

碳纳米管原位改性聚氨酯的研究

王国建^{1,2} 刘跃东²

(1. 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 采用叠氮法将聚乙二醇(PEG)、季戊四醇(PE)分别接枝到多壁碳纳米管(MWNTs)上制得羟基化MWNTs,并利用羟基化MWNTs改性聚氨酯(PUR)。利用傅立叶红外光谱、拉曼光谱、X射线光电子能谱、差示扫描量热等方法对中间产物和最终产物进行了表征。研究表明,当MWNTs质量分数为0.1%时,相对于纯PUR,添加了未修饰MWNTs、PEG修饰MWNTs和PE修饰MWNTs的PUR,其拉伸强度分别提高了64.2%、80.2%、85.5%,断裂伸长率分别提高了108.4%、167.0%、127.3%。

关键词 叠氮法 碳纳米管 聚乙二醇 季戊四醇 聚氨酯

聚氨酯(PUR)具有高弹性、良好的挠曲性、较高的弹性模量等优良性能,其产品形态多样、成型工艺简便,因而被广泛应用于各行业^[1],但其存在强度不高的缺点。碳纳米管(CNTs)具有优异的力学性能,被广泛应用于聚烯烃、尼龙等聚合物的改性^[2-5]。近年来,CNTs也开始用于PUR的改性^[6-10],研究表明,CNTs的加入能改善PUR的力学性能,但CNTs用量较少时,PUR拉伸强度和断裂伸长率的提高并不显著;且制备方法多采用直接向PUR中加入纯CNTs进行物理混合或对CNTs进行酸处理后混合,CNTs在PUR中的分散效率较低。目前对CNTs增强增韧PUR的机理研究也较少。

笔者提出了一种羟基功能化CNTs的制备方法,即采用两端带有羟基的低分子量聚乙二醇(PEG)或带有多个羟基的小分子化合物季戊四醇(PE)通过叠氮法来修饰多壁碳纳米管(MWNTs)。该方法避免了酸处理等方法对MWNTs管壁造成的破坏及对MWNTs的切割,保留了MWNTs本身的特殊结构和长径比,且MWNTs表面接枝的PEG或PE与PUR用原材料多元醇的结构相同或相似,较大地提高了其分散效率。笔者利用原位聚合法制备了PUR/MWNTs复合材料,并研究了MWNTs对PUR力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

MWNTs:管径8~15 nm,纯度大于等于90%,中国科学院成都有机化学有限公司;

硝酸、98%硫酸、甲苯、冰乙酸、氢溴酸、二氯甲烷、四氢呋喃(THF)、N,N-二甲基酰胺(DMF):分析纯,中国医药集团上海化学试剂有限公司;

PEG:化学纯,相对分子质量2000,中国医药集

团上海化学试剂有限公司;

甲苯二异氰酸酯(TDI):分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司;

PE:中国医药集团上海化学试剂有限公司;

叠氮钠:化学纯,上海亨达精细化工有限公司;

1,2-二氯苯(DCB):化学纯,中国医药集团上海化学试剂有限公司。

1.2 仪器、设备

傅立叶红外光谱(FTIR)仪: EQUINOXSS型,德国Bruker公司;

拉曼光谱仪: LABRam-1B型,法国Dilor公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪: PHI 5000C ESCA System,美国PHI公司;

差示扫描量热(DSC)仪: MDSC-Q100型,美国TA公司;

万能试验机: DXLL-5000型,上海登杰机器设备有限公司。

1.3 PUR/MWNTs复合材料的制备

1.3.1 MWNTs的表面修饰

(1) PEG修饰MWNTs的制备

将68%的硝酸、98%的硫酸以1:1的体积比及一定量PEG的二氯甲烷溶液依次加入250 mL的三口瓶中,搅拌并冷却至0~5℃。搅拌下反应3~4 h,温度保持在5~8℃。反应结束后,将反应混合物倒入冰水中,分离出二氯甲烷层后,用水、碳酸氢钠水溶液洗涤多次至中性。然后向二氯甲烷溶液中加入无水Na₂SO₄干燥,净置1 h,过滤,蒸馏除去二氯甲烷后得到硝酸酯基团封端的PEG(PEG-ONO₂)。

将20 g PEG-ONO₂、3 g 叠氮钠、40 mL DMF、10

mL 去离子水置于三口瓶中, 其中 PEG-ONO₂ 和叠氮钠的物质的量之比为 1:4。搅拌下加热至 90℃, 回流条件下反应 24 h, 然后冷却至室温, 用 30 mL 二氯甲烷萃取, 去离子水洗涤 3 遍, 无水 Na₂SO₄ 干燥, 过滤, 蒸馏除去二氯甲烷后得到叠氮基团封端的 PEG (PEG-N₃)。

将 50 mg MWNTs、15 g PEG-N₃、50 mL DCB 加入反应瓶中, 抽真空, 于 130℃ 下反应 60 h。冷却至室温, 混合物用适量 DCB 稀释, 超声波振荡 1 h, 经 0.2 μm 孔径的聚偏氟乙烯膜过滤。滤饼用适量的二氯甲烷洗涤抽滤 3 次, 真空干燥即得 PEG 修饰的 MWNTs (PEG-MWNTs)。

(2) PE 修饰 MWNTs 的制备

在配有磁力搅拌、温度计和回流冷凝器的三口瓶中加入 55 g (0.4 mol) PE、200 g 40% (1.0 mol) 氢溴酸和少量冰乙酸, 升温至 115℃, 回流反应 6~8 h。反应结束后, 减压蒸馏脱除水和过量的溴化氢, 冷却至室温, 用碱中和至中性, 加 300 mL 等体积的甲苯和水的混合物搅拌处理 3 h。过滤, 用热水重结晶, 真空干燥即得 2,2-二溴甲基-1,3-丙二醇 (PB)。

向 250 mL 三口瓶中加入 10 g (0.039 mol) PB 和 5.04 g (0.078 mol) 叠氮钠, 以及 150 mL DMF, 升温至 120℃ 反应 4~5 h。过滤得到 2,2-二叠氮甲基-1,3-丙二醇 (PA) 的 DMF 溶液。

将 250 mg MWNTs 与 PA 的 DMF 溶液放入反应瓶中, 抽真空, 于 130℃ 下反应 60 h。冷却至室温, 混合物用适量蒸馏水稀释, 经 0.2 μm 孔径的聚偏氟乙烯膜过滤。滤饼用适量的蒸馏水洗涤抽滤 3 次, 真空干燥即得 PE 修饰的 MWNTs (PE-MWNTs)。

1.3.2 PEG 的脱水处理

取一定量的 PEG 加入三口瓶中, 在搅拌下升温至 110℃, 真空脱水处理 4~5 h, 直至体系不再有气泡冒出为止。

1.3.3 原位聚合法制备 PUR/MWNTs 复合材料

将一定量的 PEG 和纯 MWNTs、PEG-MWNTs、PE-MWNTs 分别加入单口瓶中, 80℃ 下超声波振荡 0.5 h, 使 MWNTs 充分分散, 同时对体系进行真空脱水处理。室温下, 将 28 g 混有 MWNTs 的 PEG、10 g TDI、2 滴消泡剂充分搅拌混合均匀后倒入模具, 在常温下固化得到 PUR/MWNTs 复合材料。

1.4 性能测试

红外光谱采用 FTIR 仪测试, KBr 压片法制样;

拉曼光谱测试: 激光波长 632.8 nm, 功率 4.3

mW;

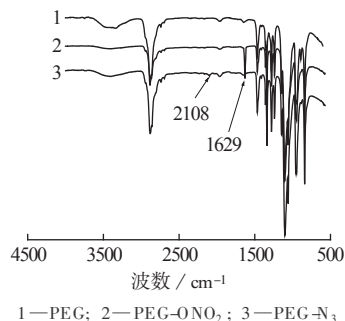
XPS 测试: 铝靶, 高压 14.0 kV, 功率 300 W, 通能 93.9 eV, 并采用 PHI-MATLAB 软件进行数据分析, 以 C1s = 284.6 eV 为基准进行结合能校正;

拉伸性能按 GB/T 528-1998 测试, 试样为哑铃型 4 号。

2 结果与讨论

2.1 PEG 和 PE 前驱体的制备与表征

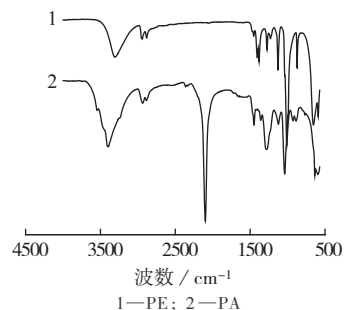
在二氯甲烷溶剂中, 用浓硝酸/浓硫酸混酸硝化 PEG, 使一端的一OH 转化为一ONO₂, 得到 PEG-ONO₂, 再进一步与叠氮钠作用, 将一ONO₂ 直接转变为一N₃, 合成出 PEG-N₃, 然后通过一N₃ 与 MWNTs 的环加成反应, 将 PEG 接入 MWNTs 表面。对比 PEG 硝酸酯化反应和叠氮化反应前后的 FTIR 谱图 (见图 1) 可以看出, 1629 cm⁻¹ 处为一ONO₂ 的不对称伸缩振动峰, 1278 cm⁻¹ 处为一ONO₂ 的对称伸缩振动特征峰。端一OH 对应的 3404 cm⁻¹ 处的弱而宽的伸缩振动峰减弱, 证明一OH 已经部分转化为一ONO₂, 但并非完全转化, 这就为 MWNTs 参与 PUR 的原位聚合奠定了基础。与 PEG-ONO₂ 的 FTIR 谱图相比, 在 PEG-N₃ 的 FTIR 谱图中出现了 2108 cm⁻¹ 处对应的一N₃ 峰, 而原来 1629 cm⁻¹ 处对应的一ONO₂ 的不对称伸缩振动峰明显减弱, 证明一N₃ 基团成功置换到 PEG 的端部。



1—PEG; 2—PEG-ONO₂; 3—PEG-N₃

图 1 PEG、PEG-ONO₂ 和 PEG-N₃ 的 FTIR 谱图

图 2 示出 PE、PA 的 FTIR 谱图。



1—PE; 2—PA

图 2 PE 和 PA 的 FTIR 谱图

由图2可知,相比于PE,PA在 2098 cm^{-1} 处出现了一 N_3 基团的强吸收峰,证明 $-\text{N}_3$ 基团成功置换到PE的端部。同时 3401 cm^{-1} 处 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰也较强,说明所得产物保留了大量的羟基。

2.2 羟基化 MWNTs 的表征

2.2.1 FTIR 表征

图3为MWNTs、PEG-MWNTs、PE-MWNTs的FTIR谱图。MWNTs结构比较单一,其FTIR谱图简单,没有明显的吸收峰。未处理的MWNTs仅在 1708 、 1571 、 1193 cm^{-1} 等处出现极其微弱的吸收峰。 1708 cm^{-1} 处为羧酸基团中 $\text{C}=\text{O}$ 峰, 1193 cm^{-1} 处为羧酸基团中 $\text{C}-\text{O}$ 峰,它们来自于MWNTs制备纯化过程中氧化引入的羧酸基团。 1571 cm^{-1} 处为MWNTs六元环中 $\text{C}-\text{C}$ 的伸缩振动峰。 3434 cm^{-1} 处为MWNTs中所吸附水分的一 OH 吸收峰。PEG-MWNTs的FTIR谱图中, 3434 cm^{-1} 处的峰对应于PEG中 $-\text{OH}$ 的伸缩振动, 2921 cm^{-1} 处对应一 CH_2 的收缩振动峰, 1122 cm^{-1} 处的峰对应于 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动,证明MWNTs表面连接上了PEG。PE-MWNTs的FTIR谱图中, 3434 cm^{-1} 处的峰对应于PE中 $-\text{OH}$ 的伸缩振动, 2923 cm^{-1} 处对应一 CH_2 的收缩振动峰, 1116 cm^{-1} 处的峰对应于 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动,证明MWNTs表面连接上了PE。

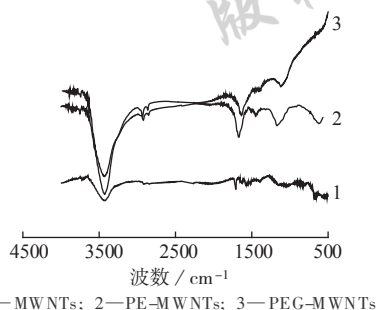


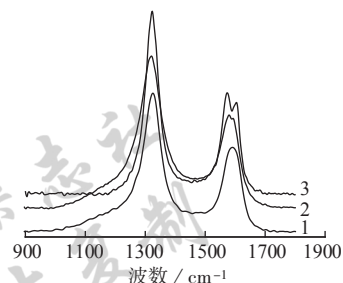
图3 MWNTs、PEG-MWNTs 和 PE-MWNTs 的 FTIR 谱图

2.2.2 拉曼光谱表征

图4示出MWNTs、PEG-MWNTs和PE-MWNTs的拉曼光谱谱图。在MWNTs的拉曼光谱中, 1590 cm^{-1} 处为较强的切向模式吸收带,由MWNTs六元环中 sp^2 杂化的碳原子振动产生, 1326 cm^{-1} 处对应的吸收带则由MWNTs六元环中无序或 sp^3 杂化的C原子振动产生。当修饰物以共价键形式接入MWNTs后,六元碳环中以 sp^2 杂化的C原子数量相对减少,转化为 sp^3 杂化的C原子, sp^3 杂化峰和 sp^2 杂化峰的面积之比增加。

在PEG-MWNTs的拉曼光谱谱图中, 1326 cm^{-1}

处峰的积分范围为 $1000\sim 1430\text{ cm}^{-1}$, 1570 cm^{-1} 处峰的积分范围为 $1500\sim 1700\text{ cm}^{-1}$,由此计算C原子的 sp^3 杂化与 sp^2 杂化的吸收带强度比为6.09。而对于MWNTs,该比值为1.97,表明PEG的引入导致了MWNTs结构的破坏。从图4还可看出,在原来 1590 cm^{-1} 处的 sp^2 杂化峰附近(1604 cm^{-1})出现了一个肩峰,该峰被称为D'峰,当MWNTs表面结构无序程度提高时,该峰才会被观察到。这些结果表明,PEG通过共价键与MWNTs表面连接。以同样的方法分析PE-MWNTs的拉曼光谱谱图可知,PE也通过共价键与MWNTs表面连接。



1—MWNTs; 2—PE-MWNTs; 3—PEG-MWNTs

图4 MWNTs、PE-MWNTs 和 PEG-MWNTs 的拉曼光谱谱图

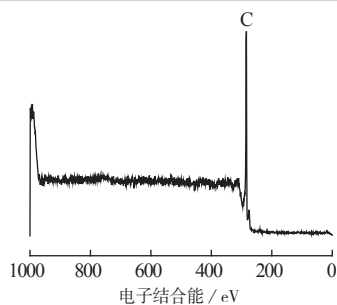
2.2.3 XPS 表征

图5示出MWNTs、PEG-MWNTs、PE-MWNTs的XPS谱图。由图5可知,MWNTs中 $\text{O}1\text{s}$ 轨道电子结合能的强度极小,计算可得 O/C 原子个数比为0.02。若按PEG-MWNTs全部由C、O、N组成,而不考虑H,从其XPS谱图中则可得到C占94.21%,O占4.97%,N占0.82%,即 O/C 原子个数比提高至0.053。这显然是由于PEG的引入所致。同样,从PE-MWNTs的XPS谱图中可计算得到C占89.85%,O占6.40%,N占3.75%,即MWNTs表面的 O/C 原子个数比由0.02提高到0.071。这是由于PE的引入所致。

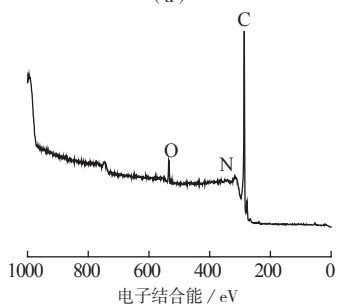
2.3 PUR/MWNTs 复合材料的微相分离结构

图6示出纯PUR及MWNTs质量分数为0.1%的PUR的DSC曲线。由图6可知,纯PUR在 50°C 附近有一个宽大的吸热峰,是PUR中硬段微结晶的熔融峰。添加了0.1%未修饰MWNTs的PUR在 57.5°C 附近也有一个宽大的微晶熔融吸热峰。两者均未出现明显的硬段玻璃化转变。这说明纯PUR和添加了0.1%未修饰MWNTs的PUR中硬段和软段未能很好地分离,微相分离结构较差。

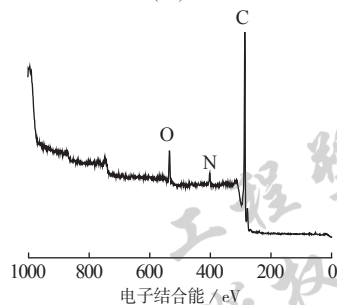
而添加了0.1%PEG-MWNTs的PUR的DSC曲线中,在 63.1°C 附近有宽大的硬段微晶熔融吸热



(a)



(b)



(c)

a—MWNTs; b—PEG-MWNTs; c—PE-MWNTs

图5 MWNTs、PEG-MWNTs 及 PE-MWNTs 的 XPS 谱图

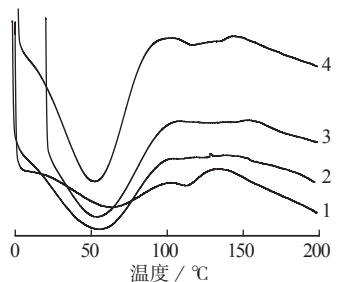
1—PUR/PEG-MWNTs; 2—PUR/MWNTs;
3—纯 PUR; 4—PUR/PE-MWNTs

图6 纯 PUR 及含不同 MWNTs 的 PUR 的 DSC 曲线

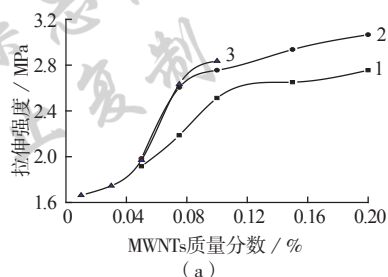
峰, 峰值向高温方向偏移。在 108.3℃ 附近出现硬段的玻璃化转变。说明了 PEG-MWNTs 的加入改善了 PUR 的微相分离结构。同样在添加了 0.1% PE-MWNTs 的 PUR 的 DSC 曲线中, 除了在 52.3℃ 附近有强度较大的软段微晶熔融吸热峰外, 还在 115.5℃ 附近出现硬段的玻璃化转变。同样说明了 PE-MWNTs 的加入改善了 PUR 的微相分离结构。

未修饰的 MWNTs 对 PUR 软硬段微相分离并没

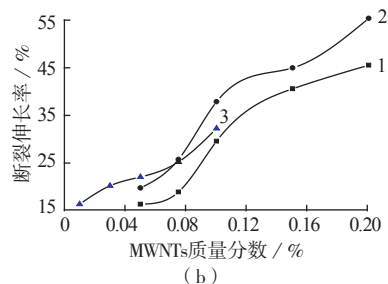
有特别明显的改善, 而修饰后的 MWNTs 表面的羟基起到了扩链交联的作用, 在所得复合材料中, 修饰后的 MWNTs、二元醇与 TDI 共同形成氨基甲酸酯硬段。MWNTs 更大程度地限制了硬段自由活动, 使硬段更加僵硬从而更容易从软段相中分离, 形成硬段微区, 强化了微相分离结构。

2.4 PUR/MWNTs 复合材料的力学性能

图 7 示出 MWNTs 用量对 PUR 拉伸强度和断裂伸长率的影响。由图 7 可知, 添加不同类型的 MWNTs 后, PUR 的拉伸性能均得到了较大提高。当 MWNTs 质量分数为 0.1% 时, 相对于纯 PUR, 添加了未修饰 MWNTs、PEG-MWNTs 和 PE-MWNTs 的 PUR 的拉伸强度分别提高了 64.2%、80.2% 和 85.5%, 断裂伸长率则分别提高了 108.4%、167.0%、127.3%。



(a)



(b)

1—PUR/MWNTs; 2—PUR/PEG-MWNTs; 3—PUR/PE-MWNTs

a—拉伸强度; b—断裂伸长率

图7 MWNTs 改性 PUR 的拉伸性能与 MWNTs 用量的关系

断裂伸长率在一定程度上可以反映材料的韧性。通常无机填料不能同时增强、增韧 PUR, 在强度提高的同时其断裂伸长率会下降^[11]。而 MWNTs 的加入同时提高了 PUR 的拉伸强度和断裂伸长率, 这是两方面因素共同作用的结果: 一方面, MWNTs 在 PUR 基体中起到了“物理交联点”的作用。当体系受到外力作用时, 这些“物理交联点”吸收能量, 发生塑性形变, 并可阻止基体中银纹和剪切带的扩展, 使材料的韧性得到改善, 羟基化 MWNTs 由于参与 PUR 的交联反应, 增韧作用更为显著; 另一方面, MWNTs 的引入使得 PUR 微相分离结构得到明显改

善,在拉伸过程中,软段分子链能够更自由地沿着应力方向进行伸展而不易被扯断。对微相分离有更显著强化作用的羟基化 MWNTs 赋予了 PUR 更高的断裂伸长率。

3 结论

(1) PEG 和 PE 分别通过硝基酯化和溴化,最后通过叠氮化反应,将端羟基转变为可以与 MWNTs 反应的 $-N_3$,通过 $-N_3$ 与 MWNTs 的环加成反应,将 PEG 和 PE 接入 MWNTs 的表面,利用 PEG 和 PE 分子端部保留的羟基得到羟基化 MWNTs。

(2) 羟基化 MWNTs 的加入改善了 PUR 的微相分离结构,这种微相分离程度的强化对拉伸强度及断裂伸长率的提高有较显著的贡献。

(3) 经羟基化 MWNTs 原位改性的 PUR 的拉伸性能得到了有效提高。含质量分数 0.1% 的未修饰 MWNTs、PEG-MWNTs 和 PE-MWNTs 的 PUR 的拉伸强度相对于纯 PUR 分别提高了 64.2%、80.2%、85.5%;断裂伸长率分别提高了 108.4%、167.0%、127.3%。随着 MWNTs 用量的增加,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率也随之提高。

参考文献

[1] 李绍雄,刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

[2] Valentin N P. Carbon nanotubes: Properties and application[J]. Materials Science and Engineering, 2004, 43(3): 61-102.

[3] Kanagaraj S, Varanda R F, Zhil'tsova V T, et al. Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(15-16): 3 071-3 077.

[4] Junbo G, Zhao B, Itkis E M, et al. Chemical engineering of the single-walled carbon nanotube-nylon 6 interface[J]. Journal of American Chemical Society, 2006, 128(23): 7 492-7 496.

[5] Blond D, Barron V, Ruether M, et al. Enhancement of Modulus, strength, and toughness in poly(methyl methacrylate)-based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate)-functionalized nanotubes[J]. Advanced Functional Materials, 2005, 16(10): 1 608-1 614.

[6] Sahoo N G, Jung Y C, Yoo H J, et al. Influence of carbon nanotubes and polypyrrole on the thermal, mechanical and electroactive shape-memory properties of polyurethane nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(9): 1 920-1 929.

[7] Kwon J Y, Kim H-D. Preparation and properties of acid-treated multiwalled carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96(2): 595-604.

[8] Chen Wei, Tao Xiaoming, Liu Yuyang. Carbon nanotube-reinforced polyurethane composite fibers[J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(15): 3 029-3 034.

[9] 吴素霞,吕志平,万兆荣,等. 聚氨酯/碳纳米管复合材料的制备与表征[J]. 聚氨酯工业, 2007, 22(3): 9-12.

[10] 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.

[11] 柯扬船,皮特·斯壮. 聚合物-无机纳米复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

STUDY ON IN SITU MODIFICATION OF PUR WITH CARBON NANOTUBES

Wang Guojian^{1,2}, Liu Yuedong²

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Shanghai 200092, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

ABSTRACT Hydroxyl functionalized multi-walled carbon nanotubes(MWNTs) were prepared through the introduction of poly(ethyl glycol)(PEG) or pentaerythritol(PE) onto the surface of MWNTs by means of azidization. PUR/MWNTs composites were prepared by in situ polymerization, in which hydroxyl functionalized MWNTs participated in the polymerization of PUR. The structures of the interim productions and the ultima productions were characterized by FTIR, Raman spectra, XPS and DSC. The results showed that the mechanical properties of PUR/MWNTs composites prepared with modified MWNTs enhanced evidently. When the unmodified MWNTs, modified MWNTs with PEG and modified MWNTs with PE of 0.1% were added, the tensile strength of PUR was increased by 64.2%, 80.2%, 85.5%, and the breaking elongation was increased by 108.4%, 167.0%, 127.3% respectively.

KEYWORDS azidization, carbon nanotube, poly(ethyl glycol), pentaerythritol, polyurethane

全球最大规模的烷氧基硅烷装置国内开建

武大有机硅新材料科技有限公司日前宣布,其投资建设的世界上最大规模的烷氧基硅烷装置已经开工建设。据介绍,整个工程投资将超过 1 000 万美元,将在 2010 年之前形成约 30 kt/a 烷氧基硅烷生产能力,其后还有可能根据市场情况,进一步扩大到 50 kt/a 规模。烷氧基硅烷主要作为合

成硅烷偶联剂等下游产品的中间原料出现,过去较少作为商品流通,这与此前其下游产业规模较小有关。经过多年的发展,烷氧基硅烷下游硅烷偶联剂、硅树脂、烷氧基封端剂乃至多晶硅等方面的工业化开发已经逐渐展开,未来市场十分光明,对高品质原料的需求会日益增多,该公司决定投建如此大规模的装置,主要是基于对这一市场的信心。(中聚网)