

预聚法制备聚氨酯基粘土纳米复合材料

卢德宏 苏高申 周 荣

(昆明理工大学机电工程学院 昆明 650093)

摘 要 本文利用商业级的聚氨酯预聚体和有机粘土成功制备了聚氨酯基粘土纳米复合材料。X 射线衍射表明, 复合材料中粘土的(001)晶面面间距达到 4.3nm。当加入 3(wt)%的有机粘土时, 纳米复合材料的拉伸强度达到聚氨酯基体的 1.6 倍, 断裂伸长率达到聚氨酯基体的 2.2 倍, 而刚度比聚氨酯基体有所下降。

关键词 聚氨酯 有机粘土 纳米复合材料

Fabrication of Polyurethane/Clay Nanocomposites by Prepolymer

Lu Dehong, Su Gaoshen, Zhou Rong

(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093)

Abstract A polyurethane matrix nanocomposite has been successfully fabricated using a commercial grade polyurethane prepolymer and organoclay powders, with the aid of a solvent and supersonic treatment. The interplanar distance of (001) of the clay in the composite was 4.3nm according to XRD measurement. When the weight fraction of organoclay powders was 3%, the ultimate tensile strength of the nanocomposite reached 1.6 times, the fracture strain reached 2.2 times of that of the matrix, however the modulus was a little lower than that of the matrix according to the stress-strain curves.

Key words Nanocomposite, Polyurethane, Clay

由于粘土具有层状晶体结构, 用粘土可以制备出原位增强的各种聚合物基纳米复合材料, 从而较大地提高基体的强度、韧性、阻隔性能, 热性能等^[1]; 而且粘土价格便宜, 所以聚合物基粘土纳米复合材料是当今纳米和复合材料研究领域的热点, 也是极少数已经达到应用程度的纳米复合材料之一。

聚氨酯(PU)弹性体是一类应用广泛的聚合物材料。目前聚氨酯基粘土纳米复合材料的研究还不多。Pinnavaia 等^[2]首先利用插层聚合制备了聚氨酯基粘土纳米复合材料, 研究了有机粘土在聚醚多元醇中的分散性。漆宗能等^[3]制备了插层型聚氨酯基粘土纳米复合材料。综合国内外情况^[4-6], 目前聚氨酯基粘土纳米复合材料的研究主要有两个特点: 一是制备插层型纳米复合材料, 二是多将有机粘土混入二醇类原料中以制备纳米复合材料。

本文利用商业级的聚氨酯预聚体和有机粘土直接混合, 然后与扩链剂反应成功制备了聚氨酯基粘土纳米复合材料, 对比了复合材料与聚氨酯基体的力学性能。

卢德宏 男, 35 岁, 副教授, 从事各种复合材料和耐磨材料研究。

云南省自然科学基金资助项目(20010008Q)

2003-04-28 收稿, 2004-02-10 接受

1 试验方法

1.1 原料

2710 型聚醚聚氨酯预聚体(—NCO 含量 4.2(wt)%, 日本武田药品工业株式会社), 3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二胺(MOCA, 苏州吴县市特种精细化工厂), 十六烷基氯化铵改性有机粘土(粒径 50~80 μm , 天津市有机陶土厂), 氯仿(分析纯, 上海化学试剂公司)等。

1.2 聚氨酯弹性体的制备

将聚氨酯预聚体升温到 80 $^{\circ}\text{C}$, 脱泡 30min, 搅拌加入 10.5(wt)%熔化的 MOCA 扩链剂, 抽真空脱泡 1~2min, 浇注到模具中, 110 $^{\circ}\text{C}$ 常压硫化 4h, 室温熟化 7d。

1.3 粘土增强聚氨酯基纳米复合材料制备

首先将有机粘土混入少量氯仿中, 用超声波处理 10~15min。然后将上述溶液按 3(wt)%粘土含量加入到聚氨酯预聚体中, 升温到 80 $^{\circ}\text{C}$, 保温搅拌 20~40min。减压蒸馏脱去氯仿溶剂。最后, 向预聚体中搅拌加入 10.5(wt)%的 MOCA, 抽真空脱泡, 浇注到模具中, 110 $^{\circ}\text{C}$ 常压硫化 4h, 室温熟化 7d。

1.4 测试

用 X 射线衍射(XRD)分析了有机粘土、复合材料的衍射谱。在 D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行, 连续记谱扫描, CuK α 辐射($\lambda=0.154\text{nm}$), 管电压 20kV, 电流 100mA, 扫描范围 $2\theta=1.5^{\circ}\sim 8^{\circ}$, 扫描速度为 2.4 $^{\circ}/\text{min}$ 。

拉伸性能试验在 XLD-250 型电子式橡胶拉力机上按 GB528-82 标准进行, 拉伸速率 500mm/min。试验数据取 5 个试样的平均值。

2 试验结果及讨论

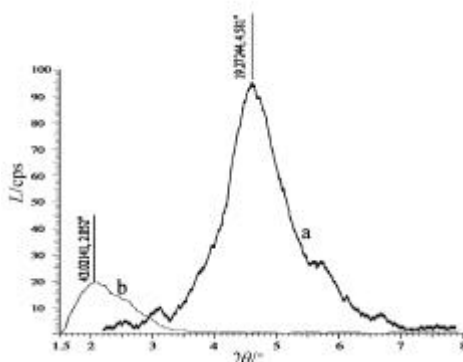


图 1 有机粘土、3(wt)%粘土增强聚氨酯基复合材料的 XRD 衍射谱

Fig.1 XRD spectrums of the organoclay powder and the nanocomposite of polyurethane matrix reinforced with 3wt% organoclay

图中衍射峰上的数字分别表示晶面间距和衍射角

a 有机粘土; b 聚氨酯基粘土纳米复合材料

在粘土增强复合材料中, 粘土是否成纳米级分散, 最关键的是检验复合材料的 X 射线衍射谱, 看其中特征衍射峰是否还出现以及在什么位置出现。图 1 给出有机粘土、3(wt)%粘土增强聚氨酯复合材料的衍射谱。曲线 a 表明, 有机粘土原料粉末在 $2\theta=4.58^{\circ}$ 处有一强衍射峰, 为粘

土的(001)面衍射峰，由此可算出所用有机粘土的层间距约为 1.9nm；曲线 b 表明，本文制备的复合材料在 $2\theta=2.05^\circ$ 附近出现衍射峰，晶面间距约为 4.3nm。根据其它研究结果^[3,7]，插层型复合材料中普遍在 $2\theta=2.0^\circ$ 以后出现尖峰，即粘土片层间距胀大到约 4~5nm 左右，而一般将粘土晶面间距超过 5nm 的复合材料称为剥离型复合材料^[8]。据此，可以将本文制备的复合材料归于插层型粘土增强聚氨酯复合材料，但是已经很接近剥离型复合材料了。

进一步对聚氨酯基体和纳米复合材料进行了拉伸性能测试。图 2 和图 3 分别示出了典型的基体和复合材料的拉伸应力-应变曲线。表 1 列出了基体和复合材料的拉伸强度和断裂伸长率数据。可见，纳米复合材料的拉伸强度达到聚氨酯基体的 1.6 倍，断裂伸长率达到聚氨酯基体的 2.2 倍，都有了很大的提高。而从拉伸应力-应变曲线来看，复合材料的刚度比聚氨酯基体有所下降。复合材料在拉伸变形的后期，应力提高速度加快，可能是由于粘土的纳米片层发生沿拉伸轴方向取向造成的。

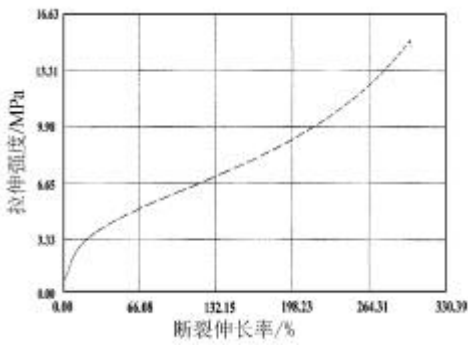


图 2 聚氨酯的拉伸应力-应变曲线
Fig.2 The stress-strain curve of the polyurethane

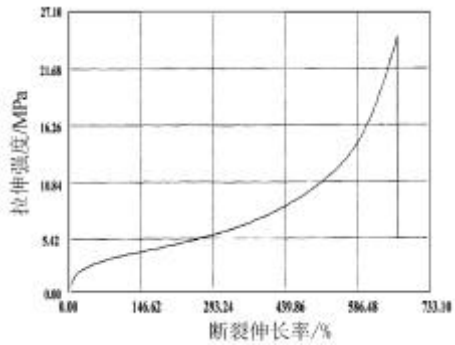


图 3 3(wt)%粘土增强聚氨酯基复合材料的应力-应变曲线
Fig.3 The stress-strain curve of the nanocomposite

表 1 聚氨酯和 3(wt)%粘土增强聚氨酯基复合材料的力学性能对比
Tab.1 Mechanical comparison between the polyurethane and the nanocomposite

| | 聚氨酯 | 复合材料 | 复合材料/聚氨酯 |
|----------|--------|--------|----------|
| 拉伸强度/MPa | 14.43 | 23.20 | 1.6 |
| 断裂伸长率/% | 290.76 | 651.49 | 2.2 |

4 结论

利用商业级的聚氨酯预聚体和有机粘土成功制备了聚氨酯基粘土纳米复合材料。当加入 3(wt)%的有机粘土时，纳米复合材料的拉伸强度达到聚氨酯基体的 1.6 倍，断裂伸长率达到聚氨酯基体的 2.2 倍，而刚度比聚氨酯基体有所下降。

参考文献

[1] P C LeBaron, Z Wang, T J Pinnavaia. Applied Clay Science, 1999, (15): 11~29.
[2] Z Wang, T J Pinnavaia. Chem. Mater., 1998, (10): 3769~3771.
[3] 马继盛, 漆宗能, 张树范. 高分子学报, 2001, (3): 325~328.
[4] C Zilg, R Thomann, R Mulhaupt et al. Adv. Mater., 1999, (11): 49~52.
[5] T K Chen, Y I Tien, K H Wei. J Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1999, (37): 2225~2233.
[6] T K Chen, Y I Tien, K H Wei. Polymer, 2000, (41): 1345~1353.
[7] 张楷亮, 王立新. 中国塑料, 2001, (3): 37~39.
[8] 黄文勇, 庞 浩, 赵树录. 化学通报, 2002, 65(1): 1~7.