

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.06.026

碳纳米管改性热塑性聚氨酯基纳米复合材料研究进展

郭怡,严磊,陈宇哲,李建保,蔺海兰,黄欢,陈林,卞军

(西华大学材料科学与工程学院,成都 610039)

摘要: 简要介绍了碳纳米管和热塑性聚氨酯的结构与性能,以碳纳米管改性热塑性聚氨酯基纳米复合材料为研究体系,概述了碳纳米管的功能化修饰研究(包括共价键修饰和非共价键修饰),对碳纳米管改性热塑性聚氨酯基复合材料的各种性能(力学性能、导电性能、电阻应变性能、形状记忆性能)研究进展进行了综述。最后对碳纳米管改性热塑性聚氨酯基纳米复合材料发展趋势进行了展望,并指出实现高浓度碳纳米管在热塑性聚氨酯基复合材料中的分散问题将是今后的研究重点。

关键词: 碳纳米管;热塑性聚氨酯;纳米复合材料;研究进展

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)06-0139-04

Research Progress on Carbon Nanotubes Modified Thermoplastic Polyurethane Matrix Nanocomposites

Guo Yi, Yan Lei, Chen Yuzhe, Li Jianbao, Lin Hailan, Huang Huan, Chen Lin, Bian Jun

(College of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract : The structure and properties of carbon nanotubes and thermoplastic polyurethane were briefly introduced. The thermoplastic polyurethane matrix nanocomposites modified by carbon nanotubes as the research system, the functionalizations of carbon nanotubes (including modification of covalent and non covalent modification) were summarized, and the research progress of various properties (mechanical properties, electrical conductivity, resistance strain performance, performance of shape memory) of thermoplastic polyurethane matrix composites modified by carbon nanotubes were reviewed. Finally, the development trend of thermoplastic polyurethane matrix nanocomposites modified by carbon nanotubes was prospected, and it was pointed out that the dispersion of high concentration carbon nanotubes in thermoplastic polyurethane matrix nanocomposites would be the research focus in the future.

Keywords : carbon nanotube ; thermoplastic polyurethane ; nanocomposite ; research progress

热塑性聚氨酯是由聚醚软段和聚酯硬段共同组成的弹性嵌段共聚物,这种特殊的微相分离结构赋予了热塑性聚氨酯良好的弹性,优异的耐磨性、延展性和易加工性而被广泛应用于医疗器械、汽车行业和体育制品等领域。但纯热塑性聚氨酯的耐老化性和耐热性较差^[1]、湿表面摩擦系数低、易打滑^[2]且成本较高等缺点限制了其应用。因此,对热塑性聚氨酯进行改性具有重要的工程实际意义。目前热塑性聚氨酯的改性方式主要有化学改性和物理改性。化学改性主要是接枝和嵌段共聚,即在热塑性聚氨酯上引入其它组分,从

而改变分子链的结构^[3-4],以提高热塑性聚氨酯的性能。物理改性则是将热塑性聚氨酯与其它聚合物比如尼龙、聚甲醛等进行共混制备高分子合金或与填充物实施共混制备热塑性聚氨酯基复合材料。在已报道的热塑性聚氨酯基复合材料中,碳纳米管是最高效的填充改性剂之一^[5-6]。

碳纳米管自 1991 年被发现后,由于其优异的物化性质,迅速成为碳纳米材料研究的焦点^[7]。碳纳米管具有超高的长径比和优异的力学、物理性能,如高强度、高导热、高导电性能和低热膨胀系数等^[8],被视为制备高性能复合材料理想

基金项目: 国家教育部春晖计划合作项目 (Z2018088, Z2017070), 四川省教育厅科研项目 (17ZB0422), 西华大学大健康促进中心开放课题基金项目 (SZjj2019-XXX), 国家级大学生创新创业训练计划项目 (201810623007, 201910623XXX), 创新创业环境下“大材料学科”专业综合改革与建设实践教学团队项目 (05050028)

通讯作者: 卞军, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为聚合物基结构与功能复合材料 E-mail : bianjun2003@163.com

收稿日期: 2019-03-28

引用格式: 郭怡, 严磊, 陈宇哲, 等. 碳纳米管改性热塑性聚氨酯基纳米复合材料研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(6) : 139-142.

Guo Yi, Yan Lei, Chen Yuzhe, et al. Research progress on carbon nanotubes modified thermoplastic polyurethane matrix nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6) : 139-142.

的功能化改性剂。近年来,众多国内外学者在将碳纳米管引入热塑性聚氨酯基复合材料方面做了大量有意义的研究工作,并取得了显著的进展。笔者重点对碳纳米管的功能化修饰及其对热塑性聚氨酯基复合材料的改性研究进展进行综述,并对其研究趋势进行了展望。

1 碳纳米管的功能化修饰

碳纳米管的比表面积较大,极易在基体中团聚,难以均匀分散,且原始碳纳米管的表面活性低,与基体的界面结合强度弱,导致所制备的聚合物/碳纳米管复合材料性能较差,难以发挥碳纳米管对基体的改性作用。因此,在应用中需要对碳纳米管进行功能化修饰改性,主要包括共价键改性和非共价键改性两种。

1.1 碳纳米管的共价键改性

碳纳米管的共价键改性是通过直接在碳纳米管的侧壁引入化合物或添加合适的官能团来达到改性的目的^[9-10]。Peng Bo等^[11]在硅烷偶联剂3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)的辅助下,用硫酸与硝酸组成的混酸(体积比为3:1)处理碳纳米管,提高了碳纳米管在复合材料内的分散性。贾润萍等^[12]借助等离子体引发丙烯酸-3-(全氟-3-甲基丁基)-2-羟丙酯在碳纳米管表面的诱导接枝聚合,得到新型氟化碳纳米管。结果表明,氟化碳纳米管中引入了含量10.40%的氟元素且可以促进其均匀分散于热塑性聚氨酯基体中,并表现出优异的表面性能。Chen Yu等^[13]先进行碳纳米管的羧基化,再把羧基化碳纳米管先后与二氯亚砷、十八胺反应,制备了碳纳米管的十八胺衍生物,结果表明,该产物在多种有机溶剂中具有良好的分散性。Ni Dongjing等^[14]利用氧化反应在多壁碳纳米管表面引入衍生基团羧基,再引入两种不同的配体4-氨基吡啶和铁酞菁(FePc),处理后的多壁碳纳米管可用来净化处理水中的污染物,如4-氯苯酚、有机染料等。白静静等^[15]在碳纳米管表面接枝甲苯-2,4-二异氰酸酯,并采用原位聚合法制备了热塑性聚氨酯/碳纳米管-异氰酸酯复合材料。碳纳米管-异氰酸酯在热塑性聚氨酯基体中形成微交联网络结构,显著提高了复合材料的储能模量、损耗模量和复数黏度。

1.2 碳纳米管的非共价键改性

碳纳米管的非共价键改性主要是利用 $\pi-\pi$ 作用或熵驱动碳纳米管的方式以及与表面活性剂相互作用而实现^[10]。M. T. Müller等^[16]发现,加入添加剂聚乙二醇十六烷基醚,可大大降低线性低密度聚乙烯/多壁碳纳米管复合材料的渗流阈值,与未加添加剂的复合材料相比,其断裂伸长率增加了113%。Zhang Xuotong等^[17]将碳纳米管分散在含有一定浓度的阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵溶液中时,发现表面活性剂分子在碳纳米管表面有规则的吸附和

排列,加入吡咯后,部分吡咯单体吸附在碳纳米管表面,在过硫酸铵引发下吡咯在表面原位聚合,制备了优良电磁性能的聚吡咯/碳纳米管纳米材料,其在77~300 K时具有负电阻温度系数和在10~200 K时具有负磁电阻温度系数的特性。A. C. Lim等^[18]利用吡啶单体与碳纳米管非共价相互作用制备碳纳米管纳米纤维复合材料。在不同电流密度(0.25~2.5 mA·h/cm²)下循环3000次,复合材料的性能仍保持稳定,且库仑效率接近100%。通过 $\pi-\pi$ 层间的相互作用,防止了纳米纤维的团聚,使纳米纤维沿聚合物的轴向排列,纳米纤维具有高度的多孔性,形成了具有优异电化学性能的导电复合材料。M. Raja等^[19]将多壁碳纳米管在臭氧中溶解60 min,然后用汞汽灯进行紫外照射15 min,得到改性的多壁碳纳米管,进而制得热塑性聚氨酯/聚乳酸/多壁碳纳米管复合材料。研究发现,改性多壁碳纳米管较原始多壁碳纳米管提高复合材料的性能更为明显,如与填充10%原始多壁碳纳米管的纳米复合材料相比,填充10%改性多壁碳纳米管的纳米复合材料的电阻率下降约66.7%。

与其价键改性相比,非共价键改性可以避免碳纳米管的结构受到破坏,能够较好地保持碳纳米管的性能,但是修饰效果较差。

2 碳纳米管改性热塑性聚氨酯基复合材料的性能

2.1 力学性能

碳纳米管具有优异的力学性能和高的长径比,因此碳纳米管可作为聚合物的增强相^[20]。碳纳米管与热塑性聚氨酯间的界面作用以及碳纳米管在热塑性聚氨酯基体中的分散性和取向性是影响热塑性聚氨酯/碳纳米管复合材料力学性能的主要因素。王世超等^[21]研究发现,添加碳纳米管后,聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)(PHBV)与热塑性聚氨酯两相界面未产生分离,且两相之间的作用力有所提高,热塑性聚氨酯/PHBV/碳纳米管复合材料的力学性能和热稳定性明显提高。其初始降解温度较纯PHBV提高了15℃,断裂伸长率提高了约18倍。Shi Yunyun等^[22]认为,加入表面接枝了羧基、羟基以及马来酸酐基团的多壁碳纳米管后,在左旋聚乳酸/热塑性聚氨酯/多壁碳纳米管复合材料的冲击断面可观察到热塑性聚氨酯相更明显的空化现象,左旋聚乳酸基体在冲击载荷作用下的局部塑性变形加剧,使得复合材料的冲击性能提高,在多壁碳纳米管含量为2%时,复合材料的冲击强度较左旋聚乳酸/热塑性聚氨酯复合材料提升了29.1%。F. Memarian等^[23]采用熔融共混法制备了以热塑性聚氨酯弹性体、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料和多壁碳纳米管为原料的纳米复合材料。纳米复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量均随多壁碳纳米管含量的增加而增大,而冲击强度先增大后减小。贾润萍等^[12]在碳

纳米管表面通过诱导接枝聚合,得到新型氟化碳纳米管,制备出热塑性聚氨酯/氟化碳纳米管复合材料,随着氟化碳纳米管含量的逐渐增加,所得复合材料的拉伸强度和断裂伸长率呈现出先增加后减小趋势。当加入 0.3% 的氟化碳纳米管时,该复合材料的拉伸强度为 36.5 MPa,断裂伸长率高达 630%。Mi Haoyang 等^[24]将碳纳米管在 H_2SO_4 与 HNO_3 (体积比为 3:1) 的混合酸中氧化 30 min,得到酸化碳纳米管,并制备出热塑性聚氨酯/碳纳米管的组织工程支架材料。观察微观形貌发现,在孔壁上有小孔,形成了孔与孔之间的连接。具有较细孔隙结构的支架具有较高的抗压性能,因此热塑性聚氨酯/碳纳米管支架的压缩弹性模量和压缩强度分别提高了 84.6% 和 159.9%。

2.2 导电性能

碳纳米管的高长径比和极高的电导率,使其成为理想的纳米填料,可改善聚合物的电学性能,尤其是功能化后的碳纳米管,可在聚合物基体中均匀分散并形成有效的导电网络^[25-26]。欧忠星等^[27]通过溶液涂覆法制备了热塑性聚氨酯/功能化改性还原氧化石墨烯-碳纳米管复合材料膜,结果表明,大比表面积的功能化改性还原氧化石墨烯与高长径比的碳纳米管能在热塑性聚氨酯基体中构建导电网络;当功能化改性还原氧化石墨烯-碳纳米管含量仅为 0.8% 时,热塑性聚氨酯/功能化改性还原氧化石墨烯-碳纳米管复合材料膜的体积电阻率能下降 7 个数量级。Liu Zhenwei 等^[28]将少量右旋聚乳酸加入左旋聚乳酸/热塑性聚氨酯/碳纳米管复合材料中,直接在 190℃ 下熔融混合。由于复合材料中右旋聚乳酸与左旋聚乳酸链之间形成的 SC 结晶可以作为有效的流变改良剂,显著增强了热塑性聚氨酯-碳纳米管相的连续性,形成了碳纳米管的渗流导电网络,使得复合材料导电率上升 7 个数量级,且显著降低了碳纳米管的渗透阈值(从 0.68% 降至 0.30%)。董仁琼^[25]利用微层共挤出技术制备了不同层数的热塑性聚氨酯和碳纳米管填充热塑性聚氨酯交替多层复合材料。在相同碳纳米管填充量(4%)下、低层数(低于 64 层)热塑性聚氨酯和碳纳米管填充热塑性聚氨酯交替多层复合材料的体积电阻率均小于热塑性聚氨酯/碳纳米管复合材料,说明碳纳米管在热塑性聚氨酯基体中的多层分布有利于形成导电通路。A. P. Sobha 等^[29]在聚磷酸/五氧化二磷介质中,采用直接弗里德-克工艺酰化法合成了 4-氨基苯甲酰功能化多壁碳纳米管,再在超声波辅助下,将苯胺在热塑性聚氨酯溶液中原位聚合,制备了聚苯胺/功能化多壁碳纳米管/热塑性聚氨酯复合材料。原位聚合减少了功能化多壁碳纳米管的聚集,改善了其分散性以及与热塑性聚氨酯基体的界面相互作用。因此,聚苯胺/功能化多壁碳纳米管/热塑性聚氨酯复合材料中具有较低

的渗透阈值(0.58%)。当功能化多壁碳纳米管填充量为 8% 时,在 X 波段的电导率为 28.6 S/m,电磁干扰屏蔽效率为 31.35 dB。

2.3 电阻应变性能

碳纳米管在气体、湿度、温度、应变的影响下,导电性会发生变化,因此碳纳米管可用作提高热塑性聚氨酯基复合材料电阻应变性能的智能材料^[30-31]。Ji Mizhi 等^[32]将多壁碳纳米管分散到苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物和热塑性聚氨酯组成的共混物中,制备出苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物/热塑性聚氨酯/多壁碳纳米管复合纤维,并构建了不同的导电网络形态以及弹性体与多壁碳纳米管之间的界面相互作用,导致具有不同的电阻率-应变敏感性。随着界面相互作用的增强,隧穿距离和导电通道数的变化明显加快。Deng Hua 等^[33]以热塑性聚氨酯/聚烯烃弹性体为基体,将多壁碳纳米管选择性地加入到热塑性聚氨酯相中,从而改变导电高分子复合材料的电阻率-应变行为。通过分析相形貌和导电网络结构发现,多壁碳纳米管的取向与总电阻率密切相关,并提出了一种导电相间纤维细化和滑移的机理来解释电阻率-应变依赖性,为高性能应变传感器和可拉伸导体的制备提供了指导。A. P. Sobha 等^[34]先制备了 4-氨基苯甲酸功能化多壁碳纳米管,再采用溶液铸造法制备了热塑性聚氨酯/功能化多壁碳纳米管-聚苯胺复合材料。研究发现,具有均匀聚苯胺涂层的功能化多壁碳纳米管可以显著提高热塑性复合材料的导电性,而且在功能化多壁碳纳米管上涂覆聚苯胺可减少复合材料中热塑性聚氨酯分子链的缠结,增强纳米填料与热塑性聚氨酯的界面相互作用,提高应变敏感性。当功能化多壁碳纳米管填充量为 2%、复合材料拉长 20% 时,其电阻率具有很高的可逆性。在 100% 应变时,其应变灵敏度系数为 1075。

2.4 形状记忆性能

形状记忆聚合物(SMP)由固定相和软化-硬化可逆相构成,通过驱动诱导可逆相的可逆变化而具有形状记忆效应。碳纳米管引入到形状记忆聚合物中,可增加聚合物形变的驱动方式,能对电或光等产生响应,进而产生形状记忆效应^[35-36]。Liu Tianyu 等^[37]通过相形态控制和掺入导电多壁碳纳米管,制备了热塑性聚氨酯/聚乳酸/多壁碳纳米管复合材料,当加电压为 20 V 时,热塑性聚氨酯/聚乳酸/多壁碳纳米管(60/40/4)的表面温度在 50 s 内急剧升高至 85℃。该温度远高于聚乳酸的玻璃化转变温度(约 70℃),可以满足热塑性聚氨酯/聚乳酸/多壁碳纳米管复合材料实现电活性形状记忆效应的要求。研究发现,多壁碳纳米管主要分布在热塑性聚氨酯相中,形成了双渗透网络,从而在低渗透阈值下获得优异的电性能,该复合材料具有优异的电

活性形状记忆性能,在50 s内可回复约95%的永久形状。F. Memarian 等^[38]制备了热塑性聚氨酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料/多壁碳纳米管形状记忆共混物,随着多壁碳纳米管的增加,热塑性聚氨酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料共混物的形状回复率和形状固定率明显提高。添加2%的多壁碳纳米管时,纯热塑性聚氨酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料共混物的形状回复率从93.88%提高到99.3%;添加2%的羟基化多壁碳纳米管和1%的羧基化多壁碳纳米管时,形状固定率从纯混合物的92.98%提升为100%。

3 结语

碳纳米管具有独特的物理性能和力学性能,不仅可以提高复合材料的力学性能,还可以改善复合材料的电、热等性能。当前,碳纳米管改性热塑性聚氨酯基复合材料是聚合物基复合材料科学领域的前沿研究课题,具有很高的研究价值。碳纳米管改性热塑性聚氨酯基复合材料的制备和性能研究已经取得了一定的进展,但对复合材料性能改善的机理和碳纳米管的分散性问题还需要不断地探索。另外,碳纳米管改性热塑性聚氨酯基复合材料的研究尚处于实验室阶段,为实现其广泛应用,还需要对其工业化制备条件进行不断的探索。

参考文献

- [1] 吕播瑞,等. 塑料工业,2017,45(12):49-53.
Lyu Borui, et al. China Plastics Industry, 2017, 45(12):49-53.
- [2] 姚忠华,等. 硅酸盐通报,2016,35(3):671-676.
Yao Zhonghua, et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(3):671-676.
- [3] 王丽. 化学与生物工程,2011,28(9):14-16.
Wang Li. Chemistry & Bioengineering, 2011, 28(9):14-16.
- [4] Zhang Shuling, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(3):839-844.
- [5] 李树材,等. 塑料科技,2013,41(12):34-37.
Li Shucai, et al. Plastics Science and Technology, 2013, 41(12):34-37.
- [6] Mondal S, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 107:447-460.
- [7] Iijima S. Nature, 1991, 354:56-58.
- [8] Shukla A K, et al. Materials Science & Engineering A, 2013, 560:365-371.
- [9] Popov V N. Materials Science & Engineering R: Reports, 2004, 43(3):61-102.
- [10] 常艺,等. 材料导报,2017,31(19):84-90.
Chang Yi, et al. Materials Review, 2017, 31(19):84-90.
- [11] Peng Bo, et al. Advanced Powder Technology, 2018, 29(9):2 091-2 096.
- [12] 贾润萍,等. 新型炭材料,2015,30(4):378-384.
Jia Runping, et al. New Carbon Materials, 2015, 30(4):378-384.
- [13] Chen Yu, et al. J Master Res, 1998, 13(9):2 423-2 431.
- [14] Ni Dongjing, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56 (11):2 899-2 907.
- [15] 白静静,等. 材料导报,2018,32(24):4 386-4 391.
Bai Jingjing, et al. Materials Review, 2018, 32(24):4 386-4 391.
- [16] Müller M T, et al. Polymer, 2015, 66:210-221.
- [17] Zhang Xuotong, et al. Carbon, 2004, 5(7):998-1 002.
- [18] Lim A C, et al. Electrochimica Acta, 2018, 274:112-120.
- [19] Raja M, et al. European Polymer Journal, 2013, 49 (11):3 492-3 500.
- [20] Peng Bei, et al. Nature Nanotechnology, 2008, 3(10):626-631.
- [21] 王世超,等. 中国科技论文,2014,9(2):159-162.
Wang Shichao, et al. Sciencepaper Online, 2014, 9(2):159-162.
- [22] Shi Yunyun, et al. RSC Advances, 2013, 3:26 271-26 282.
- [23] Memarian F, et al. Polymer Composites, 2018, 39(S2):E984-E995.
- [24] Mi Haoyang, et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2016, 62:417-427.
- [25] 董仁琼,等. 高分子材料科学与工程,2018,34(7):95-99.
Dong Renqiong, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(7):95-99.
- [26] Nirmalraj P N, et al. Nano Letters, 2009, 9(11):3 890-3 895.
- [27] 欧忠星,等. 复合材料学报,2016,33(03):486-494.
Ou Zhongxing, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(3):486-494.
- [28] Liu Zhenwei, et al. RSC Advances, 2017, 7(18):11 076-11 084.
- [29] Sobha A P, et al. Progress in Organic Coatings, 2017, 113:168-174.
- [30] Fan Qingqing, et al. Sensors & Actuators B Chemical, 2011, 156:63-70.
- [31] Ma X, et al. Materials Technology Advanced Performance Materials, 2015, 30:134-139.
- [32] Ji Mizhi, et al. Composites Science & Technology, 2014, 92:16-26.
- [33] Deng Hua, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(26):10 048-10 058.
- [34] Sobha A P, et al. Sensors & Actuators A Physical, 2015, 233:98-107.
- [35] Koerner H, et al. Nature Materials, 2004, 3(2):115-120.
- [36] He Zhengwang, et al. Advanced Materials, 2011, 23(28):3 192-3 196.
- [37] Liu Tianyu, et al. Polymer, 2017, 114:28-35.
- [38] Memarian F, et al. Polymer Composites, 2017, 39(S2):984-995.