

活性偶联剂改性纳米凹凸棒/ 不饱和聚酯聚氨酯复合材料的研究

杨保平 魏小赟 崔锦峰 陈碧碧 崔卓 郭军红*

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘要 采用丙烯酰氯和 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)通过取代反应合成活性偶联剂,纳米凹凸棒(AT)经活性偶联剂改性后与不饱和聚酯聚氨酯树脂接枝得到不饱和聚酯聚氨酯纳米复合材料。用 X 射线衍射(XRD)、红外吸收光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)、力学性能等检测对纳米复合材料的结构与性能进行了表征。结果表明当加入质量分数为 1.5% 的改性纳米 AT 时,纳米复合材料的晶型没有被破坏。纳米粒子不但能够在 UPPU 基体中达到均匀分散,且其机械性能有一定改观。

关键词 活性偶联剂,不饱和聚酯聚氨酯,纳米凹凸棒,纳米复合材料,力学性能

Research of unsaturated polyester polyurethane(UPPU)/ attapulgite(AT)modified with active coupling agent

Yang Baoping Wei Xiaoyun Cui Jinfeng Chen Bibi Cui Zhuo Guo Junhong

(Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Acryloyl chloride was firstly modified with 3-aminopropyltriethoxysilane(KH550) by substitution reaction to obtain a new type of active coupling agent. Then attapulgite(AT) was modified with this new coupling agent and the UPPU/AT nanocomposites were prepared by chemical grafting method. The properties of material were investigated by XRD, FTIR, SEM and mechanics performance testing. Results showed that when the mass fraction of modified AT was 1.5wt%, the crystal form of material had not been destroyed. Nanoparticles can not only uniformly dispersed in the UPPU matrix, but also its tensile properties was certainly improved.

Key words active coupling agent, unsaturated polyester polyurethane, nano attapulgite, nanocomposite, mechanical property

聚氨酯材料具有高弹性、良好的挠曲性、较高的杨氏模量以及优良的耐磨性能^[1-2],良好的耐油、耐脂和耐许多溶剂等优良的性能,此外产品形态多样、成型工艺简便,因而被广泛应用于各行业^[3-4]。但其强度不高,耐热、抗静电等性能差,限制其进一步的应用。针对这些不足,一些研究者采用有机硅、丙烯酸树脂、环氧树脂以及与塑料共混和短纤维填充等对其进行改性,以满足不同部门对聚氨酯材料性能的要求^[5-7]。近年来,纳米改性已经成为聚合物改性的主要手段之一。纳米粒子具有与宏观颗粒所不同的特殊的体积效应、表面界面效应和宏观量子隧道效应等,因而表现出独特的光、电、磁和化学特性^[8-12],与普通改性聚合物相比,聚氨酯/纳米复合材料力学性能有较大提高,利用纳米独特的性能改性聚氨酯已成为现在研究的热点^[13-14]。凹凸棒石粘土矿物组成复杂多变,其中主要矿物颗粒细小,包括石英等矿物都呈现微米以下颗粒,分离提纯较为困难,容易发生团聚现象,与聚合物的亲和性较差^[15-19]。因此,一般先对其进行表面改性然后再进行使用。通常采用的方法是有机改性,即使用诸如硅烷偶联剂、铝酸酯

偶联剂、钛酸酯偶联剂、十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基二甲基苄基氯化铵、三乙醇胺、乙醇胺等改性剂对其进行处理^[20-22]。本研究通过使用活性偶联剂对纳米凹凸棒进行改性,再与不饱和聚酯聚氨酯树脂通过化学接枝法^[23]制备出了不同含量的改性纳米复合材料。通过红外吸收光(FT-IR)、扫描电镜(SEM)、热失重分析(TGA)、X 射线衍射(XRD)、力学性能分析等测试方法对其结构与性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂

纳米凹凸棒(AT,工业级),江苏玖川纳米材料科技有限公司,1200目;不饱和聚酯聚氨酯树脂(UPPU),自制,分子量分布为 5000~6000;盐酸、氢氧化钠、苯乙烯、无水乙醇均为化学纯,天津市巴斯夫化工有限公司;丙烯酰氯(化学纯),上海达瑞精细化学品有限公司;硅烷偶联剂(KH550,工业级),济南创世化工有限公司;过氧化甲乙酮、环烷酸钴均为化学纯,

基金项目:甘肃省自然科学基金计划(1112RJZA019);甘肃省高校科研基本业务费

作者简介:杨保平(1968—),男,教授,博士生导师,主要从事高分子化工及表面成膜材料(涂料、印刷油墨)的教学和科研工作。

联系人:郭军红。

国药集团化学试剂有限公司;消泡剂 K3-迪高(工业级),东莞市力胜化工有限公司。

1.2 表征手段

FT-IR 测试采用美国 Nicolet iS5 型傅里叶红外光谱仪, KBr 压片, 扫描波长为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; XRD 测定用日本 Rigaku 公司 D/Max-2400 型衍射仪, 收集样品在 $10 \sim 70^\circ$ 之间的衍射数据; 扫描电镜 (SEM) 测试采用 JSM-6701F 型扫描电子显微镜观察试样的形态, 所有样品均进行喷金处理; 力学性能测试按照 GB/T2567-2008 的要求进行检测。

1.3 实验过程

1.3.1 活性偶联剂的制备

称取 22.14g 的 KH550 于 50mL 的带有温度计、机械搅拌、冷凝装置、排气装置的四口烧瓶中, 放入带有冰块的水浴锅中, 保持反应体系温度为 6°C , 开启搅拌, 然后称取 2.986g 的丙烯酰氯于恒压漏斗中, 保持每滴 45s 的速度将其缓慢滴加到装有 KH550 的四口烧瓶中, 及时排除里面产生的 HCl 气体, 滴加完毕后于 6°C 保温反应 5h, 出料即得到活性偶联剂。

1.3.2 改性纳米凹凸棒的制备

将 30g 的纳米凹凸棒倒入 1000mL 的烧杯中, 加入 950mL 去离子水, 机械高速搅拌 40min 后加入溶有 0.6g 的六偏磷酸钠水溶液 50mL, 搅拌均匀静置 12h, 倾出上层悬浮液, 再加蒸馏水倾出上层悬浮液, 直至无沉淀产生。悬浮液加入 1mol/L 的 HCl 溶液适量, 超声搅拌 1h, 然后静置 24h, 离心洗涤至溶液 pH 至中性, 将离心好的纳米凹凸棒倒入干净容器中干燥并研磨, 320 目过筛后于 110°C 真空干燥备用。选用苯乙烯为活性稀释剂, 以不饱和聚酯聚氨酯的质量为基准, 称取 1%、1.5%、2%、2.5% 的预处理 AT 于烧瓶中, 加入适量苯乙烯后超声搅拌 2h, 滴加树脂质量 2% 的无水乙醇和蒸馏水配置的 20% 活性偶联剂溶液 (无水乙醇与蒸馏水体积比为 11.25:1), 继续超声搅拌 2h 后即制得备用改性纳米凹凸棒。

1.3.3 活性偶联剂改性 AT/UPPU 纳米复合材料的制备

称取适量 UPPU 于 5 个干净的 50mL 三口烧瓶中, 活性偶联剂用量为树脂量的 2%, 将上述制得的改性纳米凹凸棒分别添加至 UPPU 中, 保持体系温度 65°C , 边机械搅拌边超声搅拌 4h, 充分均匀混合, 真空脱泡后, 按比例分别加入 1% 的引发剂过氧化甲乙酮, 0.1% 的促进剂环烷酸钴, 1% 的消泡剂, 搅拌均匀, 再次真空脱泡。将脱泡所得的改性 AT/UPPU 混合物浇铸成型, 常温固化完成后, 样品保存备用。所得试样分别标号以待检测。

2 结果与讨论

2.1 纳米 AT 的结构表征

2.1.1 FT-IR 光谱分析

图 1 是用丙烯酰氯改性 KH550 后所制得的偶联剂的红外光谱图, 图 2 是 AT 经活性偶联剂处理前后的红外光谱图。由图 1 可知, a 曲线是 KH550 的红外谱图, b 曲线是 KH550 经丙烯酰氯改性后的红外谱图, 对比可发现 b 曲线中出现了新的吸收峰, 3420 cm^{-1} 处的波峰可归属为 N-H 伸缩振动吸收峰; 2930 cm^{-1} 处的波峰可归属为 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ 中的 C-H 伸缩振动吸收峰; 1740 cm^{-1} 处的波峰可归属为酯类 C=O 伸缩振动

吸收峰; $750 \sim 700$ 没有出现 Cl 的较强吸收峰, 说明 Cl 已经被 N 替换, 丙烯酰氯已成功接枝到 KH550 上面。由图 2 可知, 处理后的 AT 在 2935 cm^{-1} 和 714 cm^{-1} 处 C-H 和 Si-O 的吸收振动峰相对强度增大, 说明经过活性偶联剂处理, AT 表面有偶联剂存在。

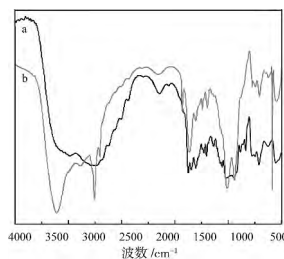


图 1 改性前后 KH550 红外谱图

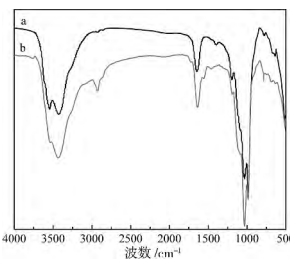


图 2 改性前后纳米凹凸棒的红外光谱图

2.1.2 纳米 AT 的形貌

AT 改性前后的电子显微镜照片如图 3 所示, 可以看出, 经改性后, AT 轮廓较改性前清晰, 堆积现象明显降低, 局部可以看到单个的棒状晶体存在, 长度大约在 $1 \mu\text{m}$ 左右, 这主要是因为经过一系列改性操作后, AT 表面接上了疏水集团, AT 纳米粒子表面活性及表面能态均有所降低, 降低了 AT 之间的电荷作用, 改善了 AT 的疏水性, 从而提高纳米粒子与有机相之间的相容性, 使其能够更好地分散到树脂基体中。

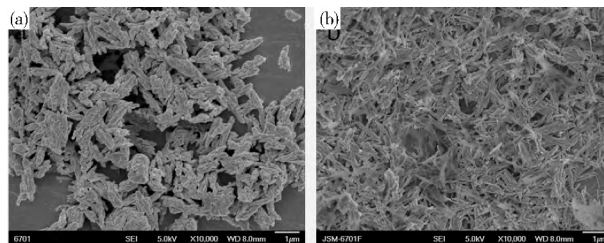


图 3 活性偶联剂改性前后纳米凹凸棒电镜图

2.1.3 XRD 分析

图 4 为纳米凹凸棒改性前后的 X 射线衍射图。a 曲线为改性前的 X 射线衍射图, b 曲线为改性后的 X 射线衍射图。改性后的纳米凹凸棒的 XRD 图较改性前衍射峰的位置和形状稍有变化, 但变化不大。其主要的晶面特征吸收峰都比较明显, 纳米凹凸棒的 110 晶面、311 晶面、200 晶面和 130 晶面等的特征衍射峰未发生明显变化, 纳米凹凸棒仍保持其完好晶形, 活性偶联剂在纳米凹凸棒表面实现了接枝。

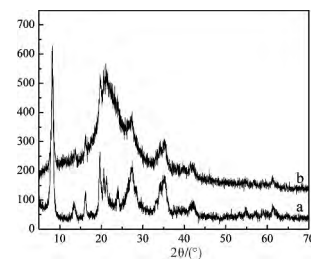


图 4 改性前后纳米凹凸棒的 XRD 谱图

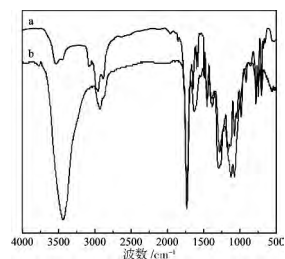


图 5 UPPU 和添加 1.5% 活性偶联剂改性后 AT 的 UPPU 红外光谱图

2.2 改性前后的 UPPU/纳米 AT 复合材料的结构表征

2.2.1 FT-IR 光谱

通过添加不同含量的改性 AT 制得 AT/UPPU 复合材料,以添加 1.5%AT 所制得的复合材料为例,由图 5 可知,a 谱线为不饱和聚酯聚氨酯产物。3381 cm^{-1} 处的峰为聚氨酯主链结构中的 N-H 和端羟基 O-H 的伸缩振动峰,1722 cm^{-1} 处为氨基甲酸(-NHCOO-)的 C=O 基的伸缩振动峰。而在 2260 cm^{-1} 处没有出现异氰酸酯(-NCO)的特征振动峰,表明所制的聚合物为端羟基不饱和聚酯聚氨酯,添加改性 AT 的不饱和聚酯聚氨酯的傅里叶红外变换光谱表征如图 5 谱线 b 所示。在 1722 cm^{-1} 处出现了氨基甲酸酯的 C=O 伸缩振动的特征峰,在 1592 cm^{-1} 处出现氨基甲酸酯的 N-H 伸缩振动峰,并且在 3440 cm^{-1} 附近有较宽的 N-H 振动峰,这些特征峰位与不

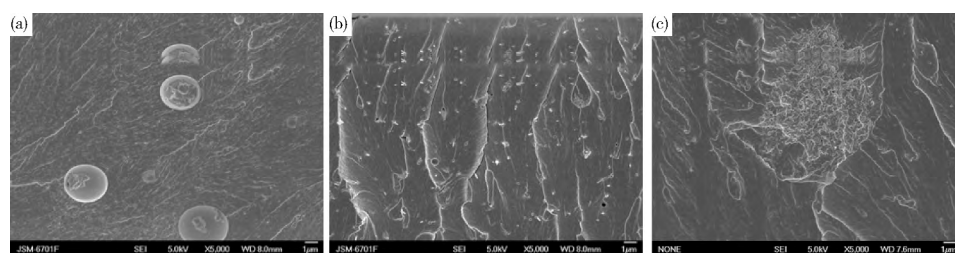


图 6 UPPU 及改性 AT/UPPU 纳米复合材料断面 SEM 图

2.2.3 XRD 分析

从图 7 可看出,未改性 UPPU 和 UPPU/纳米凹凸棒复合材料在约 $2\theta = 20.6^\circ$ 处有 1 个很强的衍射峰。此外,未改性 UPPU 和 UPPU/纳米凹凸棒复合材料显示出相似的 XRD 峰特征。这表明所测样品是典型的非晶态材料,说明少量纳米粒子的加入并不能改变复合材料中基材的晶体结构,只是随着纳米凹凸棒含量的增加,衍射峰强度急剧增加,这可能是由于粒子增强了异相成核数量,使成核速度加快的结果。

2.3 改性 AT/UPPU 纳米复合材料的力学性能

表 1 给出了不同改性纳米凹凸棒含量的复合材料的力学性能测试结果。与纯 UPPU 相比,当纳米凹凸棒加入量少于 1.5% 时,随着纳米凹凸棒含量的增加,AT/UPPU 复合材料复合物的拉伸强度和弯曲强度均有一定改善。拉伸强度和弯曲强度较纯 UPPU 分别提高了 10.5% 和 11.7%。这可能是由于纳米凹凸棒表面含有部分氨基及羟基,在 UPPU 聚合过程中与异氰酸根反应,使得纳米凹凸棒颗粒与 UPPU 基体间存在界面相互作用,从而影响 UPPU 体系中硬段的聚集,导致了复合材料力学性能提高。当纳米凹凸棒含量达到 2.5% 以上时,纳米凹凸棒之间的团聚作用加强,从而削弱了纳米凹凸棒与 UPPU 间相互作用的交联结构,因此复合材料力学性能有所降低^[24]。

表 1 含不同改性纳米凹凸棒含量的复合材料的力学性能

改性凹凸棒土质量分数	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa
0	16	7
1	16.5	7
1.5	17.67	7.82
2.5	15	4.96

饱和聚酯聚氨酯的特征峰位基本吻合,而且部分谱带强度增大,可以初步判断改性 AT 已成功接枝到不饱和聚酯聚氨酯树脂中。

2.2.2 SEM 分析

图 6 为含不同量的改性纳米凹凸棒/UPPU 涂膜断面的 SEM 照片,(a)图是未经改性的 UPPU,其断面较为平滑,裂纹较少,是典型的脆性断裂。从(b)图中可以看到,当添加 1% 及 1.5% 的改性纳米凹凸棒时,纳米凹凸棒能较好地分散到 UPPU 基体中,复合材料断面的纹路出现弯曲,说明其已转变为韧性断裂。这主要是因为作为一种无机刚性纳米粒子,凹凸棒的加入引起了裂纹偏转。图(c)可以看到当添加 2.5% 的改性纳米凹凸棒时,团聚现象十分严重,这严重影响了其力学性能。

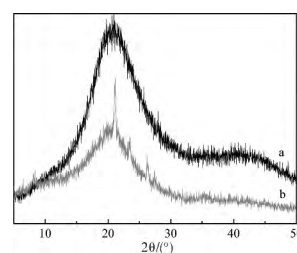


图 7 UPPU 和添加有 1.5% 改性纳米凹凸棒 XRD 谱图

3 结论

AT 经过偶联剂表面修饰后,在 UPPU 基体中的分散状态大大改善,制备的 AT/UPPU 纳米复合材料性能相对 UPPU 树脂有所提高。当添加质量分数为 1.5% 的改性纳米凹凸棒时,样品的拉伸强度,弯曲强度均有很大改善,且在树脂基体中几乎没有团聚现象,可以确定为最佳填充量。这种复合材料可以广泛应用于工业中尤其是塑料行业。当用量继续增大,AT 在树脂基体中会发生局部团聚现象,从而影响了复合材料的力学性能。

参考文献

- [1] 刘益军. 聚氨酯原料及助剂手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2005,10-15.
- [2] 李娟,王景存,韩艳,等. H₁₂MDI 聚氨酯弹性体微相分离研究[J]. 塑料工业,2010,38(6):47-51.
- [3] Pingali Kalyana C, Deng Shuguang, Rockstraw David A. [J]. Powder Technology,2008,187(1):19-26.
- [4] 贾建民,郭睿. 聚氨酯/无机纳米复合材料的应用研究进展[J]. 聚氨酯工业,2010,25(1):6-8.
- [5] 冯林林,张兴元,戴家兵,等. 有机硅改性聚氨酯的合成及其表面性能[J]. 高分子材料科学与工程,2007,23(3):47-50.
- [6] Xu H, Qiu F, Wang Y, et al. [J]. Progress in Organic Coatings, 2012,73(1):47-53.
- [7] 郭俊杰,张宏元. 环氧改性水性聚氨酯胶粘剂在复合薄膜中的应用[J]. 塑料工业,2005,33(11):53-55.
- [8] 刘吉平,郝向阳. 聚合物基纳米改性材料[M]. 北京:科学出版

- 社,2009,9-13.
- [9] Zhang S W, Liu R, Jiang J Q, et al. [J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 70(1): 1-8.
- [10] 张心亚, 沈慧芳, 黄洪, 等. 纳米粒子材料的表面改性及其应用研究进展[J]. 材料工程, 2005, (10): 58-63.
- [11] Mondal S, Hu J L. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(5): 3370-3376.
- [12] 郭军红, 魏小赞, 崔锦峰, 等. 不饱和聚酯树脂改性研究新进展[J]. 中国塑料, 2013, 27(5): 19-22.
- [13] 丁雪佳, 李洪波, 薛海蛟, 等. 纳米改性聚氨酯硬质泡沫塑料的研究进展[J]. 塑料工业, 2009, 37(1): 1-5.
- [14] Yadav S K, Cho J W. [J]. Appl Surf Sci, 2013, 266(2): 360-367.
- [15] 杨福兴, 刘孝恒, 杨小燕, 等. PA6/有机化凹凸棒土复合材料的制备及其性能研究[J]. 塑料工业, 2010, 38(8): 29-33.
- [16] Wang Chiahao, Maria L Auad, Norma E. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(4): 2562-2570.
- [17] 马玉恒, 方卫民, 马小杰. 凹凸棒土研究与应用进展[J]. 材料导报, 2006, 20(9): 43-46.
- [18] 杨保平, 崔锦峰, 周应萍, 等. 纳米凹凸棒无机/有机共聚物涂料的研究[J]. 涂料工业, 2006, 36(8): 21-24.
- [19] Pan H X, Chen D J. [J]. European Polymer Journal, 2007, 43(9): 3766-3772.
- [20] 朱维菊, 高华, 李村, 等. 氨基硅烷偶联剂改性凹凸棒土的制备及其吸附性能[J]. 应用化学, 2012, 29(2): 180-185.
- [21] 黄健花, 王兴国, 金青哲, 等. 超声波处理凹凸棒土的有机改性研究[J]. 中国油脂, 2005, 30(2): 28-30.
- [22] 康文韬, 王刚, 刘少敏. 凹凸棒土在高聚物改性中的作用[J]. 天津化工, 2002(16): 26.
- [23] 庄伟, 贾海军, 王喆, 等. 原位聚合法制备纳米凹凸棒/聚乳酸复合材料[J]. 复合材料学报, 2010, 27(4): 45-51.
- [24] 刘新海, 赵莹, 刘智, 等. 改性纳米炭黑/聚氨酯复合物的制备及表征[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(10): 2096-2100.

收稿日期:2013-12-27

修稿日期:2014-02-12

(上接第 129 页)

将上述 3 种方法的分析结果进行汇总如表 8, 可知:

(1) 从综合评分法来看, E 因素(即反应介质 pH) 是 BL-PAMA 制备实验的主要影响因素, 同时实验中的主要因素不会因为使用不同分析方法而改变, 且在 BLPAMA 制备过程中反应介质 pH 不应太低;

(2) 从 3 种分析方法得出的较优方案来看, 它们基本相同, 这说明只要评价实验指标的原则不变, 用何种分析方法都是可以的, 不会因为使用不同的分析方法而改变较优方案的选择, 特别是对主要影响因素的水平选择;

(3) 对表 8 中 3 种较优方案, 都不是正交实验设计中的 16 组实验。经过进一步验证实验, 结果表明: 3 种不同分析方法所得 BLPAMA 的吸附性能相差不大, 也进一步说明: 正交实验的较优方案不会因使用不同分析方法而改变。

3 结论

(1) 采用溶液聚合法, 成功制备了膨润土/木质素磺酸钠接枝丙烯酰胺-马来酸酐复合吸附树脂(BLPAMA)。正交实验设计所得 BLPAMA 优化制备条件为 $m(\text{LS-Na}) : m(M_{\text{total}}) = 0.5 : 10$, $m(\text{AM}) : m(\text{MAH}) = 3 : 2$, $m(\text{KPS}) = 0.8\%$, $m(\text{NMBA}) = 0.24\%$ (KPS 和 NMBA 的质量均相对于单体总质量), $\text{pH} = 4$ 。

(2) 所得 BLPAMA 树脂在二元 $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 溶液中对 Pb^{2+} 具有良好的选择性吸附性能, 最大 Pb^{2+} 吸附量为 0.852mmol/g , Pb^{2+} 对 Cu^{2+} 的吸附选择性系数为 6.01。

参考文献

- [1] 谢建军, 罗迎社. [J]. 功能材料, 2007, 38(S): 3296-3299.

- [2] Wu Y, Zhang S Z, Guo X Y, et al. [J]. Bioresource Technol, 2008, 99(16): 7709-7715.
- [3] Adhikaria B B, Gurunga M, Alam S, et al. [J]. Chem Eng J, 2013, 231: 90-197.
- [4] Gao Y, Yue Q Y, Gao B Y, et al. [J]. Chem Eng J, 2013, 217: 345-353.
- [5] Guo X Y, Zhang S Z, Shan X Q, et al. [J]. J Hazard Mater, 2008, 151(1): 134-142.
- [6] 王文栋, 张健伟, 郑积烽, 等. [J]. 化工学报, 2013, 64(4): 1478-1484.
- [7] 何新建, 谢建军, 魏玉, 等. [J]. 林业科学, 2011, 47(8): 134-138.
- [8] 何新建, 谢建军, 张绘营, 等. [J]. 化工学报, 2011, 62(4): 1162-1169.
- [9] Parajuli D, Inoue K, Ohto K, et al. [J]. React Funct Polym, 2005, 62(2): 129-139.
- [10] Peternele W S, Winkler-Hechenleitner A A, Pineda E A G. [J]. Bioresource Technol, 1999, 68(1): 95-100.
- [11] 李爱阳, 唐有根. [J]. 环境工程学报, 2008, 2(5): 611-614.
- [12] 王目通, 邓春光, 徐凤. [J]. 三峡环境与生态, 2010, 3(3): 15-19.
- [13] 毛艳, 顾政一, 贺金华, 等. [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(4): 53-56.
- [14] 苑玉凤. [J]. 湖北汽车工业学院学报, 2005, 19(4): 53-56.
- [15] Yao Q X, Xie J J, Liu J X. [J]. Adv Mater Res, 2013, 721: 20-23.

收稿日期:2013-11-19