

文章编号: 1000-3851(2003)05-0057-06

累托石/热塑性聚氨酯弹性体纳米复合材料的制备与性能

鹿海军, 马晓燕, 梁国正

(西北工业大学 化学工程系, 西安 710072)

摘要: 将累托石(REC)有机化处理后通过熔融插层复合法制备了REC/热塑性聚氨酯弹性体(TPUR)纳米复合材料,并用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR),X-射线和扫描电镜(SEM)等进行了表征。研究表明:十二烷基苄基季铵盐(C₁₂)对REC的处理效果及在TPUR中的分散性优于十六烷基季铵盐(C₁₆)和联苯胺(BZD);少量有机化处理REC(分别记作C₁₂-REC, C₁₆-REC和BZD-REC)加入TPUR就可使复合材料的力学性能大幅度提高,其中C₁₂-REC/TPUR的拉伸和撕裂强度在2wt% C₁₂-REC含量时分别由38.87MPa和92.8kN/m提高到57.93MPa和123.37kN/m,增幅分别达49%和33%;初步考察了有机化处理条件对力学性能的影响,结果发现:用处理2h的REC制备的纳米复合材料性能最佳。

关键词: 累托石; 热塑性聚氨酯弹性体; 纳米复合材料; 制备

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

PREPARATION AND PROPERTIES OF RECTORITE/THERMOPLASTIC POLYURETHANE RUBBER NANOCOMPOSITES

LU Haijun, MA Xiaoyan, LIANG Guozheng

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Nanocomposites based on rectorite (REC) and thermoplastic polyurethane rubber (TPUR) were prepared successfully by a melt-processed intercalation method aiming at improving the mechanical properties. The results have shown that organic treating agents such as dodecyl aryl ammonium salt (C₁₂), hexadecyl ammonium salt (C₁₆), benzidine (BZD), etc play a critical role on REC and the resulting composites. Several kinds of organic REC (termed as C₁₂-REC, C₁₆-REC and BZD-REC, respectively) were prepared for comparison, and C₁₂-REC has the best miscibility and dispersibility in TPUR. Tensile properties measurements of REC/TPUR indicate that the addition of about 2 wt% of C₁₂-REC can increase tensile strength and tear strength up to 57.93 MPa and 123.37 kN/m, which are about 49% and 33% higher than those of pure TPUR, respectively. Besides, the influences of REC's treating conditions on nanocomposites' mechanical properties are basically investigated, and it is found that the best treating time to prepare organic REC is 2 h.

Key words: rectorite; thermoplastic polyurethane rubber; nanocomposites; preparation

众所周知,少量纳米级片层状粘土分散在聚合物中就可赋予材料许多优异的性能,如力学性能、耐热性、耐磨性、阻燃性、耐水性等。因此,聚合物基粘土纳米复合材料成为人们的研究热点,并有许多粘

土纳米复合材料被制备出来,如聚酰(亚)胺/粘土^[1~4]、聚丙烯/粘土^[5]、聚苯乙烯/粘土^[6]、聚氨酯/粘土^[7]、不饱和聚酯/粘土^[8]、环氧树脂/粘土^[9]纳米复合材料等。目前制备粘土纳米复合材料的常用粘

收稿日期: 2002-05-20; 收修改稿日期: 2002-09-18

基金项目: 西北工业大学博士论文创新基金资助(CX200324)

作者简介: 鹿海军(1975-),男,博士,主要从事聚合物基纳米复合材料、高性能树脂基体及其复合材料的研究。

通讯作者: 马晓燕, E-mail: m-xiao-yana@263.net

土大都是蒙脱土,而累托石(REC)也是一种结构类似蒙脱土的 2:1 型层状硅酸盐粘土^[10],所不同的是 REC 为类云母层和类蒙皂石层交替排列的规则间层结构,层间也具有可交换的阳离子(如 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 等),通过离子交换反应,有机阳离子可插入到 REC 层间,使层间表面由亲水性变为亲油性,并增大了层间距。而且,REC 是为数不多的可分离成纳米级微片的天然矿物之一,在适当的条件下,层间结构可分离成类云母和类蒙皂石纳米微粒,产生纳米微粒的新特性,这就为制备 REC/聚合物纳米复合材料提供了一条有效途径。热塑性聚氨酯弹性体(TPUR)因具有良好的耐拉伸、耐撕裂、耐磨、耐低温等性能而具有广泛的应用^[11]。为扩大应用范围,可对 TPUR 进行改性,目前改性的方法大都限于与其它聚合物之间的共混^[12],而并未见 REC/TPUR 纳米复合材料方面的报道。基于此,本文作者选用不同的有机处理剂制备了几种有机 REC,并通过熔融插层复合法制备出了 REC/TPUR 纳米复合材料,测试了力学性能,确定了复合材料适宜的制备工艺。

1 实验部分

1.1 原材料

聚酯型 TPUR: 天津大邱庄; 钠基累托石(REC): 湖北钟祥; 硬脂酸: 天津恒昊科工贸有限公司,分析纯; 硬脂酸钙: 天津天大化工试验厂,化学纯; 十二烷基芳基季铵盐(C_{12}): 工业品; 十六烷基季铵盐(C_{16}): 西安化玻站化学厂,分析纯; 联苯胺(BZD): 北京东环联合化工厂,分析纯; 二甲基甲酰胺(DMF): 天津天新精细化工开发中心,分析纯。

1.2 有机 REC 的制备

精心筛选三种有机化试剂十二烷基芳基季铵盐 C_{12} , 十六烷基季铵盐 C_{16} 和联苯胺 BZD, 在蒸馏水中分别对 REC 进行有机化处理 1 h ~ 5 h, 得 C_{12} -REC, C_{16} -REC 和 BZD-REC, 干燥研磨备用。

1.3 REC/TPUR 复合材料的制备

将 TPUR 放于 SK-160B 双辊筒混炼机上辊炼熔融,加入助剂和有机 REC,于适宜温度(表面温度)下辊炼一定时间,最后以 2 mm 左右的厚度下片以备测用。

1.4 测试与表征

红外(FTIR)谱图用溴化钾压片法在 WQF-31 型傅立叶变换红外光谱仪上测定; X 射线衍射采用

日本理学 D/max-3C 自动 X 射线衍射仪测试, Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线,扫描速度 8 $^\circ/\text{min}$,管电压 40 kV,管电流 40 mA; 采用 ARMA Y-1000B 型扫描电镜(SEM)观察 REC 的形貌。

1.5 力学性能测定

拉伸强度和直角撕裂强度分别按国标 GB/T 528-1998 和 GB/T 530-81 在 ZMGi 250 拉伸试验机上测试,拉伸试样为 I 型,拉伸和撕裂速度都是 450 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 REC 的有机化处理

2.1.1 REC 的 FTIR 表征

不同的有机阳离子可以和 REC 层间的阳离子发生交换反应,从而制得层间距不同的有机化 REC,并可改善它与 TPUR 的亲水性。为此,我们选择三种不同的有机处理剂分别对 REC 进行有机化处理,并测试了处理前后 REC 的红外谱图,如图 1 所示。由 b 谱图可知,REC 经 BZD 处理后,在 1500 和 1550 处出现了苯环 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰, c 谱图, d 谱图中 2927 和 2853 处的吸收峰分别为 CH_3 和 CH_2 的伸缩振动吸收,在 1460 附近也出现了 CH_3 和 CH_2 弯曲振动吸收峰。由此可以说明: REC 经有机化处理后,处理剂与 REC 发生了阳离子交换反应并插入到 REC 的层间。

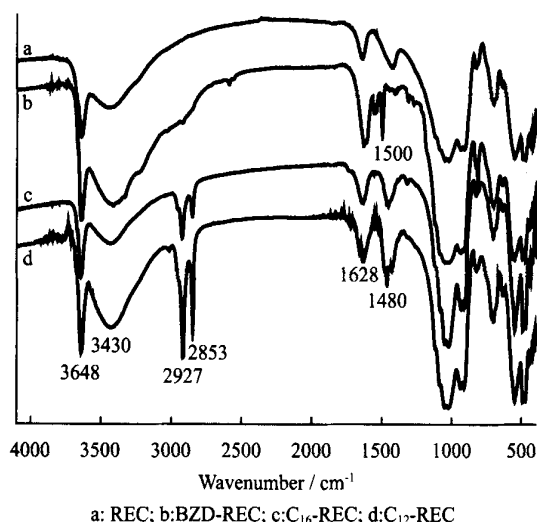


图 1 REC 的红外谱图

Fig. 1 IR spectra of REC

2.1.2 REC 的 XRD 表征

REC 为片层状硅酸盐粘土矿物,与有机试剂发

生的阳离子交换反应可以反映在层间距 (d_{001}) 的变化上。一般来说, 处理剂的碳链越长, 碳原子数越多, 对层状硅酸盐粘土的处理效果越好, 层间距变化越大。图 2 为有机化处理前后 REC 的 X 射线衍射曲线。由 Bragg 方程 $2d \sin \theta = \lambda$ 可以算出 C_{12} -REC, C_{16} -REC, BZD-REC 和 REC 的 d_{001} 值分别为 2 5663 nm, 3 7886 nm, 2 7416 nm 和 2 2182 nm。这进一步说明 REC 经有机化处理后, 处理剂插入 REC 片层间, 撑大了 REC 的层间距, 且 C_{12} -REC 的层间距的撑开程度要小于 C_{16} -REC。这主要是因为 C_{12} 的烷基和刚性芳香基团直接连于 N 原子上, 空间位阻效应大, 阻碍了过量处理剂的交换与插入。

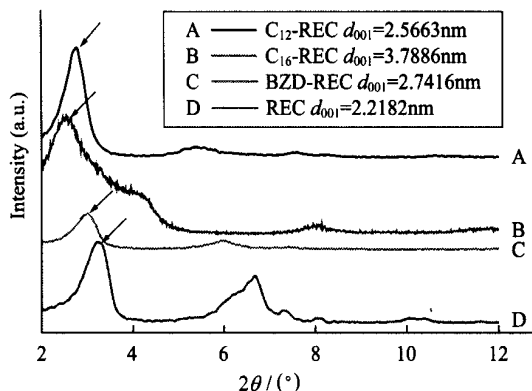


图 2 REC 的 X 射线衍射曲线

Fig 2 X-ray curves of REC

(注: 所用 REC 的有机化处理时间为 2 h)

2.2 REC/TPUR 复合材料的表征

2.2.1 复合材料的 XRD 表征

将处理过的 REC 与 TPUR 熔融复合后做复合材料的 X 射线衍射, 并计算出 d_{001} 值分别为 4 2023 nm, 4 3699 nm, 3 9059 nm 和 2 2637 nm, 如图 3 所示。发现未处理 REC 的层间距基本没有太大变

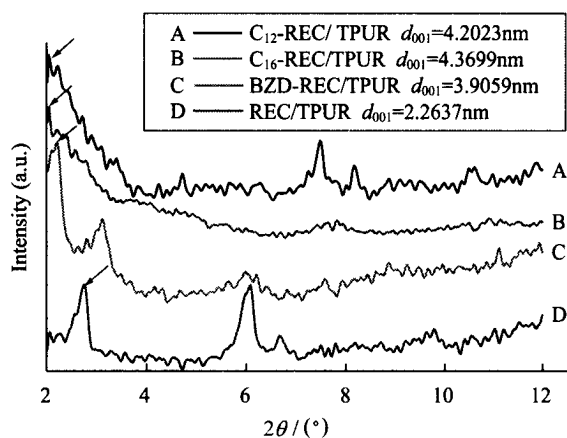


图 3 REC/TPUR 复合材料的 X 射线衍射曲线

Fig 3 X-ray curves of REC/TPUR composites

注: 所用 REC 的有机化处理时间为 2 h

化, 说明 TPUR 的插层效果不好, 而 BZD-REC 在 TPUR 插层前层间距膨胀得较大, 但插层后却没有 C_{12} -REC, C_{16} -REC 层间距膨胀得大, 这主要是因为 BZD 为二元胺, 在阳离子交换反应中分子中的两个铵阳离子可能都发生了离子交换反应, 这样处理剂就象偶联剂一样在 REC 的片层间发生某种物理化学反应, 阻止了 REC 在熔融插层过程中层间距进一步扩大, 使大部分 REC 都呈柱状排列, 如图 4 所示。可以想象, 若选择合适的处理工艺, 尽可能使 BZD 的一个官能团发生离子交换反应, 而另一个官能团与 TPUR 中未反应异氰酸酯基或其它反应性基团发生反应, 这样就可使 TPUR 发生交联, 从而大幅度提高 TPUR 的性能。有关这方面的工作还有待做进一步研究。更为重要的是 C_{16} -REC/TPUR 和 C_{12} -REC/TPUR 的 d_{001} 值增加了近一倍, 这说明 TPUR 在 REC 中的插层效果更好, 层间距撑开得更大, 甚至是发生部分解离, 从而可形成纳米复合材料。

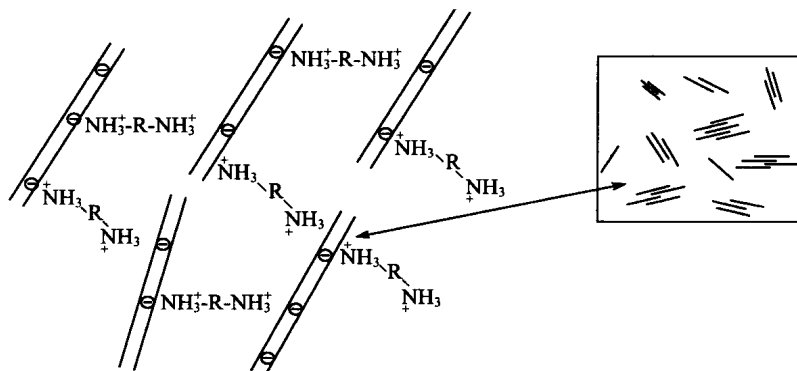


图 4 BZD 在 REC 中的相互作用示意图

Fig 4 Interaction schematic of BZD in REC

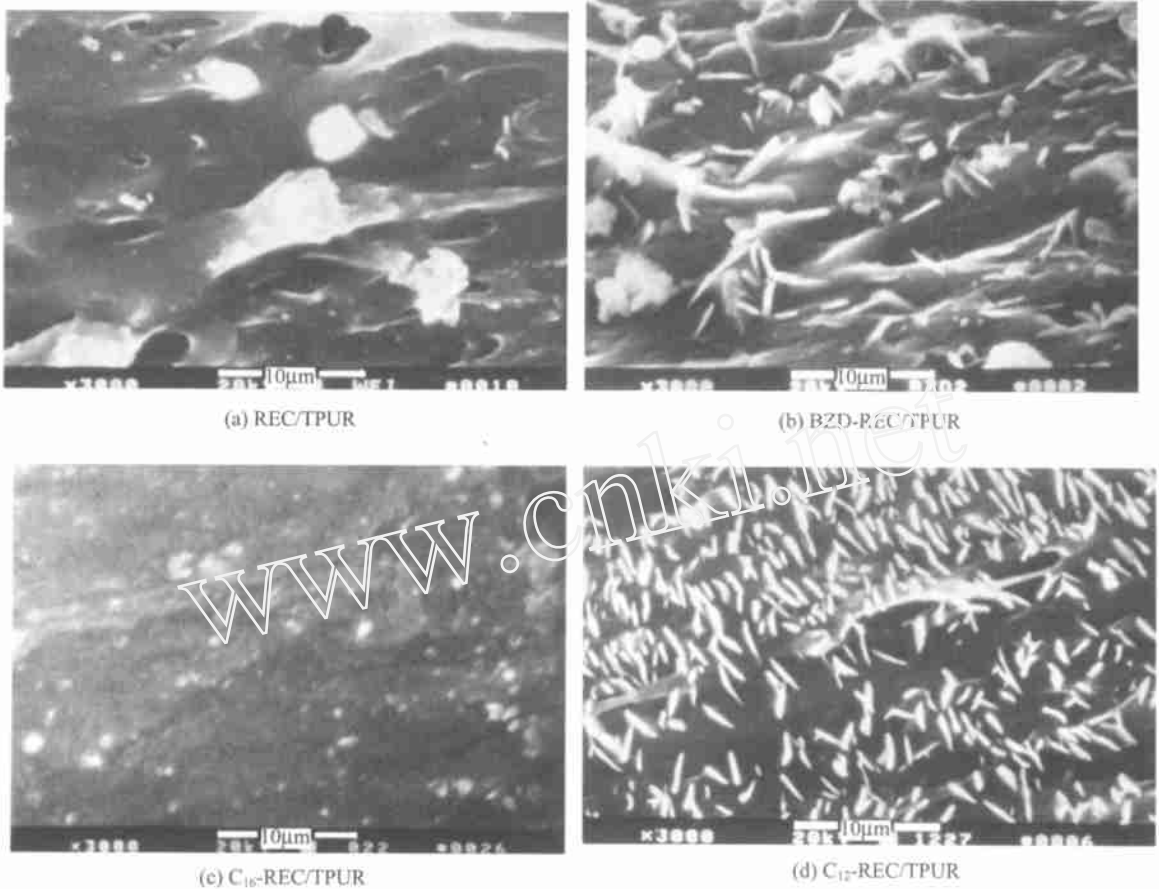


图 5 REC/TPUR 复合材料的 SEM 照片
 Fig 5 SEM graph of REC/TPUR composites

2.2.2 REC 在复合材料中的分散性

REC 为亲水性粘土矿物,与 TPUR 的相容性差,因此未经有机化处理的 REC 在 TPUR 中的分散性就差,基本都是未分散开的团聚体形式存在,如图 5(a)SEM 形貌所示。虽然经 BZD 处理的 REC 可改善它与 TPUR 的相容性,但处理剂阻碍了 REC 片层的进一步解离,所以 REC 在 TPUR 中也多是以团聚体形式存在,如图 5(b)所示。不同的是, C₁₆ 分子结构中含有长链烷基,与 TPUR 分子链具有一定的相容性,所以 C₁₆ 处理的 REC 在 TPUR 中几乎都以微小颗粒的形式存在,如图 5(c)所示。而 C₁₂ 中则同时含有长链烷基和刚性芳环,与含有芳基的 TPUR 分子链有更好的相容性,所以 C₁₂-REC 在 TPUR 中的分散性比 C₁₆-REC 会更好,如图 5(d)所示。这种分散性的好坏也可以从 Molau^[11] 实验得到进一步的证实。将复合材料溶于 DMF 中静置数天后观察溶解情况,可以发现 REC/TPUR 和 BZD-REC/TPUR 出现了明显的相分离,未分散开的

REC 都沉积在了底层,而 C₁₆ 则未出现明显沉淀。更为重要的是, C₁₂-REC/TPUR 形成了均匀的乳液,这也说明 C₁₂-REC 在 TPUR 中的分散性比 C₁₆ 好。由此也可以说明:在制备纳米复合材料的过程中,处理剂的选择起着至关重要的作用。

2.3 REC/TPUR 复合材料的力学性能

2.3.1 REC 有机化处理条件对力学性能的影响

我们知道,粘土的有机化处理效果将对纳米复合材料的性能有重要影响。显然,有机化处理效果的好坏直接与处理时间、处理温度、搅拌速率、有机改性剂浓度等处理条件密切相关。而有机化处理的原理就是有机阳离子和粘土层间的 K⁺, Na⁺, Ca²⁺ 等离子发生交换反应,以改善粘土层间的微化学环境,使之由亲水性变为亲油性。因此,控制有机化处理条件实质上就是要选择一个合适的阳离子交换量,以期达到粘土有机化改性的目的。与其它层状粘土类似,对 REC 进行有机化处理时,有机阳离子与 REC 层间的可交换阳离子的交换量也要适中^[13]。交换量

过大, 则层间有机阳离子密度高, 不利于 TPUR 大分子链的插层; 交换量过低, 又起不到改善 REC 层间表面的作用。这就需要通过控制有机化处理条件来选择一个合适的离子交换量。我们仅以添加 2 wt% C_{12} -REC 的复合材料为例, 在其它有机化处理条件不变的情况下考察不同处理时间下复合材料的力学性能, 如图 6 所示。可以看出: 无论是拉伸强度、断裂伸长率还是撕裂强度, 都是在处理 2 h 时出现极大值, 和处理 5 h 相比, 拉伸强度和撕裂强度分别由 52.48 MPa 和 112.71 kN/m 提高到 57.93 MPa 和 123.37 kN/m, 提高了近 10%。处理时间过长或是过短, 复合材料的性能都会下降。因此, REC 的有机化处理时间是制备 REC/TPUR 纳米复合材料的一个重要的影响因素。

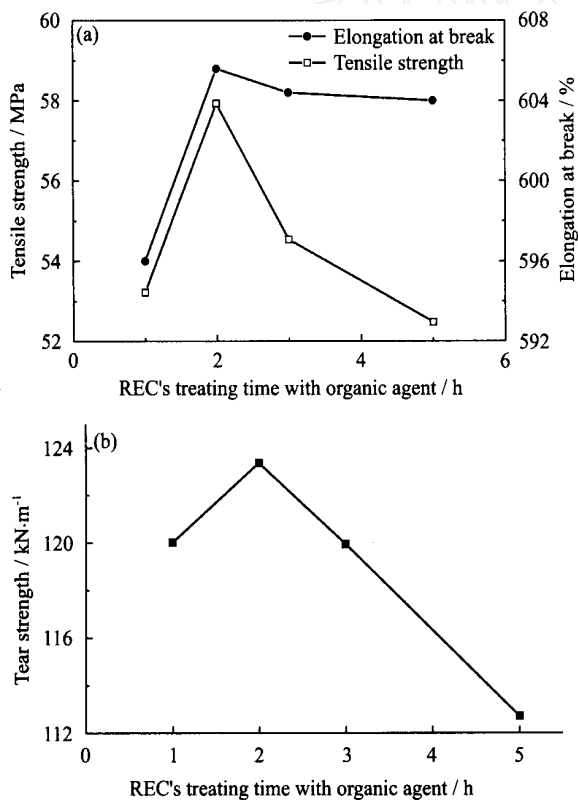


图 6 C_{12} -REC/TPUR 复合材料的机械性能随有机化处理时间变化曲线

Fig. 6 Mechanical properties of C_{12} -REC/TPUR composites with different treating time in organic agent solution

2.3.2 REC 处理剂种类和添加量对力学性能的影响

图 7 为不同 REC/TPUR 复合材料的拉伸、撕裂性能曲线。由图可知, 不管是拉伸强度还是撕裂强度, 用 C_{12} 处理的 REC/TPUR 复合材料的性能最

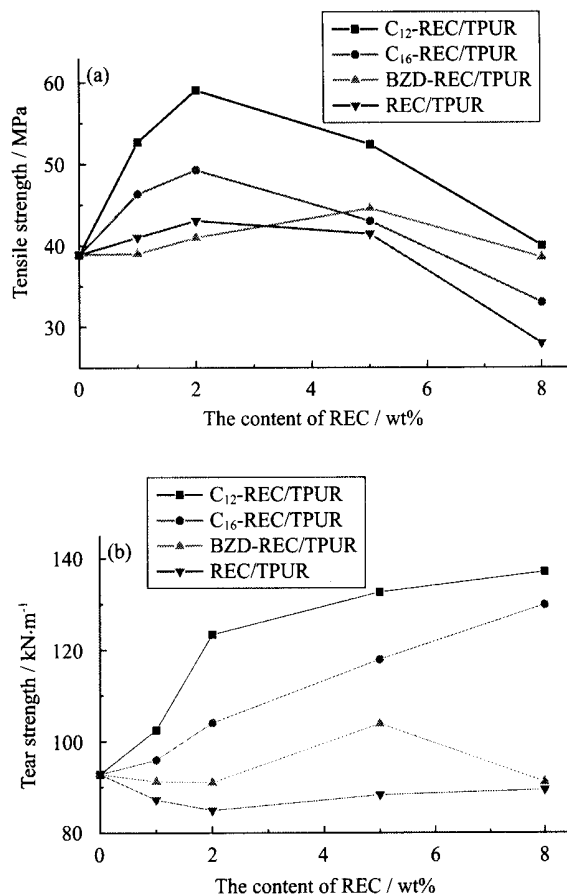


图 7 REC/TPUR 复合材料的机械性能随 REC 含量变化曲线

Fig. 7 The mechanical properties of different REC/TPUR composites with various REC content

佳。随 REC 含量的增加, 拉伸强度先是增加而后降低, 在 2 wt% 含量时达到最大值, 其中 C_{12} -REC/TPUR 由纯 TPUR 的 38.87 MPa 提高到 57.93 MPa, 增幅达 52%。撕裂强度则随 REC 含量的增加而增加, 在 2 wt% 含量时, 由纯 TPUR 的 92.8 kN/m 提高到 123.37 kN/m, 增幅达 34%。如此少量的 REC 就可使复合材料的性能有如此大幅度的提高, 这是常规复合材料所不能达到的。由此也可以说明 C_{12} -REC 在 TPUR 中达到了纳米级分散, 形成了 C_{12} -REC/TPUR 纳米复合材料。 C_{16} -REC 在熔融复合前层间膨胀效果最佳, 但复合材料的性能却不如 C_{12} -REC/TPUR。如前所述, 这可能是因为处理剂 C_{16} 不如 C_{12} 与 TPUR 的相容性好, 同时, C_{12} 本身的刚性苯环对材料的力学性能也会有重要贡献。由图 7 还可以看出: 随 REC 含量的增加, BZD-REC/TPUR 的性能先增加后降低, 且在 5 wt% 含量时才达到最大值。这也可以说明 BZD-REC 发生了交联,

形成了较大的团聚体,达到同样的分散和增强效果,BZD-REC的用量自然要大于C₁₂-REC和C₁₆-REC。

3 结 论

(1) 通过熔融插层复合法可使TPUR插入到REC的层间,从而制得插层型REC/TPUR纳米复合材料。

(2) 处理剂的选择在REC/TPUR纳米复合材料的制备过程中起着至关重要的作用。选用适当的有机处理剂插入REC层间后可更好地改善它与TPUR的相容性,其中以十二烷基芳基季铵盐C₁₂处理的REC与TPUR的相容性最好。

(3) REC的有机化处理条件对复合材料的力学性能有重要影响。其中,在其它处理条件不变的情况下,用处理2h的REC制得的纳米复合材料的力学性能最佳。

(4) C₁₂-REC/TPUR的力学性能有大幅度提高,加入2wt% REC时,拉伸强度和撕裂强度分别由38.87MPa和92.8kN/m提高到57.93MPa和123.37kN/m,增幅分别达49%和34%。

参考文献:

- [1] Shelley J S, Mather P T, Devries K L. Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites [J]. *Polymer*, 2001, 42: 5849- 5858
- [2] Francisco J Medellin-Rodriguez, Christian Burger, Benjamin S Hsiao, *et al*. Time-resolved shear behavior of end-tethered Nylon 6-clay nanocomposites followed by non-isothermal crystallization [J]. *Polymer*, 2001, 42: 9015- 9023
- [3] Agag T, Koga T, Takeichi T. Studies on thermal and mechanical properties of polyimide-clay nanocomposites [J]. *Polymer*, 2001, 42: 3399- 3408
- [4] 雷 勇, 刘宇锋, 江璐霞, 等. 蒙脱土/聚酰亚胺纳米复合薄膜的制备 [J]. *复合材料学报*, 2002, 19(3): 42- 45
- [5] Nam Pham Hoai, Maiti Pralay, Okamoto Masami, *et al*. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites [J]. *Polymer*, 2001, 42: 9633- 9640
- [6] Park Cheon Il, Park O Ok, Lim Jae Gon, Kim Hyun Joon. The fabrication of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties [J]. *Polymer*, 2001, 42: 7465- 7475
- [7] Chen T K, Tien Y I, Wei K H. Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites [J]. *Polymer*, 2000, 41: 1345- 1353
- [8] Suh D J, Lim Y T, Park O O. The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods [J]. *Polymer*, 2000, 41: 8557- 8563
- [9] 吕建坤, 柯毓才, 漆宗能, 等. 环氧树脂/粘土纳米复合材料的制备与性能研究 [J]. *复合材料学报*, 2002, 19(1): 117- 121.
- [10] 江 涛, 刘源骏. 累托石 [M]. 湖北: 湖北科学技术出版社, 1989, 9: 40- 52
- [11] 傅明源, 孙酩经. 聚氨酯弹性体及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999, 6: 7- 11.
- [12] 霍尔登 G, 莱格 N R, 等. 热塑性弹性体 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000, 3: 39- 44
- [13] 王立新, 蹇锡高, 袁金凤, 等. 环氧树脂-蒙脱石纳米复合材料制备与形成机理 [J]. *大连理工大学学报*, 2000, 40(6): 681- 684