

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.05.001

聚氨酯/镍-碳纳米管复合材料的研究^{*}

周立明,曹勋,方少明,张亮,高丽君

(郑州轻工业学院材料与化学工程学院,郑州 450000)

摘要:首先采用混酸氧化法处理多壁碳纳米管(MWCNTs),然后运用化学镀的方法,在碳纳米管的表面包裹金属镍,制备了镍-碳纳米管(Ni-MWCNTs)纳米复合材料。以所制备的Ni-MWCNTs纳米复合材料为添加剂,丙烯酸酯类聚氨酯(PUR)为基体,制备了PUR/Ni-MWCNTs功能复合材料。对材料的热力学性能和电性能进行了表征,并讨论了Ni-MWCNTs的含量对PUR/Ni-MWCNTs功能复合材料性能的影响。

关键词:镍-碳纳米管;聚氨酯;复合材料;性能

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)05-0005-05

Research on Polyurethane/Nickel-Carbon Nanotubes Composites

Zhou Liming, Cao Xun, Fang Shaoming, Zhang Liang, Gao Lijun

(School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: Multi-walled carbon nanotubes(MWCNTs) were dealt with a mixed acid oxidation, then the Ni-MWCNTs nanoscale composites that surface of the MWCNTs wrapped metal nickel were prepared by convenient electroless plating process. Polyurethane (PUR)/Ni-MWCNTs functional composites were successfully prepared by taking Ni-MWCNTs as an additive, poly(urethane-methacrylate)s as a matrix. The performances of the PUR/Ni-MWCNTs, such as thermodynamic properties and electrical properties, were characterized. The impact of Ni-MWCNTs content on the PUR/Ni-MWCNTs composites was discussed.

Keywords: Ni-carbon nanotube; polyurethane; composite; property

随着纳米技术的发展,利用碳纳米管(CNTs)制备高分子纳米复合材料成为研究热点之一^[1]。随着对CNTs研究的逐步深入,CNTs表面的化学性质逐渐被人们所认识,利用CNTs本身的化学性质对其表面进行化学修饰成为CNTs研究领域的新热点^[2-4]。为了提高CNTs的分散能力,增加其与基体的界面结合力,对其进行修饰和 functional 成为CNTs走向实用的一个关键的问题。

笔者采用混酸氧化法处理多壁碳纳米管(MWCNTs),然后用化学镀法在MWCNTs表面包裹金属镍,制备了镍-多壁碳纳米管(Ni-MWCNTs)纳米复合材料,以Ni-MWCNTs为添加剂,丙烯酸酯类聚氨酯(PUR)为基体,制备了PUR/Ni-MWCNTs功能复合材料,并对材料的热力学性能和电性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原材料

异佛尔酮-二异氰酸酯(IPDI):工业品,上海和氏璧化工有限公司;

甲基丙烯酸-β-羟乙酯(HEMA):化学纯,天津

化学试剂研究所;

聚丙二醇(PPG):PPG-600:化学纯,广州隆博化工有限公司;

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CH_3COONa , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KBH_4 :分析纯,天津市风帆化学试剂科技有限公司;

MWCNTs:L.MWNTs-2040,深圳市纳米港有限公司。

1.2 主要仪器与设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 5700型,美国Thermo Nicolet仪器公司;

综合热分析仪:DiamondTG/DTA型,美国Perkin Elmer公司;

动态力学性能分析(DMA)仪:Q800型,美国TA公司;

X射线粉末衍射(XRD)仪:D8 ADVANCE型,

^{*} 国家自然科学基金项目(21071129)、郑州轻工业学院博士基金项目(2011BSJJ003)

联系人:方少明,主要从事功能材料的研究

收稿日期:2013-03-15

德国 Bruker 公司;

高分辨透射电子显微镜 (TEM): JEM-2100(UHR) 型, 日本 JEOL 公司;

能量色散 X 射线能谱 (EDS) 仪: Oxford Instruments-6498 型, 英国牛津仪器公司;

高阻计: ZC36 型, 上海精密科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) 混酸氧化处理 MWCNTs。

在常温下, 将 200 mg 的 MWCNTs 置于盛有 80 mL 混酸 (浓硝酸与浓硫酸以体积比 1:3 混合) 的烧杯中, 超声振荡下处理 1 h, 然后在 60℃ 下回流搅拌 4 h。静置 5 h 后去掉上层清液, 然后用蒸馏水稀释, 通过真空抽滤除去液体, 再用蒸馏水与无水乙醇反复洗涤黑色固体, 直至溶液呈中性, 最后于 70℃ 真空干燥 24 h, 得到混酸氧化处理的 MWCNTs。

(2) MWCNTs 表面的化学镀镍。

将混酸处理过的 MWCNTs 用 0.2 mol/L NiSO_4 室温浸泡 2 h, 以使其表面吸附 Ni^{2+} ; 水洗后, 用 KBH_4 还原吸附的 Ni^{2+} , 生成的微粒即为化学镀镍的催化活性中心。预处理后的 MWCNTs 经过水洗后即可实施镀镍, 镀液组成为 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 25 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 20 g/L, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 20 g/L, CH_3COONa 浓度为 5 g/L, 配制 500 mL 电镀液, 置于 1000 mL 的三口烧瓶中, 将 MWCNTs 加入到三口烧瓶后, 转移至电热恒温水浴锅中, 温度为 80℃, 搅拌回流 48 h, 静置 10 h, 洗涤干燥。

(3) PUR/Ni-MWCNTs 复合材料的制备。

将 IPDI, PPG-600, HEMA 按物质的量之比 2:1:2 称量好, 其中 DBTL 和 AIBN 分别为反应体系质量分数的 0.1% 和 0.3%, 并将 AIBN 溶于 HEMA 中。将 Ni-MWCNTs 和 IPDI 按配比加入干燥的单口瓶中, 室温下超声震荡 20 min, 使 Ni-MWCNTs 能均匀分散在 IPDI 中, 然后移入 16℃ 的水浴锅中, 加入 DBTL, 在机械搅拌下反应 30 min, 加入 PPG 继续反应 30 min, 然后加入 AIBN 和 HEMA, 在 16℃ 下反应 30 min, 得到双键封端的丙烯酸酯类 PUR/Ni-MWCNTs 的大单体, 然后真空除去大单体中的气泡, 最后将大单体浇入自制的玻璃模具中, 放入烘箱中分阶段固化 (开始以 10℃/h 的升温速率从 30℃ 升温至 70℃, 然后在 70℃ 保温 24 h), 最后开模得到 PUR/Ni-MWCNTs 复合材料。

1.4 性能测试

FTIR 测试: 64 次扫描, 自动基线修正, 用 KBr 压片, 扫描范围 600~4000 cm^{-1} 。

TEM 测试: 取少量待测 Ni-MWCNTs, 在超声振荡下将其分散在无水乙醇中, 然后用滴管吸取少量液体滴在微栅上, 将微栅在红外灯下烘干制得待测样品。将得到的 PUR/Ni-MWCNTs 复合材料用莱卡超薄切片机切片制样, 然后将得到的超薄样品置于微栅上。在 200 kV 的工作加速电压下进行 TEM 观察。

热重分析 (TGA): N_2 气氛, 气流速率为 200 mL/min, 以 Al_2O_3 作为参比, 起始温度为 30℃, 终止温度为 900℃, 升温速率为 10.0℃/min, 样品量约为 5 mg。

XRD 测试: 测试电压 40 V, 电流 30 mA, $\text{Cu}/\text{K}_\alpha$ 射线靶 ($\lambda=0.15405 \text{ nm}$), 扫描范围 5°~80°。

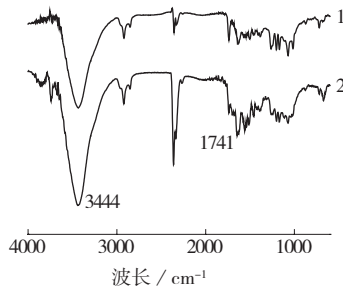
体积电阻率按 GB 1044-1970 测试, 试样尺寸为 50 mm×50 mm×3.0 mm。

DMA: 试样尺寸为 35 mm×12.5 mm×4 mm, 进行单悬臂梁测试, 测试温度从 30~150℃, 拉伸频率为 1 Hz, 升温速率为 3℃/min。

2 结果与讨论

2.1 混酸处理前后 MWCNTs 的 FTIR 分析

对混酸处理前后的 MWCNTs 进行 FTIR 分析, 如图 1 所示。从图 1 可以看出, 经混酸氧化处理后的 MWCNTs 在 1741 cm^{-1} 和 3444 cm^{-1} 处有明显的吸收峰, 在 1741 cm^{-1} 处的峰为羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的特征吸收峰, 在 3444 cm^{-1} 为羧基上羟基的伸缩振动吸收峰。因此, 原始 MWCNTs 经混酸氧化处理后, 在其表面产生了羧基官能团。



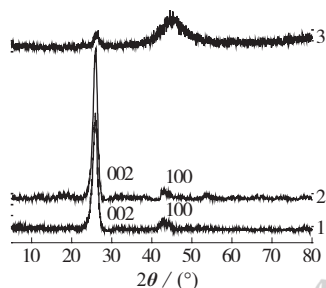
1—未处理 MWCNTs; 2—混酸处理后的 MWCNTs

图 1 混酸处理前后 MWCNTs 的 FTIR 谱图

2.2 混酸处理前后 MWCNTs 的 XRD 分析

对处理前后的 MWCNTs 及 Ni-MWCNTs 分别进行 XRD 粉末衍射表征, 如图 2 所示, 从图 2 可以看出, 未处理 MWCNTs 的 XRD 特征衍射峰

在 26.0° 和 43.0° 处,它们分别对应于 MWCNTs 的 002 和 100 晶面^[5]。经混酸处理的 MWCNTs 在 26.0° 和 43.0° 处同样有衍射峰,其位置与未处理 MWCNTs 基本相同,表明处理后 MWCNTs 的整体晶型没有太大的变化,说明这种修饰方法并没有破坏 MWCNTs 的基本结构,其骨架完整,还保持着未处理 MWCNTs 的特性。从图 2 还可发现,经混酸处理后的 MWCNTs 的特征衍射峰更加尖锐,表明混酸处理后 MWCNTs 中的无定型碳和杂质已经被去除,纯化处理效果较好。对于 Ni-MWCNTs 的 XRD 曲线,除了在 $2\theta=26.1^\circ$ 处出现 MWCNTs (002) 晶面的特征衍射峰以外,还在 2θ 为 45.4° 处出现了 NiP 的晶面衍射峰^[6],说明 MWCNTs 表面有镍存在。



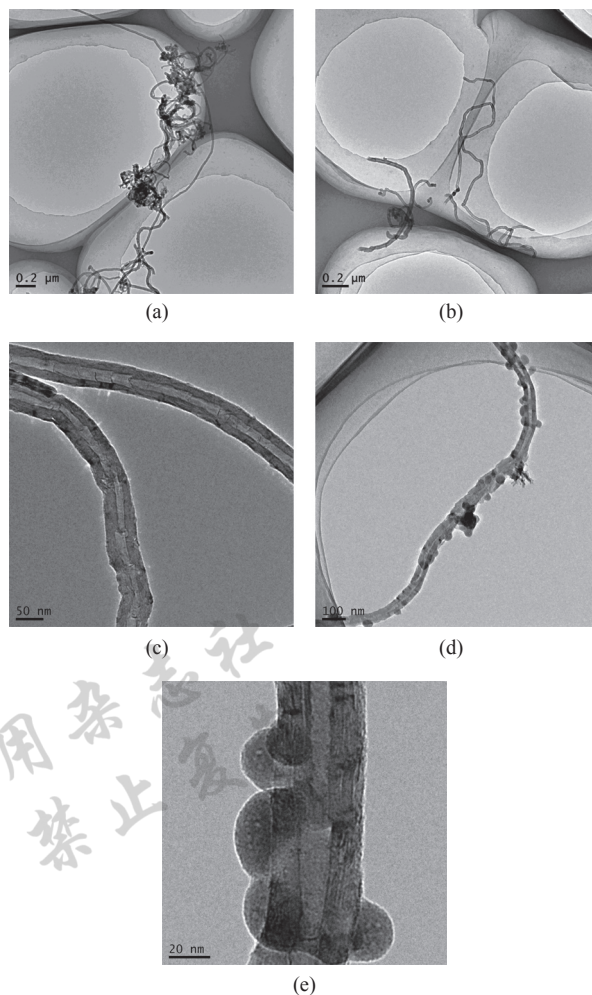
1—未处理 MWCNTs ; 2—混酸处理后的 MWCNTs ;
3—Ni-MWCNTs

图 2 混酸处理前后 MWCNTs 及 Ni-MWCNTs 的 XRD 谱图

2.3 混酸处理前后 MWCNTs 的 TEM 分析

图 3 示出混酸处理前后 MWCNTs 及 Ni-MWCNTs 的 TEM 照片。从图 3a 可以明显看出, MWCNTs 内有黑色物质存在,而且团聚严重。从图 3b,3c 可以看出,经混酸处理后的 MWCNTs 分散性较好。同时, MWCNTs 外壁和管内的杂质已经除去。处理后 MWCNTs 管壁的缺陷增加,部分端口也已经打开。由图 3d,3e 可以看出,对于 Ni-MWCNTs, 镍没有像预期的那样均匀包裹在 MWCNTs 表面,而是点缀在其表面,这种现象的产生可能是由于 MWCNTs 氧化或活化的效果还不是太理想,以至于少量 MWCNTs 表面的曲率较大,从而导致金属 Ni 粒子在 MWCNTs 的表面有收缩的趋势,所以才出现这种现象。用附加的 EDS 仪对纳米粒子进行了微区常量元素的定性和定量分析,所得 EDS 谱图见图 4。通过 EDS 元素表征,可以直观地看出, Ni 纳米粒子修饰的 MWCNTs 中含有 Ni 元素。

由以上分析可知,通过化学镀方法成功地将 Ni 修饰在 MWCNTs 表面,为 PUR/Ni-MWCNTs 复合材料的制备打下了良好的基础。



a—未处理 MWCNTs ; b, c—混酸处理后的 MWCNTs ;
d, e—Ni-MWCNTs

图 3 处理前后 MWCNTs 及 Ni-MWCNTs 的 TEM 照片

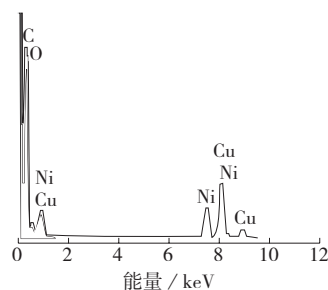
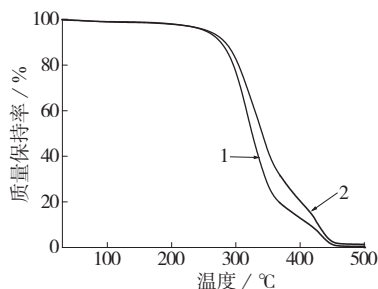


图 4 Ni-MWCNTs 的 EDS 能谱

2.4 PUR/Ni-MWCNTs 复合材料的 TG 曲线

图 5 示出 PUR/Ni-MWCNTs 复合材料的 TG 曲线。从图 5 可以看出,在 250°C 以前,复合材料基本没有降解,说明复合材料在制备中单体聚合完全,没有小分子残留。当 Ni-MWCNTs 的质量分数达到 0.5% 时,复合材料的起始降解温度由原来的 316°C 提高到了 336°C ,提高了 20°C 。这主要是由于在加热过程中, MWCNTs 和镍良好的导热性能很好地传

导热量,从而保护材料中的氨基甲酸酯基,提高了材料的起始降解温度。

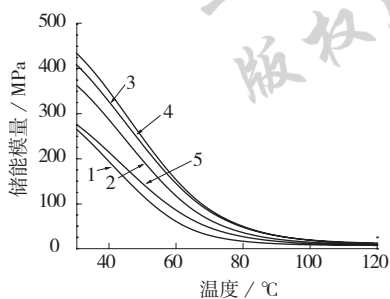


1—纯 PUR ; 2—复合材料 (Ni-MWCNTs 的质量分数为 0.5%)

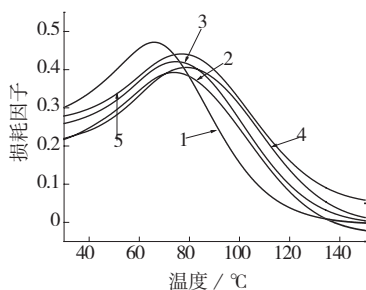
图 5 复合材料的 TG 曲线

2.5 PUR/Ni-MWCNTs 复合材料的 DMA 曲线

图 6 是不同 Ni-MWCNTs 含量的复合材料的 DMA 曲线。从图 6 可以看出,纯 PUR 和复合材料的储能模量都随着温度的升高而降低,同时, PUR/Ni-MWCNTs 复合材料的储能模量与纯 PUR 相比提高了,当 Ni-MWCNTs 的质量分数增加到 1% 时,复合材料的储能模量增加到最大值,当 Ni-MWCNTs 含量再继续增加时,复合材料的储能模量反而下降。这主要是因为当 Ni-MWCNTs 含量增加时, Ni-MWCNTs 不能很好地分散在基体中,导致储能模量出现下降趋势。



(a)



(b)

a—储能模量; b—损耗因子

1—0 ; 2—0.1% ; 3—0.5% ; 4—1.0% ; 5—2.0%

图 6 不同 Ni-MWCNTs 含量的复合材料的 DMA 曲线

从图 6 还可以看出,复合材料的损耗因子先增

加,在达到峰值之后又随着温度的升高而降低。与纯 PUR 相比, PUR/Ni-MWCNTs 复合材料的玻璃化转变温度 (T_g) 明显提高,含 1.0% Ni-MWCNTs 的复合材料的 T_g 为 81 °C,与纯 PUR 的 T_g (66 °C) 相比,提高了 15 °C。这是因为 Ni-MWCNTs 加入 PUR 后,由于纳米材料有着极大的比表面积,使得 Ni-MWCNTs 和 PUR 基体之间存在着强烈作用,同时部分 Ni-MWCNTs 键合在分子链上,从而减小了分子链的自由体积,束缚了聚合物链段的活动性,因此,材料的玻璃化转变需要在更高的温度下发生,即 T_g 升高。同时观察到,随着 Ni-MWCNTs 在复合材料中含量的增加,复合材料的 T_g 并不是一直上升,反而有略微下降,这是因为随着 Ni-MWCNTs 含量的增加, Ni-MWCNTs 在 PUR 中可能出现部分团聚,导致微相分离,从而使得 PUR 链段的自由体积有所增大, T_g 降低。

2.6 PUR/Ni-MWCNTs 复合材料的电性能

PUR/Ni-MWCNTs 复合材料的电性能如图 7 所示。从图 7 可以看出,复合材料的体积电阻率随着 Ni-MWCNTs 含量的增加而降低,当 Ni-MWCNTs 质量分数小于 1% 时,体积电阻率下降明显。随着 Ni-MWCNTs 含量继续增加,复合材料的体积电阻率基本不变。这主要是因为复合材料的体积电阻率与 Ni-MWCNTs 的分散程度有关,当 Ni-MWCNTs 在基体内分散达到一定的相连程度 (Ni-MWCNTs 的质量分数达到 1%) 时, Ni-MWCNTs 能形成一个完整的导电通路。之后,当再增大 Ni-MWCNTs 的含量时,材料的体积电阻率基本不变。

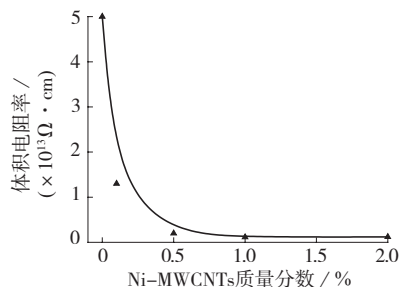


图 7 复合材料的体积电阻率

3 结论

采用化学电镀法对经混酸氧化处理后的 MWCNTs 表面进行镀镍处理,成功制备出 Ni-MWCNTs 纳米复合材料,以所制备的 Ni-MWCNTs 纳米复合材料为添加剂,制备了 PUR/Ni-MWCNTs 功能复合材料,并分别对材料的力学性能、热力学

性能和电性能进行了表征。研究结果表明,当 Ni-MWCNTs 的质量分数为 1.0% 时,与纯 PUR 相比, PUR/Ni-MWCNTs 复合材料的热稳定性有了一定程度的提高, T_g 提高了 15℃, 储能模量也有了很大的增加, 并且复合材料的体积电阻率比纯 PUR 降低了两个数量级, 材料的导电性能得到改善。

参考文献

- [1] 王静荣, 谢华清. 聚氨酯/碳纳米管复合材料的研究进展 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2008(4):4-6.
Wang Jingrong, Xie Huaqing. Research progress in polyurethane / carbon nanotube[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2008(4):4-6.
- [2] Yang R T. Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-

revisited[J]. Carbon, 2000, 38:623-626.

- [3] Zhong W, Kondratenko M, Dao L H, et al. Rectifying diodes from asymmetrically functionalized single-wall carbon nanotubes[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 128:3 134-3 135.
- [4] Jia Z, Wang Z, Xu C, et al. Study on poly(methylmeth-acrylate)/ carbon nanotube composites[J]. Materials Science and Engineering, 1999, 27:395-400.
- [5] Cochet M, Maser W K, Benito A M, et al. Synthesis of a new polyaniline / nanotube composite: "in-situ" polymerisation and charge transfer through site-selective interaction[J]. Chem Commun, 2001, 47(16):1 450-1 451.
- [6] Chen W X, Tu J P, Gan H Y, et al. Electroless preparation and tribological properties of Ni-P-carbonnanotube composite coatings under lubricated condition[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 160:68-73.

陶氏推出提供复合材料产品解决方案

日前,陶氏汽车系统在德国曼海姆 VDI K 展会和法国巴黎 JEC 展会推出旨在提供复合材料解决方案的产品系列。

该产品系列全面覆盖了基体树脂配方、碳纤维、胶粘剂和泡沫等多种产品,使之成为领先的一站式解决方案。与钢、铝和镁等金属材料相比,该复合材料的刚度/质量比、强度/质量比更为合理,并将多个零部件整合为一个整体,减少零部件数量,从而节省了组装成本。该方案能够进一步促进轻量化复合材料技术在汽车上的应用。(中聚网)

扬子石化新型抗菌 PP 专用料试产成功

日前,扬子石化成功生产出新型抗菌聚丙烯(PP)专用料 YPJ-630 KJ 产品,新产品各项质量指标均达到 PP 优级品标准,满足了高端用户的需求,标志着该产品在国内首次工业化试生产获得成功。

该专用料产品改变了以往在塑料专用料生产出来之后再加入抗菌母粒制备抗菌产品的方法,在塑料聚合过程加入纳米化抗菌助剂,直接生产抗菌 PP 专用料。该新产品的开发,提升了抗菌塑料的使用效率,稳定了质量,进一步适应了家电企业的市场需求。

抗菌 PP 主要应用于制作洗衣机波轮、滚筒洗衣机的密封圈、冰箱内壁等家电产品。新产品的最大优势是具有抗菌性能,其加工出的家电产品在使用过程中能免受细菌的侵蚀和危害,延长家电产品的使用寿命。

随着 2011 年《抗菌家电标准》的正式出台,国家对家电产品提出了强制性抗菌要求,为抗菌材料生产商提供了机遇和挑战。但目前国内没有抗菌 PP 专用料产品,家电企业都是通过加入抗菌母粒的方法制造抗菌产品,成本高、质量不稳定、抗菌效率低,难以满足国家标准要求。为此,中石化正式立项成立了 PP 等抗菌树脂的生产及应用开发项目。该项目由北京化工研究院、扬子石化等单位联合承担,被列为中石化 2012 年“十条龙”攻关项目。科研小组通过在聚合过

程加入纳米化抗菌助剂的方式,尝试直接生产抗菌 PP 专用料产品。

在攻关过程中,扬子石化研究院结合公司两套 PP 装置的自身工艺技术特点,充分发挥其在生产高流动性、高抗冲共聚 PP 方面的优势,联合北京化工研究院共同改进助剂配方,实现了抗菌 PP 的工业化生产,产品质量基本达到国家质量指标,实现了预期目标。

据了解,新产品每吨的市场售价高于其它 PP 专用料产品约 1000 元。今年 3 月份,扬子石化已经和美的电器达成了初步合作意向,为新产品的应用推广创造了条件。

(慧聪网)

2013 年第 1 季度我国塑料制品出口量增长 6.5%

据海关最新公布数据,2013 年第 1 季度,我国累计出口塑料制品 192.8 万 t,与去年同期相比增长了 6.5%,累计出口金额达 72.5 亿美元,同比增长 38.5%。3 月份,我国塑料制品出口量为 63.87 万 t,出口金额为 23.49 亿美元。(中聚网)

消除含 PVC 垃圾焚烧过程技术取得突破

消除垃圾焚烧过程中产生的剧毒物质二恶英是一道公认的世界性难题。不久前,宜春市实用技术研究所宣布,他们已经完成了垃圾无烟焚烧新工艺技术的研究工作,建成一套千吨级垃圾无烟焚烧装置。该装置对聚氯乙烯(PVC)为主要成分的化工垃圾进行处理试验,获得满意效果,在成功实现带水垃圾无烟焚烧的同时,还可用余热来发电。

采用该技术焚烧低热值带水垃圾时,既不用在垃圾中添加任何化学药剂与化石燃料,也不用向垃圾焚烧烟气中二次喷燃气液化气或天然气,同时所产烟气也无需活性炭吸附和布袋过滤等后处理工序。中科院上海高等研究院分析测试中心监测数据显示,该装置的燃烧效率为 97.6%,烟气中二恶英类含量为 0.039 mg/m³,氮氧化物为 146 mg/m³,一氧化碳为 22 mg/m³,均大大低于目前垃圾焚烧国家标准和欧盟标准的限值,烟气中未检出二氧化硫、氯化氢。(慧聪网)