

聚氨酯/碳纳米管复合材料的制备及表征^{*}

王静荣 谢华清

(上海第二工业大学城市建设与环境工程学院,上海 201209)

摘要 采用原位聚合法制备了聚氨酯/碳纳米管复合材料,并利用扫描电子显微镜、傅立叶红外光谱仪对其进行表征,同时探讨了碳纳米管对复合材料力学性能、热稳定性、弹性回复率及导电性能的影响。结果表明,经过酸处理的碳纳米管参与了聚合反应,并在基体中获得了较好的分散,同时力学性能、热稳定性及导电性都有明显的提高,而弹性回复率没有受到很大的影响。

关键词 聚氨酯 碳纳米管 复合材料

碳纳米管是1991年S. Iijima^[1]在制取C₆₀的实验中发现的,管径尺寸为纳米级,其管壁结构类似石墨,导电性好,比表面积大,具有优异的力学、电学、热学性能。更重要的一点是,碳纳米管的分子结构与聚合物链结构相似,长径比高达100~1 000,具有极好的柔韧性,与聚合物具有良好的相容性。因此,将碳纳米管与聚合物进行复合,可获得性能优异的纳米复合材料^[2-3]。

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,它以优良的性能而广泛应用于机电、船舶、航空、车辆、土木建筑、轻工、纺织等领域。但其强度不高,耐热、抗静电等性能差,从而限制其进一步的应用。PUR/碳纳米管复合材料可以将两种材料的性能结合起来,从而可使其具有更为广泛的用途。

但是由于碳纳米管的惰性表面、管与管之间固有的范德华力、极大的比表面积和长径比,往往产生非常严重的团聚^[4],因而不利于其在聚合物中的均匀分散及优异性能的发挥。而经过酸改性处理的碳纳米管表面会产生大量含氧官能团,有利于改善碳纳米管在聚合物基体中的分散性^[5]。笔者对多壁碳纳米管(MWNT)进行了酸改性处理,利用原位聚合法制备了PUR/MWNT复合材料,并对其性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原料

MWNT: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(PTHF):巴斯夫化工有限公司;

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 主要设备、仪器

傅立叶红外光谱(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;

示差扫描同步热分析(TG-DSC)仪:STA-449C型,德国耐驰公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8-Advance型,德国布鲁克公司;

高阻测试仪:6517A型,美国吉时利公司。

1.3 试样制备

(1) MWNT的改性处理

将一定量的MWNT加入硫酸与硝酸的混合酸(硫酸与硝酸的体积比为3:1)中,在90℃回流搅拌20 min,经稀释、过滤、洗涤、烘干后得到改性MWNT。

(2) PUR/MWNT复合材料的制备

为进行对比,首先制备了纯PUR。先用PTHF和MDI制备预聚体,然后再用1,4-丁二醇进行扩链。加入DMAc进行溶解,将溶液加入培养皿中挥发溶剂成膜。其中,PTHF、MDI与1,4-丁二醇的物质的量之比为1:3:2。

采用原位聚合法制备PUR/MWNT复合材料,除用酸改性处理的MWNT代替1,4-丁二醇作为扩链剂外,复合材料的制备方法和制膜方法完全与

^{*} 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)

收稿日期:2009-01-21

PUR 相同, 其中 MWNT 的质量分数为 5%。按标准要求制备试样。

1.4 性能测试

用 FTIR 仪分析 MWNT、PUR 及 PUR/MWNT 的结构, 扫描范围为 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , MWNT 利用 KBr 压片, PUR 和 PUR/MWNT 制成薄膜进行测试;

将试样在液氮下脆断, 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 仪进行测试, 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 $20\text{ mL}/\text{min}$;

用 XRD 仪检测材料的结晶性能, 检测条件为 Cu K α 辐射, Ni 滤波片滤波, 扫描范围 $8^\circ \sim 80^\circ$;

弹性回复率采用自制的仪器进行测试, 原长为 50 mm 。试样伸长率为 300% , 保持伸长时间为 60 s , 试样松开后, 使其恢复 60 s ;

电性能采用高阻测试仪进行测试, 试样尺寸为 $60\text{ mm} \times 10\text{ mm}$, 在室温下将试样放到自行研制的夹具间, 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 FTIR 分析

图 1 为 MWNT 酸处理前后的 FTIR 谱图。从图 1 可以看出, 经过酸改性处理后的 MWNT 在 $3\,440\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰为羟基的 O—H 伸缩振动峰, 并且在 $1\,633\text{ cm}^{-1}$ 处显示出了较强的 C=O 伸缩振动峰。这说明经过酸处理后的 MWNT 含有大量能与异氰酸酯反应的羧酸活性基团。

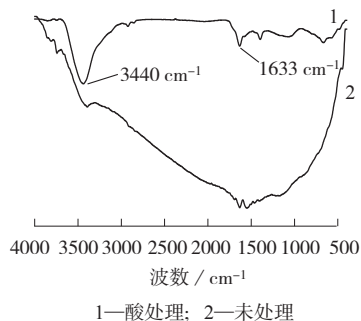


图 1 MWNT 酸处理前后的 FTIR 谱图

图 2 示出纯 PUR 及 PUR/MWNT 复合材料的 FTIR 谱图。从图 2 可以看出, PUR/MWNT 复合材料与纯 PUR 的 FTIR 谱图相似, 两者均在 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 处具有明显的 N—H 伸缩振动峰, 在 $1\,680 \sim 1\,760$

cm^{-1} 处具有较强的羰基峰。这说明 MWNT 能够作为扩链剂参与反应, 形成化学键结合的 PUR/MWNT 复合材料。

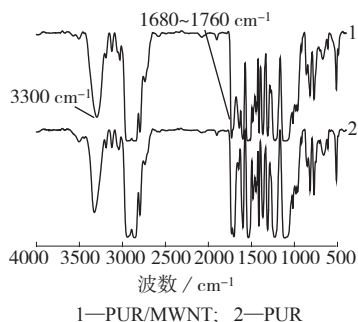


图 2 PUR 和 PUR/MWNT 的 FTIR 谱图

2.2 PUR/MWNT 复合材料的微观结构

图 3 为 PUR 和 PUR/MWNT 复合材料脆断面的 SEM 照片。通过对比图 3a、图 3b 可以看出, MWNT 在 PUR 基体中分散比较均匀, 团聚现象不明显。这表明原位聚合法可以使 MWNT 较为均匀地分散在 PUR 基体中。

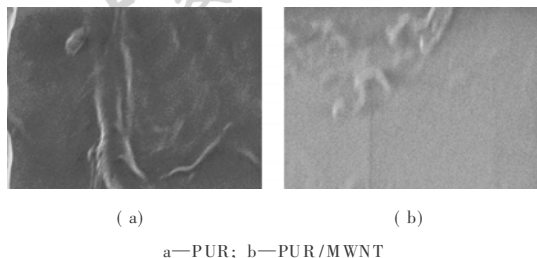


图 3 PUR 和 PUR/MWNT 复合材料的 SEM 照片

2.3 PUR/MWNT 复合材料的力学性能

图 4 示出 PUR 及 PUR/MWNT 复合材料的力学性能。从图 4 可以看出, 虽然 PUR/MWNT 复合材料的断裂伸长率降低了 14.4% , 但仍高达 650% 。断裂强度提高了 17.3% , 这表明 MWNT 在 PUR 基体中确实起到了增强的作用。这主要因为: ① MWNT 本身的力学强度高, 理论强度可高达 10 GPa 数量级, 是钢的 100 倍; ② 经过强酸处理后的 MWNT 表面上含有多个能与异氰酸酯基团反应的羧酸基团, 能够形成具有一定交联度的 PUR/MWNT 复合材料。

2.4 PUR/MWNT 复合材料的热稳定性

聚合物材料都有一定的使用温度界限, 提高其热稳定性可以大幅度扩展其应用范围。图 5 为 PUR 和 PUR/MWNT 复合材料在氮气气氛下的 TG 曲线。从图 5 可以看出, PUR 在 280.8°C 开始分解, 而添加质量分数 5% MWNT 的 PUR/MWNT 复合材料在 305.7°C 开始分解, 其分解温度提高了 24.9°C 。复合

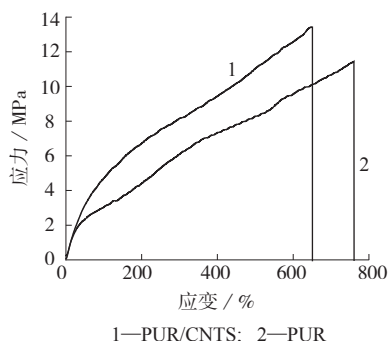


图4 PUR和PUR/MWNT复合材料的力学性能

材料耐热性能的提高主要是由于以下几个方面原因促成的:①MWNT本身具有良好的耐热性,真空状态下热稳定性达到2800℃;②MWNT与PUR中异氰酸酯硬段是通过化学键结合的;③由于MWNT的比表面积大,经强酸处理后其表面和断口存在大量的官能团,这些官能团增加了交联点,较高的交联密度会抑制PUR主链的分解,所以提高了PUR/MWNT的耐热性能。

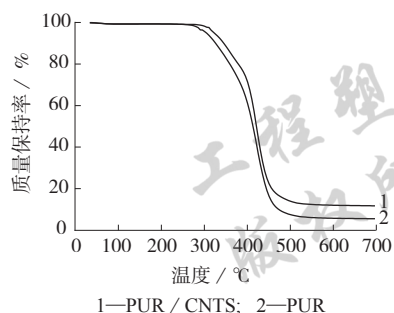


图5 PUR和PUR/MWNT复合材料在氮气气氛下的TG曲线

2.5 PUR/MWNT复合材料的弹性回复性能

表1列出PUR、PUR/MWNT复合材料的弹性回复率。从表1可以看出,PUR/MWNT复合材料具有较好的弹性回复率,甚至比PUR的弹性回复率稍好一点。这主要是因为合成PUR/MWNT复合材料时所用的PTHF不具结晶性,其玻璃化转变温度很低,常温下处于高弹状态,受到应力后很容易发生形变;而作为PUR/MWNT复合材料扩链剂的MWNT具有较好的结晶性。

图6示出酸处理后的MWNT的XRD图谱。从图6可以看出,MWNT在 $2\theta=25.6^\circ$ 和 $2\theta=43.5^\circ$ 处出现较强的衍射峰。另外,MWNT经酸化处理后可带有多个COOH基团,能够与MDI反应,并能够进行大分子间的横向交联,与MDI共同组成PUR的硬链段,这些硬链段部分在应力作用下不会发生变形,这样不但防止了大分子间的滑移,为软链段的大幅度伸长和恢复也提供了必要的结点条件,并赋予

PUR一定的强度,所以PUR/MWNT复合材料具有高弹回缩特性。

表1 PUR和PUR/MWNT复合材料的弹性回复率 %

PUR	PUR/MWNT
96.09	96.27

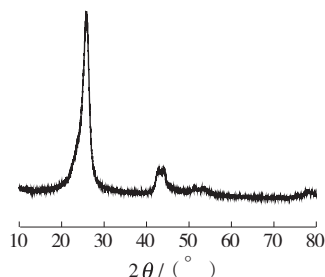


图6 MWNT酸处理后的XRD图谱

2.6 PUR/MWNT复合材料的电性能

对PUR和PUR/MWNT复合材料的电性能进行测试。PUR的体积电导率为 9×10^{-11} S/cm,而MWNT质量分数为5%的PUR/MWNT的体积电导率为 3.2×10^{-8} S/cm,可用作抗静电材料^[6]。若使用铝粉做添加剂,要达到这一效果,铝粉质量分数需达到40%以上;若使用乙炔炭黑,则其质量分数需20%~30%。这主要因为MWNT的导电性优于铜,且长径比高达100~1000,具有极好的柔韧性,与聚合物具有良好的相容性。因此,与普通的无机导电填料相比,MWNT能在较少添加量的情况下使聚合物的导电性有较大的提高。

3 结论

(1) MWNT经混合酸处理后,其表面含有羧酸活性基团,这些基团在原位聚合过程中可以和异氰酸酯反应形成化学键结合的PUR/MWNT复合材料,并且在复合材料中可以得到很好的分散。

(2) MWNT对PUR的弹性回复率影响不大,而使其力学性能、热稳定性都有一定程度的改善。特别是当MWNT的质量分数为5%时,其导电性能明显提高,可用作抗静电材料。

(3) MWNT在PUR/MWNT复合材料中既起到导电填料的作用,又起到增强材料的作用,具有很好的发展前景。

参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [2] 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.
- [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: 2 701 - 2 707.
- [4] Park C, Zoubeida O, Watson K A, et al. Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication[J]. Chemical Physics Letters, 2002, 364: 303 - 308.
- [5] Chen J, Mark A H, Hu H, et al. Solution properties of single-walled carbon nanotubes[J]. Science, 1998, 282: 95 - 98.
- [6] 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 AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE/CARBON NANOTUBE COMPOSITES

Wang Jingrong, Xie Huaqing

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

ABSTRACT Polyurethane/carbon nanotube composites were prepared by in situ polymerization. The structures of composites were characterized by SEM and FTIR. The effects of carbon nanotubes on the mechanical properties, thermal stabilization, elastic recovery behavior and electrical property were investigated. It indicated that the carbon nanotubes treated with acid participated in the polymerization and could be dispersed in the polymers evenly. The mechanical, thermal and electrical properties of the composite were improved obviously, while the elastic recovery behavior was not affected.

KEYWORDS polyurethane, carbon nanotubes, composites

塑膜包装机械前景美好

目前,国内啤酒、饮料生产企业越来越多地在产品组合包装过程中使用塑膜包装物,并逐步取代了传统的纸箱和塑料周转箱。采用塑膜包装的优点,包括包装成本低廉,有效降低爆瓶伤人事故,能解决塑料周转箱在流通及堆放过程中对内存瓶体表面的污染问题。它广泛适用于玻璃瓶、塑料瓶、金属罐和纸盒等产品的包装。由于具备诸多优点,塑膜包装极具发展前景。目前,我国广东、江苏等地已有十余家企业开发出塑膜包装机,销售势头强劲。鉴于这一行业的发展,以后将会有越来越多的企业加入这个领域,竞争也将日趋激烈。因此,塑膜制造业应注重创新,研制开发出多规格和性能的设备,以适应市场的需求。(中塑网)

巴斯夫新型无卤阻燃 TPU 参展

巴斯夫不光是全球最大的化学品生产商,也是最大的热塑性聚氨酯(TPU)供应商。在即将于4月25-30日在美国俄亥俄州克里夫兰 I-X 会展中心举办的 2009 美国线材线缆管材设备展上,巴斯夫将携新品型号为 Elastollan 1190A10FHF 的无卤 TPU 参展。该产品具有极佳的抗磨损性、抗水解性和抗真菌性,而且可以挤塑成叶形、片形和薄膜形等产品,制成各种电线电缆后主要应用于交通、农业设备、电子、休闲机动车等领域。

据悉,巴斯夫目前拥有一系列无卤产品,硬度范围为 80ShoreA ~54ShoreD,拉伸强度达到 25 MPa,断裂伸长率则为 550%,而即将面世的 Elastollan 1190A10FHF 无卤 TPU 更为此系列锦上添花。(慧聪网)

路博润将在 BrasilPlast 推出 Isoplast 和 Pellethane

热塑性聚氨酯

路博润公司宣布将在圣保罗举行的 2009 巴西国际塑料工业交易会上向公众介绍其 Isoplast 和 Pellethane 热塑性聚氨酯(TPU)产品。

路博润最近从陶氏化学公司收购的两个新品牌,已补充

进其 TPU 业务单元。通过新产品补充的 Estane TPU 产品系列横跨弹性体和硬质 TPU 两大范围。两个主要品牌将在展会上展示的内容包括:①Pellethane TPU 用于各种高价值弹性体领域,包括鞋类、医学软管、汽车、薄膜和工业/工程应用等。②Isoplast TPU 用于各种环境,特别是那些需要与高端工程塑料性能相结合的方面,包括透明、抗冲击强度和耐化学性。

Estane TPU 被设计为高效多元化工热塑性弹性体,加工领域的应用包括薄膜挤出成型、管型材、电缆外包层、注射成型、压延成型等,而其终端市场也囊括了纺织、电线、管材、光学、工业、农业等诸多领域。(中国化工信息网)

陶氏化学研制出覆铜板用特种树脂材料

陶氏化学公司及其子公司下辖的环氧产品业务部公布了一个新的产品线,主要用于生产覆铜板所需的特种阻燃树脂产品和配方系统,它们包括添加剂和固化剂。

这些产品能够通过 UL 94 的阻燃要求,将以 PROLOGIC 特种环氧材料为整体品牌投入市场,提供覆铜板制造商所需要的创新解决方案,使客户产品在性能要求更高、环境意识增强,和工业规范及管理更严格的情况下依然保持领先地位。“PROLOGIC 特种环氧材料的生产,表明我们能为客户提供一种新的前沿性解决方案,”陶氏环氧产品负责覆铜板的全球市场经理 Hideki Horito 解释说,“通过这个新品牌的产品,我们将能够为客户提供所需的材料,满足其产品在设计和性能上不断快速变化的要求,提高客户在市场上的竞争力。”

陶氏环氧产品业务部一直卓有成效地为覆铜板行业提供所需的树脂材料,主要包括各类标准和特种规格的 D. E. R. 液体,及固体环氧树脂和 D. E. H. 硬化剂。PROLOGIC 特种环氧材料进一步加强了陶氏在覆铜板行业的整体解决方案,使业界能够满足对于无卤覆铜板材料日益增长的需求,并承受由无铅加工流程带来的更高的加工温度。(中聚网)