

文章编号:1673-0062(2013)03-0082-04

热塑性聚氨酯/凹凸棒土纳米复合材料力学行为研究

廖云,邓昌爱,谭倪,杜可杰

(南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001)

摘要:通过溶液共混法制备了热塑性聚氨酯(TPU)/凹凸棒土(AT)纳米复合材料,研究 AT 的加入对 TPU 基体滞后、拉伸应力软化行为和松弛效应的影响。研究结果显示:随着 AT 的加入,纳米复合材料的滞后圈增大,拉伸应力软化效应增强,应力松弛速率和程度降低。TPU/AT 体系分子链运动模型表明纳米复合材料力学行为的改变,可能是因为 AT 和 TPU 基体间形成了氢键,阻碍了分子链的运动。

关键词:热塑性聚氨酯;凹凸棒土;力学行为

中图分类号:TQ330.1 **文献标识码:**B

Study on the Mechanical Behavior of TPU/AT Nanocomposite

LIAO Yun, DENG Chang-ai, TAN Ni, DU Ke-jie

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: Thermoplastic polyurethane/attapulgite (TPU/AT) nanocomposites were prepared via solution blending process. The influence of hysteresis, stress softening behavior and stress relaxation effect of the AT on TPU matrix were investigated. The results demonstrated that with the addition of AT, the hysteresis loops were bigger, the stress softening effects were more obvious and the rate and degree of stress relaxation were reduced than those of pure TPU. The molecular motion model of TPU/AT system indicated that the influence of mechanical behavior of AT on TPU matrix was possibly related with density of the hydrogen bond between AT-TPU, which may block the movement of chains.

key words: thermoplastic polyurethane; attapulgite; mechanical behavior

通过纳米技术制备聚合物基纳米复合材料来提高聚合物性能、拓宽其应用范围已被证实为一种有效途径。热塑性聚氨酯(TPU)是一种低温下显示橡胶弹性、高温时又能塑化成型的高分子材

料,其优越的综合性能得益于其特有的微相分离结构,现已证明分子间氢键是微相分离结构的主要推动力,因此,通过加入纳米粒子改变分子间氢键,来提高 TPU 性能成为研究热点。

收稿日期:2013-05-13

作者简介:廖云(1985-)女,湖南华容人,南华大学化学化工学院助理实验师,硕士。主要研究方向:聚合物改性。

无机粘土矿物以其特殊的性能(如可插层性)在纳米复合材料研究领域应用广泛.凹凸棒土(AT)是一种微纤状的硅酸盐纳米粘土,表面富集硅羟基(Si-OH)^[1],结构由Bradley^[2]于1940年提出.目前,纳米粘土改性TPU弹性体已有文献报道^[3-4],但AT改性TPU后,对其滞后、拉伸应力软化及松弛效应等力学行为的研究还较少.本文采用溶液共混法制备TPU/AT纳米复合材料,研究AT的加入对TPU基体力学行为影响,并采用分子链运动模型阐释了产生这种影响的原因.

1 实验

1.1 试样制备

TPU,型号1180A,巴斯夫公司;AT,纯度>90%,江苏盱眙矿物有限公司;二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,上海金山经纬化工有限公司.

采用溶液共混法制备TPU/AT纳米复合材料,首先将AT提纯酸化.将AT分散于水中,超声1h,倒出上层悬浮液,去除底部残渣,反复4~5次.将适量的1mol/L的盐酸加入上述悬浮液中,浸泡2~3d,用去离子水反复冲洗至中性,于旋转蒸发仪中蒸发,得块状AT,研磨成粉末,于60℃下干燥,得提纯酸化好的AT.

根据公式(1),控制AT在纳米复合材料中含量为0、1%、2%、3%和5%,操作时先将AT超声分散于DMAc溶剂中,于80~90℃下将TPU溶解于其中,得10%的TPU溶液.用玻璃板铺膜,于60℃干燥24h去除DMAc,后将玻璃板浸泡在去离子水中取出薄膜,烘干后便可得厚度为0.3mm左右、AT质量分数为0、1%、2%、3%和5%的薄膜,裁剪成5mm×70mm备用,分别记为AT0,AT1,AT2,AT3和AT5.

$$wt\% = w_{AT} / (w_{AT} + w_{TPU}) \quad (1)$$

1.2 仪器及性能测试

采用上海科浦应用科学所制造的XN-2型拉伸试验机,夹具距离50mm,预张力1cN.

1)滞后:以600mm/min的拉伸速度将试样拉伸至200%后,使负荷恢复到0,使夹具恢复到初始长度.之后将试样以相同速度拉伸至300%,重复上述操作.

2)拉伸应力软化:以600mm/min的拉伸速度将试样拉伸至300%后,使负荷恢复至0,此为第一次拉伸,然后重复上述操作对试样进行第2次、第3次拉伸.

3)拉伸应力松弛:以1000mm/min的拉伸速

率将试样拉伸至300%,然后记录20min内试样的应力松弛,应力松弛系数 σ_R 按式(2)计算:

$$\sigma_R(\%) = (\sigma_t / \sigma_0) \times 100 \quad (2)$$

式中: σ_t 和 σ_0 分别为试样在时间 t 时的应力及初始应力.

2 结果与讨论

2.1 滞后

图1为TPU/AT纳米复合材料拉伸—回复曲线(最大伸长率 ε_{max} 分别为200%和300%),可以看出,当 ε_{max} 为200%或300%时,TPU/AT复合膜均出现滞后圈,且伸长率越大,滞后圈越大;此外,AT含量对滞后圈的大小也有影响,随AT含量的增加,滞后圈逐渐增大,特别当AT含量超过2%时,滞后圈增大明显.这说明在拉伸过程中,AT的加入阻碍了TPU基体分子链段的运动,使得链段通过热运动达到平衡所需要的时间变长.

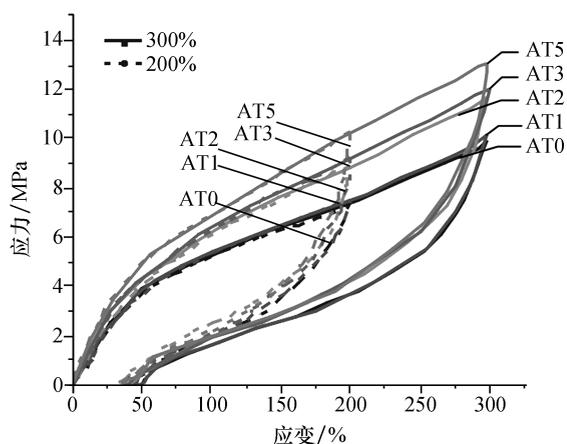


图1 TPU/AT纳米复合材料拉伸—回复曲线(ε_{max} 分别为300%和200%)

Fig.1 Drawing-retraction curves of TPU/AT nano-composites ($\varepsilon_{max} = 300\%, 200\%$, respectively)

2.2 拉伸应力软化

一般来说,材料的增强能力越强,应力软化效应越明显.材料的应力软化效应可以通过拉伸至给定形变所造成应变能的下降百分率来表示^[5],如式(3)所示:

$$\Delta W = \frac{W_1 - W_i}{W_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中, W_1 和 W_i 分别表示第1次和第 i 次拉伸所需的应变能. ΔW 越小表示应力软化效应越小.

图2为TPU/AT纳米复合材料的拉伸应力软化效应的负荷—应变曲线,相应的应力软化过程的

ΔW 见表1. 可以看出,不同 AT 含量复合膜在第2次和第3次拉伸后,所需的拉伸应力均减少. 根据 ΔW 可知,复合膜应力软化效应与 AT 含量的关系可表示为:TPU/AT₀ < TPU/AT₁ < TPU/AT₃ < TPU/AT₂ < TPU/AT₅. 加入 AT 后,应力软化效应增强,是因为 AT 表面含有大量羟基,可能与

TPU 分子中的 $-C=O$ 或 $-O-$ 形成氢键,起到增强的作用,表现出较明显的应力软化;当 AT 含量为2%时,AT 在 TPU 基体中分散性较好,形成的氢键密度最大,应力软化效应最明显,当继续增大 AT 含量,则可能导致 AT 粒子团聚,影响到 TPU 复合膜的应力软化效应.

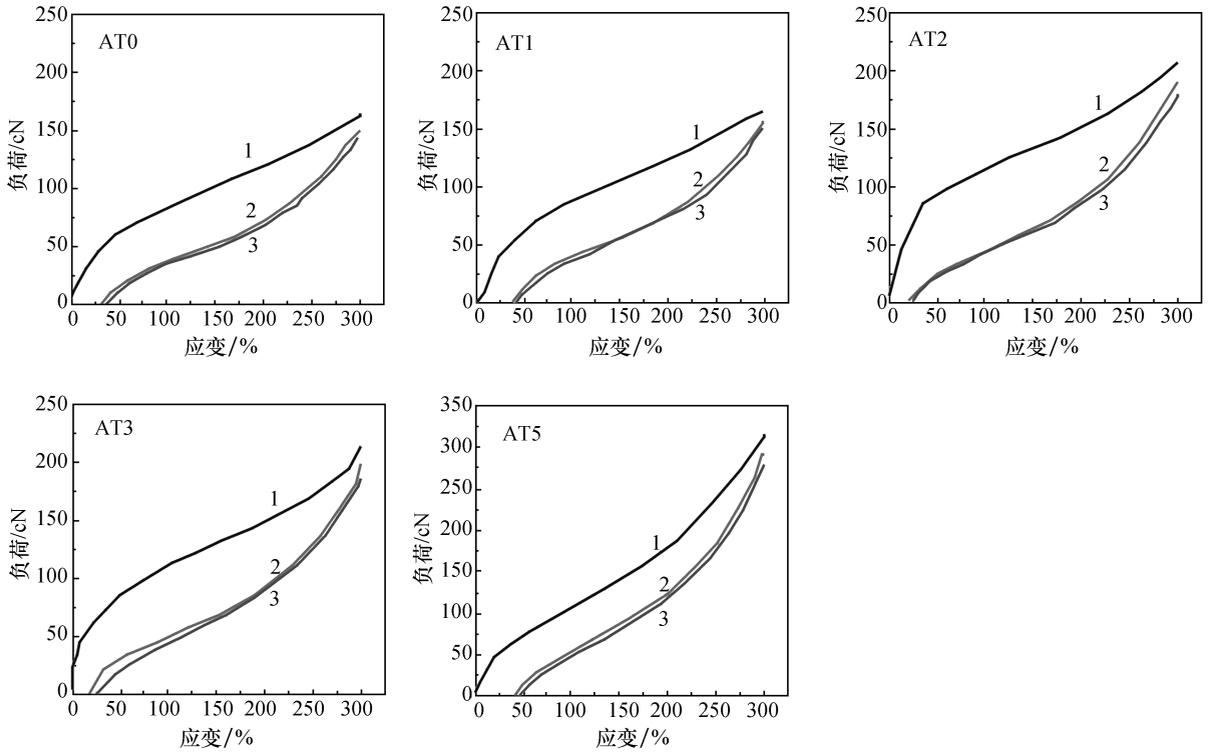


图2 不同 AT 含量 TPU/AT 纳米复合材料的拉伸应力软化效应 (1,2 和 3 分别代表第一、二和三次拉伸)
Fig. 2 Stress softening effect of TPU/AT nanocomposites with different AT content (1,2 and 3 represent the first, second and third stretching, respectively).

表1 不同 AT 含量 TPU/AT 复合材料应变能变化

Table 1 Strain energy change of TPU/AT nano-composites with different AT content

AT 含量	$\Delta W_2/\%$	$\Delta W_3/\%$
AT0	32.41	35.96
AT1	33.38	36.95
AT2	39.98	43.32
AT3	39.32	43.27
AT5	37.19	42.20

2.3 拉伸应力松弛

衡量材料应力松弛快慢一般用松弛时间作为标准. 无论是物理交联还是化学交联,应力松弛时间(τ_0)都可以用应力衰减到起始应力 e^{-1} 倍所需要的时间来定量描述,但聚氨酯不能衰减到 σ_0 的 e^{-1} ,而只能衰减到某一平衡应力 σ_e . 这里采用裘

悻明等提出^[6]的 σ_0 与 σ_e 差值的 e^{-1} 倍所对应的时间作为平均松弛时间来描述应力松弛的快慢.

AT 的加入对 TPU 基体应力松弛的影响可以通过图3中的应力松弛曲线和表2中的数据加以说明. 可以看出,加入 AT 后的 TPU 复合膜的应力松弛速度和程度要小于未加 AT 的 TPU 薄膜;其中 AT 含量为2%时复合膜的应力松弛速率和程度最小,继续增加 AT 含量,松弛速率和程度变化不大且略有下降.

聚合物的应力松弛的本质是分子链沿着外力方向运动以减小或消除内部应力的过程. 填料与基体间的相互作用会影响应力松弛速度. 显然,根据实验结果,AT 的加入与基体形成了较强的相互作用,由于沿外力方向运动需要克服这种相互作用,使得分子链的运动变得较为缓慢,影响到应力松弛速率和程度. 这种相互作用在 AT 含量达到

2%时表现较强,这可能与此含量下 AT 粒子在 TPU 基体中分散性较好有关。

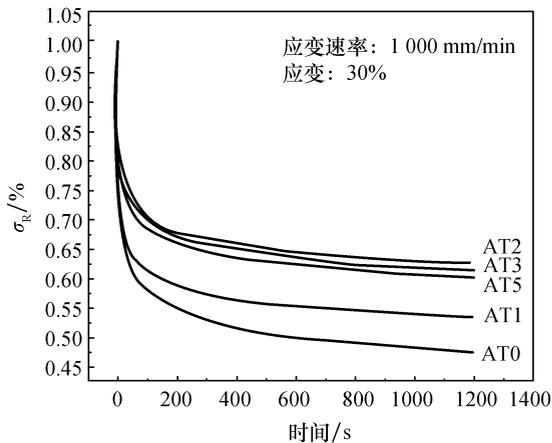


图3 不同 AT 含量的 TPU/AT 纳米复合材料应力松弛效应

Fig. 3 Stress relaxation effect of TPU/AT nano-composites with different AT content

表2 不同 AT 含量的 TPU/AT 纳米复合材料的 τ_0 和 σ_R

Table 2 τ_0 and σ_R of TPU/AT nanocomposites with different AT content

AT 含量	τ_0/min	$\sigma_R/\%$
AT0	0.38	0.42
AT1	0.42	0.48
AT2	0.58	0.57
AT3	0.52	0.56
AT5	0.49	0.55

2.4 结构分析

图4为外力变化过程 TPU/AT 体系分子链运动模型,AT 对 TPU 基体力学行为的影响可通过此图加以阐释。可以看出:未拉伸时,AT 无规的分散在 TPU 基体中,与 TPU 基体形成物理交联点,分子链处于卷曲状态;随着拉伸的进行,分子链之间发生相对滑移,以使得每条分子链达到外力所需的长度,滑移需要克服分子间的作用力,其中包括 AT 粒子和分子链之间形成的氢键作用,同时 AT 在外力的作用下部分取向;除去外力后,体系结构已发生调整,硬段间分子链的长度趋于均等化,AT 与 TPU 基体形成新的物理交联点,软段分子链再次卷曲,仅发生构象的变化;当再次拉伸时,只要最大伸长率不大于之前的伸长率,软段分子链由卷曲变为伸展,基本无需克服分子间作用力,仅发生构象的变化。由此可以看出,在整个外

力变化过程中,分子链的运动和 AT 与 TPU 基体形成的氢键作用有关,氢键密度和物理交联作用的强弱将影响 TPU 分子链段运动,从而影响其滞后、拉伸应力软化和松弛效应。

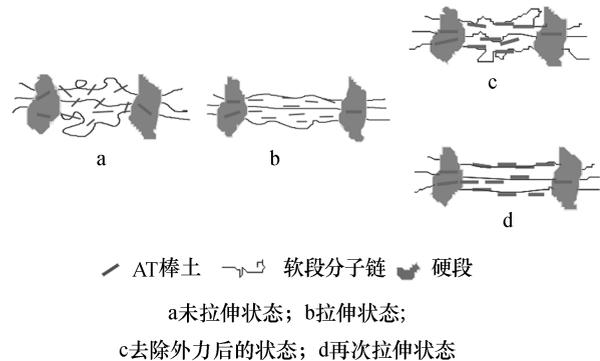


图4 外力变化过程 TPU/AT 体系分子链运动模型。

Fig. 4 Model of molecular chain movement of TPU/AT during stretched process.

3 结论

随着 AT 的加入,TPU 基体的滞后圈增大,拉伸应力软化效应增强,拉伸应力松弛速率和程度均降低,这说明 AT 的加入与 TPU 基体形成了相互作用,影响了分子链段运动,此外,AT 对 TPU 力学行为的影响还与其含量有关。通过外力变化过程 TPU/AT 体系分子链运动模型阐释了 AT 的加入对 TPU 分子链段运动的影响。

参考文献:

- [1] Pan H X, Chen D J. Preparation and characterization of waterborne polyurethane/attapulgite nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(9): 3766-3772.
- [2] Bradley W F. The structure scheme of attapulgite[J]. American Mineralogist, 1940, 25(7): 405-410.
- [3] Meng X Y, Dua X H, Wang Z, et al. The investigation of exfoliation process of organic modified montmorillonite on thermoplastic polyurethane with different molecular weights[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(7): 1815-1821.
- [4] Pizzatto L, Lizot A, Fiorio R, et al. Synthesis and characterization of thermoplastic polyurethane/nanoclay composites[J]. Materials Science and Engineering: C, 2009, 29(2): 474-478.
- [5] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004: 107-108.
- [6] 裘泽明, 刘从伟, 时锋. 硫化天然橡胶物理松弛运动方程的探讨[J]. 合成橡胶工业, 1996, 19(6): 364-366.