

研究论文

# 梳状支链水性聚氨酯/蒙脱土 复合材料结构与性能

陈勇军, 刘 芳, 邓湘华, 贾德民, 罗远芳  
(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510641)

**摘要:** 以自制的新型梳状支链聚合物二醇和蒙脱土为原料, 采用原位插层聚合技术制备了梳状支链结构水性聚氨酯/蒙脱土 (CWPU/MMT) 复合材料, 着重考察了蒙脱土对 CWPU/MMT 复合材料力学性能、耐热性能和耐水性能的影响。结果表明, 在 CWPU/MMT 复合材料中,  $\text{Na}^+$ -MMT 以团聚体存在于 CWPU 中, 分散不均匀, 观察不到  $\text{Na}^+$ -MMT 的插层结构, 对材料的力学性能和耐热性没有明显的影响, 反而显著降低了材料的耐水性; 2T-MMT 和  $\text{C}_{18}$ -MMT 在 CWPU 中分散均匀, 可同时观察到 OMMT 的插层结构和 OMMT 的剥离片层, 能明显提高材料的力学性能、耐热性和耐水性, 其中以 2T-MMT 对 CWPU 力学性能、耐热性和耐水性的提高最为显著。

**关键词:** 梳状支链结构; 水性聚氨酯; 蒙脱土; 复合材料

**中图分类号:** TQ 323. 8

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0438 - 1157 (2008) 03 - 0761 - 05

## Structure and properties of comb-branched water-borne polyurethane/ montmorillonite nanocomposites

CHEN Yongjun, LIU Fang, DENG Xianghua, JIA Demin, LUO Yuanfang

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, Guangdong, China)

**Abstract:** Comb-branched water-borne polyurethane/ montmorillonite (CWPU/MMT) nanocomposites were prepared using comb-branched polymeric diols and montmorillonite as raw materials by *in situ* intercalating polymerization. The effect of the structure of MMT in CWPU matrix on the mechanical properties, heat-resistance and water-resistance of CWPU/MMT nanocomposites was studied.  $\text{Na}^+$ -MMT was aggregated in CWPU matrix, which had no influence on the mechanical properties and heat-resistance of nanocomposites and reduced the water-resistance of nanocomposites. 2T-MMT and  $\text{C}_{18}$ -MMT were distributed uniformly with intercalated and exfoliated layers into the CWPU matrix, which results in obvious improvement of mechanical properties, heat-resistance and water-resistance of nanocomposites. 2T-MMT was more effective than  $\text{C}_{18}$ -MMT for the modification on CWPU.

**Key words:** comb-branched structure; water-borne polyurethane; montmorillonite; composites

### 引 言

水性聚氨酯在保留了聚氨酯弹性体优异性能的

基础上, 以水为分散介质, 具有使用安全、无毒、不燃、不污染环境等特性, 已在涂料和胶黏剂等方面得到了广泛的应用。但是水性聚氨酯涂层耐水

2007 - 05 - 29 收到初稿, 2007 - 07 - 12 收到修改稿。

联系人及第一作者: 陈勇军 (1977 —), 男, 硕士。

基金项目: 广东省自然科学基金项目 (039172)。

Received date: 2007 - 05 - 29.

Corresponding author: CHEN Yongjun. E - mail: psyjchen@126.com

Foundation item: supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province (039172).

性、耐热性不佳和粘接力易受水分影响等缺点，在一定程度上制约着其应用领域的拓展。目前为此而进行的各种改性研究已成为水性聚氨酯领域的热点课题之一。据报道，在水性聚氨酯的分子链上引入疏水支链可提高其耐水性和粘接力，将蒙脱土以纳米尺寸分散于水性聚氨酯中，可改善其耐热性能和力学性能<sup>[1-5]</sup>。本文在作者前期合成梳状支链水性聚氨酯的基础上<sup>[6]</sup>，以自制的新型梳状支链聚合物二醇和蒙脱土为原料，采用原位插层聚合技术制备了梳状支链结构水性聚氨酯/蒙脱土 (CWPU/MMT) 复合材料，着重考察了蒙脱土对 CWPU/MMT 复合材料力学性能、耐热性能和耐水性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI): 工业品, 德国拜耳公司, 使用前未经处理; 聚己内酯二醇 (PCL Diol): 羟值  $56 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ , 日本三井公司, 使用前  $80^\circ\text{C}$  真空干燥 12 h; 梳状支链聚合物二醇: 羟值  $37 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ , 相对分子质量为 3027, 参照文献 [6] 自制, 结构如图 1 所示; 二羟甲基丙酸 (DMPA): 工业品, 瑞士 Perstop 公司, 使用前  $80^\circ\text{C}$  真空干燥 12 h; 月桂酸二丁基锡: 化学纯, 广州化学试剂厂, 使用前未经处理; *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP): 工业品, 南京瑞泽精细化工有限公司; 丙酮: 化学纯, 广州化学试剂厂; 三乙胺: 化学纯, 广州化学试剂厂; 乙二胺: 化学纯, 广州化学试剂厂; 后 4 种原料使用前经 4A 分子筛干燥 24 h; 去离子水: 自制。DK1N 有机蒙脱土 (十八烷基三甲基季铵盐改性,  $\text{C}_{18}$ -MMT)、DK4 有机蒙脱土 (二甲基二氢化牛脂基季铵盐改性, 2T-MMT) 和钠基蒙脱土 ( $\text{Na}^+$ -MMT), 浙江丰虹黏土化工有限公司。

### 1.2 CWPU/MMT 复合乳液的制备

在装有搅拌浆和温度计的三口烧瓶中依次加入 54.0 g 梳状支链聚合物二醇、36.0 g PCLD 和 4.3 g 蒙脱土 (占 CWPU 总质量 3%), 加热至  $70^\circ\text{C}$  搅拌 4 h, 然后加入 40.8 g IPDI 和计量的月桂酸二丁基锡, 在  $80^\circ\text{C}$  搅拌反应 2 h, 此时按文献 [6] 的方法, 测得体系的 NCO 转化率为 19.20% (NCO 的理论转化率为 19.50%), 然后降温至  $60^\circ\text{C}$ , 加入含 8.3 g DMPA 的 NMP 溶液继续反应 2 h, 并按文献 [6] 的方法, 测得体系的 NCO 转化率为 52.85% (NCO 的理论转化率为 53.17%),

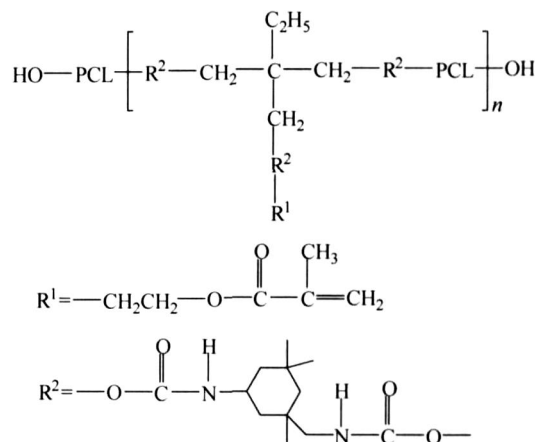


图 1 梳状支链聚合物二醇结构

Fig. 1 Structure of comb-branched polymeric diols

再用 5.6 g 的三乙胺中和, 降温并加入少量丙酮降黏, 制得具有梳状支链结构的聚氨酯预聚物/蒙脱土复合物丙酮溶液, 将该复合物丙酮溶液冷却至  $5 \sim 10^\circ\text{C}$  后, 注入到 196 g 冷却的去离子水中高速搅拌乳化, 并加入 4.7 g 乙二胺扩链, 最后在  $40^\circ\text{C}$  下抽真空除去丙酮, 制得固含量为 40% 的 CWPU/MMT 复合乳液。

### 1.3 CWPU/MMT 复合乳液胶膜的制备

将 CWPU/MMT 复合乳液置于由聚丙烯制成的平面模具中, 先在  $50 \sim 60^\circ\text{C}$  下干燥 24 h, 再于  $40^\circ\text{C}$  下真空干燥 48 h, 即得分析测试用胶膜。

### 1.4 分析测试

XRD 测试: 用 D/MAX- 型粉末衍射仪在  $2\theta$  为  $1^\circ \sim 30^\circ$  范围内以  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  对样品进行 X 射线衍射扫描。测试条件: Cu 靶, K 射线, 波长 0.154 nm, 电压 40 kV, 电流 30 mA。

透射电镜 (TEM) 测试: 在液氮中对 CWPU/MMT 胶膜进行超薄冷冻切片, 用透射电子显微镜 (TECNAI G<sup>2</sup> 12, 荷兰 FEI 电子光学有限公司) 观察样品结构形态。

力学性能测试: 按 GB 528—1998 在万能试验机 (型号 GT-TCS-2000) 上测试样品力学性能, 样品裁成哑铃形, 拉伸速度  $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , 取 5 条试样的算术平均值作最终结果。

动态热机械性能测试: 采用美国 TA 公司 ARES 流变仪 (型号 RDA-3) 测试样品动态热机械性能, 长方形夹具, 样品裁成  $40 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  大小, 采用扭转模式, 频率 1 Hz, 升温速率  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 温度范围  $25 \sim 150^\circ\text{C}$ , 应变 1%。

吸水率测试: 将干燥好的胶膜裁成  $30 \text{ mm} \times$

30 mm × 1 mm 大小的试片, 称重后, 放入蒸馏水中浸泡, 每隔一定时间取出, 用滤纸吸干表面水分, 称重, 并按下式计算吸水率

$$\text{吸水率} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\%$$

式中  $W_0$  为浸泡前胶膜的质量, g;  $W_1$  为浸泡后胶膜的质量, g。

表面接触角的测定: 用日本协和株式会社 CA-A 型接触角测试仪测定样品表面对水的接触角, 测 5 点, 取算术平均值作最终结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CWPU/MMT 复合材料 XRD 分析

图 2 是 MMT 和 CWPU/MMT 纳米复合材料 XRD 谱。从图 2 可见,  $C_{18}$ -MMT 在  $2\theta = 3.77^\circ$  有衍射峰, 对应层间距 2.34 nm, 2T-MMT 在  $2\theta$  为  $2.47^\circ$  和  $4.52^\circ$  有衍射峰, 对应层间距 3.57 nm 和 1.87 nm,  $Na^+$ -MMT 在  $2\theta = 5.86^\circ$  有衍射峰, 对应层间距 1.50 nm, 而 CWPU/ $C_{18}$ -MMT 和 CWPU/2T-MMT 纳米复合材料的 XRD 曲线在  $2\theta < 5^\circ$  下没有衍射峰, 说明有一部分有机蒙脱土 (OMMT) 在水性聚氨酯基材中被剥离或形成了层间距大于 5 nm 的插层结构, 这一结论可在后面 TEM 的结果中得到进一步的证实; 但是 CWPU/ $C_{18}$ -MMT 和 CWPU/2T-MMT 纳米复合材料的 XRD 曲线在  $2\theta = 6.58^\circ$  处观察到新的衍射峰, 而且该衍射峰对应的层间距仅为 1.34 nm, 比  $Na^+$ -MMT 的层间距还要小 0.16 nm, 作者认为该衍射峰一方面可能是聚氨酯链在蒙脱土层间形成近程有序排列产生的次级衍射峰, 这种次级衍射现象在其他聚氨酯/蒙脱土纳米复合体系中有报道<sup>[7]</sup>; 另一方面也可能是有机蒙脱土 (OMMT) 层间的插层剂长链烷基季铵盐在 CWPU 的制备过程中起了外乳化剂的作用, 影响了 OMMT 的插层效果, 导致了蒙脱土层间距的减少。但 CWPU/ $Na^+$ -MMT 复合材料的 XRD 曲线在  $2\theta = 5.87^\circ$  处仍存在衍射峰, 并且与  $Na^+$ -MMT 的衍射峰角度一样, 表明  $Na^+$ -MMT 在聚合过程中层间距基本没有变化, 即聚合物链没有插层到  $Na^+$ -MMT 层间。

### 2.2 CWPU/MMT 复合材料的 TEM 分析

图 3 分别为 CWPU/2T-MMT (a)、CWPU/ $C_{18}$ -MMT (b) 和 CWPU/ $Na^+$ -MMT (c) 的 TEM 照片。图中白色代表 CWPU 相, 黑色代表

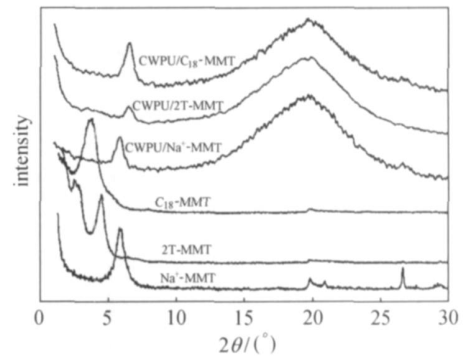
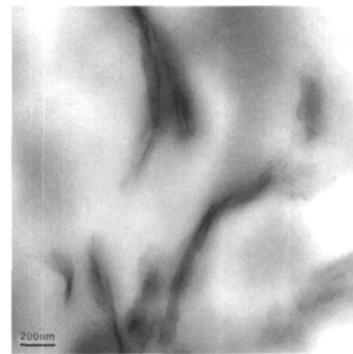


图 2 MMT 和 CWPU/MMT 复合材料的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of MMT and CWPU/MMT



(a) CWPU/2T-MMT



(b) CWPU/ $C_{18}$ -MMT



(c) CWPU/ $Na^+$ -MMT

图 3 CWPU/MMT 复合材料的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photos of CWPU/MMT nanocomposites

MMT 相。从图 3 可见, 2T-MMT 和  $C_{18}$ -MMT 在 CWPU 基质中无序均匀分散, 两相界面模糊, 并可同时观察到 MMT 的插层结构和 MMT 的剥离片层, 而且片层间距更大的 2T-MMT 的插层效果比  $C_{18}$ -MMT 的好, 形成的 MMT 剥离片层也比  $C_{18}$ -MMT 的多, 但  $Na^+$ -MMT 在 CWPU 中仍然团聚, 分散不均匀, 与 CWPU 结合界面清晰, 而且在 CWPU 中观察不到  $Na^+$ -MMT 被插层的形态, 这是因为 2T-MMT 和  $C_{18}$ -MMT 都是经过有机化改性, 片层间距较大, 作用力较弱, 在原位插层聚合时, 片层间可以充当缩合反应生成聚氨酯链的场所, 容易形成 MMT 的插层结构或剥离片层, 而  $Na^+$ -MMT 的片层间作用力较强, 虽然也是采用原位插层聚合技术, 但无法在片层间发生缩合反应, 生成的聚氨酯链也缺乏插层的驱动力。

### 2.3 MMT 对 CWPU/MMT 复合材料力学性能的影响

3 种不同的 MMT 制备的 CWPU/MMT 纳米复合材料的力学性能列于表 1。从表 1 可见, CWPU/MMT 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都有不同程度的提高, 其中 2T-MMT 对 CWPU 拉伸强度和断裂伸长率的提高比  $C_{18}$ -MMT 更明显, 而  $Na^+$ -MMT 对 CWPU 拉伸强度的提高没有明显的效果, 该结果可通过 MMT 在 CWPU 中的分散形态得到解释。从前面 XRD 和 TEM 分析可知,  $Na^+$ -MMT 在 CWPU 中团聚, 分散不好, 只能起无机填料的作用, 而且加入的量很少, 因此, 不会对 CWPU 的力学性能产生明显的影响; 而  $C_{18}$ -MMT 和 2T-MMT 在 CWPU 中以插层结构和剥离片层存在, 此时 OMMT 的纳米结构在 CWPU 中起到物理交联点作用, 从而赋予了 CWPU 更优越的力学性能, 而且力学性能随 CWPU 对 MMT 插层效果的提高和形成 MMT 剥离片层的比例的增加而增大。

### 2.4 MMT 对 CWPU/MMT 复合材料动态储能模量的影响

聚氨酯硬段玻璃化温度一般在 60 ~ 80 之间<sup>[8]</sup>, 当温度超过其硬段玻璃化温度时, 其力学性能变得非常低, 而以纳米尺寸在聚合物中分散的 MMT 可显著提高材料耐热性能已有文献报道, 为了考察 MMT 对 CWPU 耐热性能的影响, 作者用流变仪研究了 CWPU/MMT 复合材料的动态储能模量  $G'$  随温度的变化, 实验结果如图 4 所示。从

表 1 不同 MMT 制备的 CWPU/MMT 复合材料力学性能

Table 1 Mechanical properties of CWPU/MMT nanocomposites		
Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
CWPU	24.8	360
CWPU/ $C_{18}$ -MMT	29.2	439
CWPU/2T-MMT	37.1	460
CWPU/ $Na^+$ -MMT	25.4	417

图 4 可见, CWPU 和 CWPU/MMT 复合材料的  $G'$  随着温度升高都下降, 但 3 种 CWPU/MMT 复合材料的  $G'$  又存在差异。CWPU/ $Na^+$ -MMT 复合材料的  $G'$  在整个温度范围内都接近纯 CWPU;  $CWPU/C_{18}$ -MMT 复合材料的  $G'$  在温度低于 90 时明显高于纯 CWPU, 当温度超过 90 时, 其  $G'$  与纯 CWPU 相接近; 而 CWPU/2T-MMT 复合材料的  $G'$  在整个测试温度范围内都比纯 CWPU 要高, 在 80 时 CWPU/2T-MMT 复合材料的  $G'$  仍可达 11.3 MPa, 而此时纯 CWPU 的  $G'$  已降至 3.3 MPa。很明显, 在这 3 种 MMT 中, 2T-MMT 对 CWPU 的耐热性提高最显著, 这是因为 MMT 片层以纳米尺寸在 CWPU 中分散时, 与 CWPU 分子链间存在强烈的相互作用, 限制了 CWPU 分子链运动的缘故。

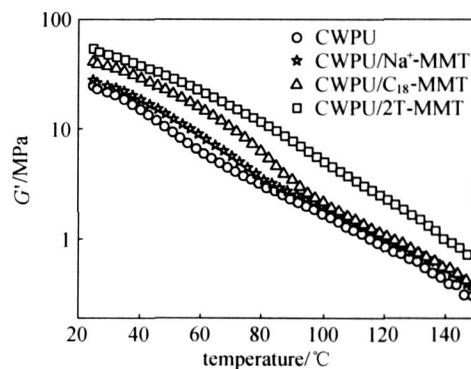


图 4 CWPU/MMT 复合材料储能模量  $G'$  与温度的关系

Fig. 4 Plots of storage modulus  $G'$  of CWPU/MMT vs temperature

### 2.5 MMT 对 CWPU/MMT 复合材料耐水性的影响

作者以表面接触角和吸水率作为材料耐水性的评价指标, 考察了 MMT 对 CWPU/MMT 复合材料耐水性的影响, 实验结果见图 5 和图 6。

从图 5 可见, 纯 CWPU 胶膜对水的表面接触角比较低, 表面接触角随接触时间增加下降很快, 20 min 后表面接触角从起始的 81° 降至 52°; 加入 3% (质量) MMT 后, CWPU/MMT 复合材料对

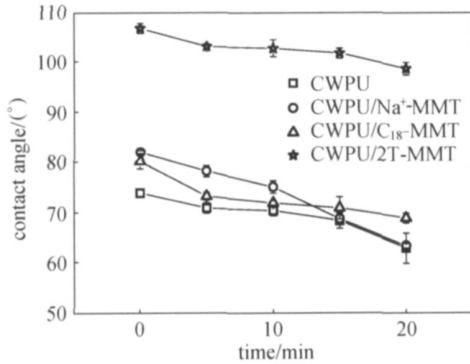


图5 MMT对CWPU表面接触角影响

Fig. 5 Contact angles of CWPU/MMT nanocomposites

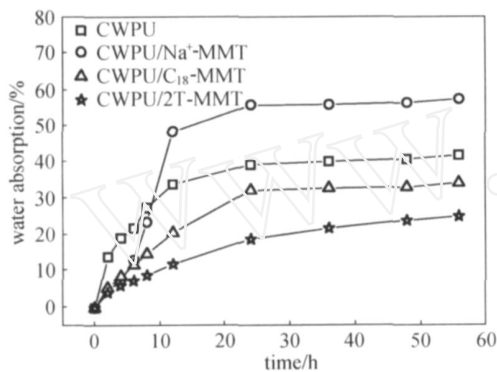


图6 MMT对CWPU吸水率的影响

Fig. 6 Water absorption of CWPU/MMT nanocomposites

水的表面接触角都有不同程度的提高,并且随接触时间增加表面接触角下降比纯CWPU慢,表面疏水能力依次为CWPU/2T-MMT > CWPU/C<sub>18</sub>-MMT > CWPU/Na<sup>+</sup>-MMT > CWPU,其中CWPU/2T-MMT复合材料对水的表面接触角高达107°,即使在与水接触20 min后,表面接触角仍大于90°,说明CWPU/2T-MMT复合材料表面具有很强的疏水性,这是因为2T-MMT层间含有疏水性很强的双氢化牛脂基插层剂,在乳液成膜过程中,插层剂在表面富集,提高了CWPU/2T-MMT胶膜的疏水性。

图6结果显示,在去离子水中浸泡24 h后,CWPU/Na<sup>+</sup>-MMT复合物胶膜吸水性最强,吸水率达56%;纯CWPU次之,达39%;CWPU/C<sub>18</sub>-MMT和CWPU/2T-MMT分别为32%和19%,这一结果与MMT自身的亲疏水性能和在CWPU中的结构密切相关。Na<sup>+</sup>-MMT本身具有很强的亲水性,吸收水的能力较强,体现为CWPU/Na<sup>+</sup>-MMT复合材料的吸水率比纯CWPU

乳液胶膜的要大,而OMMT本身具有较强的疏水性,再加上OMMT在CWPU中以纳米片层存在,对水在CWPU中的迁移产生一定的阻隔作用,因此CWPU/OMMT纳米复合材料吸水率大大降低。

### 3 结论

(1) 在原位插层聚合法制备的CWPU/MMT复合材料中,Na<sup>+</sup>-MMT以团聚体存在于CWPU中,分散不均匀,观察不到Na<sup>+</sup>-MMT的插层结构,对材料的力学性能和耐热性没有明显的影响,反而显著降低了材料的耐水性。

(2) 2T-MMT和C<sub>18</sub>-MMT在CWPU中分散均匀,可同时观察到OMMT的插层结构和OMMT的剥离片层,能明显提高材料的力学性能、耐热性和耐水性,其中以2T-MMT对CWPU力学性能、耐热性和耐水性的提高最为显著。

### References

- [1] Douglas R Moore. Aqueous polyurethane dispersions useful for preparing polymers with improved moisture resistance properties: US, 6524978 B1. 2003
- [2] Hu Qiaoling (胡巧玲). Preparation of hydrolyzation resistant polyester polyurethane adhesive: CN, 1390907. 2003
- [3] Zhan Zhongxian (詹中贤). The effect of polyol performance of polyurethane adhesive. *Polyurethane Industry* (聚氨酯工业), 2006, 21 (1): 28-30
- [4] Hsueh Tsing Lee, Jiunn-Jer Hwang, Hsiu-Jiant Liu. Effects of ionic interactions between clay and waterborne polyurethanes on the structure and physical properties of their nanocomposite dispersions. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44 (19): 5801-5807
- [5] Qu Jinqing (瞿金清), Chen Huanqin (陈焕钦). Development of waterborne polyurethane paints. *Polymer Materials Science and Engineering* (高分子材料科学与工程), 2003, 19 (2): 43-47
- [6] Deng Xianghua, Liu Fang, Luo Yuanfang, et al. Preparation, characterization and application of polymeric diols with comb-branch structure and their nanocomposites containing montmorillonites. *European Polymer Journal*, 2007, 43 (3): 704-714
- [7] Jir-hae Chang, Yeong-uk An. Nanocomposites of polyurethane with various organoclays: thermomechanical properties, morphology, and gas permeability. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2002, 40 (7): 670-677
- [8] Liangsong Teo, Chuhyung Chen, Jenfeng Kuo. Fourier transform infrared spectroscopy, study on effects of temperature on hydrogen bonding in amine-containing polyurethanes and poly(urethane-urea)s. *Macromolecules*, 1997, 30 (6): 1793-1799