

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 75/04

C08K 3/34 C08K 5/103



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02129016.4

[43] 公开日 2003 年 2 月 26 日

[11] 公开号 CN 1398921A

[22] 申请日 2002.8.28 [21] 申请号 02129016.4

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 唐 涛 窦立岩 赵忠夫 黄葆同

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料及其制备方法。这类聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料由聚氨酯弹性体、增容剂、有机化蒙脱土和功能性防老剂组成。其制备方法是将蒙脱土经过阳离子交换反应后，再与增容剂进行熔融插层，并借助增容剂增容聚氨酯弹性体和有机化蒙脱土。本发明的纳米复合材料不仅具有蒙脱土均匀分散在聚合物基质中的结构，而且力学性能相对于纯聚氨酯弹性体有明显提高。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料，由 100 份聚氨酯弹性体、5~20 份增容剂、5~12 份有机化蒙脱土、0.5~2 份功能性防老化剂 1010 组成；

所述增容剂具有易于与有机化蒙脱土熔融混合分散的性能，加工温度在 150~200℃ 范围内的官能化聚合物；

所述功能性防老化剂 1010 为四[β-(3,5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇。

2、根据权利要求 1 所述的复合材料，其特征在于，所述增容剂为马来酸酐接枝聚丙烯或苯乙烯-马来酸酐共聚物。

3、一种制备权利要求 1 所述聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料的方法，主要步骤包括：

A) 制备有机化蒙脱土：将阳离子交换容量为 50~150meq/100g 的蒙脱土 1~40 份，在 50~2500 份去离子水中高速搅拌 0.5~10h，将 0.1~20 份阳离子交换剂加入 20~800 份去离子水中，再加 0.1~60 份质子化剂，乳化形成乳液；加热至 50~90℃ 的悬浮液和乳液在搅拌下混合，沉淀，过滤，真空干燥并粉碎得有机化蒙脱土；

B) 制备纳米复合材料母料：将步骤 A 制得的有机化蒙脱土与增容剂以 1:1~3 重量比例于 150~200℃ 熔融混合 5~30 分钟；将所得产品粉碎，并在 40~80℃ 下真空干燥；

C) 制备纳米复合材料：将步骤 B 制得的增容剂/蒙脱土复合物 10~40

份、聚氨酯弹性体 100 份和 0.5~2 份功能性防老化剂 1010，于 150~200 °C 熔融混合 5~30 min，得到聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料；

其中步骤 A 中所述阳离子交换剂为 12-18 碳的伯胺、仲胺、叔胺或季胺；

所述质子化剂为盐酸、磷酸或硫酸。

4、根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述蒙脱土的粒径为 1~100  $\mu\text{m}$ 。

5、根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述阳离子交换剂为十八胺或十六烷基三甲基溴化铵。

6、根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述质子化剂为盐酸。

7、根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，步骤 A 中所述乳液为分散均匀的乳液。

## 聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料，具体地说涉及一种蒙脱土填充聚氨酯弹性体的纳米复合材料。

本发明还涉及上述复合材料的制备方法。

### 背景技术

采用少量一维纳米尺寸的层状无机组分改性聚合物，可以使聚合物的刚性、强度明显提高，而材料比重和透明性与聚合物相比基本不变，同时还可大幅度提高聚合物的热稳定性、阻燃性及阻隔性。许多聚合物可以与层状硅酸盐形成纳米复合材料，如尼龙6、环氧树脂、聚苯乙烯、聚酯、聚丙烯、丁腈橡胶、丁苯橡胶、硅橡胶等。

聚氨酯是一种多功能材料，在许多技术领域如涂料、粘接剂、纤维、泡沫、橡胶、热塑弹性体和复合材料方面有着广泛的应用。通常，改变聚氨酯机械性能的方法有两种：通过异氰酸酯树脂与多羟基醇的逐步聚合反应改变其化学结构；在聚氨酯中加入有机或无机填料。为了减少成本而又能提高其刚性，各种无机填料包括云母、钙硅石都已得到应用。Chemistry of materials, 1998, 10, 3769 中首先报道了聚氨酯弹性体/粘土纳米复合材料的合成。随后, Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry , 1999, 37, 2225 中报道了通过在复合材料中引入少量的聚

( $\epsilon$ -己内酯)/粘土合成了一种新颖的聚氨酯/粘土纳米复合材料。Polymer, 2000, 41, 1345 和 Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82, 1444 也都有关于聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料的合成及性能方面的报道。以上报道的共同之处就是采用的都是原位聚合方法。这种方法的优点在于更易于得到剥离型的纳米复合材料,从而大幅度提高材料的机械性能,但也有其局限性,所选用的原料和改性后的粘土必须有很好的相容性,如果相容性不好,就只能找到一种合适的溶剂来同时溶解原料和分散粘土,这就不可避免的加大成本和造成环境污染。Macromolecules, 1997, 30, 6333 报道了采用熔融法,借助于增容剂的作用制备聚丙烯/粘土纳米复合材料。

#### 发明内容

本发明的目的在于提供一种聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料。

本发明的还一目的在于提供上述复合材料的制备方法。

本发明提供的聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料,由 100 份聚氨酯弹性体、5~20 份增容剂、5~12 份有机化蒙脱土、0.5~2 份功能性防老化剂 1010 组成;其中增容剂具有易于与有机化蒙脱土熔融混合分散的性能,加工温度在 150~200°C 范围内的官能化聚合物,如马来酸酐接枝聚丙烯或苯乙烯-马来酸酐共聚物;功能性防老化剂 1010 为四[ $\beta$ -(3,5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇。

本发明提供的制备方法通过将蒙脱土经过阳离子交换反应后,再与增容剂插层,并借助增容剂的作用使聚氨酯弹性体与有机化蒙脱土进一步插层复合,从而形成聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料。其中增容剂

不但具有易于与有机化蒙脱土熔融混合分散的特性，同时具备一定的插层能力。主要步骤包括：

(1) 有机化蒙脱土的制备：将阳离子交换容量为 50~150meq/100g 的钠蒙脱土 1~40 份，粒径为 1~100  $\mu\text{m}$ ，在 50~2500 份去离子水中高速搅拌 0.5~10h，形成稳定的悬浮体系；将 0.1~20 份阳离子交换剂加入 20~800 份去离子水中，再加 0.1~60 份质子化剂，高速乳化，形成分散均匀的乳液；所用的阳离子交换剂是 12~18 碳的伯胺、仲胺、叔胺或季胺，优选十八胺或十六烷基三甲基溴化铵；所用的质子化剂为盐酸、磷酸或硫酸，优选盐酸；上述加热至 50~90 $^{\circ}\text{C}$  的悬浮液和乳液在高速搅拌下混合，沉淀，过滤，真空干燥并粉碎得有机化蒙脱土；

(2) 纳米复合材料母料制备：将上述经过阳离子交换的蒙脱土与增容剂以 1:1~3 重量比例在加工设备上进行熔融混合，加工温度 150~200 $^{\circ}\text{C}$ ，混合时间 5~30min；将所得产品粉碎，并在 40~80 $^{\circ}\text{C}$  下真空干燥；

(3) 纳米复合材料制备：将上述增容剂插层的蒙脱土 10~40 份、聚氨酯弹性体 100 份、功能性防老剂 1010 0.5~2 份，在加工设备上进行熔融混合，加工温度 150~200 $^{\circ}\text{C}$ ，混合时间 5~30min，得到聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料。

本发明提供的制备方法，通过增容剂对蒙脱土插层作用和增容作用，使得蒙脱土片层以纳米级均匀分散于聚氨酯弹性体基质中，而且二者之间具有良好的界面粘结性能，从而进一步提高了聚氨酯弹性体的性能。

#### 具体实施方式

下面通过实施例进一步说明本发明，但本发明并不限于此。

### 实施例 1

将阳离子交换容量为 115meq/100g 的蒙脱土 32 克加入 80℃ 的 2000ml 去离子水中, 搅拌 1 小时。将 6ml 浓盐酸和 12 克十八胺加入 80℃ 的 1000ml 去离子水中, 用乳化器乳化 3 分钟。然后将该乳液加入到上述蒙脱土的分散液中, 并搅拌 20 分钟。用滤布过滤沉淀物, 80℃ 的去离子水洗涤多次, 用 0.1% 硝酸银溶液检测滤液至无氯离子, 干燥。将上述经过阳离子交换的蒙脱土 30 克与 30 克马来酸酐接枝聚丙烯(1) (马来酸酐含量: 4.55wt%) 在密炼机中熔融混合 15 分钟, 混合温度为 200℃, 转速为 100rpm。将所得产品用万能粉碎机粉碎, 并在 80℃ 下真空干燥 12 小时。取该粉料 6 克与聚氨酯弹性体 54 克和 0.25 克功能性防老剂 1010 在密炼机中熔融混合 10 分钟, 混合温度 200℃, 转速为 100rpm。所得复合材料拉伸弹性模量为 18.2MPa, 拉伸强度为 11.2MPa, 断裂伸长率 620%。

### 实施例 2

蒙脱土有机化改性及其与马来酸酐接枝聚丙烯(2) (马来酸酐含量: 9.1wt%) 混合过程与实施例 1 相同。将所得马来酸酐接枝聚丙烯(2)/蒙脱土=1/1 混合物用万能粉碎机粉碎, 并在 80℃ 下真空干燥 12 小时。取该粉料 6 克与聚氨酯弹性体 54 克和 0.25 克功能性防老剂 1010 在密炼机中熔融混合 15 分钟, 混合温度 200℃, 转速为 100rpm。所得复合材料拉伸弹性模量为 23.2MPa, 拉伸强度为 14.6MPa, 断裂伸长率 810%

### 实施例 3

将阳离子交换容量为 150meq/100g 的蒙脱土 24 克加入 80℃ 的 1500ml 去离子水中, 搅拌 1 小时。将 4.5ml 浓盐酸和 9 克十八胺加入 80℃ 的 750

ml 去离子水中，用乳化器乳化 3 分钟。然后将该乳液加入上述蒙脱土的分散液中，并搅拌 20 分钟。用滤布过滤沉淀物，用 80℃的去离子水洗涤多次，用 0.1%硝酸银溶液检测滤液至无氯离子，干燥。将上述经过阳离子交换的蒙脱土 20 克与 40 克马来酸酐接枝聚丙烯(1)，在密炼机中熔融混合 15 分钟，混合温度 200℃，转速为 100rpm。将所得产品用万能粉碎机粉碎，并在 80℃下真空干燥 12 小时。取该粉料 14.4 克与聚氨酯弹性体 45.6 克和 0.5 克功能性防老剂 1010 在密炼机中熔融混合 15 分钟，加工温度 200℃，转速为 100rpm。所得复合材料拉伸弹性模量为 32.5MPa，拉伸强度为 7.29MPa，断裂伸长率 450%。

#### 实施例 4

蒙脱土有机化改性及其与马来酸酐接枝聚丙烯(2)混合过程与实施例 1 相同。将所得马来酸酐接枝聚丙烯(2)/蒙脱土=2/1 混合物用万能粉碎机粉碎，并在 80℃下真空干燥 12 小时。取该粉料 14.4 克与聚氨酯弹性体 45.6 克和 0.5 克功能性防老剂 1010 在密炼机中熔融混合 15 分钟，混合温度 200℃，转速为 100rpm。所得复合材料拉伸弹性模量为 25.3MPa，拉伸强度为 11.2MPa，断裂伸长率 680%。

#### 实施例 5

蒙脱土有机化改性及其与苯乙烯-马来酸酐共聚物(马来酸酐含量为 12.5%)混合过程与实施例 3 相同。将所得苯乙烯-马来酸酐共聚物/蒙脱土=2/1 混合物用万能粉碎机粉碎，并在 80℃下真空干燥 12 小时。取该粉料 9 克与聚氨酯弹性体 51 克和 0.25 克功能性防老剂 1010 在密炼机中熔融混合 15 分钟，混合温度 200℃，转速为 100rpm。所得复合材料拉伸



弹性模量为 35MPa，拉伸强度为 14.2MPa，断裂伸长率 660%。

### 实施例 6

将阳离子交换容量为 100meq/100g 的蒙脱土 16 克加入 80℃ 的 1000ml 去离子水中，搅拌 1 小时。将 3ml 浓盐酸和 6 克十八胺加入 80℃ 的 500 ml 去离子水中，用乳化器乳化 3 分钟。然后将该乳液加入上述蒙脱土的分散液中，并搅拌 20 分钟。用滤布过滤沉淀物，用 80℃ 的去离子水洗涤多次，用 0.1%硝酸银溶液检测滤液至无氯离子，干燥。将上述经过阳离子交换的蒙脱土 15 克与 45 克苯乙烯 - 马来酸酐共聚物在密炼机中熔融混合 10 分钟，混合温度 200℃，转速为 100rpm。将所得产品用平板硫化机和万能粉碎机粉碎，并在 80℃ 下真空干燥 12 小时。取该粉料 12 克与聚氨酯弹性体 48 克和 0.25 克功能性防老剂 1010 在密炼机中熔融混合 10 分钟，混合温度 200℃，转速为 100rpm。所得复合材料拉伸弹性模量为 38.6MPa，拉伸强度为 12.1Mpa，断裂伸长率为 420%。

### 实施例 7

蒙脱土有机化改性及其与苯乙烯 - 马来酸酐共聚物混合过程与实施例 6 相同。将上述所得苯乙烯 - 马来酸酐共聚物/蒙脱土=3/1 混合物用万能粉碎机粉碎，并在 60℃ 下真空干燥 12 小时。取该粉料 19.2 克与聚氨酯弹性体 40.8 克和 0.5 克功能性防老剂 1010 在密炼机中熔融混合 15 分钟，混合温度 200℃，转速为 100rpm。所得复合材料拉伸弹性模量为 45.2MPa，拉伸强度为 14.5Mpa，断裂伸长率 460%。