



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104640918 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201380048206. 5

代理人 何青瓦

(22) 申请日 2013. 07. 23

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

61674593 2012. 07. 23 US

C08K 3/34(2006. 01)

C08K 9/00(2006. 01)

C08K 9/04(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 03. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/051634 2013. 07. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/018509 EN 2014. 01. 30

(71) 申请人 阿克伦大学

地址 美国俄亥俄州阿克伦市布克特尔科蒙
大道 302 号

(72) 发明人 约瑟夫·肯尼迪 尼汗·奴干

图尔古特·奴干

(74) 专利代理机构 深圳市威世博知识产权代理

事务所(普通合伙) 44280

权利要求书2页 说明书15页 附图8页

(54) 发明名称

含有有机改性蒙脱石的基于聚异丁烯的聚氨酯

(57) 摘要

本发明一般而言涉及基于聚异丁烯的聚氨酯、聚脲和/或聚氨酯-聚脲,以及一种用于制造所述化合物的方法。在一个实施方案中,所述基于聚异丁烯的聚氨酯、聚脲和/或聚氨酯-聚脲也包括至少一个柔性氢键受体扩链剂(HACE)。在另一个实施方案中,胺远端和羟基远端聚异丁烯与至少一个柔性氢键受体扩链剂(HACE)一起用于产生具有各种合意的机械特性以及各种合意的氧化/水解稳定性的聚氨酯-聚脲。



1. 一种聚氨酯预聚物,其特征在于,包含以下各物的反应产物:

(a) 二醇和 / 或二胺;

(b) 化学计量过量的二异氰酸酯;和

(c) 以总的聚合物组成计少于 1 重量%的层状粘土,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个所述烷基取代基带有 $-NH_2$ 基团。

2. 如权利要求 1 所述的聚氨酯预聚物,其特征在于,所述二醇选自 HO-PIB-OH 和 HO-PTMO-OH 组成的群组,其中每个二醇均具有至少 1000g/mol 的分子量。

3. 如权利要求 1 所述的聚氨酯预聚物,其特征在于,所述二胺选自 H_2N -PIB- NH_2 和 H_2N -PTMO- NH_2 组成的群组,其中每个二胺均具有至少 1000g/mol 的分子量。

4. 如权利要求 1 所述的聚氨酯预聚物,其特征在于,所述二异氰酸酯选自 4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI) 和 / 或 4,4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯 (HMDI) 组成的群组。

5. 如权利要求 1 所述的聚氨酯预聚物,其特征在于,所述层状粘土选自 2:1 的层状硅酸盐-蒙皂石族、蒙脱石、贝德石、绿脱石、皂石、(F-) 水辉石、硅镁石、蛭石、钠云母、斜绿泥石和鳞绿泥石组成的群组。

6. 如权利要求 1 所述的聚氨酯预聚物,其特征在于,使用 0.001 至 0.9 重量%的层状粘土,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个所述烷基取代基带有 $-NH_2$ 基团。

7. 如权利要求 6 所述的聚氨酯预聚物,其特征在于,使用 0.01 至 0.8 重量%的层状粘土,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个所述烷基取代基带有 $-NH_2$ 基团。

8. 如权利要求 7 所述的聚氨酯预聚物,其特征在于,使用 0.1 至 0.7 重量%的层状粘土,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个所述烷基取代基带有 $-NH_2$ 基团。

9. 如权利要求 8 所述的聚氨酯预聚物,其特征在于,使用 0.4 至 0.6 重量%的层状粘土,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个所述烷基取代基带有 $-NH_2$ 基团。

10. 一种聚氨酯,其特征在于,包含以下各物的反应产物:

(1) 如权利要求 1 所述的聚氨酯预聚物;和

(2) 扩链剂。

11. 如权利要求 10 所述的聚氨酯,其特征在于,所述扩链剂选自 HD0、BDO、HAD 和夺氢扩链剂 (HACE) 组成的群组。

12. 如权利要求 10 所述的聚氨酯,其特征在于,与不包括任何以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离的层状粘土作为反应物的聚氨酯相比具有增加的抗拉性、伸长率和韧性,其中至少一个所述烷基取代基带有 $-NH_2$ 基团。

13. 一种医学装置,其特征在于,含有如权利要求 10 所述的聚氨酯。

14. 一种聚氨酯,其特征在于,包含以下各物的反应产物:

(a) 二醇和 / 或二胺;

(b) 化学计量过量的二异氰酸酯;

(c) 以总的聚合物组成计少于 1 重量%的层状粘土,所述层状粘土以具有烷基取代基

的有机季铵盐剥离,其中至少一个所述烷基取代基带有 $-\text{NH}_2$ 基团;和

(d) 扩链剂。

15. 如权利要求 14 所述的聚氨酯,其特征在于,所述二醇选自由 HO-PIB-OH 和 HO-PTMO-OH 组成的群组,其中每个二醇均具有至少 1000g/mol 的分子量。

16. 如权利要求 14 所述的聚氨酯,其特征在于,所述二胺选自由 $\text{H}_2\text{N-PIB-NH}_2$ 和 $\text{H}_2\text{N-PTMO-NH}_2$ 组成的群组,其中每个二胺均具有至少 1000g/mol 的分子量。

17. 如权利要求 14 所述的聚氨酯,其特征在于,所述二异氰酸酯选自由 4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI) 和 / 或 4,4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯 (HMDI) 组成的群组。

18. 如权利要求 14 所述的聚氨酯,其特征在于,所述层状粘土选自由 2:1 的层状硅酸盐-蒙皂石族、蒙脱石、贝德石、绿脱石、皂石、(F-) 水辉石、硅镁石、蛭石、钠云母、斜绿泥石和鳞绿泥石组成的群组。

19. 如权利要求 14 所述的聚氨酯,其特征在于,使用 0.001 至 0.9 重量%的层状粘土,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个所述烷基取代基带有 $-\text{NH}_2$ 基团。

20. 如权利要求 19 所述的聚氨酯,其特征在于,使用 0.01 至 0.8 重量%的层状粘土,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个所述烷基取代基带有 $-\text{NH}_2$ 基团。

21. 如权利要求 20 所述的聚氨酯,其特征在于,使用 0.1 至 0.7 重量%的层状粘土,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个所述烷基取代基带有 $-\text{NH}_2$ 基团。

22. 如权利要求 21 所述的聚氨酯,其特征在于,使用 0.4 至 0.6 重量%的层状粘土,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个所述烷基取代基带有 $-\text{NH}_2$ 基团。

23. 如权利要求 14 所述的聚氨酯,其特征在于,所述扩链剂选自由 HDO、BDO、HAD 和夺氢扩链剂 (HACE) 组成的群组。

24. 如权利要求 14 所述的聚氨酯,其特征在于,与不包括任何以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离的层状粘土作为反应物的聚氨酯相比具有增加的抗拉性、伸长率和韧性,其中至少一个所述烷基取代基带有 $-\text{NH}_2$ 基团。

25. 一种医学装置,其特征在于,含有如权利要求 14 所述的聚氨酯。

含有有机改性蒙脱石的基于聚异丁烯的聚氨酯

[0001] 相关申请的交叉参照

[0002] 本专利申请主张 2012 年 7 月 23 日提出申请的标题为“微量的有机改性蒙脱石改善基于 PIB 的聚氨酯的特性”的美国临时专利申请第 61/674,593 号的权益,所述专利申请以全文引用的方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明一般而言涉及新颖的聚氨酯预聚物和聚氨酯。更具体而言,所述聚氨酯预聚物和聚氨酯包含极少量的即以总的聚合物组成计少于 1 重量%的层状粘土,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个烷基取代基带有 $-NH_2$ 基团。这种层状粘土尤其可为经过有机改性的蒙脱石。

背景技术

[0004] 已知可以通过添加诸如蒙脱石 (MMT) 等各种廉价的层状硅酸盐或粘土来增强多种聚合物(例如各种橡胶、聚酯、聚苯乙烯、聚环氧化物等)的某些特性并降低其成本。然而,在使用这类聚合物和这些极性无机固体之间存在相容性的问题。因此,本领域中已知用有机化学物质对这些极性无机固体进行改性来增强它们与有机聚合物的相容性并由此获得特性改善的复合材料。

[0005] 在对这些无机固体进行有机改性所取得的进展中,尤其是使用具有相对长的烃取代基的季铵阳离子(例如 $^+NR_3-C_{16}$)。这些阳离子尤其非常适合用作 MMT 的膨胀剂和改性剂。改性剂阳离子的 $-NR_3^+$ 官能基以离子键与粘土结合,破坏其层状结构,并因此使得聚合物可进入(嵌入)各粘土层之间(坑道)。改性剂的相对长的烃取代基使得粘土基本上具亲有机性并且增强了粘土与诸如上述合成聚合物的相容性。当粘土层基本上完全被破坏且各层分开时发生剥离。

[0006] 层状粘土与聚合物的掺混物通常称作“纳米复合材料”,因为粘土层的至少一个尺寸为纳米尺寸。这类纳米复合材料的特性通常优于初始的聚合物。正在对这类纳米复合材料的制备、表征和测试进行大量的研究和开发。

[0007] Shuo 等人, *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 534, (2004) 提出通过使用有机改性的蒙脱石 (OmMMT) 来制备聚氨酯纳米复合材料。用 1,6-己二胺 ($NH_2-(CH_2)_6-NH_2$) 对 MMT 进行改性。本参考文献公开,使用此 OmMMT 作为扩链剂替代部分的常规 1,2-丙二胺 ($NH_2-CH_2CH(NH_2)CH_3$) 扩链剂来制备聚氨酯。Shuo 等人将 $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$ 溶解于 HCl 水溶液中并假定如此形成的 $^+NH_3-(CH_2)_6-NH_2$ 的季铵头基 (a) 通过静电附着到带负电荷的 MMT^- , 且 (b) 也将与异氰酸酯基反应而产生脲键: $MMT^- - NH_2 + -CONH-$ 。他们进一步假设, (非季铵化) $-NH_2$ 端基与另一个异氰酸酯基反应且产生另一脲键: $-NH-CO-NH-$ 。换句话说, Shuo 等人将其 OmMMT 视为 MMT 限制的扩链剂。作者用化学式说明其论点(参考在 Shuo 等人的参考文献中的流程 2)。然而,此论点存在瑕疵,因为酸性相对高的 $-NH_3^+$ 将优先质子化 MMT 中的碱性 $-SiO^-$ 位点 ($-NH_3^+ + -SiO^- = -NH_2 + -SiOH^+$), 而且如果该情况发生,改性剂与 MMT 之间的离子性附着也将会完

全消失（即，有机胺将不可能与 MMT 结合）。的确，Shuo 等人通过溶剂提取从其纳米复合材料中回收聚合物，这表明 MMT 与其改性剂之间缺少附着。此外，Shuo 等人未能例如通过光谱分析或其他方法来证明 MMT 与改性剂之间的直接附着。

[0008] Tien 和 Wei, *Macromolecules*, 34, 9045, (2001) 采用类似的策略来增强聚氨酯的特性。在此参考文献中，Tien 和 Wei 用 HCl 来季铵化单 -、二 -、和三 - 羟基氨基醇（3- 氨基 -1- 丙醇、3- 氨基 -1,2- 丙二醇和三（羟甲基）氨基甲烷），并使用这些季铵化胺作为 MMT 的膨胀（剥离）剂。假定 -NH_3^+ 基团以离子键与 MMT 和游离 -OH 基团连接来与异氰酸酯反应。然而，在这些系统中，正如 Shou 等人的系统（见上文）， -NH_3^+ 将优先质子化 MMT 中的碱性 -SiO- 位点，如果没有完全消除改性剂与 MMT 之间的离子键，这种情况将严重减少。

[0009] 因此，本领域中需要使用有机改性的 MMT 或其他层状粘土来生产聚氨酯纳米复合材料从而来改善聚氨酯的机械特性。

发明内容

[0010] 本发明一般而言涉及相对于通常生产的聚氨酯或聚氨酯预聚物而言机械特性改善的聚氨酯或聚氨酯预聚物。将了解，通常所认可的对术语“聚氨酯”的理解包括聚氨酯、聚脲和聚氨酯 / 聚脲。因此，在整个说明书中，当使用术语“聚氨酯”时，将存在这种认识，即所述术语包括所有这三个亚组，除非明确正在论述聚氨酯亚组。聚氨酯亚组将理解为与使用二醇和二异氰酸酯相关。聚脲亚组将理解为与使用二胺和二异氰酸酯相关。而且聚氨酯 / 聚脲亚组将与 -OH 基团和 -NH_2 基团的组合相关。还将了解，根据上述术语“纳米复合材料”的定义，通常所公认形式的术语“聚氨酯”将包括聚氨酯纳米复合材料。

[0011] 术语“预聚物”指的是产生具有限定数量的 mer 单元的较短链组合物，在反应产物中不包含任何扩链剂。即，基本上存在两种选择可用于产生本发明的聚氨酯。首先，作为一种两步法，可以制备预聚物，且然后使扩链剂与预聚物反应来形成聚氨酯。考虑到本发明预想化学计量过量的二异氰酸酯，因此二异氰酸酯基团将在预聚物的末端上提供，且将使得扩链剂能与一个或多个异氰酸酯端基反应。或其次，可以在初始聚合物反应期间包括扩链剂，以便可以通过一步法产生聚氨酯。再次，考虑到化学计量过量的二异氰酸酯，二醇 / 二胺将与可用的一些异氰酸酯反应，OmMMT 的 -NH_2 端基将与可用的一些异氰酸酯反应，且扩链剂将与可用的一些异氰酸酯反应。

[0012] 本发明的新颖聚氨酯和聚氨酯预聚物包含诸如 OmMMT 的有机改性层状粘土。已发现，诸如 MMT 的层状粘土可由有机季铵盐膨胀并最终剥离，在所述有机季铵盐中，至少一个较长的烷基取代基带有 -NH_2 基团。这种有机季铵盐的一个实例是三甲基 -1- 丙胺碘化铵 $\text{I}^+\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$ 。通过使用此盐和类似的盐， -NR_3^+ 与 MMT 或其他层状粘土之间将发生静电附着，而游离 -NH_2 基团将在聚氨酯合成期间与异氰酸酯反应。与高酸性的 -NH_3^+ 基团相比，酸性更低的有机 -NR_3^+ 基团不会烷基化层状粘土或 MMT 中的 -SiO- ，且将通过离子键与层状粘土或 MMT 结合。因此，这些有机改性 MMT 将充当扩链剂，且所剥离的 MMT 层将成为聚氨酯分子的主要部分。聚氨酯中的静电结合 MMT 将对聚氨酯纳米复合材料赋予显著增强的特性。

[0013] 在一个实施方案中，本发明涉及一种聚氨酯预聚物，所述聚氨酯预聚物包含以下各物的反应产物：二醇和 / 或二胺；化学计量过量的二异氰酸酯；和以总的聚合物组成计少

于 1 重量%的层状粘土,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个烷基取代基带有 $-\text{NH}_2$ 基团。

[0014] 在另一实施方案中,本发明涉及一种聚氨酯,其包含如上所述的聚氨酯预聚物与扩链剂的反应产物。

[0015] 在又一实施方案中,本发明涉及一种聚氨酯,其包含以下各物的反应产物:二醇和/或二胺;化学计量过量的二异氰酸酯;以总的聚合物组成计少于 1 重量%的层状粘土,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个烷基取代基带有 $-\text{NH}_2$ 基团;和扩链剂。

[0016] 在任何上述实施方案中,二醇可选自由 HO-PIB-OH 和 HO-PTMO-OH 组成的群组,其中每种二醇均具有至少 1000g/mol 的分子量。

[0017] 在任何上述实施方案中,二胺可选自由 $\text{H}_2\text{N-PIB-NH}_2$ 和 $\text{H}_2\text{N-PTMO-NH}_2$ 组成的群组,其中每种二胺均具有至少 1000g/mol 的分子量。

[0018] 在任何上述实施方案中,二异氰酸酯可选自由 4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI) 和/或 4,4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯(HMDI) 组成的群组。

[0019] 在任何上述实施方案中,层状粘土可选自任何由蒙脱石、贝德石、绿脱石、皂石、(F-) 水辉石、硅镁石、蛭石、钠云母、斜绿泥石和鳞绿泥石组成的 2:1 层状硅酸盐-蒙皂石群组。

[0020] 当在任何上述实施方案中使用扩链剂时,扩链剂可选自由 HDO、BDO、HDA 和夺氢扩链剂(HACE) 组成的群组。

[0021] 值得注意的是,已发现与包含二醇和/或二胺与二异氰酸酯的反应产物而无任何改性层状粘土的聚氨酯相比,包含少量有机改性层状粘土的聚氨酯具有改善的机械特性,诸如抗拉性、伸长率和/或韧性增加。由于具有这些改善的机械特性,这些聚氨酯被认为尤其适用于生产医疗装置,这是由于它们比无掺杂的初始聚氨酯更结实和坚韧。

附图说明

[0022] 图 1 是将一类改性有机季铵盐 ($\text{I}^+\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$) 插入层状粘土(例如 MMT) 的坑道中的示意图,其中带负电的长方形框是层状粘土;

[0023] 图 2 是显示 (a) NaMMT 和 (b) OmMMT 的 XRD 衍射图的曲线图;

[0024] 图 3 是含有 52% PIB 和 12% PTMO 软共聚区段的对照聚氨酯的 FTIR 光谱;

[0025] 图 4 是具有 0.5% OmMMT 且含有 52% PIB 和 12% PTMO 软共聚区段的本发明聚氨酯纳米复合材料的 FTIR 光谱;

[0026] 图 5a 是含有 52% PIB 和 12% PTMO 软共聚区段的聚氨酯的 TGA 温谱图;

[0027] 图 5b 是具有 0.5% OmMMT 且含有 52% PIB 和 12% PTMO 软共聚区段的本发明聚氨酯纳米复合材料的 TGA 温谱图;

[0028] 图 6a 是含有 52% PIB 和 12% PTMO 软共聚区段的聚氨酯的 DSC 温谱图;

[0029] 图 6b 是具有 0.5% OmMMT 且含有 52% PIB 和 12% PTMO 软共聚区段的本发明聚氨酯纳米复合材料的 DSC 温谱图;

[0030] 图 7a 是初始聚氨酯的理想化形态的示意图;

[0031] 图 7b 是含有 OmMMT 的聚氨酯的理想化形态的示意图;和

[0032] 图 8 是用于生产本发明的基于 PIB 的聚氨酯纳米复合材料的合成示意图。

具体实施方式

[0033] 本发明一般而言涉及生产含有极少量的有机改性层状粘土（诸如有机改性蒙脱石（OmMMT））的聚氨酯或聚氨酯预聚物，以生产相对于无掺杂的初始聚氨酯的特性而言其特性得到大幅改善的光学透明聚氨酯薄膜。这类聚氨酯被认为特别适用于医疗装置。

[0034] 在一个实施方案中，聚氨酯预聚物可由二醇和化学计量过量的二异氰酸酯以及以总的聚合物组成计少于 1 重量%的层状粘土的反应产物来制备，所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离，其中至少一个烷基取代基带有 $-NH_2$ 基团。可使用本领域中已知的用于生产聚氨酯的任何二醇。此类二醇的实例包括基于 PIB 的二醇，诸如 HO-PIB-OH、或 HO-PTMO-OH 或二者的组合。在一个实施方案中，每种二醇均具有至少 750g/mol 且更特定而言至少 1000g/mol 的分子量。

[0035] 在另一实施方案中，聚氨酯预聚物可由二胺和化学计量过量的二异氰酸酯以及以总的聚合物组成计少于 1 重量%的层状粘土的反应产物来制备，所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离，其中至少一个烷基取代基带有 $-NH_2$ 基团。可使用本领域中已知的用于生产聚脲的任何二胺。此类二胺的实例包括基于 PIB 的二胺，例如 $H_2N-PIB-NH_2$ 、或 $H_2N-PTMO-NH_2$ 或二者的组合。在一个实施方案中，每种二胺均具有至少 750g/mol 且更特定而言至少 1000g/mol 的分子量。

[0036] 在另一实施方案中，聚氨酯预聚物可由二胺与二醇和化学计量过量的二异氰酸酯以及以总的聚合物组成计少于 1 重量%的层状粘土的反应产物来制备，所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离，其中至少一个烷基取代基带有 $-NH_2$ 基团。可使用本领域中已知的用于生产聚氨酯 / 聚脲的具有二胺和二醇的任何化合物。此类二胺和二醇的实例包括基于 PIB 的化合物，例如 HO-PIB- NH_2 、或 HO-PTMO- NH_2 或二者的组合。在一个实施方案中，每种二胺 / 二醇化合物均具有至少 750g/mol 且更特定而言至少 1000g/mol 的分子量。

[0037] 在上文的所有三个主要实施方案中，聚氨酯预聚物包含化学计量过量的二异氰酸酯。即，二醇 / 二胺与二异氰酸酯的摩尔比应使得提供多一点的二异氰酸酯且保持过量以确保二异氰酸酯保留在预聚物末端上。可使用本领域中已知的用于生产聚氨酯的任何二异氰酸酯。此类二异氰酸酯的实例包括 4, 4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI) 和 / 或 4, 4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯 (HMDI)。再次使用化学计量过量的二异氰酸酯。然而，通常而言且在一个实施方案中，以总的聚合物组成计使用约 50 至约 25 重量%的二异氰酸酯，同时以总的聚合物组成计使用约 50 至约 75 重量%的二醇、二胺或胺 / 醇端基化合物。在其他实施方案中，以总的聚合物组成计使用约 35 至约 48 重量%的二异氰酸酯，同时以总的聚合物组成计使用约 52 至约 65 重量%的二醇、二胺或胺 / 醇端基化合物。

[0038] 在与生产聚氨酯预聚物相关的所有三个实施方案中，使用层状粘土。层状粘土可以是本领域中已知且使用的适合且因增加聚合物（即聚氨酯）的机械特性而被熟知的任何层状粘土。此类层状粘土可包含 2:1 的层状硅酸盐 - 蒙皂石基团。在一个实施方案中，层状粘土可选自蒙脱石、贝德石、绿脱石、皂石、(F-) 水辉石、硅镁石、蛭石、钠云母、斜绿泥石和鳞绿泥石。在另一实施方案中，层状粘土是蒙脱石。

[0039] 在上文的所有三个实施方案中，层状粘土经过有机改性。即，层状粘土由有机季铵

盐膨胀并最终剥离,在所述有机季铵盐中,至少一个较长的烷基取代基具有 $-\text{NH}_2$ 基团,优选为端基。这种有机季铵盐的一个实例是三甲基-1-丙胺碘化铵。在一个实施方案中, $-\text{NH}_2$ 基团是一级胺。在另一实施方案中, $-\text{NH}_2$ 基团是二级胺。在一个实施方案中,最长的烷基取代基具有 4 至 10 个碳原子。在另一实施方案中,最长的烷基取代基可以是直链、分支链或环状的。在其他实施方案中,最短的烷基取代基具有 1 至 4 个碳原子。将了解,有机季铵盐通过离子键或静电与层状粘土键结,因为粘土带负电荷而盐在 $-\text{NR}_3^+$ 官能团处带正电荷。在一个或多个实施方案中,层状粘土是纳米粘土,意思是粘土的一个尺寸是在纳米范围内。

[0040] 在一个实施方案中,使用 0.001 至 0.9 重量%的层状粘土,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个烷基取代基带有 $-\text{NH}_2$ 基团。在另一实施方案中,使用 0.01 至 0.8 重量%的层状粘土,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个烷基取代基带有 $-\text{NH}_2$ 基团。在又一实施方案中,使用 0.1 至 0.7 重量%的层状粘土,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个烷基取代基带有 $-\text{NH}_2$ 基团。在又一实施方案中,使用 0.4 至 0.6 重量%的层状粘土,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个烷基取代基带有 $-\text{NH}_2$ 基团。

[0041] 预聚物一旦产生,即可作为反应产物与扩链剂一起用于产生本发明的所需聚氨酯。可使用能与预聚物反应的任何扩链剂。在至少一个实施方案中,扩链剂将与异氰酸酯反应形成预聚物链且形成聚氨酯聚合物。合适扩链剂的实例包括 1,4-丁二醇 (BDO)、1,6-己二醇 (HDO)、1,6-六亚甲基二胺 (HDA) 和夺氢扩链剂 (HACE)。所述 HACE 扩链剂通常具有少于 1000g/mol 的分子量,且在一个实施方案中可具有少于 700g/mol 的分子量。通常使用约 0.1 至约 30 重量%的扩链剂。在一个实施方案中,使用约 2 至约 20 重量%的扩链剂。

[0042] 上文得到的聚氨酯具有改善的机械特性。具体来说,已发现聚氨酯与不包含任何层状粘土作为反应物的聚氨酯相比其抗拉性、伸长率和韧性都增加,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个烷基取代基带有 $-\text{NH}_2$ 基团。即,聚氨酯与无掺杂的初始聚氨酯相比展现增加的机械特性。

[0043] 在本发明的另一实施方案中,聚氨酯可由二醇;化学计量过量的二异氰酸酯;以总的聚合物组成计少于 1 重量%的层状粘土和扩链剂的反应产物来制备,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个烷基取代基带有 $-\text{NH}_2$ 基团。可使用本领域中已知的用于生产聚氨酯的任何二醇。此类二醇的实例包括基于 PIB 的二醇,诸如 HO-PIB-OH、或 HO-PTMO-OH 或二者的组合。在一个实施方案中,每种二醇均具有至少 750g/mol 且更尤其至少 1000g/mol 的分子量。

[0044] 在另一实施方案中,聚氨酯可由二胺;化学计量过量的二异氰酸酯;以总的聚合物组成计少于 1 重量%的层状粘土和扩链剂的反应产物来制备,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个烷基取代基带有 $-\text{NH}_2$ 基团。可使用本领域中已知的用于生产聚脲的任何二胺。此类二胺的实例包括基于 PIB 的二胺,诸如 $\text{H}_2\text{N}-\text{PIB}-\text{NH}_2$ 、或 $\text{H}_2\text{N}-\text{PTMO}-\text{NH}_2$ 或二者的组合。在一个实施方案中,每种二胺均具有至少 750g/mol 且更尤其至少 1000g/mol 的分子量。

[0045] 在另一实施方案中,聚氨酯可由二胺和二醇;化学计量过量的二异氰酸酯;以总的聚合物组成计少于 1 重量%的层状粘土和扩链剂的反应产物来制备,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个烷基取代基带有 $-\text{NH}_2$ 基团。可使用本领域

中已知的用于生产聚氨酯 / 聚脲的具有二胺和二醇的任何化合物。此类二胺和二醇的实例包括基于 PIB 的化合物, 诸如 HO-PIB-NH₂、或 HO-PTMO-NH₂ 或二者的组合。在一个实施方案中, 每种二胺 / 二醇化合物均具有至少 750g/mol 且更尤其至少 1000g/mol 的分子量。

[0046] 在上文与聚氨酯相关的所有三个主要实施方案中, 聚氨酯包含化学计量过量的二异氰酸酯。即, 二醇 / 二胺与二异氰酸酯的摩尔比应使得提供多一点的二异氰酸酯且保持过量以确保二异氰酸酯保留在预聚物末端上。可使用本领域中已知的用于生产聚氨酯的任何二异氰酸酯。此类二异氰酸酯的实例包括 4, 4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI) 和 / 或 4, 4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯 (HMDI)。再次使用化学计量过量的二异氰酸酯。然而, 通常而言且在一个实施方案中, 使用以总的聚合物组成计约 50 至约 25 重量%的二异氰酸酯, 同时使用以总的聚合物组成计约 50 至约 75 重量%的二醇、二胺或胺 / 醇端基化合物。在其他实施方案中, 使用以总的聚合物组成计约 35 至约 48 重量%的二异氰酸酯, 同时使用以总的聚合物组成计约 52 至约 65 重量%的二醇、二胺或胺 / 醇端基化合物。

[0047] 在与生产聚氨酯相关的所有三个实施方案中, 使用层状粘土。层状粘土可以是本领域中已知且使用的适合且因增加聚合物 (即聚氨酯) 的机械特性而著名的任何层状粘土。此类层状粘土可包含 2:1 的层状硅酸盐 - 蒙皂石基团。在一个实施方案中, 层状粘土可选自蒙脱石、贝德石、绿脱石、皂石、(F-) 水辉石、硅镁石、蛭石、钠云母、斜绿泥石和鳞绿泥石。在另一实施方案中, 层状粘土是蒙脱石。

[0048] 在上文与聚氨酯相关的所有三个实施方案中, 层状粘土经过有机改性。即, 层状粘土由有机季铵盐膨胀并最终剥离, 在所述有机季铵盐中, 至少一个较长的烷基取代基具有 -NH₂基团, 优选为端基。这种有机季铵盐的一个实例是三甲基-1-丙胺碘化铵。在一个实施方案中, -NH₂基团是一级胺。在另一实施方案中, -NH₂基团是二级胺。在一个实施方案中, 最长的烷基取代基具有 4 至 10 个碳原子。在另一实施方案中, 最长的烷基取代基可以是直链、分支链或环状的。在其他实施方案中, 最短的烷基取代基具有 1 至 4 个碳原子。将了解, 有机季铵盐通过离子键或静电与层状粘土键结, 因为粘土带负电荷而盐在 -NR₃⁺官能团处带正电荷。在一个或多个实施方案中, 层状粘土是纳米粘土, 意思是粘土的一个尺寸是在纳米范围内。

[0049] 在一个实施方案中, 使用 0.001 至 0.9 重量%的层状粘土, 所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离, 其中至少一个烷基取代基带有 -NH₂基团。在另一实施方案中, 使用 0.01 至 0.8 重量%的层状粘土, 所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离, 其中至少一个烷基取代基带有 -NH₂基团。在又一实施方案中, 使用 0.1 至 0.7 重量%的层状粘土, 所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离, 其中至少一个烷基取代基带有 -NH₂基团。在又一实施方案中, 使用 0.4 至 0.6 重量%的层状粘土, 所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离, 其中至少一个烷基取代基带有 -NH₂基团。

[0050] 在上文与聚氨酯相关的所有三个实施方案中, 使用扩链剂来产生本发明。可使用能与二异氰酸酯反应的任何扩链剂。在至少一个实施方案中, 扩链剂将与异氰酸酯反应形成聚合物链。合适扩链剂的实例包括 1, 4-丁二醇 (BDO)、1, 6-己二醇 (HDO)、1, 6-六亚甲基二胺 (HDA) 和夺氢扩链剂 (HACE)。所述 HACE 扩链剂通常具有少于 1000g/mol 的分子量, 且在一个实施方案中可具有少于 700g/mol 的分子量。通常使用约 0.1 至约 30 重量%的扩链剂。在一个实施方案中, 使用约 2 至约 20 重量%的扩链剂。

[0051] 上文得到的聚氨酯具有改善的机械特性。具体来说,已发现聚氨酯与不包含任何层状粘土作为反应物的聚氨酯相比其抗拉性、伸长率和韧性都增加,所述层状粘土以具有烷基取代基的有机季铵盐剥离,其中至少一个烷基取代基带有 $-NH_2$ 基团。即,聚氨酯与无掺杂的初始聚氨酯相比展现增加的机械特性。

[0052] 以下实施例实际上是示范性的且本发明不必要限制于此。相反,如上所述,本发明涉及生产具有改善的机械特性和极少量经有机改性的层状粘土的各种聚氨酯和聚氨酯预聚物。

[0053] 在以下实施例中,通过使市售的蒙脱石钠 (Na^+MMT^-) 与带有 $-NH_2$ 官能团的三级胺的季铵盐(例如, $I^-N^+(CH_3)_3CH_2CH_2CH_2NH_2$) 反应来制备经有机改性的层状粘土(例如, $OmMMT$)。带正电荷的季胺端基通过静电附着到带负电荷的 MMT 层,且由此使其剥离,而游离的 $-NH_2$ 基团与二异氰酸酯反应且充当另一种链转移剂用于合成聚氨酯。因此,在向聚集用以合成聚氨酯的成分混合物(即,二醇、二异氰酸酯和扩链剂)中加入 $OmMMT$ 时,此改性粘土成为聚氨酯聚合物的主要部分。作为用于证实机械特性改善的一种实例,已发现向基于聚异丁烯(PIB)的聚氨酯中加入约 0.5% 经 $N^+(CH_3)_3CH_2CH_2CH_2NH_2$ 改性的 MMT 产生相对于未改性的基于 PIB 的聚氨酯的特性而言其抗拉强度、伸长率、韧性和应力松弛显著增强的光学透明薄膜。

[0054] 实验

[0055] 1. 制备 $OmMMT$

[0056] 通过在 N_2 气下,在 $0^\circ C$ 下将 25g(0.2 摩尔)购自德国 Aldrich 化学公司的 3-二甲氨基-1-丙胺(DMPA)溶解于 40mL THF/ H_2O (1:1)混合物中且向此溶液中逐滴加入 15mL(0.24 摩尔)也购自德国 Aldrich 化学公司的碘甲烷(CH_3I)来合成改性剂 $I^-N^+(CH_3)_3-CH_2CH_2CH_2-NH_2$ 。通过过滤分离在 2 小时后形成的所得沉淀物。为确保完全除去碘离子,将沉淀物用 THF 重复洗涤并在室温下在真空中干燥 24 小时。通过 1H NMR 光谱法证实季铵盐的结构。特征性甲基质子出现在 DMPA 的光谱中的 δ 2.05ppm 处。在改性剂中此共振迁移至 3.05ppm 处表示存在与三级 N 原子($N-CH_3$)连接的甲基质子。

[0057] 接着,将 2g $NaMMT$ (Nanofil 1080, Sud Chemie, Germany, 阳离子交换容量 1000meq/100g)分散于 200mL THF/ H_2O (1:1)混合物中并剧烈搅拌。向剧烈搅动的粘土分散液中缓慢加入 1g $I^-N^+(CH_3)_3-CH_2CH_2CH_2-NH_2$ 溶解于 100mL THF/ H_2O (1:1)中的溶液,通过加入 THF/ H_2O (1:1)使系统体积增加到 400mL,且将系统搅拌 1 小时。通过过滤回收 $OmMMT$,并将滤饼用 THF/ H_2O (1:1)重复洗涤以除去多余离子。最后将产物在 $50^\circ C$ 下在真空烘箱中干燥 48 小时。

[0058] 图 1 的示意图提供将季铵盐插入层状粘土 MMT 的坑道中的代表图。插入程度可由 XRD 来确定。图 2 中给出 $NaMMT$ 和 $OmMMT$ 的衍射图案。衍射角 (2θ) 从 7.04° 减小到 6.20° 分别对应于 1.24 和 1.35nm 的 $NaMMT$ 和 $OmMMT$ 薄片的间距,且表示通过插入改性剂使坑道膨胀。

[0059] 2a. 制备和表征含有 52% PIB 加上 12% PTMO 软共聚区段的聚氨酯

[0060] 制备含有 52% 聚异丁烯(PIB)和 12% 聚(四亚甲基氧化物)(PTMO)软共聚区段的代表性聚氨酯用于比较目的。选择此组合物是因为先前已发现在基于 PIB 的聚氨酯中通过化学方式并入最适当量的 PTMO 即可显著改善机械特性,诸如抗拉强度和伸长率(分别是

约 19.2MPa 和 230%)。另外,在较大的 PIB 存在下 (>60%),发现这些聚氨酯展现远优于市售聚氨酯的氧化 / 水解 / 酶稳定性。

[0061] 将 0.8g HO-PIB-OH($M_n = 4000\text{g/mol}$) 和 0.2g HO-PTMO-OH($M_n = 1000\text{g/mol}$) 溶解于 3mL 无水 THF 中,在 N_2 层下加入 0.440g(1.6×10^{-3} 摩尔) 氢化亚甲基二异氰酸酯 (HMDI) 和一滴月桂酸二丁基锡催化剂 (0.5% 在无水 THF 中)。将此系统在 65°C 下搅动 3 小时。在搅拌 3 小时以使得形成预聚物后,将 0.116g(9.3×10^{-4} 摩尔) 1,6- 己二醇 (HD0) 溶解于 1mL THF 中并在 65°C 下加入。将溶液剧烈搅拌 16 小时。用约 5mL 无水 THF 稀释高粘性系统并倒入 7×7cm 的 Teflon 模具中。在室温下缓慢蒸发溶剂 (约 4 天),通过在 60°C 下在模具中加热 2 天且在 50°C 下真空干燥直到达到重量恒定来进一步干燥薄膜。最后通过在 120°C 下加热 1 天使薄膜退火。

[0062] 通过 FTIR 光谱法和 GPC 表征产物。通过 Nicolet 7600ATR 仪器,使用沉积在晶体上的薄溶液浇铸膜获得如图 3 中所示的 FTIR 光谱。对每个光谱以 2cm^{-1} 的分辨率进行 64 次扫描。光谱显示 H 键结的 C = O 氨酯典型地在 1699cm^{-1} 处吸收。不存在 1720cm^{-1} 的 C = O 带表示不存在游离羰基。 3330cm^{-1} 吸收表示基本上所有 NH 基团都是 H 键结的。在 3480cm^{-1} 处不存在吸收表示 NH 基团是完全 H 键结的。不存在 2225cm^{-1} 峰表示反应完成。

[0063] 用装配有 Styragel Columns(HR 0.5、HR 1、HR 3、HR 4、HR 5、HR 6) 和折射率检测器 (Optilab Wyatt Technology) 的 Waters 仪器获得 GPC 色谱图。将样品溶解于 THF 中且流速为 1mL THF/min。通过使用聚苯乙烯校准标准品来计算分子量。GPC 指示单模态峰从 $MW = 4200$ 迁移至 50,200g/mol,这与形成高分子量的聚氨酯相一致。

[0064] 2b. 制备含有 52% PIB 和 12% PTMO 软共聚区段的聚氨酯纳米复合材料

[0065] 除了加入 0mMMT 以外,通过使用与实施例 2a 中所述相同的成分、量和程序来进行此纳米复合材料的制备。由于 NH_2 基团将与 HMDI 的 NCO 基团反应产生脲键,因此配置化学计量以便大致一半的 HMDI 预先与 0mMMT 反应。因此,首先将 2mL THF 中的 0.0078g 0mMMT (0.5% 负载) 与 0.220g(0.8×10^{-3} 摩尔) HMDI 的混合物超声波处理 2 小时,之后加入到预聚物溶液中。通过使用 0.0156g 和 0.078g 0mMMT 制备另外两种组合物,这为聚氨酯纳米复合材料提供约 1% 和 5% 的负载。

[0066] 图 4 显示纳米复合材料的代表性光谱。根据此光谱,吸收的位置和强度基本上与关于初始聚氨酯所观察的位置和强度 (图 3) 相同,表示聚氨酯的总体化学结构不因存在 0.5% 0mMMT 而改变。

[0067] 3a. 制备具有 64% PIB 软区段的初始聚氨酯

[0068] 选择此聚氨酯组合物是因为根据以前的工作,含有 >60% PIB 的聚氨酯展现空前的氧化稳定性。除了不存在 PTMO 以外,通过实施例 2a 中所述的程序来进行此对照样品的合成。通过 FTIR 光谱法和 GPC 来分析此样品的分子结构。获得的数据表明产物与先前的组合物 (实施例 2a) 基本上相同。

[0069] 3b. 制备含有 64% PIB 的聚氨酯纳米复合材料

[0070] 除了向实施例 2b 中所述的起始成分中加入 0.0078g (0.5%) 0mMMT 以外,通过实验 3a 中所述的程序来进行此聚氨酯纳米复合材料的合成。对纳米复合材料的 FTIR 和 GPC 表征表明产物与前文给定的组合物 (实施例 2b) 具有相同的结果。

[0071] 4. 在甘油存在下制备含有 64% PIB 的聚氨酯纳米复合材料

[0072] 此实验设计成通过使用 HO-PIB-OH 来制备基于 PIB 的聚氨酯及其纳米复合材料, HO-PIB-OH 的 -OH 浓度比理论值 2.0 小 15%。此不足认为可通过使用甘油来补偿, 甘油是一种具有三个 -OH 官能团的分子。另外期望这种分枝状分子将通过剪切稀化来降低系统的粘度。分别通过实施例 3a 和 3b 中所述的程序在不存在和存在甘油的情况下进行含有 64% PIB 的纳米复合材料的合成。甘油的量根据下式来计算:

$$[0073] \quad G = P \times 2/3 \times 0.15$$

[0074] 其中 G = 甘油的摩尔数, P = PIB 的摩尔数, 且 0.15 表示 OH 官能团的不足。因此, 在实施例 3a 和 3b 中给定的配方中使用 2.3mg (2.5×10^{-5} 摩尔) 甘油。发现加入甘油在预聚物中产生充分分散的 OmMMT。因此, 首先将 HO-PIB-OH 和 OmMMT 在室温下混合 24 小时, 然后加入甘油。在合成的每个阶段, 溶液都保持透明且聚合物完全可溶 (无凝胶)。FTIR 和 GPC 表征表明纳米复合材料与前文的组合物 (实施例 2b) 相同。

[0075] 5. 在溶液中制备含有 70% PIB 的纳米复合材料聚氨酯

[0076] 在纳米复合材料的可能制备方法中 (原位、溶液、熔融), 已知溶液方法最简单 (却是效率较低的一种)。此技术涉及将聚合物溶液与硅酸盐分散液简单物理混合。由于相对弱的范德瓦尔斯 (Van der Waals) 相互作用决定分散液的成功, 因此为了具有有意义的机械性能, 相对高的负载 (高达 30%, 如在常规复合材料中) 是必要的。在此实验中, 探索 OmMMT 对通过溶液方法制备的聚氨酯纳米复合材料性能的影响。

[0077] 将 2g 先前制备的含有 70% PIB 和 0.010g (0.5%) OmMMT 的聚氨酯样品置于 8mL 无水 THF 中。将混合物在室温下搅拌 2 天且接着声波处理 2 小时以除去截留的气体。接着将粘性溶液倒入 7×7 cm Teflon 模具中, 在室温下缓慢蒸发 THF (约 4 天), 通过在模具中在 60°C 下加热 2 天使膜干燥且在 50°C 下真空干燥直到重量恒定。最后, 通过加热到 120°C 持续 1 天使膜退火。

[0078] 6. 聚氨酯和纳米复合材料的物理特性

[0079] A. 通过化学方式向聚氨酯中并入 OmMMT

[0080] 通过如 J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 33, 1047, (1995) 中所述的 Messersmith 与 Gianielli 的反相离子交换技术分析通过化学方式将剥离的 OmMMT 层并入聚氨酯中, 文献的公开内容以引用的方式并入本文中。根据此技术, 可使用通过使用 LiCl 的反相离子交换将结合的聚合物从纳米复合材料的无机部分分离。因此, 在装配有磁力搅拌器的 50mL 烧瓶中, 将 0.2g 含有 52% PIB 和 12% PTMO 软共聚区段的聚氨酯纳米复合材料溶解于 2mL THF 中并在室温下搅拌 2 小时。独立制备 1% LiCl 在 THF 中的储备溶液, 并将纳米复合材料溶液逐滴加入 4mL LiCl 储备溶液中并在室温下搅拌 48 小时。将得到的不透明溶液以 3000rpm 离心 5min, 倾析几乎透明的上清溶液并将固体残余物用 THF 洗涤两次。使上清液沉淀到大量过量 (50mL) 的甲醇中, 滤除白色粉状固体并在室温下真空干燥 24 小时。为确定回收的聚氨酯的量, 尝试过滤样品溶液; 然而, 这些尝试因样品堵塞过滤器而失败。样品无法过滤的事实是 OmMMT 并入聚氨酯并与其粘结的直接证据。

[0081] B. 热特性

[0082] 通过使用 TA Instruments Q500TGA 的热重分析 (TGA) 来分析代表性聚氨酯和纳米复合材料样品的热稳定性。图 5a 和 5b 显示由实施例 2a 和 2b 所述的程序获得的产物的 TGA 迹线。用在 N_2 下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度从 20°C 加热到 600°C 的约 8mg 样品进行 TGA

运行。

[0083] 聚氨酯的热降解在两个阶段中进行：第一阶段由硬区段（例如，二异氰酸酯）的降解来支配，而第二阶段与软区段（例如，聚异丁烯）的裂解相关。图 5a 显示在第一和第二降解阶段期间的这些峰值温度。

[0084] 硬相存在多个降解温度表示分别在二异氰酸酯和 0mMMT 的 NCO 和 NH_2 基团之间形成牢固的脲键，产生多种降解机制。软相降解温度的略微增加（约 4℃）可能是由于实验变化。

[0085] C. 热转变

[0086] 评估热转变为聚合材料的结构提供了重要见解。图 6a 和 6b 显示含有 52% PIB 和 12% PTMO 软共聚区段的初始聚氨酯与含有 0.5% 0mMMT 的相同聚氨酯的 DSC 迹线。迹线是用 TA Instruments Q2000DSC 获得的。将封装在铝锅中 5 至 10mg 样品以 10℃/min 从 100℃ 加热到 250℃。图 6a 中初始聚氨酯的 DSC 温谱图显示预期的两种主要转变：PIB 软相在 -58℃ 下的玻璃转变温度和硬相在 55 至 65℃ 下的玻璃转变温度。值得注意的是，纳米复合材料的 DSC 迹线（图 6b）显示软相的 T_g 低得多（-62℃），以及几个中间高温吸热峰。先前的研究已表明，加入 PTMO 通过干扰硬区段内的氢键结结构使硬相吸热峰的强度降低。硬区段与软区段之间的分散中间相促使应力从连续的软相转移至分散的硬相，且增强聚氨酯的机械特性。在本发明的情形下，存在多个吸热峰可能是由于通过异氰酸酯与 -OH 或 - NH_2 基团在 0mMMT 表面上反应而在硬相中形成了各种氢键结结构。这些结果与通过 TGA 观察到的硬相的多种降解机制（参考图 5b）良好一致。在约 220℃ 下的小结晶熔融峰可归因于由于 0mMMT 上的 - NH_2 基团与异氰酸酯形成脲键。总而言之，显然在 0mMMT 存在下，在各相之间发生各种强烈的相互作用，产生分散中间相且因此改善了机械特性。

[0087] D. 亲有机性粘土在聚氨酯基质中的分散

[0088] 通过 XRD 分析来研究亲有机性层状粘土（0mMMT）在聚氨酯基质中的分散。图 7 中示出了具有各种有机粘土负载量的组合物的 XRD 图案。根据 XRD 图案，仅具有 0.5mMMT 的聚氨酯纳米复合材料显示不存在 0mMMT 的 d 001 衍射峰（参考图 7 中的环形区域），这表明聚氨酯基质的二氧化硅层完全分层或剥离。在含有 1 至 5% 的 0mMMT 负载的样品中，0mMMT 峰的最初位置变宽，这指示一种在坑道之间插入聚氨酯链的措施。不受理论约束，相信夹层物质的 - NH_2 基团的相互作用会产生脲键，这又导致完全剥离。但在较高的负载下，夹层物质与各层的边缘 / 表面 -OH 基团之间的相互作用最可能导致链从坑道排除而只产生插层。

[0089] 7. 机械特性

[0090] 表 I 示出了代表性初始聚氨酯及由基本上相同的聚氨酯形成但加入有不同量的 0mMMT 的聚氨酯纳米复合材料的机械特性数据。

[0091] 表 I

[0092] 各种聚氨酯纳米复合材料的机械特性数据

[0093]

编号	样品*	抗拉强度 MPa	断裂伸长 率 %	弹性模量 MPa	韧性 J
1	HO-PIB-O H(4k-52%) +HO-PTM O-OH(1K- 12%)HMD I+HDO=3 6%	34	360	32	1.16
2	HO-PIB-O H(4k-52%) +HO-PTM O-OH(1K- 12%)HMD I+HDO=3 6%+N0.5 %	38	460	19	2.13
3	HO-PIB-O H(4k-52%) +HO-PTM O-OH(1K- 12%)HMD I+HDO=3 6%+N1%	14	228	20	0.22
4	HO-PIB-O H(4k-52%) +HO-PTM O-OH(1K-	12	147	40	0.16

[0094]

	12%)HMD I+HDO=3 6%+N2%				
5	HO-PIB-O H(4k-52%) +HO-PTM O-OH(1K- 12%)HMD I+HDO=3 6%+N5%	15	130	55	0.14
6	HO-PIB-O H(4k-64%) HMDI+H DO=36%	14	320	12	0.68
7	HO-PIB-O H(4k-64%) HMDI+H DO=36%+ N0.5%	24	400	15	1.04
8	HO-PIB-O H(4k-70%) HMDI+H DO=30%	17	480	-	-
9	HO-PIB-O H(4k-70%) HMDI+H DO=30%+ N0.5 在溶 胶中	19	588	9.2	2.90

[0095] *样品缩写通常在上文描述中陈述。纳米复合材料中存在 OmMMT 由 N 表示,紧接的数字表示 OmMMT 的 wt%。

[0096] 检测数据表明 OmMMT 对基于 PIB 的聚氨酯的机械特性的强烈有益影响。具体来说,比较具有各种组成的初始基于 PIB 的聚氨酯(对照物)与具有相同组成但含有 0.5% OmMMT

的聚氨酯（即，比较样品 1 和 2；样品 6 和 7；以及样品 8 和 9）的特性表明令人惊讶的小量 OmMMT 即可显著增强机械特性。还已经发现，由于存在活性官能团，因此极少量的 OmMMT（少于 1%）即可改变硬结构域的组织。

[0097] 也如上文表 I 中所示，进行实验来探索各种量的 OmMMT 对机械特性（样品 1 至 5）的影响。意外的是，以最低量 0.5% 的 OmMMT 即获得改善，而 1.0%、2.0% 和 5.0% 的 OmMMT 出乎意料地降低特性。实际上受到相当关注的是，向含有 64% 和 70% PIB 的基于 PIB 的聚氨酯（样品 6 和 8）中加入 0.5% OmMMT（即，展示空前氧化与水解稳定性的聚氨酯）相当程度上增加最终的抗拉强度和伸长率（样品 7 和 9）。

[0098] 无论是通过原位技术或在溶液中进行合成，OmMMT 对抗拉强度、伸长率和韧性的有益影响都很明显。（样品 8 和 9）。韧性增加尤其受到关注，因为高韧性的材料是有效的减震器。也受到关注的是所有含有 OmMMT 的样品都是光学透明的。

[0099] 也熟知阻尼与 $\tan \delta$ 值密切相关。软相松弛在低温下的 $\tan \delta$ 不过多改变，而硬相松弛在较高温度下的 $\tan \delta$ 在加入纳米层时增加。在 0.5% OmMMT 存在下， $\tan \delta$ 显示最大值，从 0.1 加倍至 0.2。不受理论约束，这可能是由于变化主要发生在硬结构域中，且 0.5% 的 OmMMT 导致较硬的材料。高阻尼（即，高 $\tan \delta$ ）与机械测试发现的高韧性一致（参考表 I）。

[0100] 8. 时间依赖性特性

[0101] A. 应力松弛特性

[0102] 测定代表性初始聚氨酯和含有 0.5% OmMMT 的相同聚氨酯（样品 1 和 2，表 I）的应力松弛。应力松弛是在扰动后达到热力学平衡的一个结构的重组过程。应力松弛和蠕变（紧随其后）都与软 / 橡胶材料的展开 / 解开密切相关，且就粘弹性材料的时间依赖性变形而言产生基本上相同的数据。

[0103] 在应力松弛实验中，使测试材料暴露于恒定应变并确定释放初始应力所必要的时间。按照定义，松弛时间是应力减少到其初始值的 36.8% 所需的时间。

[0104] 通过使用 TA 动态机械分析仪 (RSA3) 以 1% 的应变幅度进行应力松弛实验。表 II 提供聚氨酯在不存在和存在 0.5% OmMMT 时的应力松弛时间。

[0105] 表 II

[0106] 聚氨酯和纳米复合材料的代表性应力松弛数据

[0107]

编号	样品*	初始 时间 Min.	初始 应力 $\times 10^5$ Pa	应力 $\times 10^5$ Pa	时间 Min.	松弛时间 Min.
1	HO-PIB-OH(4k-52%)+HO-PTMO-OH(1K-12%)HMDI+HD O=36%	0.001	2.00	1.26	0.12	0.12
2	HO-PIB-OH(4k-52%)+HO-PTMO-OH(1K-12%)HMDI+HD O=36%+N0.5%	0.001	1.46	0.92	0.23	0.23

[0108] 经 0.5% OmMMT 改性的聚氨酯的松弛时间几乎是初始聚氨酯（对照物）松弛时间的两倍。不受理论约束，相信加入极小量的 OmMMT 即可增强微相分离的程度。换句话说，通过减少硬区段的含量，软相的柔性增加，导致松弛较低。

[0109] B. 蠕变

[0110] 蠕变是在低于屈服应力的应力下发生的另一种时间依赖性塑性变形。低应力松弛速率指示低蠕变，而高松弛速率指示高蠕变。

[0111] 在室温下对样品在 1MPa 的恒定蠕变应力下进行拉伸蠕变依从性相对于测试持续时间的测试中，基于 PIB 的聚氨酯展现相对高的依从性。相反，0.5% 的 OmMMT 显著减小此负载下的蠕变应变。这种纳米复合材料展现低得多的初始蠕变速率和极高的尺寸稳定性。因此，极少量（即少于 1%）的 OmMMT 不仅减小蠕变应变，而且减少了由长时间施加恒定负载所引起的永久变形的量。

[0112] 9. 化学和形态学考虑因素

[0113] 本文中所述的观察结果可由新颖纳米复合材料的形态改变来解释。图 7a 和 7b 示出了初始 PU 和含有 OmMMT 的 PU 的理想化形态。

[0114] 初始聚氨酯含有分散在连续软结构域中的结晶（或半结晶）硬结构域，而纳米复合材料包含与聚氨酯结构通过化学方式（共价和离子键）结合的剥离 OmMMT 纳米薄片。改性剂的季胺基团通过离子键与层状粘土纳米薄片结合，且改性剂的 $-NH_2$ 基团与二异氰酸酯预聚物反应。与初始聚氨酯的常规结构（图 7a）相比而言，纳米复合材料（图 7b）含有较小且更分散的硬结构域。预期中间相的量增加产生更均匀的应力分布，致使机械性能得以改善。

[0115] 图 8 概括出在经有机改性的层状粘土存在下合成期间所发生的化学反应（涉及 PIB 二醇、二异氰酸酯和扩链剂）。合成涉及形成预聚物（二异氰酸酯），其经历由常规的扩链剂和充当含 $-NH_2$ 扩链剂的 OmMMT 进行的扩链。后者与二异氰酸酯预聚物结合产生强脲键。以此方式，OmMMT 部分可与硬区段化学结合且成为聚氨酯分子的主要部分。充分分散的 OmMMT 纳米薄片有助于最终构建体的强度。伸长率增加可能是由于四级烷基部分所产生的塑化作用。

[0116] 尽管本发明已特定参考本文详述的某些实施方案详细描述，但其他实施方案也可以实现同样的结果。本发明的变化和修改将对所属领域的技术人员显而易见，且本发明欲在随附的权利要求书中涵盖所有这些修改和等效物。

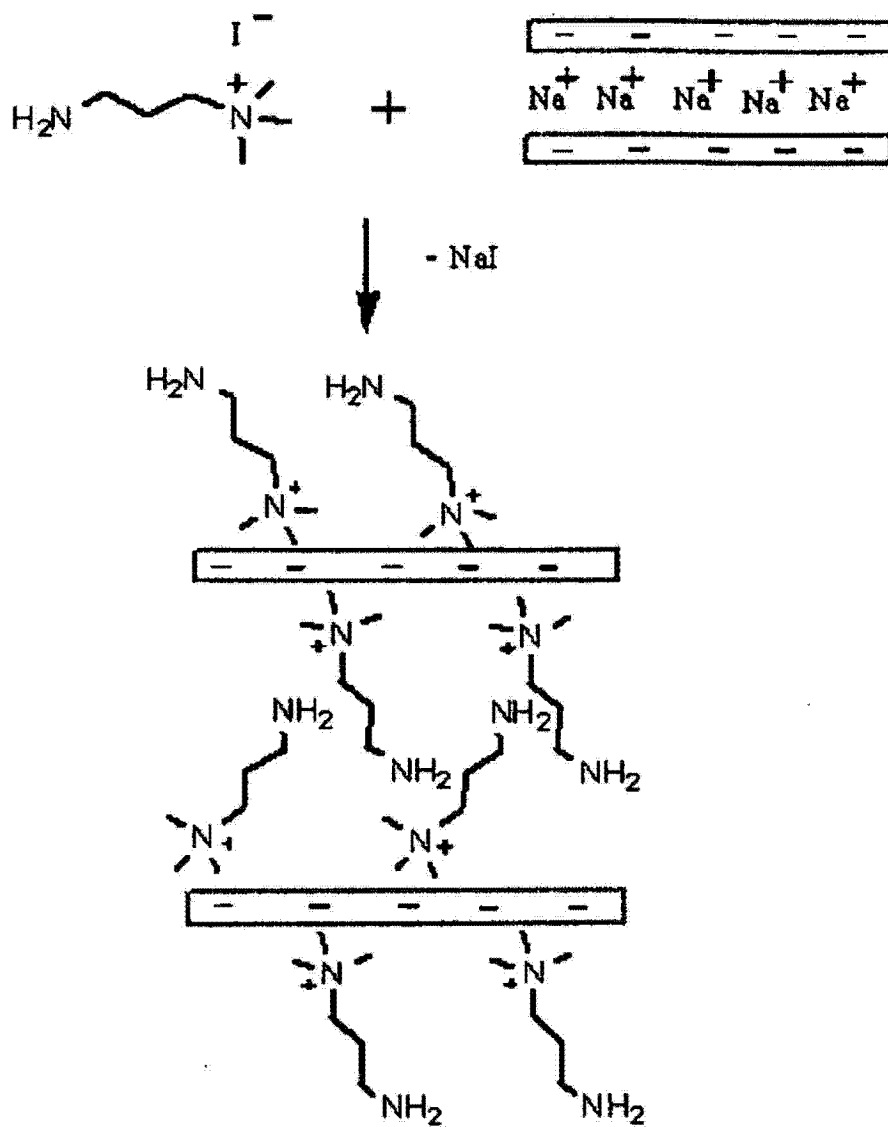


图 1

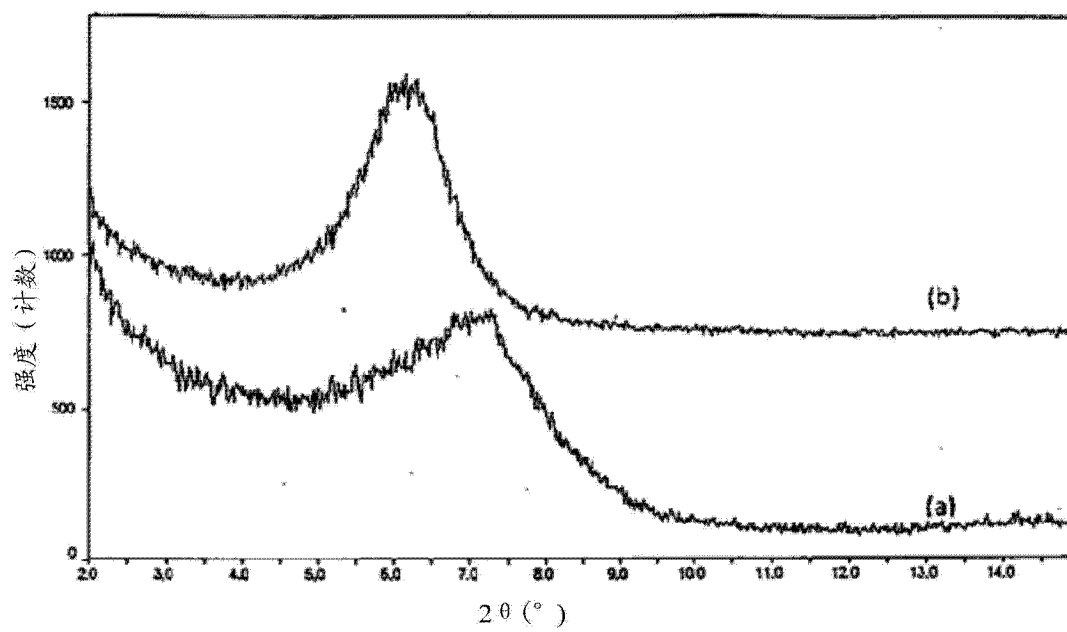


图 2

FTIR光谱法ATR

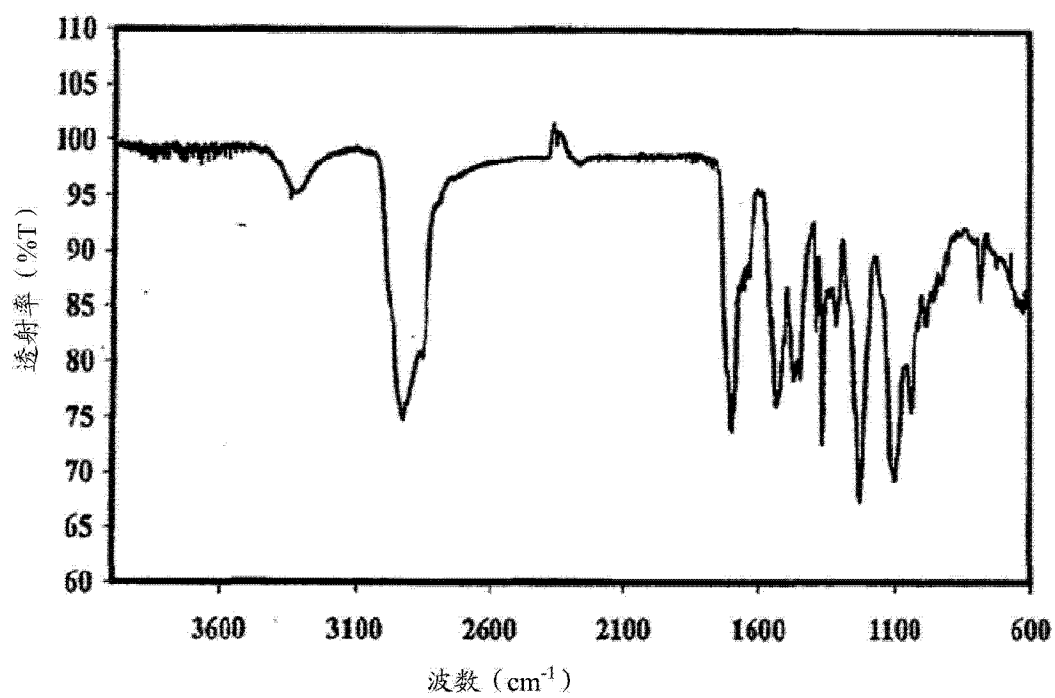


图 3

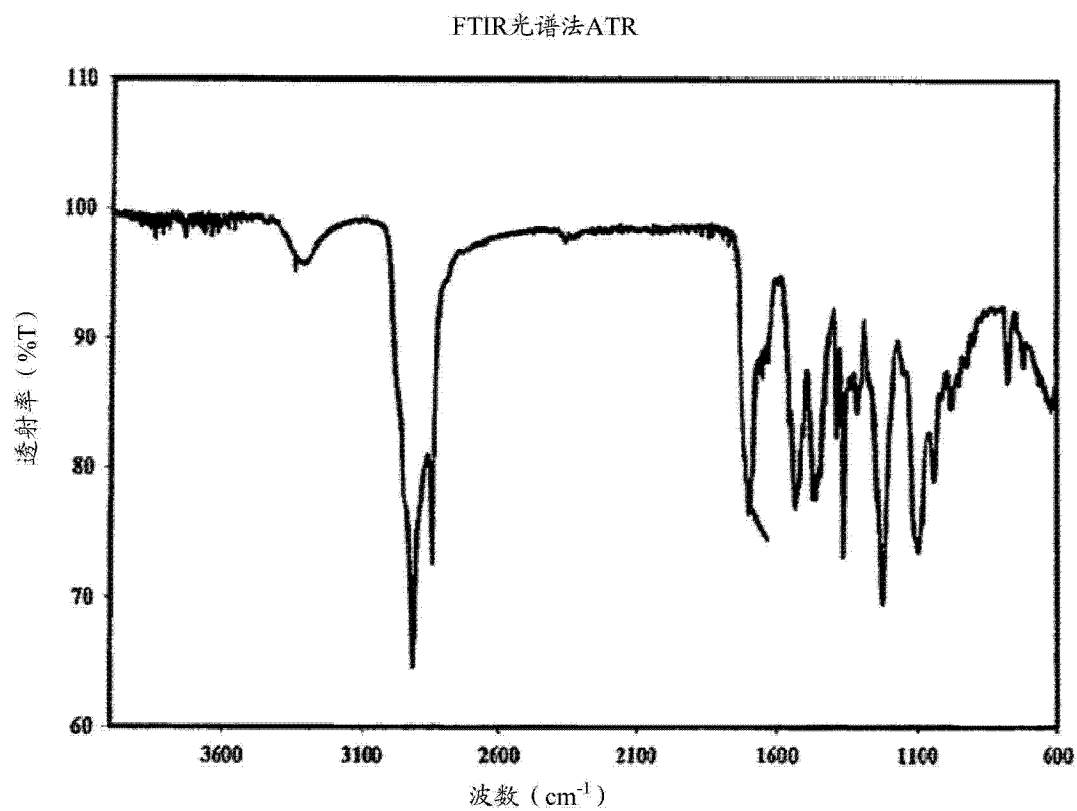


图 4

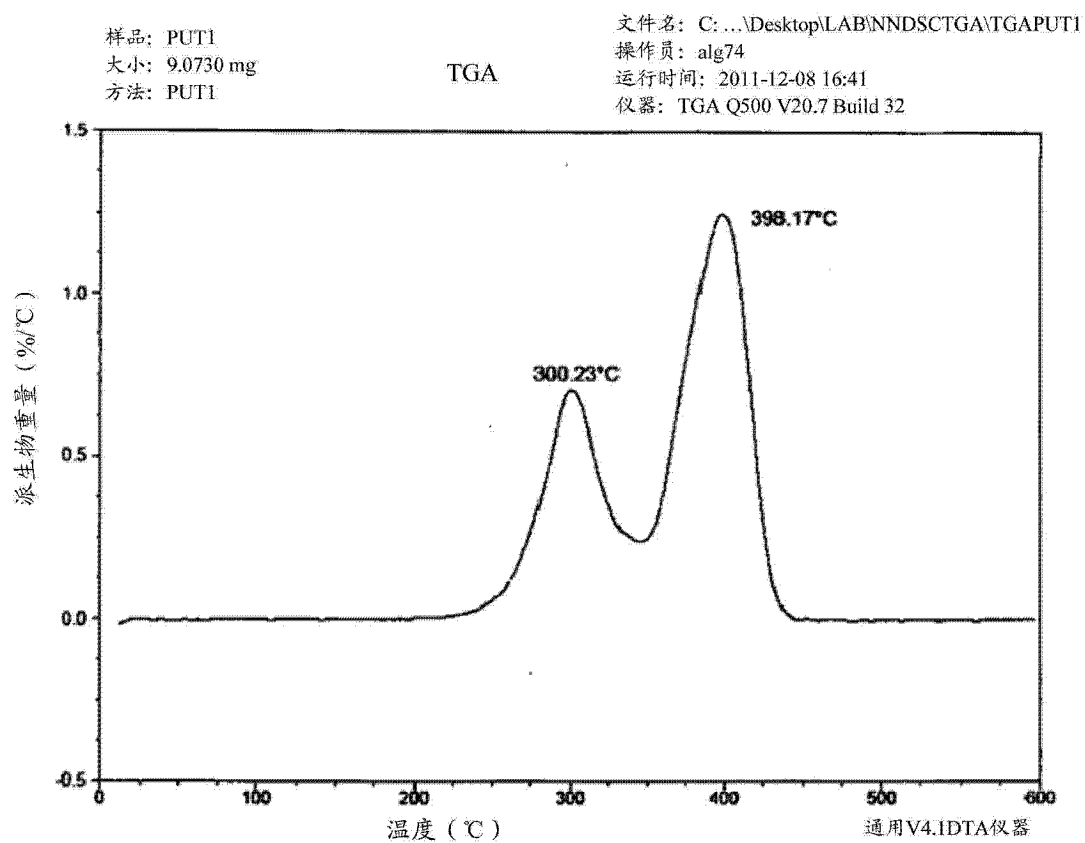


图 5a

样品: NN0.5DRPU
大小: 8.1820 mg
方法: NN

文件名: C:\...\Desktop\LAB\NNDSTGA\TGANN0.5DRPU
操作员: Altita
运行时间: 2012-01-25 10:32
仪器: TGA Q500 V20.7 Build 32

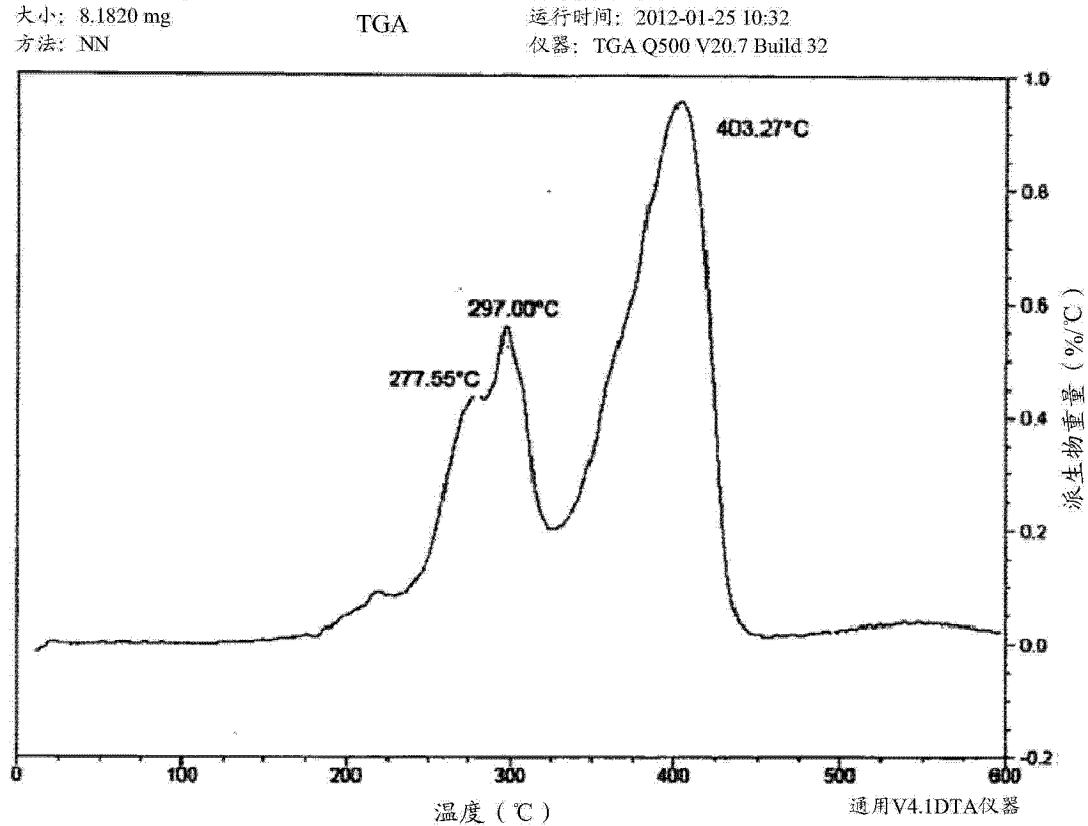


图 5b

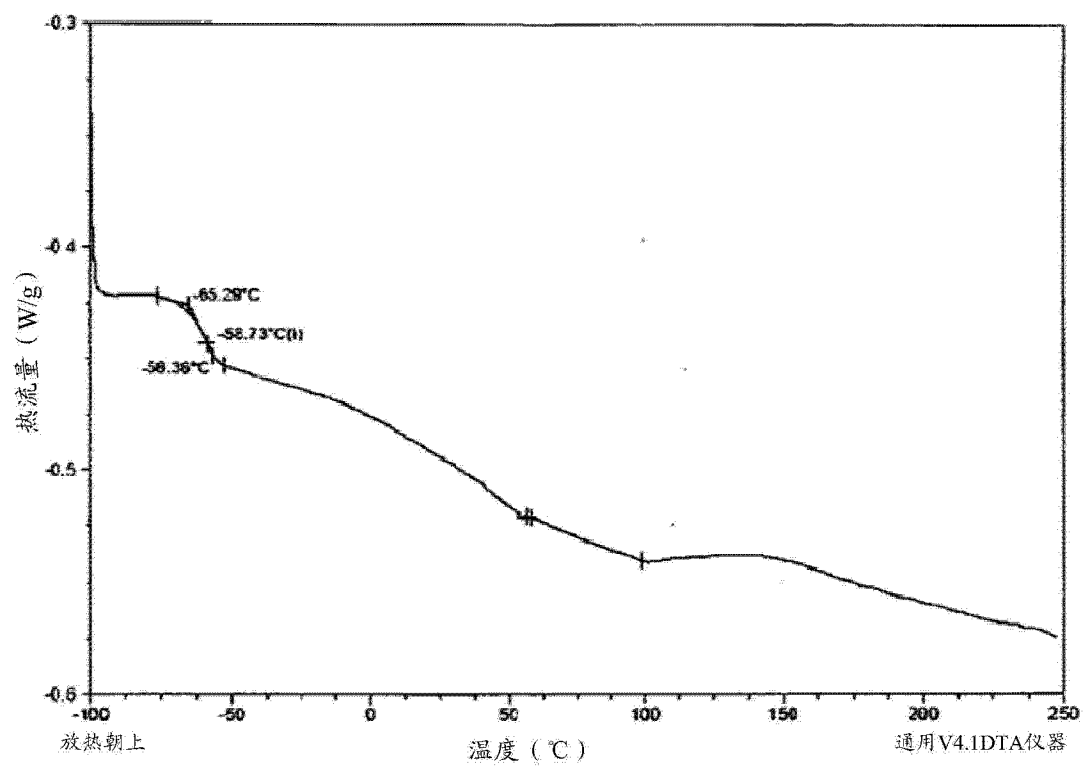


图 6a

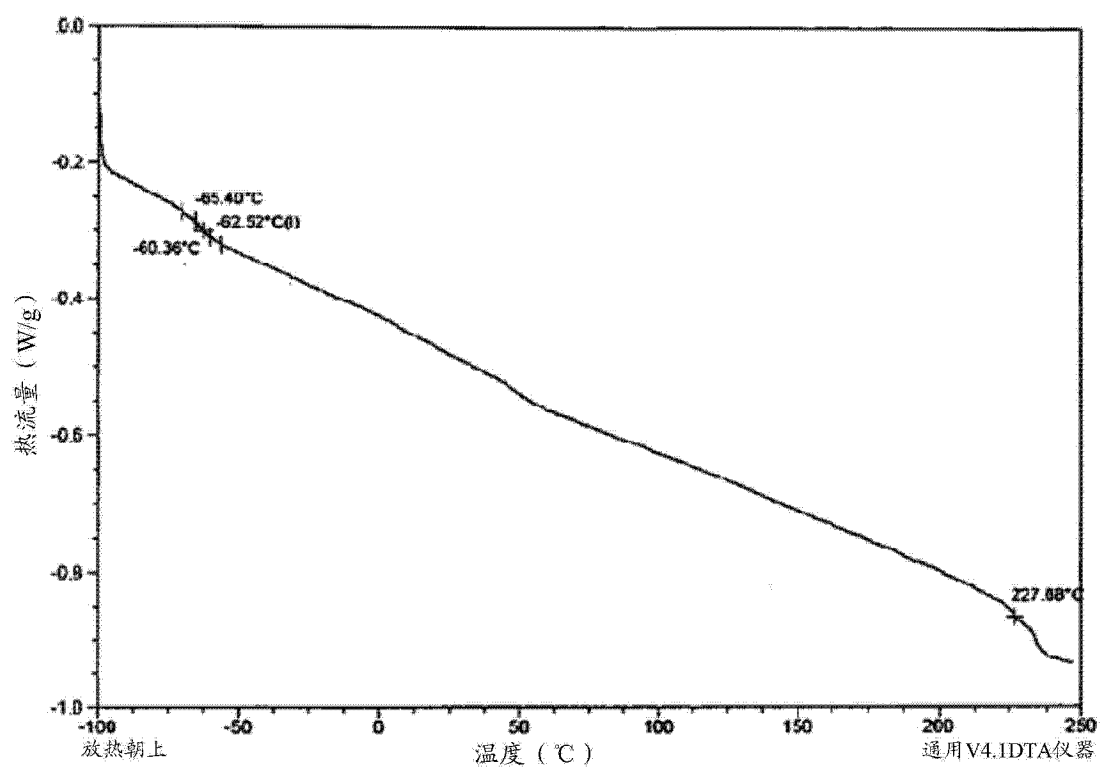


图 6b



图 7a



图 7b

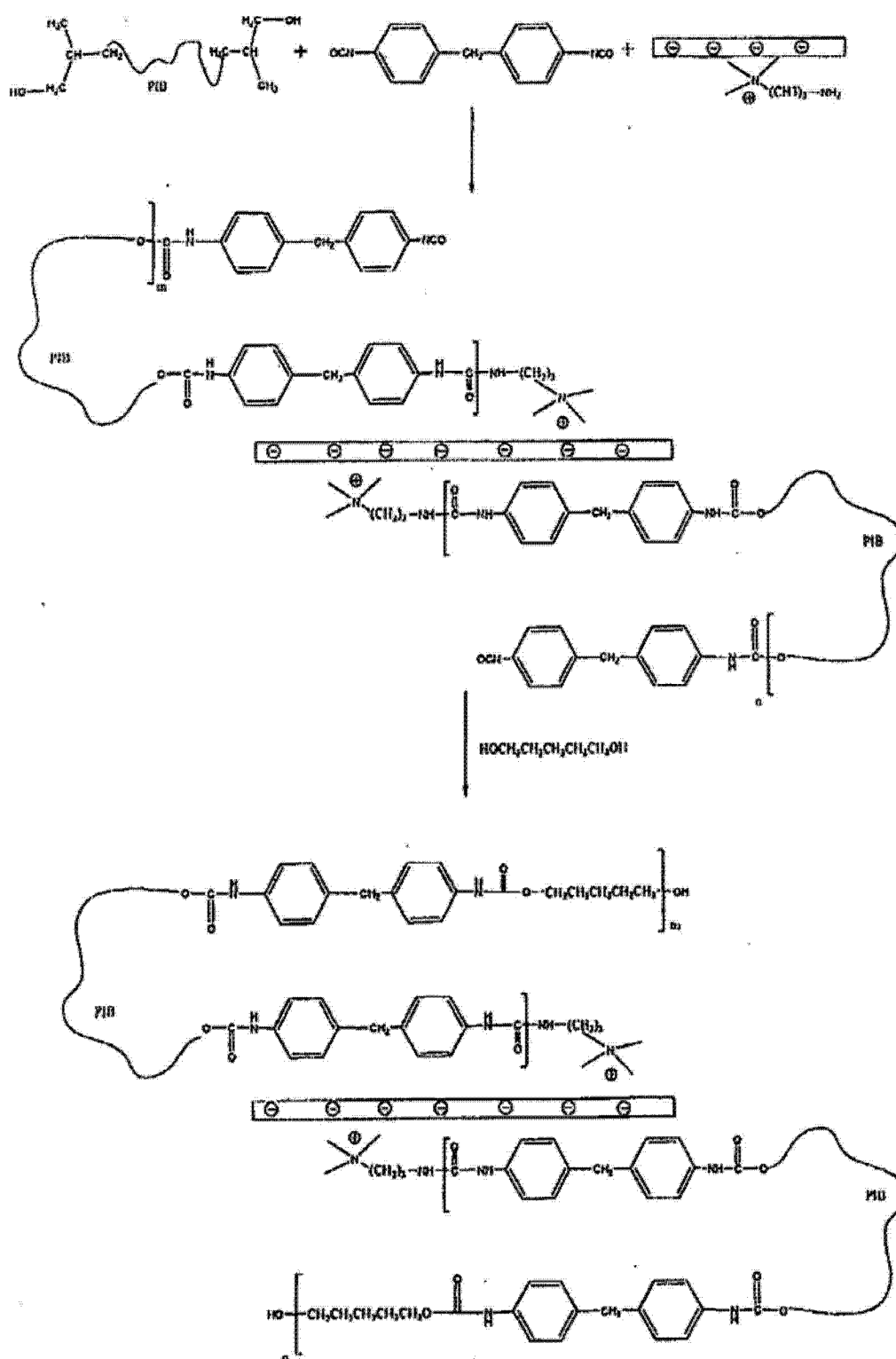


图 8