

丙烯酸酯类聚氨酯/碳纳米管复合材料的制备和性能研究^{*}

方少明 陈 朋 周立明 陈志军 高丽君

(郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 郑州 450002)

摘要 以异佛尔酮-二异氰酸酯、聚乙二醇和甲基丙烯酸- β -羟乙酯合成的丙烯酸酯类聚氨酯预聚体为基体, 添加改性碳纳米管, 制备聚氨酯/碳纳米管复合材料。研究了碳纳米管的含量对复合材料的力学性能、热学性能和导电性能的影响。结果表明, 当碳纳米管质量分数为 0.4% 时, 复合材料的断裂伸长率提高了 13%, 冲击强度提高了 20%, 体积电阻率下降了 5 个数量级, 而对热学性能基本没有影响。

关键词 碳纳米管 聚氨酯 复合材料 性能

碳纳米管(CNTs)是一种新兴的纳米材料,它主要是由碳原子形成的石墨片层卷成的无缝、中空的管体,是一种具有特殊结构(径向尺寸为纳米量级,轴向尺寸为微米量级,极高的长径比,管件两端基本上都封口)的一维纳米材料。理论计算和实验表明碳纳米管具有极高的强度、极好的韧性和优异的电学性能^[1-3]。将CNTs与聚合物材料进行复合,所得纳米复合材料的性能有望兼具CNTs和聚合物各自的优异的性能,因而CNTs被广泛应用于塑料改性和抗静电领域,但CNTs的预处理和复合方法对复合材料性能有很大的影响,这也是目前研究的热点^[4-8]。

笔者首先通过对CNTs进行预处理,使CNTs表面带有与聚氨酯(PUR)亲和性的有机基团,然后与丙烯酸酯类PUR预聚体进行原位聚合^[9-10],制备丙烯酸酯类PUR/CNTs复合材料。研究了CNTs的加入对丙烯酸酯类PUR/CNTs复合材料力学、热学和电学性能的影响,以期为CNTs在改善聚合物的力学性能和电学性能等方面的实践应用提供有价值的参考信息。

1 实验部分

1.1 主要原料

浓硝酸:分析纯,河南化工研究所郑州特种化学试剂厂;

硅烷偶联剂:KH-570,分析纯,南京曙光化工集团有限公司;

CNTs:管径 20 ~40 nm,管长 5 ~15 μm ,工业品,深圳纳米港有限公司;

异佛尔酮-二异氰酸酯(IPDI):工业品,常州天义化工有限公司;

甲基丙烯酸- β -羟乙酯(HEMA):化学纯,用无水硫酸钠干燥,除水过滤,天津化学试剂研究所;

二月桂酸二丁基锡(DBTL):分析纯,北京化工厂;

偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,用95%乙醇重结晶精制,干燥后使用,上海市四赫维化工有限公司;

聚乙二醇(PEG-400):化学纯,100℃减压干燥后备用,天津科密欧化学试剂开发中心。

1.2 主要仪器

电子万能试验机:CMT 6104型,深圳市新三思计量技术有限公司;

简支梁冲击试验机:XJJ-5型,承德金建检测仪器有限公司;

动态力学性能(DMA)测试仪:DMAQ800型,美国TA公司;

热重(TG)分析仪:NETZSCH-499C型,德国耐驰公司;

高密电阻计:ZC-36型,上海精天电子仪器有限公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM 100CX-II型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

(1) CNTs的酸处理

将3 g CNTs和100 mL浓硝酸加入烧瓶里,在30℃浸泡6 h后在60℃下超声分散24 h,冷却后离心分离,用蒸馏水洗涤至中性,烘干备用。

(2) CNTs的偶联化处理

将KH-570加入到用乙酸酸化至pH为3.5~4.0的质量分数为50%的乙醇水溶液中,配制成质量分数为30%的KH-570偶联剂处理液。然后将

^{*} 河南省自然科学基金资助项目(0611022700)

收稿日期:2007-06-16

酸处理后的 CNTs 再加入 KH-570 偶联剂处理液内,在 60℃下搅拌 2 h,并充分洗涤、烘干备用。

(3) 丙烯酸酯类 PUR/CNTs 复合材料的制备

将质量比为 2 2 4 的 IPDI、HEMA、PEG 加入到干燥的三口瓶中,开动搅拌器并放入水浴锅内反应,严格控制温度在 30℃以下。反应 5 min 左右加入 DBTL,继续反应 25 min 后加入处理过的 CNTs,并超声分散均匀,加入 AIBN,搅拌均匀后真空抽气泡,然后浇入自制模具中固化成型。

固化反应分阶段进行,第 1 阶段在 40℃反应 2 h;第 2 阶段在 50℃反应 2 h;第 3 阶段在 60℃反应 3 h;最后阶段升温到 75℃反应 7 h。将固化后的复合材料裁切成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试,试样标距 50 mm,拉伸速率 20 mm/min;

冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

DMA 测试:用单悬臂梁模式测试,测试温度 30~100℃,拉伸频率为 1 Hz,升温速度 3℃/min;

TG 测试: N₂ 气氛,起始温度为 100℃,结束温度为 550℃,升温速率 10.0℃/min;

体积电阻率按 GB 1410-1989 测试,试样尺寸为 100 mm×100 mm×4 mm;

微观形貌观察:对复合材料切片后用 TEM 附铜网观察,电压 80 kV。

2 结果与讨论

2.1 CNTs 的含量对复合材料力学性能的影响

在 CNTs 含量不同的情况下,测试了复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度等力学性能,见表 1。

表 1 复合材料的力学性能

CNTs 质量 分数 /%	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	冲击强度 / kJ·m ⁻²
0	23.38	21.93	7.41
0.1	11.96	25.60	7.86
0.2	15.50	26.71	8.02
0.3	17.01	27.57	8.56
0.4	18.25	28.85	9.31
0.5	15.39	33.17	8.22

从表 1 可以看到,随着 CNTs 含量的增加,PUR/CNTs 复合材料的拉伸强度基本呈曲线形变化,断裂伸长率增加,冲击强度先提高后下降。当 CNTs 质量分数为 0.4% 时,复合材料的性能相对较好,其中拉伸强度为 18.25 MPa,断裂伸长率为 28.85%,冲

击强度为 9.31 kJ/m²;断裂伸长率提高了 13%,冲击强度提高了 20%。说明 CNTs 的加入对材料的力学性能有很大的影响。一方面,CNTs 的加入能够改善复合材料的力学性能,这是由于分散于 PUR 中的 CNTs 具有特殊的纳米尺寸结构,比表面积较大,改性后与 PUR 的结合界面较好。复合材料中除 PUR 本身分子交联点之外,还有以 CNTs 为中心的缠绕网络交点,这些交联点都有助于复合材料力学性能的改善,使载荷转移到力学强度较高的 CNTs 上。当 CNTs 质量分数为 0.4% 时达到最佳状态,它能很好地分散在 PUR 中(如图 1 所示),起到增强作用;另一方面,经过改性处理的 CNTs 可能参与了聚合过程(CNTs 表面的偶联剂末端含有 C-C 基团,可与丙烯酸酯类 PUR 预聚体末端的 C-C 基团引发反应),一定程度上破坏了 PUR 规整的网络交联,使复合材料的拉伸强度降低,而且 CNTs 添加量进一步增加时容易团聚引起复合材料不均一的缺陷,使复合材料的力学性能下降。

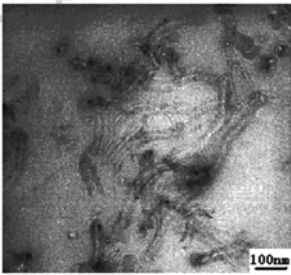


图 1 PUR/CNTs 复合材料 TEM 照片

2.2 CNTs 含量对复合材料动态力学性能影响

采用 DMA 测试仪观察丙烯酸酯类 PUR/CNTs 复合材料在交变应力作用下的松弛行为,以研究复合材料的动态力学性能,如图 2 和图 3 所示。

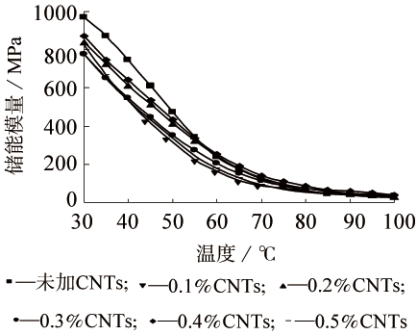


图 2 CNTs 含量对复合材料储能模量的影响

结合图 2 和图 3 可以看出,复合材料的储能模量随温度的升高而下降,而复合材料的损耗因子是先增加,达到峰值之后又随着温度的升高而降低;

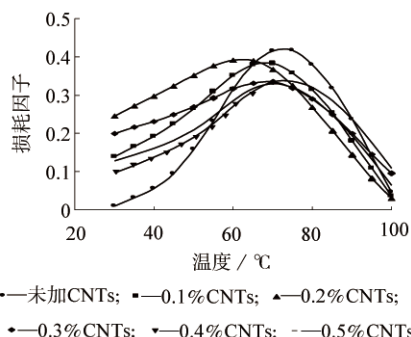


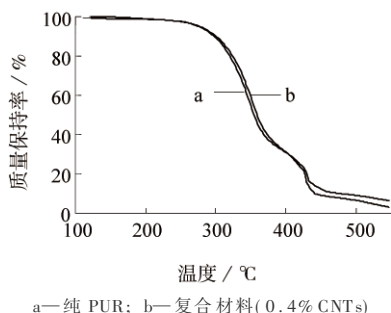
图3 CNTs不同含量时复合材料损耗因子分析曲线

CNTs的加入使复合材料的储能模量下降,使复合材料的损耗因子峰值所对应的温度(复合材料的玻璃化转变温度)左移。

CNTs的加入一方面因其纳米尺寸和较大的比表面积使得复合材料内部空穴自由体积增加,分子链段运动的阻力减小;另一方面是CNTs替代了原先部分规整的刚性分子链段,它特殊的长径比使复合材料的硬微区减少,因此复合材料的韧性增加,冲击强度提高,储能模量下降。这是因为PUR与CNTs复合后,由于CNTs镶嵌在PUR分子链段内部,增大了链段之间的距离,使链段运动阻力减小,在温度较低时就可以自由运动,所以复合材料的内耗峰左移。

2.3 复合材料的热学性能

为了研究CNTs的加入对复合材料热学性能的影响,对纯PUR和CNTs质量分数为0.4%的复合材料进行了TG分析,结果如图4所示。



a—纯PUR; b—复合材料(0.4% CNTs)

图4 CNTs对复合材料TG的影响

由图4可以看出,两种材料的TG曲线起始分解温度都在较高的温度(300 °C),且在失重转折点(300 °C)前的曲线较平整,说明两种材料聚合都比较完全,没有残余易分解低分子物;在转折点之后分解曲线的斜率增大,材料的热降解速率增大。纯PUR及复合材料的TG曲线趋势基本一致,没有明显的区别,说明CNTs的加入没有影响到材料原有的热性能,还保持了PUR材料优异的热学性能。

2.4 复合材料的导电性能

CNTs是无机碳材料,具有优异的导电性,可以取代金属或其它无机导电填料用来制备聚合物复合导电材料。改性后CNTs与有机物的相容性优于金属等导电填料,故制备的复合导电材料性能稳定,同时CNTs较大的长径比可以极大地降低复合材料的渗滤阈值,这是其它材料无法达到的。笔者测试了不同CNTs含量的复合材料的体积电阻率,结果如图5所示。

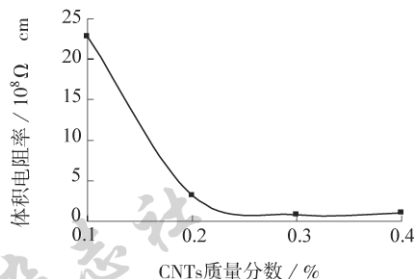


图5 CNTs含量对复合材料导电性能的影响

从图5可以观察到,在CNTs质量分数小于0.2%时,随着CNTs含量的增加,复合材料的体积电阻率迅速降低(纯PUR材料的体积电阻率为 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$),当CNTs质量分数达到0.2%时,体积电阻率下降了5个数量级,当CNTs质量分数大于0.2%时,随着CNTs含量的增加,体积电阻率变化不大。由于CNTs有较大的长径比,因此在较低的含量时,复合材料的体积电阻率就迅速下降,当达到临界值时,材料内部的导电网络已经完善,因而复合材料的体积电阻率随CNTs含量的增加变化不大,材料从绝缘体变为半导体,可以作为抗静电材料使用。

3 结论

用原位复合的方法,辅助以超声波,把经过预处理的CNTs加入到PUR预聚体中,制备出PUR/CNTs复合材料。CNTs的加入改善了复合材料的力学性能,使复合材料的冲击强度提高了20%,断裂伸长率提高了13%;同时提高了复合材料的导电性能,使复合材料的体积电阻率下降了5个数量级,可以作为抗静电材料使用;而复合材料的热学性能并没有受到CNTs的影响。

参考文献

- [1] Ebbesen T W. Carbon nanotubes[J]. Phys Today, 1996, 49(6): 26-32.
- [2] 黄德超, 黄德欢. 碳纳米管材料及应用[J]. 物理学进展, 2004, 24(3): 274-287.
- [3] 计道君, 李轩科. 气体种类对CVD法制备CNTs的影响研究[J]. 化工新型材料, 2006, 34(1): 27-29.

- [4] Lyu S C, Liu B C. Large-scale synthesis of high-quality double-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of n-hexane [J]. The Journal of Physical Chemistry: B, 2004, 108 (7): 2 192 - 2 194.
- [5] Li Y, Zhang Xiaobin. Mass production of high-quality multi-walled carbon nanotube bundles on a Ni/Mo/MgO catalyst [J]. Carbon, 2005, 43 (2): 295 - 301.
- [6] 陶晓彦, 陈江娜. 碳纳米管超疏水材料在家电行业中的应用前景 [J]. 家电科技, 2006, 1 (1): 55 - 57.
- [7] 杨晓华, 兑卫真. 纳米碳管及其复合材料的机械性能 [J]. 有色金属, 2004, 9 (2): 43 - 47.
- [8] Sinani V A, Gheith M K. Aqueous dispersions of single-wall and multiwall carbon nanotubes with designed amphiphilic polycations [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127 (10): 3 463 - 3 472.
- [9] 方少明, 周立明, 张留成, 等. 丙烯酸酯类聚合物/蒙脱土纳米复合材料的研究 [J]. 工程塑料应用, 2005, 33 (3): 16 - 18.
- [10] 方少明, 周立明, 高丽君, 等. 聚氨酯丙烯酸酯大单体的合成与性能研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20 (5): 64 - 68.

INVESTIGATION ON PREPARATION AND PROPERTY OF CNTS/POLYURETHANE OF ACRYLATE COMPOSITE

Fang Shaoming, Chen Peng, Zhou Liming, Chen Zhijun, Gao Lijun

(College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT The composite of carbon nanotubes (CNTs) /polyurethane composite was prepared from modified CNTs, IPDI, PEG-400 and HEMA. The effects of CNTs content on mechanical, thermal and conducting properties of composite were investigated. The results showed that the elongation at break was increased by 13%, the impact strength was increased by 20%, the volume resistivity fell 5 orders and the thermal property of the composite was basically invariable when the content of CNTs was 0.4%.

KEYWORDS carbon nanotubes, polyurethane, composite, property

爱色丽为塑料工业提供全新颜色测量管理解决方案

爱色丽全新上市的 Color i7, 在综合了 ColorEye 7000A 台式分光仪的优点以外, 更增加多项领先技术, 可以通过仪器上的面板直接进行样品测量操作, 并在出厂前内置 Net-Profiler 远程校准功能, 可以持续监测仪器的性能表现, 并周期性地提示操作员进行仪器的维护与校正。

带有金属珠光效果的塑料产品比如手机外壳、家电外饰面等因其亮丽的外观越来越受到消费者的欢迎。爱色丽独创的 MA68 II 便携式五角度分光光度仪, 集成五部高精度光学接受器与 15 ~110° 不同角度同时接受被测表面的反射光谱, 能够更加客观、精确、全面地描述金属珠光效果在不同角度的色彩变化, 配合爱色丽 ColorMaster-Metallix QA 软件强大的数据分析功能, 可以对生产过程中的颜色一致性问题进

行有效控制。

另外符合多项重要国际视评标准的 SpectralLight III 及 Judge II 标准光源灯箱和用于检验人员视觉颜色识别能力评估的孟塞尔 FM 100 HueTest 色棋也为塑料企业的生产和管理提供了更多选择。

(中国工程塑料网)

巴斯夫公司研发出新型聚苯乙烯

巴斯夫公司已经研发出一种特别适合制造冰箱内衬的牌号为 PS ESCRimo 的聚苯乙烯材料。它比市场上早期开发的牌号 PS 2710 具有更好的耐环境应力开裂性能, 简支梁缺口冲击强度提高 50%。现在已经可以提供新牌号聚苯乙烯的样品, 从 2007 年 7 月开始将停止原有产品的生产。

PS ESCRimo 适合制造冰箱内衬, 由于其自身具有的抗油脂性能, ESCRimo 也可用于包装领域。(中国工程塑料网)

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务, 《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com) 网站已开设“技术转让与合作”栏目, 以便买卖双方有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让, 公司新产品、新技术简介等方面。另外, 为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象, 《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍、人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内, 可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 国内外公开发行, 屡获国家期刊奖, 是中国塑料行业的权威媒体, 知名度高, 发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿! 投稿时请提供所发布信息的真实性证明, 并加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址: 山东省济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: 0531 - 85878057 85878278 传真: 0531 - 85947355 85878224 E-mail: epa@epa1973.com