

聚氨酯/碳纳米管复合材料的制备及其性能研究^{*}

王静荣

(上海第二工业大学城市建设与环境工程学院,上海 201209)

摘要 通过强碱球磨方法对多壁碳纳米管(MWCNTs)进行了改性处理,并对其化学结构和微观形态进行了分析。采用溶液共混法制备了聚氨酯(PUR)/MWCNTs复合材料。利用扫描电子显微镜、傅立叶变换红外光谱仪对其进行了表征,探讨了MWCNTs对PUR/MWCNTs复合材料力学性能、热稳定性以及电导率的影响。结果表明,MWCNTs经强碱球磨处理后,其表面引入了羟基活性基团,长度也明显变短;在复合材料中,MWCNTs以较强氢键与大分子进行连接,复合材料的力学性能、热稳定性和电导率都有明显的提高。

关键词 聚氨酯 碳纳米管 复合材料 强碱球磨处理

多壁碳纳米管(MWCNTs)是一种新型的纳米材料,具有独特的力学性能和导电性。MWCNTs的分子结构与聚合物链结构相似,长径比高达100~1000,具有极好的柔韧性,与聚合物具有良好的相容性。因此,如果能将MWCNTs均匀地添加到聚合物基体中,则可以极大地改善聚合物的性能^[1-2]。聚氨酯(PUR)是一类以多异氰酸酯与多元醇反应制得的具有独特加工性能的聚合物,但其强度不高,耐热、抗静电等性能差,从而限制了其进一步的应用。PUR/MWCNTs复合材料可将两种材料的性能结合起来,从而使其具有更为广泛的用途^[3-4]。

但由于MWCNTs的惰性表面、管与管之间固有的范德华力、极大的比表面积和长径比,会产生非常严重的团聚^[5],不利于其在聚合物中的均匀分散及其优异性能的发挥。采用强酸氧化方法对MWCNTs进行表面功能化,使其表面产生大量含氧官能团,有利于改善MWCNTs在基体中的分散性^[6]。但仍有很大一部分MWCNTs保持了较长的长度,这些MWCNTs很容易缠绕在一起,尤其在采用溶液共混法制备复合材料过程中,溶剂的挥发会使MWCNTs产生非常严重的团聚,从而使复合材料性能的改善受到限制^[7]。因此,笔者通过强碱球磨的方法对MWCNTs进行改性处理,通过溶液共混法制备了PUR/MWCNTs复合材料,并对其性能进行了分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MWCNTs:管径约为10~20 nm,平均长度约为50 μm ,纯度95%以上,中国科学院成都有机化学有限公司;

1,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI):烟台万华聚氨酯股份有限公司;

聚四氢呋喃(PTHF):巴斯夫化工有限公司;

氢氧化钾(KOH)、1,4-丁二醇和N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器、设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:V70型,德国布鲁克公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-4800型,日本日立公司;

万能材料拉伸机:WDW3020型,长春科新试验仪器有限公司;

差示扫描同步热分析(TG-DSC)仪:STA-449C型,德国耐驰公司;

高阻测试仪:6517A型,美国吉时利公司。

1.3 试样制备

(1) MWCNTs的改性处理

将一定量的MWCNTs与KOH按一定比例混合,放入球磨罐中,加入适量的大、中、小球进行球磨。球磨一定时间后,反复用蒸馏水洗涤、离心分离至中性,烘干得到强碱球磨改性的MWCNTs。

(2) PUR/MWCNTs复合材料的制备

将PTHF、MDI与1,4-丁二醇按物质的量之比为1:3:2的比例制备PUR。然后,采用溶液共混法将强碱处理的质量分数为5%的MWCNTs通过超声分散法分散于DMAc中,然后加入PUR中,搅拌均匀后,去掉溶剂得到PUR/MWCNTs复合材料。

1.4 性能测试

用FTIR仪分析MWCNTs、PUR及PUR/MWC-

^{*} 上海高校选拔培养优秀青年教师科研专项基金项目(SYQ306005)、上海市重点学科建设项目(P1701)

NTs 的结构, 扫描范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , MWCNTs 利用 KBr 压片, PUR 和 PUR/MWCNTs 制成薄膜进行测试;

MWCNTs 直接用 SEM 观测, PUR 及 PUR/MWCNTs 试样在液氮下脆断, 经喷金后用 SEM 观察断面的断裂形态并拍照;

拉伸性能按照 GB/T 1040-1992 测试;

热稳定性能用 TG-DSC 仪测试, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $40 \sim 700^\circ\text{C}$, 氮气流速为 $20 \text{ mL}/\text{min}$;

电性能采用高阻测试仪测试, 试样尺寸为 $60 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, 在室温下将试样放到自制的夹具间, 以铜片作为电极, 两电极间夹具长为 20 mm 。根据所测得的电阻值计算材料的体积电导率。

2 结果与讨论

2.1 MWCNTs 强碱球磨处理前后的 FTIR 谱图及微观形态

MWCNTs 经强碱球磨处理前后的 FTIR 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出, MWCNTs 经过处理后在 3430 cm^{-1} 处显示出很强羟基伸缩振动峰, 在 1170 cm^{-1} 对应 C—O 的伸缩振动峰, 在 1372 cm^{-1} 对应有羟基的弯曲振动峰, 而在 1580 cm^{-1} 附近的强吸收峰可归因于以烯醇形式存在的 —C=C— 的伸缩振动^[8]。因此, 从 FTIR 谱图上可以推知, MWCNTs 经强碱球磨处理后引入了羟基活性基团。

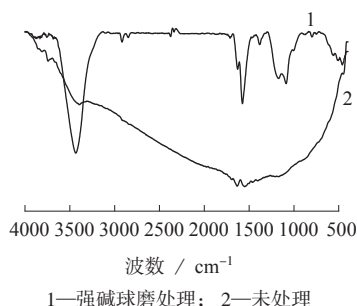


图1 MWCNTs 强碱球磨处理前后的 FTIR 谱图

图 2 为 MWCNTs 经强碱球磨处理前后的 SEM 照片。从图 2 可以看出, 未经处理的 MWCNTs 由于长度很长, 相互缠绕在一起。而经过强碱球磨处理后, MWCNTs 长度明显变短, 大部分 MWCNTs 被截断成几百纳米的长度, 相互缠绕现象较轻。

2.2 PUR 及 PUR/MWCNTs 复合材料 FTIR 谱图

图 3 所示 PUR 及 PUR/MWCNTs 复合材料的 FTIR 谱图。从图 3 可看出, PUR/MWCNTs 与 PUR

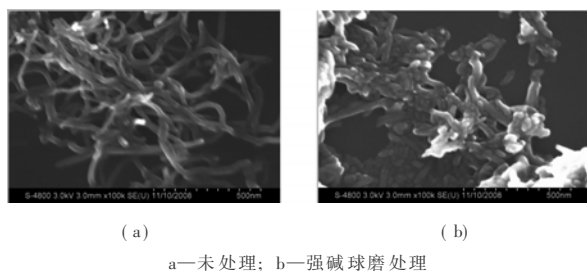


图2 MWCNTs 强碱球磨处理前后的 SEM 照片

的 FTIR 谱图相似, 但在 $1660 \sim 1760 \text{ cm}^{-1}$ 区域, 两者在 1730 cm^{-1} 处吸收峰强度相近, 在 1700 cm^{-1} 处复合材料的吸收峰强度则比纯 PUR 的吸收峰强度高得多, 如图 3b 所示。据文献[9], 1700 cm^{-1} 附近的吸收峰归属为氢键化的氨酯键羰基峰, 1730 cm^{-1} 附近的吸收峰归属为自由的氨酯键羰基峰。这说明虽然溶液共混法制备的 PUR/MWCNTs 复合材料没有改变材料的化学结构, 但复合材料中氢键数目增多, 这主要是因为 MWCNTs 经强碱球磨处理后, 其表面引入的羟基活性基团中的 H 可以与氨酯键中 C=O 键形成氢键的缘故。

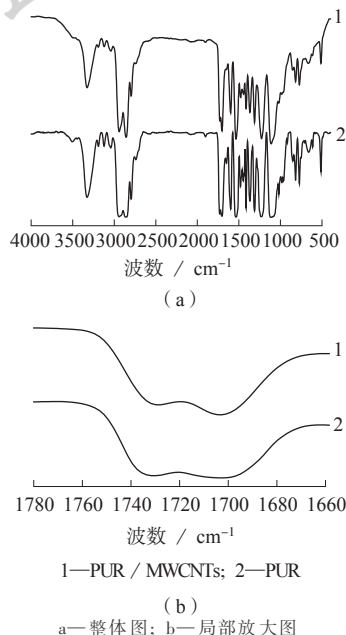
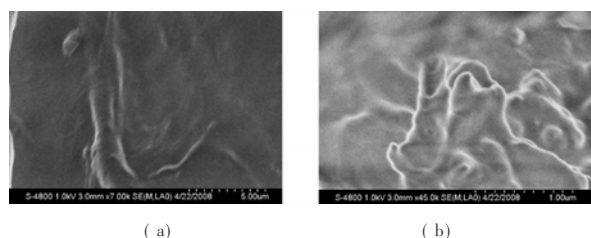


图3 PUR 和 PUR/MWCNTs 复合材料的 FTIR 谱图

2.3 PUR 及 PUR/MWCNTs 复合材料的微观结构

图 4 为 PUR 和 PUR/MWCNTs 复合材料脆断面的 SEM 照片。通过对图 4a 和图 4b 的对比可以看出, 经过强碱球磨处理的 MWCNTs 在 PUR 基体中分散比较均匀, 看不到明显的团聚现象。一方面是因为 MWCNTs 在进行强碱球磨时引入的羟基活性基团提高了 MWCNTs 在复合材料基体中的均匀分

散性;另一方面还因为 MWCNTs 在进行球磨时,被截断成具有较小长径比的 MWCNTs,从而克服了 MWCNTs 因长径比太大容易缠绕在一起,尤其是溶剂的挥发使 MWCNTs 产生严重团聚现象的弊端。



a—PUR; b—PUR/MWCNTs

图4 PUR和PUR/MWCNTs复合材料脆断面的SEM照片

2.4 PUR及PUR/MWCNTs复合材料的力学性能

图5为PUR及PUR/MWCNTs复合材料的力学性能测试结果。从图5可以看出,与PUR相比,PUR/MWCNTs的断裂伸长率稍有降低,但仍超过700%;另外,PUR/MWCNTs的断裂强度比PUR的断裂强度提高了81%,提高幅度较大。这表明复合材料中氢键的增加有利于材料力学性能的提高,同时MWCNTs在PUR基体中的均匀分布也更有利于其优异性能的发挥。

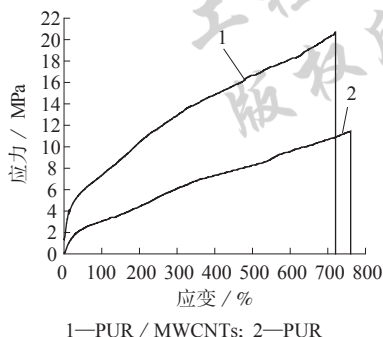


图5 PUR和PUR/MWCNTs的应力-应变图

2.5 热稳定性

图6为PUR和PUR/MWCNTs复合材料在氮气气氛下的TG曲线。从图6可以看出,PUR/MWCNTs复合材料比PUR的初始分解温度高14.9℃,在295.7℃开始分解,这说明MWCNTs的加入有利于提高复合材料的热稳定性。一方面是因为MWCNTs本身具有良好的耐热性,真空状态下初始分解温度达到2800℃,另一方面分子间较强氢键的增多也有利于其耐热性的提高。

2.6 电性能

经测试,PUR的体积电导率为 $9 \times 10^{-11} \text{ S/cm}$,PUR/MWCNTs的体积电导率为 $2.1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$,复合材料从绝缘体转变为半导体,可用作抗静电材

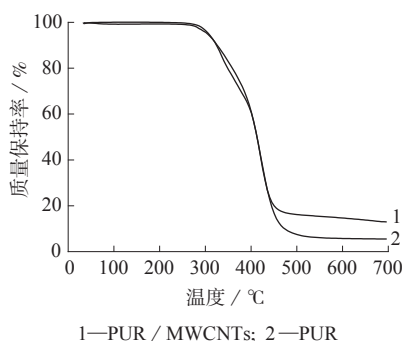


图6 PUR和PUR/MWCNTs复合材料的TG曲线

料^[10]。这表明在PUR基体中添加经强碱球磨处理的MWCNTs有利于复合材料导电性能的提高。

3 结论

(1) MWCNTs经强碱球磨处理后,其表面引入了活性基团——羟基,长度也明显变短。增加的活性基团能够以氢键形式与PUR基体相连接,并能使MWCNTs均匀分布在PUR基体中。

(2) MWCNTs可使PUR的力学性能、热稳定性能得到一定程度的改善。特别是当MWCNTs的质量分数为5%时,复合材料的导电性能提高3个数量级,可用作抗静电材料。

参考文献

- [1] Chang T E, Kisliuk A, Rhodes S M, et al. Conductivity and mechanical properties of well-dispersed single-wall carbon nanotube/polystyrene composite[J]. Polymer, 2006, 47(22): 7740-7746.
- [2] Allaoui A, Bai S, Cheng H M, et al. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite[J]. Composites Science and Technology, 2002, 62(15): 1993-1998.
- [3] Xiong Jiawen, Zheng Zhen, Qin Xiumin, et al. The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite[J]. Carbon, 2006, 44(13): 2701-2707.
- [4] 喻光辉,曾繁涤.聚氨酯/碳纳米管复合材料力学及电性能研究[J].工程塑料应用,2005,33(6):11-14.
- [5] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(7): 56-58.
- [6] Chen Jian, Hamon M A, Hu Hui, et al. Solution properties of single-walled carbon nanotubes[J]. Science, 1998, 282: 95-98.
- [7] 王静荣,谢华清.溶液共混法制备聚氨酯/碳纳米管复合材料及其性能[J].玻璃钢/复合材料,2009(6):35-38.
- [8] Pan Hualong, Liu Luqi, Guo Zhixin, et al. Carbon nanotubols from mechanochemical reaction[J]. Nano Letters, 2003, 3(1): 29-32.
- [9] Teo L S, Chen C Y, Kuo J F. Fourier transform infrared spectroscopy study on effects of temperature on hydrogen bonding in amine-containing polyurethanes and poly(urethane-urea)s[J]. Macromolecules, 1997, 30(6): 1793-1799.
- [10] 周建萍,邱克强,傅万里.抗静电高分子复合材料研究进展[J].工程塑料应用,2003,31(10):60-62.

PREPARATION OF POLYURETHANE/CARBON NANOTUBE COMPOSITES AND THEIR PROPERTIES

Wang Jingrong

(School of Urban Development and Environmental Engineering, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

ABSTRACT Multi-wall carbon nanotubes(MWCNTs) were milled with strong alkali, and their structures and micro-morphology were further investigated. Polyurethane/alkali-milled carbon nanotube composites were prepared by solution mixing and the composites were characterized by FTIR and SEM. The effect of carbon nanotubes on the mechanical properties, thermal stabilization and electric properties of the composites were analyzed. It indicated that the hydroxylic groups were added onto the MWCNTs and the length of MWCNTs were shortened after MWCNTs milling with strong alkali. The MWCNTs were hydrogen bonded onto the polyurethane matrix. Consequently, the mechanical, thermal and electric properties of the composites were all improved.

KEYWORDS polyurethane, carbon nanotubes, composites, milled with strong alkali

扬子石化透明聚丙烯投放市场

扬子石化新近开发的 1000 t 高流动无规透明聚丙烯 (PP) 专用料 YPJ-420G 已投放市场。

透明 PP 由于具有优良的外观属性和较高的产品附加值, 众多生产商竞相研发这种专用料。扬子石化开发生产的无规透明 PP 与市场上其它牌号的透明 PP 相比, 具有更加优良的透明度和光泽度, 耐热性能好, 刚性高, 能在 100℃ 以上进行高温消毒, 可制作透明热饮料杯、微波炉炊具、奶瓶、一次性餐具等, 在一些用途上逐步替代聚碳酸酯。

(中国化工报)

荷兰建承重 60 t 的复合材料升降桥

一座为承载重交通负荷而设计的复合材料桥梁日前在荷兰乌斯特沃尔德市安装。此桥长 12 m, 宽 11.2 m, 设计承载能力为 60 t。此桥由位于荷兰的欧洲 Fiber Core 公司制造。这是世界上第一座完全由纤维增强塑料 (FRP) 制造桥面板的升降桥。

该公司使用 Infra Core 技术来制造桥面板, 此技术专为重承载复合材料结构而设计。与混凝土桥梁相比, 负荷 60 t 的 Infra Core 桥梁的制造成本更低。它还可以迅速安装, 减少对交通的影响。在大多数翻修项目中, 由于用 FRP 制造的桥面板比混凝土轻得多, 故可以复用原有的桥梁基础。

欧洲 Fiber Core 公司曾在上海举办的中国复合材料展览会上展出它为中国市场设计的复合材料人行桥。该桥的所有构件均由玻璃纤维增强塑料 (GRP) 制成, 其质量比同样尺寸和承重能力的混凝土桥轻 5%, 比钢桥轻 20%。

(玻纤专业网)

易格斯推出新型 iglidur J350 材料

近日, 继性能全面的 “iglidur J” 工程塑料滑动轴承的推出之后, 易格斯公司研发出新型 “iglidur J350” 材料, 其使用温度比 “iglidur J” 更高, 能达到 120℃ 时长期应用。该新材料可用作活塞环、双法兰或卡环解决方案, 或用于恶劣的环境。

新型免润滑、性能全面的 “iglidur J350” 工程塑料材料可耐更高温度: 最高工作温度可达 180℃, 压配合使用最高达 150℃, 在粉尘环境中, 它依旧高耐磨, 并且耐冲击负载。另外, 这款性能全面的材料兼具坚固和注塑灵活的优点, 能解

决生产和装配的诸多难题。

(雅式橡塑网)

雨水和污水处理系统用新型聚丙烯树脂

Lyondell Basell 公司推出的新型聚丙烯 (PP) 树脂, 主要用于雨水排水管和排污管道制件的加工成型, 可进行注塑成型。其中, 牌号为 Hostalen PPN2122 的新品种树脂可提供极佳的力学性能平衡性, 包括高的熔体流动速率 (MFR)、低的蠕变性能及使用寿命长等特点。传统的管道用 PP 树脂的 MFR 一般为 0.3 g/(10 min) (230℃), 而新品种树脂的 MFR 可达 2.0 g/(10 min)。

(慧聪网)

赢创新产品成功应用于我国首架商用客机

赢创旗下的 ROHACELL PMI(聚甲基丙烯酸酯亚胺) 硬质泡沫可以帮助航空工业客户飞机减轻质量、节约燃料、减少排放和大幅度提高整体性能, 从而让飞机能够飞得更高。这一点已经得到了证实: 该材料最近成功用于制造我国第一架大型商用客机 C919 的后压力框部段样件。在商用飞机中使用复合材料作为主承力结构, 在国内尚属首次。

后压力框部段样件是 C919 在研制过程中完成的第一个大型复合材料部段样件, 其结构中 ROHACELL 被用作筋条, 目的在于加强部件的刚度和稳定性等。此样件是在 CAD 设计文案发布后 5 个月内制造完成的, 而赢创快速交付的优质 ROHACELL 型材则有力保证了制造的顺利进行。后压力框部段样件在十月中旬的成功推出, 进一步验证了其工程设计和制造工艺的优越性, 也保证了飞机上其它复合材料部件的顺利研发。

ROHACELL 材料解决方案不仅实现了复杂的球面结构, 而且还能保证其功能。ROHACELL 具有出色的材料性质——主要在于它优良的蠕变和剪切特性, 即使长期承受动态应力也保持不变, 因此成为航空工业纤维复合材料部件中优秀的结构泡沫材料。它不仅减轻飞机质量, 还可以节约燃料, 减少 CO₂ 排放。

C919 样机于 2010 年 11 月 16 日在珠海 2010 中国航空展上正式推出。中国商用飞机有限责任公司宣布首批订单已达 100 架, 并预计未来在国内和海外市场中还有 2000 架 C919 窄体飞机的需求。在取得相关适航证后, C919 将于 2016 年投入商业服务。

(夏雨禾)