而提高了对气体的阻隔性能。

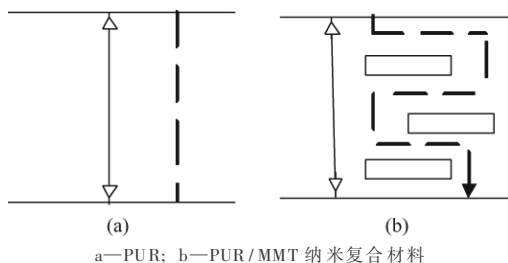


图 2 PUR、PUR/MMT 纳米复合材料的气液阻隔模型

5 结语

PUR/MMT 纳米复合材料的研究开发非常活跃, 具有很好的应用前景。据报道, PUR/MMT 纳米复合材料还有望用于智能材料^[30]。目前其研究还处于探索阶段, 有许多问题需要进一步研究和解决。

参考文献

- 徐国财, 等. 纳米复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2002.

- 2 贾丽霞,等.热固性树脂,2002,17(6):18
- 3 徐荣静,等.合成橡胶工业,2003,26(6):351
- 4 王锦成,等.化工新型材料,2005,33(6):4
- 5 Tien Y I, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2002,86(7):1741
- 6 Bujdak K J. Journal of Applied Clay Science, 1992,7:263
- 7 Bongioanni R. Journal of Dispersion Science and Technology, 1993,14(3):255
- 8 Chen T K. Polymer, 2000,41:1345
- 9 Vaia R A, et al. Macromolecules, 1997,30:7990
- 10 Vaia R A, et al. Macromolecules, 1997,30:8000
- 11 Balazs A C, et al. Acc Chem Res, 1999,32:651
- 12 Rhoney I, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004,91:1335
- 13 Wang Z. Chem Mater, 1998,10(12):3769
- 14 山西省化工研究所.聚氨酯弹性体手册.北京:化学工业出版社,2001.15 Yao K J, et al. Polymer, 2002,43(3):1017
- 16 程爱民,等.高分子学报,2003,16(4):591
- 17 Wei K H. Polymer, 2001,42(7):3213
- 18 李阳,等.聚氨酯工业,2003,18(3):1
- 19 Tortora M, et al. Polymer, 2002,43(23):6147
- 20 梁成钢,等.聚氨酯工业,2005,20(1):13
- 21 Ray S S, et al. Progress in Polymer Science, 2003,28(11):1539
- 22 Pattanayak A, et al. Polymer, 2005,46(10):3394
- 23 Pattanayak A, et al. Polymer, 2005,46(10):3275
- 24 Osman M A, et al. Macromolecules, 2003,36:9851
- 25 Devaux E, et al. Fire Materials, 2002,26:149
- 26 薛书敏,等.中国建筑防水,2003(9):15
- 27 Cui D X, et al. Biotechnology Progress, 2003,19:685
- 28 Xu R J, et al. Macromolecules, 2001,34:337
- 29 漆宗能,等.聚氨酯/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践.北京:化学工业出版社,2002.
- 30 余希林,等.高分子材料科学与工程,2003,19(1):32

APPLICATION AND DEVELOPMENT OF POLYURETHANE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

Tang Hongyan, Wang Jihui

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

ABSTRACT The development of polyurethane(PUR)/montmorillonite(MMT) nanocomposites at home and abroad was reviewed. The modification of MMT, analysis and characterization of its structure, synthesizing methods and properties of PUR/MMT nanocomposites were mainly discussed. The up to date applications of the material was presented finally.

KEYWORDS polyurethane, montmorillonite, nanocomposite, development

请订阅《2005年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》

优惠销售 2000~2005年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

《2005年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》出版了,共收录论文100篇,尤其突出了复合材料及其在汽车上的应用,欢迎订阅。中国工程塑料工业协会加工应用专委会配合2000~2005年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会编辑、出版了6本《论文集》。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价(含邮费)销售。

1. 《论文集》,优惠价为200元/套,单册价格如下:

《2005年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》论文100篇,正文338页,50元/册;

《2004年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文100篇,正文337页,45元/册;

《2003年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文105篇,正文373页,40元/册;

《2002年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文100篇,正文351页,30元/册;

《2001年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文

集》,论文80篇,正文270页,25元/册;

《2000年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文100篇,正文339页,20元/册。

2. 论文集光盘版,优惠价为150元/盘。

本光盘除收录上述6本《论文集》的全部内容外,还包括约1300人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位:山东济南市108信箱杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355 85878224

银行汇款:

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:中国工商银行济南八一一分理处

帐号:1602001229014425546