

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.005

碳纤维增强聚氨酯弹性体复合材料的研究

温凯^{1,2}, 刘亚青^{1,2}, 张志毅^{1,2}, 赵贵哲^{1,2}, 白利忠^{1,2}, 张焕^{1,2}

(1. 山西省高分子复合材料工程技术研究中心, 太原 030051; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要: 为了制备具有优良导热性能、耐热性能和力学性能的新型聚氨酯(PUR)弹性体复合材料, 采用预聚体法以聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)和碳纤维(CF)粉末为原料, 制备了不同CF含量的CF增强PUR弹性体复合材料。对其进行了导热性能、耐热性能和力学性能测试, 并通过扫描电子显微镜考察了CF在PUR基体中的分散状态。红外测试结果表明, CF表面含有可以与PUR基体发生反应的—OH和—COOH。当CF质量分数为0.3%时, CF可以均匀地分散在PUR基体中, CF增强PUR弹性体复合材料的拉伸强度、撕裂强度、100%和300%定伸强度、玻璃化转变温度和热导率分别为42.24 MPa, 94.03 kN/m, 9.33 MPa, 24.87 MPa, 96.7℃和0.1385 W/(m·K), 比纯PUR弹性体分别提高了27.8%, 32.2%, 76.4%, 102.2%, 18.5℃和26.4%, 而断裂伸长率为367.62%, 仅下降19.5%。

关键词: 碳纤维; 聚氨酯; 力学性能; 耐热性能; 导热性能

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)11-0023-05

Preparation and Properties of Carbon Fiber Reinforced Polyurethane Elastomer Composites

Wen Kai^{1,2}, Liu Yaqing^{1,2}, Zhang Zhiyi^{1,2}, Zhao Guizhe^{1,2}, Bai Lizhong^{1,2}, Zhang Huan^{1,2}

(1. Research Center for Engineering Technology of Polymeric Composites of Shanxi Province, Taiyuan 030051, China;

2. College of Materials Science & Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract : In order to prepare the advanced polyurethane(PUR) elastomer composites which possesses high thermal conductive property, heat resistance property and mechanical property, the carbon fiber(CF) reinforced PUR elastomer composites were prepared through pre-polymerized method with polytetramethylene glycol(PTMG), 2,4-toluene diisocyanate(TDI) and CF powder as raw materials. The thermal conductive property, heat resistance property and mechanical properties of the composites were studied, and the disperse situation was studied by SEM. FTIR results show that there are —COOH and —OH on the surface of the CF which could occur chemical reaction with the matrix. When the mass fraction of CF is 0.3%, CF can be well dispersed in the PUR matrix, and the tensile strength, tear strength, 100% elongation strength, 300% elongation strength, glass transition temperature and thermal conductivity of CF reinforced PUR elastomer composites are 42.24 MPa, 94.03 kN / m, 9.33 MPa, 24.87 MPa, 96.7 °C and 0.1385 W / (m · K), with the incrcement of 27.8%, 32.2%, 76.4%, 102.1%, 18.5 °C and 26.4% with respect to the pure PUR, however, the elongation at break is 367.62%, only decreased by 19.5%.

Keywords : carbon fiber ; polyurethane ; mechanical property ; heat resistance property ; thermal conductive property

聚氨酯(PUR)弹性体是由在常温下处于玻璃态的硬链段和在常温下处于高弹态的软链段构成的一种高分子材料。PUR弹性体由于具有高力学强度、化学惰性、高耐磨、良好的低温性能等一系列优异的性能,在国防工业及民用领域得到了广泛的应用^[1-3]。但是PUR弹性体的耐热性能较差,其仅可在80℃下长期使用,短期可以在120℃下使用^[3]。此外,其导热性能也较低,纯PUR弹性体的热导率只有0.1096 W/(m·K)。耐热性能和导热性能的不足限制了PUR弹性体在一些特定领域的应用,所以研发力学性能和热性能优良的PUR弹性体成为

研究热点。

碳纤维(CF)具有高比强度、高比模量,耐高温、耐疲劳、抗蠕变等优异性能,是电和热的良导体^[4]。国内外学者采用连续碳纤维增强聚合物复合材料的研究已经很多,并且可以制得力学性能优异或高导热性能聚合物基复合材料^[5-8]。然而,将CF和PUR弹性体复合制备具有优异力学性能、耐热性能和导热性能的PUR弹性体复合材料的研究鲜有报道。

联系人: 刘亚青, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子及其复合材料的研究

收稿日期: 2014-08-26

笔者利用 CF 良好的力学性能和热性能,采用原位聚合法制备了综合性能优异的 CF 增强 PUR 弹性体复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG): 数均分子量为 1000, 工业级, 日本三菱化学株式会社;

2,4- 甲苯二异氰酸酯 (TDI): 工业级, 日本三菱化学株式会社;

3,3'- 二氯 -4,4'- 二胺基二苯甲烷 (MOCA): 工业级, 张家港市塘桥日用化工有限公司;

CF: 粉末, 直径为 7 μm , 长径比 ≤ 12 , 上海固纤新材料有限公司。

1.2 主要仪器与设备

电动搅拌器: D25 型, 杭州仪表电机厂;

电子天平: FA2004N 型, 天津泰斯特仪器有限公司;

真空泵: 2XZ-0.5 型, 北京中兴伟业仪器有限公司;

平板硫化机: XQLB-350X 型, 上海第一橡胶机械厂;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC822e 型, 瑞士梅特勒-托利多公司;

扫描电子显微镜 (SEM): SU-1500 型, 日本 Hitachi 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: FTIR-8400S 型, 日本岛津公司;

热导率测定仪: DRL- III 型, 湘潭湘仪仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) CF 增强 PUR 预聚体的制备。

取 200 g 的 PTMG 和不同质量分数 (0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7% 和 0.9%) 的 CF 粉末混合物于三口烧瓶中, 加热至 $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$, 真空脱水 4 h。脱水完成后超声分散 1 h。预设 NCO 基团的质量分数为 5%, 按式 (1) 计量 TDI 的用量, 加入到脱水后的 PTMG 和 CF 粉末的混合物中, 超声分散 1 h, 于 $(40 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下反应 50 min 后, 升温至 $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$, 反应 2 h, 取适量分析预聚体中 NCO 基团的质量分数。

$$w_1 = \frac{(8400/M + w_2) \times w}{48.4 - w_2} \quad (1)$$

式中: w_1 ——TDI 的用量;

M ——PTMG 的分子量;

w_2 ——预设 NCO 基团的质量分数, 为 5%;

w ——PTMG 的质量。

(2) CF 增强 PUR 弹性体复合材料的制备。

称取 100 g 的 CF 增强 PUR 预聚体, 升温至 80°C 左右, 放置于真空干燥器 (真空度为 -0.1 MPa) 中进行一次脱泡, 按式 (2) 计量扩链剂 MOCA 的用量, 加入到 CF 增强 PUR 预聚体中, 快速搅拌 1 min 左右并进行二次脱泡后, 迅速倒入预热好的模具中, 放入平板硫化机上进行固化, 固化条件为: 110°C , 30 min, 然后将试样裁边并在烘箱中熟化, 熟化温度为 100°C , 时间为 24 h, 在室温条件下放置 7 d 后进行相关性能测试。

$$w_3 = \frac{w_4 \times w_5 \times 133.5}{42} \quad (2)$$

式中: w_3 ——扩链剂 MOCA 的用量;

w_4 ——CF 增强 PUR 预聚体的质量;

w_5 ——预聚体中—NCO 基团的质量分数。

1.4 性能测试与表征

FTIR 测试: 将 CF 粉末与溴化钾混合压片后进行 FTIR 测试, 测试范围为 $500 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 考察 CF 粉末表面的化学组成。

力学性能测试: 拉伸强度、定伸强度和断裂伸长率按 GB/T 528-2009 进行测试; 撕裂强度按 GB/T 529-2008 进行测试。

DSC 测试: 考察试样玻璃化转变温度的变化, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 样品量为 10 mg, 温度范围为 $50 \sim 120^\circ\text{C}$ 。

热导率测试: 将试样制成 $\varnothing 30\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 圆片, 选用热流法在 50°C 条件下测试其热导率。

SEM 分析: 将试样的拉伸断面进行喷金处理, 然后进行 SEM 分析。

2 结果与讨论

2.1 碳纤维粉末的 FTIR 测试

图 1 为 CF 的 FTIR 谱图。

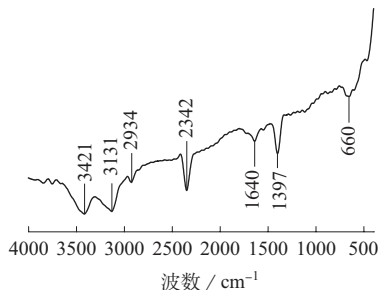


图 1 CF 的 FTIR 谱图

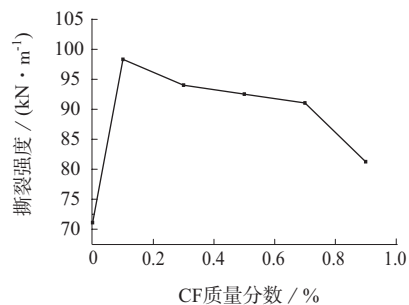
由图 1 可知, 谱图中 3421 cm^{-1} 处为醇羟基中

—OH 的伸缩振动吸收峰; $3\,131\text{ cm}^{-1}$ 处为羧基中 —OH 的伸缩振动吸收峰; $1\,397\text{ cm}^{-1}$ 处为醇羟基中 —OH 的弯曲振动吸收峰; 660 cm^{-1} 处的吸收峰为烯烃 $\text{C}=\text{C}$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲振动吸收峰。说明 CF 粉末表面含有一 OH 和 —COOH 基团,这两种基团均可以与 PUR 基体中的一 NCO 发生化学反应。因此,CF 与 PUR 基体之间存在较强化学键作用,界面作用良好,可以有效缓解 CF 在 PUR 基体中的团聚现象。

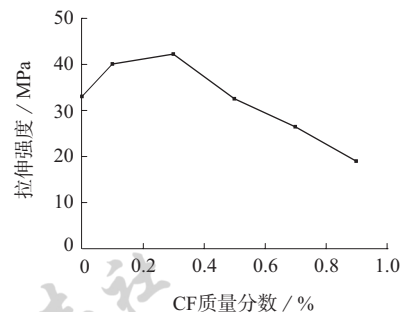
2.2 力学性能测试

CF 含量对 PUR 弹性体复合材料的力学性能的影响如图 2 所示。

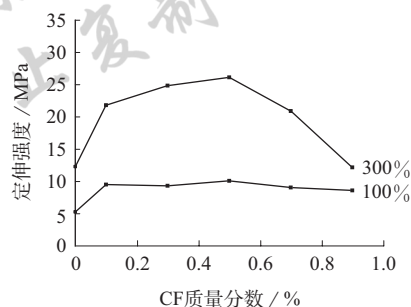
从图 2a~2c 可以看出,随着 CF 含量的增加, PUR 弹性体复合材料的撕裂强度、拉伸强度和 300% 定伸强度都呈现出先增大后减小的趋势。当 CF 的质量分数为 0.1% 时, PUR 弹性体复合材料的撕裂强度达到最大值,为 98.31 kN/m ,比纯 PUR 弹性体的 71.08 kN/m ,提高了 38.3%; 当 CF 的质量分数为 0.3% 时 PUR 弹性体复合材料的撕裂强度为 94.03 kN/m ,比纯 PUR 弹性体提高 32.2%。这是因为表面具有一 OH 和 —COOH 基团的 CF 通过化学键作用分散在 PUR 基体中,这些化学键作用在一定程度上提高了 PUR 弹性体复合材料的交联密度,进而提高其撕裂强度。同样地,由于添加 CF 后, PUR 弹性体复合材料的交联密度增大,导致其发生形变时需要更多的能量,所以 100% 和 300% 定伸强度会有所提高,当 CF 质量分数为 0.3% 时,100% 和 300% 定伸强度分别为 9.33 MPa 和 24.87 MPa ,比纯 PUR 弹性体的 5.29 MPa 和 12.30 MPa ,分别提高了 76.4% 和 102.2%。当 CF 质量分数为 0.3% 时, PUR 弹性体复合材料的拉伸强度达到最大值,为 42.24 MPa ,比纯 PUR 弹性体的 33.04 MPa ,提高了 27.8%。CF 是通过化学键作用分散在 PUR 基体中的,这使得 CF 与 PUR 基体之间存在较强的界面作用力, PUR 弹性体复合材料在受到外力作用时,载荷可以有效地从基体传递到增强体上,使增强体 CF 承载了主要的载荷,而 CF 具有很高的强度,所以表现为 PUR 弹性体复合材料拉伸强度增大。从图 2d 可以看出,添加 CF 后, PUR 弹性体复合材料的断裂伸长率呈下降趋势,当 CF 质量分数为 0.3% 时, PUR 弹性体复合材料的断裂伸长率为 367.62%,比纯 PUR 弹性体的 456.44%,下降 19.5%。这同样是因为填充 CF 后, PUR 弹性体复合材料的交联密度



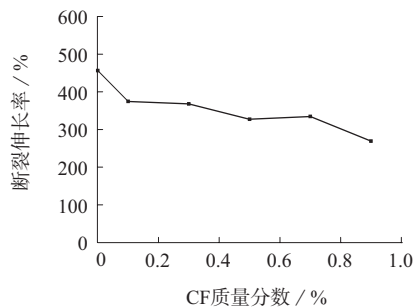
(a)



(b)



(c)



(d)

a—撕裂强度; b—拉伸强度; c—定伸强度; d—断裂伸长率

图 2 CF 含量对 PUR 弹性体复合材料力学性能的影响增大,弹性模量升高,使分子链运动更加困难,发生形变需要的能量有所提高导致的。

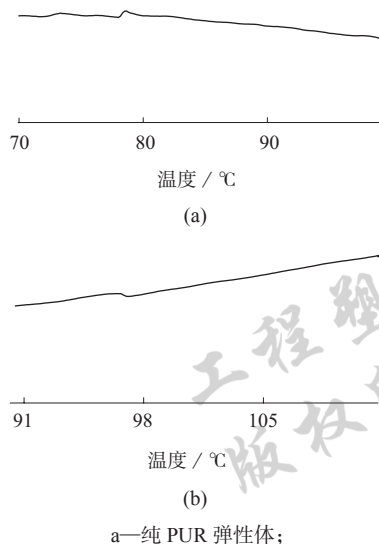
从图 2a~2c 还可以看出,当添加过多的 CF 后, PUR 弹性体复合材料的撕裂强度、拉伸强度和 300% 定伸强度都会有一定程度的下降。这是因为在填充量过高时, CF 在 PUR 基体中分散不好,在小范围内会发生相互缠结和团聚现象,导致复合材

料在受到外力时会在局部发生明显的应力集中而失效,表现为撕裂强度、拉伸强度和定伸强度下降。

综上所述,当CF质量分数为0.3%时,PUR复合材料的撕裂强度为94.03 kN/m,拉伸强度为42.24 MPa,100%和300%定伸强度分别为9.33,24.87 MPa,与纯PUR弹性体相比,分别提高了32.2%,27.8%,76.4%,102.2%,而断裂伸长率为367.62%,仅下降19.5%。因此当CF质量分数为0.3%时,CF增强PUR弹性体复合材料的力学性能最好。

2.3 DSC 测试

纯PUR弹性体、质量分数为0.3%的CF增强PUR弹性体复合材料的DSC测试曲线如图3所示。



a—纯PUR弹性体;
b—质量分数为0.3%的CF增强PUR弹性体复合材料

图3 纯PUR弹性体及CF增强PUR弹性体复合材料的DSC曲线

由于PUR弹性体的玻璃化转变温度低于80℃,超过80℃后,PUR弹性体的力学性能将会发生大幅度的下降,其耐热性能较差,严重制约了其应用。另外,PUR弹性体是由处于玻璃态的硬链段和高弹态的软链段构成的,两相在热力学上的不相容导致了PUR分子链出现了软硬链段微相分离的结构,微相分离程度越高PUR弹性体的玻璃化转变温度越高,拉伸强度和撕裂强度越高^[1,9]。从图3可知,添加质量分数为0.3%的CF粉末后,PUR弹性体复合材料的硬段玻璃化转变温度由纯PUR弹性体的78.2℃提高到了96.7℃,提高了18.5℃。这是因为添加CF后,CF表面的—OH和—COOH与PUR弹性体分子链中硬链段中的—NCO发生反应,提高了硬链段的含量,进而提高了微相分离程度,表现为玻璃化转变温度提高,耐热性能明显改善。此外,微

相分离程度提高,导致PUR弹性体复合材料的力学性能随之提高。

2.4 热导率测试

CF含量对PUR弹性体复合材料热导率的影响如图4所示。

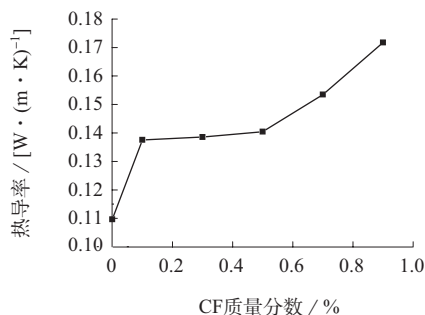


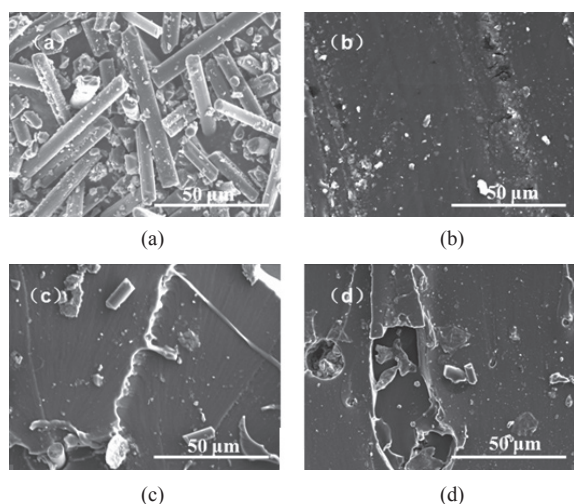
图4 CF含量对PUR弹性体复合材料热导率的影响

CF表面具有碳六元环结构,其碳原子为sp²杂化,使其成为电和热的良导体,因此,笔者通过添加CF制备具有高热导率的PUR弹性体复合材料。由图4可知,随着CF填充量的增加,PUR弹性体复合材料的热导率逐渐升高,当CF质量分数为0.9%时,其热导率可达0.1717 W/(m·K),比纯PUR弹性体的0.1096 W/(m·K),提高了56.7%。但是,当CF质量分数超过0.7%后,PUR弹性体复合材料的力学性能会大幅度下降。当CF质量分数为0.3%时,CF增强PUR弹性体复合材料的力学性能最好,此时,其热导率为0.1385 W/(m·K),与纯PUR弹性体相比提高了26.4%,也有较为明显的提高。热导率提高的原因是长径比较高且导热性能优异的CF在PUR基体中以化学键作用无序分散,在基体中形成了高导热网链结构,进而提高了PUR弹性体复合材料的导热性能。

2.5 SEM 分析

CF,PUR弹性体及不同含量的CF增强PUR弹性体复合材料的SEM照片如图5所示。

本研究中采用的CF直径为7 μm,由图5a可知,CF的长径比大约为12。由图5b可以看出,纯PUR弹性体在拉断面上没有看到明显的“褶皱”和“窝坑”。由图5c可以明显地看到,质量分数为0.3%的CF与PUR基体之间有较好的界面作用,并且CF的长度明显变短,说明在拉伸过程中CF受到了由基体传递来的载荷而发生了断裂。此外,在断裂面上可以看到出现了“褶皱”,说明在拉伸过程中需要更大的能量才可以使其断裂。由图5d可以看到明显的缺陷,这是由于质量分数为0.7%的CF在



a—CF ; b—纯 PUR 弹性体;
c—质量分数为 0.3% 的 CF 增强 PUR 弹性体复合材料;
d—质量分数为 0.7% 的 CF 增强 PUR 弹性体复合材料

图 5 CF, PUR 弹性体及不同含量的 CF 增强 PUR 弹性体

复合材料的 SEM 照片

PUR 基体中发生相互的缠结和团聚而导致在该部位发生明显的应力集中而导致的。

3 结论

(1) FTIR 测试结果表明, CF 表面含有一OH 和一COOH, CF 可以通过这些基团与 PUR 基体之间的化学反应在 PUR 基体中均匀分散。

(2) 力学性能测试结果表明, 当 CF 质量分数为 0.3% 时, CF 可以在 PUR 基体中均匀分散, 进而更好地发挥其增强作用, 此时综合力学性能最佳, 相比纯 PUR 弹性体, 其拉伸强度提高了 27.8%, 100% 和 300% 定伸强度分别提高了 76.4% 和 102.2%, 撕裂强度提高了 32.2%, 而断裂伸长率仅下降 19.5%。

(3) DSC 测试结果表明, 当 CF 质量分数为 0.3% 时, 由于 CF 和 PUR 基体之间的化学反应提高了硬链段的含量, 所以 PUR 弹性体复合材料的微相分离程度提高, 玻璃化转变温度随之提高了 18.5℃, 耐热性能明显改善。

(4) 热导率测试表明, 当 CF 质量分数为 0.3% 时, PUR 弹性体复合材料的热导率为 0.1385 W/(m·K), 比纯 PUR 弹性体提高了 26.4%。CF 可以在 PUR 基体中构筑导热网链, 明显提高了 PUR 弹

性体复合材料的热导率。

(5) SEM 测试结果表明, 当 CF 质量分数为 0.3% 时, CF 可以在 PUR 基体中均匀分散, 并且与 PUR 基体之间的界面结合较好。而当 CF 填充量过高后, 会因为应力集中现象而导致基体中出现明显的缺陷。

参考文献

- [1] Jin Hui, Zhang Yuge, Wang Chengshuang, et al. Thermal, mechanical, and morphological properties of soybean oil-based polyurethane/epoxy resin interpenetrating polymer network (IPNs) [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 117(2):773–781.
- [2] Kara F, Aksoy E A, Yuksekdağ Z, et al. Synthesis and surface modification of polyurethanes with chitosan for antibacterial properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2014(4):39–47.
- [3] 刘厚均. 聚氨酯弹性体手册 [M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [4] Liu Houjun. Polyurethane Elastomer Manual [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [5] 李仕通, 彭超义, 邢素丽, 等. 导热型碳纤维增强聚合物基复合材料的研究进展 [J]. 材料导报 A: 综述篇, 2012, 26(7):79–84.
- [6] Li Shitong, Peng Chaoyi, Xing Suli, et al. Research progress on thermal conductivity of carbon fiber reinforced polymer matrix composites[J]. Materials Review A: Review, 2012, 26(7):79–84.
- [7] Han Seungjin, Chung D D L. Increasing the through-thickness thermal conductivity of carbon fiber polymer-matrix composite by curing pressure increase and filler incorporation[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(16):1 944–1 952.
- [8] Zhao Gai, Wang Tingmei, Wang Qihua. Surface modification of carbon fiber and its effects on the mechanical and tribological properties of the polyurethane composites[J]. Polymer Composites, 2011, 32(11):1 726–1 733.
- [9] Gaxiola D L, Keith J M, Mo N, et al. Predicting the thermal conductivity of multiple carbon fillers in polypropylene-based resins[J]. Journal of Composite Material, 2011, 45(12):1 271–1 284.
- [10] 徐睿杰, 雷彩红, 杨志广, 等. 聚丙烯/膨胀石墨/碳纤维导热复合材料 [J]. 塑料, 2012, 41(5):34–36.
- [11] Xu Ruijie, Lei Caihong, Yang Zhiguang, et al. Polypropylene / expanded graphite / carbon fiber thermal conductive composite[J]. Plastic, 2012, 41(5):34–36.
- [12] Bagdi K, Molnár K, Pukánszky Jr B, et al. Thermal analysis of the structure of segmented polyurethane elastomers[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, 98(3):825–832.

德国热塑性塑料代理商爱彼思与伊士曼达成协议

总部坐落于德国汉堡的爱彼思集团是全球知名热塑性塑料代理商。除为塑料生产商提供最佳经销方案外, 该公司还致力于塑料加工及塑料助剂行业提供创新型解决方案。

爱彼思集团不久前宣布, 公司已与美国伊士曼达成合作

协议, 将代理其在土耳其市场上的 6 大共聚酯产品。

按照协议, 爱彼思是伊士曼 Durastar, Eastalloy, Eastar, Aspira, Tritan 及 Provista 这 6 大共聚酯产品在土耳其市场上的唯一授权经销商。该协议于 2014 年 10 月正式生效。

(中国聚合物网)