

# 聚氨酯/碳纳米管复合材料力学及电性能研究

喻光辉 曾繁漆

(华中科技大学化学系,武汉 430074)

**摘要** 利用超声分散和原位聚合的方法制备了聚氨酯/碳纳米管(PUR/CNTs)复合材料,观察了该复合材料的微观结构,探讨了CNTs含量对复合材料力学性能和电性能的影响。结果表明,CNTs在基体中获得了较好的分散,当CNTs质量分数为2%时复合材料的力学性能得到全面提高,与PUR相比,拉伸强度提高11.6%,拉伸弹性模量提高11.3%,断裂伸长率提高10.4%;复合材料的导电性能得到明显的提高,在CNTs质量分数为0.5%时可用作抗静电材料。

**关键词** 聚氨酯 超声分散 碳纳米管 性能 微观结构 复合材料

随着科技的迅猛发展,对广泛用作各种电子产品及生活用品的高分子材料的性能要求也越来越高,高分子纳米复合材料是适应这一要求的必然趋势之一<sup>[1]</sup>。各种纳米材料对高分子材料的功能化起着决定性作用,而碳纳米管(CNTs)的出现成为材料改性的理想材料之一。CNTs是由单层或多层石墨片卷曲而成的纳米级管<sup>[2]</sup>,直径为纳米级而长径比可达1000之多,且有很高的弹性模量和弯曲强度,耐酸碱和高温,电导率优于铜<sup>[3]</sup>,可作为增强剂和起导电、电磁屏蔽等作用的填料使用<sup>[3~5]</sup>,因而引起材料界一股研究碳纳米管的热潮。

CNTs具有很大的比表面积,很容易团聚,使其对材料的改性达不到理想的效果。笔者采用超声分散和原位聚合的方法合成了聚氨酯(PUR)/CNTs复合材料,以期达到良好的分散效果,并对其力学性能和电性能进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

CNTs:多壁管,管径10~20 nm,管长0.5~500  $\mu\text{m}$ ,纯度95%以上,深圳纳米港有限公司;

2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI):武汉江北化学试剂厂;

聚乙二醇:化学纯,分子量2000,上海医药集团;

三羟基甲基丙烷:分析纯,天津市博迪化工有限公司;

丁二醇:分析纯,上海医药集团;

月桂酸二丁基锡:市售。

### 1.2 仪器与设备

超声机:VCX750型,功率750 W,频率20 kHz,美国Sonics & Materials Inc.公司;

超高电阻测试仪:ZC36型,上海精科第六仪表厂;

数字万用表:DT-98型,深圳Honeytek公司;

拉力试验机:Alliance RT-50型,美国Mis Systems公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):Sirion 200型,德国FEI公司;

透射电子显微镜(TEM):Tecnai G2 20型,德国FEI公司。

### 1.3 PUR/CNTs复合材料试样的制备

为了保证CNTs在PUR基体中均匀分散,采用超声分散的方法进行原位聚合。首先将不同质量分数的CNTs混入熔化状态下的适量聚乙二醇中,于90℃下用VCX750型超声机超声分散30 min,由于CNTs的增稠作用非常明显,在高浓度下则需加入一定比例的甲苯稀释。然后将混有CNTs的聚乙二醇于125℃下真空除水2 h,再冷却至60℃,于此温度下加入2倍(摩尔比)的TDI,搅拌20 min,再升温至80℃反应3 h,降温至75℃下加入混合扩链剂丁二醇和三羟基甲基丙烷,边搅拌边抽真空约15 min,再加入催化剂月桂酸二丁基锡,在真空下搅拌约1 min,待体系开始变稠时停止搅拌,倒入涂有硅油的预热至80℃的模具中,于80℃下固化24 h,制得片状试样。

### 1.4 性能测试与表征

**力学性能** 拉伸强度按GB/T 1042-1992测试,拉伸速率为50 mm/min,标距为30 mm,试样尺寸为120 mm×20 mm×2.3 mm。

**微观结构形态观察** 将液氮冷却下的脆断、切

断面喷金处理后用 SEM 观察材料的断裂形态, 用 TEM 观察内部 CNTs 的分散形态。

电性能 按 GB 1044 - 1970 测试材料的体积电阻率。

2 结果与讨论

2.1 PUR/CNTs 复合材料的微观结构形态

图 1 是 CNTs 质量分数为 4% 的 PUR/CNTs 复合材料脆断面的 TEM 照片。从图 1 可以看到, CNTs 在 PUR 基体中存在部分的团聚, 这是由于 CNTs 在聚乙二醇中进行超声分散时增稠作用很强, 当其浓度较高时超声波的穿透能力受到限制, 从而难以发挥作用。

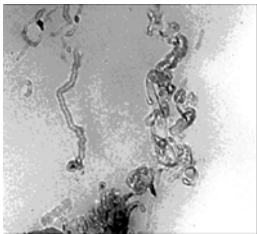
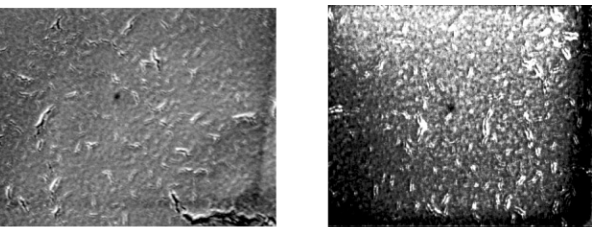


图 1 PUR/CNTs 复合材料脆断面的 TEM 照片

图 2 是 CNTs 质量分数分别为 1%、2% 的 PUR/CNTs 复合材料脆断面、切断面的 SEM 照片。从图 2a 可以看到, 脆断面上的 CNTs 分散较均匀, 很多的 CNTs 部分裸露在外、部分被基体包覆, 这是在 PUR 基体断裂后 CNTs 因韧性较好而未发生断裂所致, 同时还可看到 CNTs 没有相互缠绕, 分散较好; 从图 2b 可看到, 在低含量下 CNTs 的分散效果比图 1、图 2a 的情况好。CNTs 在超声波的作用下被打散而分布于单体中, 在聚合的过程中 PUR 链段在 CNTs 的表面增长, 因而保持了 CNTs 的分散性。



a—CNTs 质量分数为 2%, 脆断面; b—CNTs 质量分数为 1%, 切断面

图 2 PUR/CNTs 复合材料断面的 SEM 照片

超声分散的作用机理可用超声空化作用<sup>[6]</sup>来解释。超声空化作用表现为溶剂中空化气泡的形成、振荡、生长、收缩直至崩溃等一系列力学过程。附着在 CNTs 外壁上的空化气泡在崩溃瞬间迅速释放声场能量, 在局部范围内产生高压冲击波和高速射流, 从而对 CNTs 团聚体造成局部力学破坏。同

时在稳定振动的空化气泡周围会产生微流效应, 当微流的流速足够高时, 由此产生的剪切应力也是超声波打散 CNTs 团聚体的原因之一。

2.2 PUR/CNTs 复合材料的力学性能

在不同的超声作用时间下, PUR/CNTs 复合材料的拉伸屈服强度、拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率分别见表 1 和表 2。

表 1 CNTs 超声分散 15 min 复合材料试样的力学性能

| CNTs 质量<br>分数 / % | 拉伸屈服强<br>度 / MPa | 拉伸强度 /<br>MPa | 拉伸弹性模<br>量 / MPa | 断裂伸长<br>率 / % |
|-------------------|------------------|---------------|------------------|---------------|
| 0                 | 8.31             | 22.75         | 170.19           | 531.69        |
| 0.5               | 8.05             | 21.56         | 163.35           | 505.36        |
| 1.0               | 8.27             | 20.78         | 171.79           | 523.24        |
| 2.0               | 8.53             | 21.78         | 195.32           | 557.35        |
| 4.0               | 8.41             | 22.45         | 217.36           | 535.61        |

表 2 CNTs 超声分散 30 min 复合材料试样的力学性能

| CNTs 质量<br>分数 / % | 拉伸屈服强<br>度 / MPa | 拉伸强度 /<br>MPa | 拉伸弹性模<br>量 / MPa | 断裂伸长<br>率 / % |
|-------------------|------------------|---------------|------------------|---------------|
| 0                 | 8.31             | 22.75         | 170.19           | 531.69        |
| 0.5               | 8.17             | 21.49         | 165.18           | 510.15        |
| 1.0               | 8.27             | 24.46         | 176.91           | 543.88        |
| 2.0               | 8.75             | 25.38         | 189.42           | 586.89        |
| 4.0               | 8.43             | 23.43         | 178.13           | 551.13        |

对比表 1 和表 2 可见, 随着分散时间的延长即分散效果的增强, PUR/CNTs 复合材料的各项力学性能指标均有不同程度的提高, 说明 CNTs 的分散效果对材料的力学性能有很大的影响, 只有在较好的分散状态下材料的力学性能才能达到较理想的效果。对于 PUR 材料来说, 如果分散不好, 会有较多的 CNTs 团聚, 则难以达到理想的增强效果。

从表 2 还可看出, 随 CNTs 含量的增加, 材料的各项力学性能基本呈 S 形变化, 当 CNTs 质量分数为 2% 时达到最大值, 其中拉伸屈服强度为 8.75 MPa, 拉伸强度为 25.38 MPa, 拉伸弹性模量为 189.42 MPa, 断裂伸长率为 586.89%, 当 CNTs 质量分数大于 2% 后又略有降低。由于 PUR 为自补强性很强的材料<sup>[7]</sup>, 填充一般的填料是达不到增强效果的, 而 CNTs 粒子具有纳米尺寸、比表面积很大, 能与 PUR 充分地结合, 在复合材料中形成以 CNTs 为节点的交联结构, 使负载转移到 CNTs 上<sup>[8]</sup>, 有利于外界能量的转移与消耗, 使复合材料能充分利用 CNTs 的高断裂强度和弹性模量。从图 2 可看到, 直径为 10 ~ 20 nm 的 CNTs 被 PUR 基体所包覆, 因而两相间有较强的结合力, 故拉伸强度、拉伸屈服强度及拉伸弹性模量得到提高。在 PUR 改性方面, 研究

人员应用较多的为  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  等刚性粒子,这些刚性粒子虽能增强聚合物的拉伸强度和拉伸弹性模量<sup>[9]</sup>,但冲击强度会有所降低,这是因为它们没有 CNTs 那样高达 1000 的长径比及其与聚合物良好的粘结性能。但是过多的并未得到很好分散的 CNTs 则会妨碍 PUR 硬段的结晶,降低 PUR 的自补强性能,故在 CNTs 质量分数为 4% 时其各项力学性能反而有所降低。根据文献[10],在超声波作用下加入一定量的非离子表面活性剂将更有利于提高两相间的相容性,使复合材料的综合力学性能有更大的提高。

### 2.3 PUR/CNTs 复合材料的电性能

CNTs 具有优于铜的导电性,可以取代金属填料用来制备有机复合导电材料。因为 CNTs 与有机物的相容性优于金属,故材料的性能更加稳定,而且质量更轻,同时 CNTs 高达 1000 的长径比可以极大地降低复合材料的渗滤阈值,这是其它填料无法达到的。图 3 示出 CNTs 含量与 PUR/CNTs 复合材料体积电阻率的关系曲线。从图 3 可以看出,当 CNTs 质量分数为 0.5% 时,材料从绝缘体转变为半导体<sup>[11]</sup>,可用作抗静电材料。若使用铝粉,要达到这一效果需加入 40% 以上;若使用乙炔黑则需加入 20% ~30%。随着 CNTs 含量的增加,材料的体积电阻率不断降低,但无法达到很低的值,这有两方面的原因:一方面是因为 CNTs 的增稠作用很明显,当其粒子分散到一定的程度后,超声波的作用较难发挥,因而无法达到理想的分散状态;另一方面则是由于 CNTs 含量还不够高,无法在 PUR 基体中形成较完善的导电通路,用渗流作用<sup>[12]</sup>解释则是导电粒子相互接触并形成较完善的导电通路时产生强导电作用,当导电填料体积分数小于临界值(渗滤阈值)时,载流子通道被绝缘体“堵塞”。只有当 CNTs 含

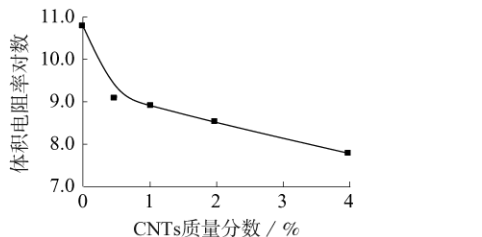


图3 CNTs 含量与材料体积电阻率的关系曲线

量达到临界值时才能相互连接而形成导电通路,其体积电阻率才能大幅度降低。

### 3 结论

(1) 在超声分散的条件下,碳纳米管能够达到良好的分散。

(2) 碳纳米管的分散效果对于材料改性起很关键的作用,延长分散时间可明显提高材料的力学性能。质量分数为 2% 的碳纳米管经超声分散 30 min 时所制复合材料的各项力学性能达到最大值,与 PUR 相比,其拉伸强度提高 11.6%,拉伸弹性模量提高 11.3%,断裂伸长率提高 10.4%。

(3) 碳纳米管质量分数为 0.5% 时,复合材料的导电性能明显提高,可用作抗静电材料。

(4) 碳纳米管作为一种功能性填料既能显著提高聚合物的导电性,又能作为一种增强材料使用,颇有发展前景。

### 参考文献

- Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 1997, 277: 1971
- Pan Z W, Xie S S. Very long carbon nanotubes. *Nature*, 1998, 394: 631
- Hamadan N, Sawada S, Oshiyama A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 1992, 3 ( 68 ) : 1579
- 辜萍,王宇,李广海.碳纳米管的力学性能及碳纳米管复合材料研究. *力学进展*, 2002, 32( 4 ) : 563
- Ruoff R S, Lorents D C. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *Carbon*, 1995, 7( 33 ) : 925
- 胡杰,张宇军,李鹏,等.碳纳米管分散形态的电镜研究. *电子显微学报*, 2003, 10: 415
- 李绍雄,朱吕民.聚氨酯树脂.南京:江苏科学技术出版社,1992. 38
- 贾丽霞.聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料制备及其性能研究. *纤维复合材料*, 2002, 6( 2 ) : 10
- 余颖,曾艳,王卫军,等.聚苯乙烯/碳纳米管复合材料的力学性能与结构. *华中师范大学学报( 自然科学版 )*, 2002, 36( 3 ) : 319
- Gong X, Liu J, Baskaran S, et al. Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites. *Chem Mater*, 2000, 12 ( 4 ) : 1049
- 周建萍,邱克强,傅万里.抗静电复合材料的研究进展. *工程塑料应用*, 2003, 31( 10 ) : 60
- 王平,郑洪猷.导电涂料. *现代涂料与涂装*, 1998( 2 ) : 6

## STUDY ON ELECTRICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYURETHANE/CNTs COMPOSITE

Yu Guanghui, Zeng Fandi

( Chemistry Department of Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**ABSTRACT** The composite of polyurethane( PUR) /carbon nanotubes ( CNTs) was prepared via in-situ polymerization under the process of ultrasonic. The microstructure of the composite was observed and the effects of CNTs content on the electrical and mechanical properties were discussed. The results showed that CNTs were dispersed very well in the composite. The mechanical properties of the composite containing 2% content of CNTs were all improved compared with those of PUR, with the tensile break strength increasing by 11.6%, modulus of elasticity in tension increasing by 11.3% and elongation at break increasing by 10.4%. The electrical conductivity of the composite improved markedly and the composite could be used as antistatic material when the content of CNTs was 0.5%.

**KEYWORDS** polyurethane, ultrasonic dispersion, carbon nanotubes, property, microstructure, composite

### 诺瓦公司加快推出高效益 PS 新产品

鉴于通用聚苯乙烯(PS)经营效益下滑,最近诺瓦化学公司加快研发并推出高效益 PS 新产品——PS/聚乙烯(PE)共聚物 Arcel,其应用目标是年用量 91 万 t 的耐用商品包装

市场。该新材料的冲击性能比发泡 PS 要高得多,从而可采用较薄的壳体,特别适用于高价值电子商品的包装。该产品已在美国莫纳卡商业化生产,并向包括戴尔和惠普在内的大客户供货。  
(伯章)

## 关于召开“2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会”并征集论文的通知

各有关单位:

根据中国工程塑料工业协会的工作计划,中国工程塑料工业协会加工应用专委会将于 2005 年 10 月 12 日~16 日在山东泰安市召开“2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会”。会议期间将进行技术、学术和市场信息交流,并将组织代表到泰山玻璃纤维股份有限公司等处参观。会议将出版《论文集》,并向论文作者支付稿酬。特向国内外从事工程塑料、复合材料研究、生产、加工、应用、设备制造等工作的教授、专家、企业家、工程技术人员征集论文,征集科研成果,并诚邀大家踊跃参加会议。现将有关事项通知如下:

### 一、技术(学术)交流内容及征集论文

1. 技术(学术)交流主题:工程塑料、复合材料的加工与应用。

2. 技术(学术)交流及讲座内容:(1) 玻璃纤维增强新材料研制;(2) 复合材料性能及评价;(3) 塑料改性新技术;(4) 塑料成型加工新技术;(5) 塑料模具设计制造新技术;(6) 工程塑料、复合材料在汽车上的应用等。

3. 征文范围:有关工程塑料、复合材料的合成、改性、增强、增韧、着色、配混、加工、应用、测试、模具、加工设备、文献综述、供需市场及预测等方面的技术(学术)论文。

4. 征集论文截至 2005 年 8 月 31 日为止。论文打印排版格式请参照《工程塑料应用》杂志,《论文集》中的优秀论文将在协会会刊《工程塑料应用》上发表。应征论文请尽快寄至或发 E-mail 至《工程塑料应用》杂志社。

### 二、征集科研成果

大会将在“研讨会”会场周边展示科研成果、技术转让项目,特别是汽车复合材料配件项目等内容,并组织发布、洽谈和交易。请各单位将最新的科研成果项目名称和简介速发传真或发 E-mail 至《工程塑料应用》杂志社。

### 三、征集《论文集》广告

大会将以优惠价格为各单位在《论文集》上刊登广告。广告价目为:封二、前插 1、目次前页 1000 元/版,封三 900 元/版,彩色插页 800 元/版,黑白插页 300 元/版。请各单位

尽快与杂志社联系广告刊出事宜。

### 四、会议日程

1. 10 月 12 日全天代表报到(晚上召开专委会会议)。

2. 10 月 13 日全天开幕式,特邀报告,大会技术(学术)和市场信息交流。

3. 10 月 14 日上午参观泰山玻璃纤维股份有限公司。

下午进行复合材料在汽车上的应用等多项专题研讨。

4. 10 月 15 日全天①部分专家与代表就行业发展项目深入交流。②部分代表游览泰山等。③部分代表游览曲阜孔庙、孔府、孔林。

5. 10 月 16 日代表返程。

### 五、会议报到

1. 会议地点:东岳山庄(四星级)(地址:山东泰安市环山东路 2 号)。

2. 报到时间:2005 年 10 月 12 日全天。

3. 接站:10 月 12 日 8 时~20 时泰山火车站有接站。

4. 乘车路线:①泰山火车站:乘 2 路公共汽车到东岳山庄下车。②济南飞机场:乘民航大巴到市区,再乘火车或汽车到泰安市(济南长途汽车总站和火车站广场汽车站到泰安有公交化班车)。③特殊情况请联系以下人员:宾馆总台:0538-6319888 泰山玻纤:聂华健 0-13805389466 专委会:孙安垣 0-13506407890

5. 会务费(含住宿费 etc 全部费用):会员单位每位代表 1260 元,非会员单位每位代表 1460 元。

请您及时与我们联系:

联系人:李桂珍

电话:0531-85878057 85878278

传真:0531-85947355 85878224

E-mail: master@engplastics.net 5947355@sohu.com

通讯地址:山东省济南市 108 信箱杂志社 邮编:250031

网 址: www.engplastics.net

中国工程塑料工业协会加工应用专委会

泰山玻璃纤维股份有限公司