

纳米填料改性聚氨酯研究进展

孙希鹏 朱金华 文庆珍

李志生

(海军工程大学理学院,武汉 430033) (92323 部队,青岛 266003)

摘要 综述了纳米填料改性聚氨酯(PUR)近年来的研究进展,总结了普通纳米填料、有机改性纳米填料和纳米填料的分散方法对PUR力学性能的影响及纳米填料的改性机理研究,并对纳米填料改性PUR未来研究的重点方向进行了展望。

关键词 纳米填料 聚氨酯 改性

聚氨酯(PUR)通常是由聚酯或聚酯大分子多元醇、多异氰酸酯及小分子多元胺或多元醇类扩链剂经加成聚合而成,其大分子链中的软硬段结构和材料的微观相分离的特征使PUR具有优良的力学性能,在许多领域有着广泛的应用。随着各应用领域对材料综合性能要求的不断提高,传统PUR的性能已不能满足实际应用的要求,为此人们对改善PUR的性能开展了大量的研究工作^[1-6]。由于纳米填料具有小尺寸效应、表面界面效应等性质,能与聚合物基体发生强烈的界面相互作用,对PUR材料的改性效果是普通填料无法比拟的,因此,纳米填料改性PUR已成为一个十分活跃的研究领域。但纳米粒子表面活性高,极易发生团聚现象,如何在材料基体中实现均匀分散仍是一个亟待解决的问题^[7]。笔者从普通纳米粒子填料、有机改性纳米填料、纳米填料的分散方法及改性机理等方面综述了利用纳米填料对PUR进行改性的研究进展,并对该类复合材料的研究及应用前景进行了展望。

1 纳米填料改性PUR研究进展

1.1 普通纳米填料

在普通纳米填料改性PUR的研究中,常用的填料主要包括硅酸盐类纳米粒子(如各类粘土、云母、海泡石等)、碳酸盐类纳米粒子及刚性纳米粒子(如纳米金属氧化物、碳纳米管、碳化硅等)等。

曹琪等^[8]用普通CaCO₃粉体和纳米CaCO₃作为填料,分别制备了填充型聚丁二烯PUR(HTPB-PUR)弹性体,并对该弹性体的力学性能进行了表征。结果发现,在填料用量相同的情况下,两者硬度相差不大,但纳米CaCO₃改性PUR的力学性能要比普通CaCO₃粉体好,且当纳米CaCO₃质量分数达到3%后,PUR的断裂伸长率随纳米CaCO₃用量的增加而升高,而加入普通CaCO₃粉体的PUR只有拉伸强度随CaCO₃用量的增加而升高,其断裂伸长率却没有出现显著的变化。

Zheng Junrong等^[9]将体积分数少于1%的纳米ZnO颗粒(粒径大约为33 nm)与由甲苯二异氰酸酯-聚酯多元醇(TDI-PPG)预聚物和二元胺合成的PUR复合,加工成膜,室温下进行动态力学测试。结果表明,复合材料的玻璃化转变温度(T_g)上升,而拉伸弹性模量下降了40%,断裂伸长率

下降了80%,储能模量同样也下降了近50%,这似乎和经典理论相矛盾。而作者认为,加入的纳米填料改变了PUR原来的相分离程度,从而降低了模量。叶梅等^[10]在经过自制硅油改性的PUR中再复合纳米SiO₂颗粒,得到了二次改性的复合材料,经力学测试发现,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率较纯PUR分别提高了916%和54%,比单纯硅油改性的PUR表现出了更加出色的力学性能。

Guo Zhanhu等^[11]选用纳米SiC作为填料,采用表面引发聚合(SPI)和传统的直接混合(DM)的方法分别制备了PUR复合材料,发现SPI法制备的复合材料力学性能更加出色,在保证材料表面物理性质和力学性能的前提下,SPI方法可以加入质量分数高达35%的纳米SiC。和纯PUR相比,当纳米SiC质量分数为5%时,复合材料拉伸弹性模量提高了71%,拉伸强度提高了166%,断裂伸长率降低了17%。而当纳米SiC的质量分数为35%时,复合材料的拉伸弹性模量提高了21.4倍,拉伸强度提高了2.2倍。陈县萍等^[12]采用碳化二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯(L-MDI)和环氧乙烷封端的高活性聚氧化丙烯三元醇(GEP330N),以及粒径为47 nm的Al₂O₃,通过原位聚合合法合成了PUR/Al₂O₃纳米复合材料。对材料的微观结构和力学性能表征结果显示,纳米Al₂O₃可较均匀地分布在PUR基体中,材料的拉伸强度随着纳米Al₂O₃含量的增加而增加,当PUR:Al₂O₃质量比为100:5时拉伸强度达到最大。此外,经纳米Al₂O₃改性的PUR复合材料的断裂伸长率也得到了提高。由于填料分散均匀且与PUR基体间有较强的界面作用,PUR/Al₂O₃纳米复合材料中PUR软段和硬段混合程度较好,因此纳米Al₂O₃增韧作用比较明显。同时发现,当纳米Al₂O₃含量继续增加时,由于纳米填料分散不均匀,对PUR的增强效果不会继续提高。王红研等^[13]采用纳米TiO₂粒子作为增强剂对PUR弹性体进行改性。结果表明,随着纳米TiO₂用量的增加,弹性体硬度、扯断伸长率和拉伸强度均较纯PUR增大了1.5倍左右,但同时,也发现纳米粒子的团聚现象较严重。Zheng Junrong等^[9]、谢锋^[14]、李志君等^[15]、R. Rajasekar等^[16]在研究有机纳米复合材料时,同样发现了纳米粒子的团聚现象。

纳米粒子的团聚行为是因为纳米填料与基体材料之间存在着界面性质的差异,主要表现在普通纳米粒子的表面多为亲水性,而高分子多为疏水性,这阻碍了两者的联接,从而产生明显的界面,影响复合材料的力学性能^[17]。因此,对纳米粒子进行表面处理,改善纳米粒子的表面特性及在基体中的分散性是提高 PUR 纳米复合材料综合性能的有效途径。

1.2 有机改性纳米填料

为了使纳米粒子在 PUR 基体中能分散均匀,人们尝试用有机物对纳米颗粒表面进行修饰,从而改善其在基体材料中的分散性,取得了较明显的效果。Chen Hongxiang 等^[18]以硅烷偶联剂(KH550)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和月桂酸(LA)等三种改性剂对纳米海泡石(SP)进行改性,通过原位聚合的方法制备了 PUR/SP 复合材料。力学性能测试表明,三种不同有机改性的填料均可提高 PUR 的拉伸强度,但提高程度不同。KH550-SP 质量分数为 5% 时, PUR/KH550-SP 的拉伸强度比纯 PUR 提高了 65%, 断裂伸长率也达到改性前的两倍。扫描电子显微镜(SEM)观察结果表明, PUR/KH550-SP 复合材料中纳米填料以纳米尺度分散,分散性较好,基体与填料之间的界面区增加,强烈的界面相互作用表现出了“纳米效应”,或出现了“物理交联”,转移了应力,能有效抑制裂纹的扩展。M. p ákov á 等^[19]用六亚甲基二异氰酸酯、多元醇等合成 PUR 弹性体,加入质量分数为 1% 的有机改性纳米粘土制备了 PUR 复合材料薄膜。力学性能测试表明,复合材料的断裂伸长率都在 700%~800% 之间,表现出了较强的韧性。经原子力显微镜(AFM)观察,没有发现大量纳米尺寸的不均匀性的存在,而在断层表面发现了纳米等级的异质性。赖强等^[20]发现纳米 SiO₂ 经硅烷偶联剂 KH-550 表面处理后,在 PUR 复合材料中分散较为均匀,有效提高了 PUR 的热稳定性和阻尼性能,断裂伸长率也得到了提高。刘曙光等^[21]制备了经有机改性的膨润土,并分别用溶液插层法和单体插层法制备了 PUR/有机膨润土复合材料。经 SEM 观察发现, PUR 已成功插层进入有机膨润土层间,使有机膨润土剥离成纳米尺度片层并均匀地分散在 PUR 基体中。力学性能测试表明,单体插层法制备 PUR/有机膨润土纳米复合材料的力学性能和热稳定性均优于溶液插层法。

卢成渝等^[22]利用多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)对 PUR 弹性体进行了改性,发现随着八苯基 POSS 和乙烯基 POSS 含量的增加,复合材料的拉伸强度呈现先下降后上升再下降的趋势,而断裂伸长率呈现先上升后下降的趋势;当 POSS 含量适中(质量分数为 2%~4%)时,填料的增强作用得到发挥,复合材料的强度和韧性得到提高。梁书恩等^[23]将多壁碳纳米管(MWCNT)、硅烷偶联剂 KH-560 和丙酮按质量比为 10:3:100 的比例混合处理后,得到有机化改性的 MWCNT,以此作为填料分散到 PUR 基体中得到 PUR/MWCNT 纳米复合材料。力学性能测试发现,随着 MWCNT 用量的增加, PUR 的 100% 定伸应力和拉伸强度呈现先减小后增

大再减小的趋势,而断裂伸长率基本呈现先增大后减小的趋势。当 MWCNT 用量小于 0.28 份时, PUR 的刚性和强度下降,韧性提高;但随着填料用量的增加, PUR 各项性能均下降。同时发现,采用偶联剂 KH-560 表面处理过的 MWCNT 可使 PUR 在常温下的阻尼性能得到一定提高,说明表面处理使 MWCNT 与 PUR 基体间的相互作用有一定加强。Gao Xiaoyan 等^[24]将合成的聚酯多元醇磷酸酯成功地接枝到纳米 SiO₂ 表面得到有机化改性 SiO₂ 纳米填料,并将其复合到 PUR 基体中,制得的试样经傅里叶变换红外光谱(FTIR)检测发现,与纯 PUR 试样相比,主要官能团的峰的位置没有出现明显的变化,证明纳米 SiO₂ 的加入没有对 PUR 基体的化学结构产生大的影响。

2 纳米填料在 PUR 中分散方法的研究

除了采用对纳米填料进行表面修饰以改善其在 PUR 中的分散效果外,在纳米复合材料制备的过程中,填料的分散方法同样起着关键作用。超声波分散和机械搅拌分散是最常用的两种物理分散方法。

机械搅拌分散法比较容易实现,是一种借助剪切力、冲击力等使纳米粉体在介质中充分分散的一种方法,在实验室中得到了广泛的应用。陈晓东等^[25]用高速剪切搅拌分散的方法分别研究了亲水性和疏水性的纳米 SiO₂ 在 PUR 弹性体中的分散情况。经研究发现,两种纳米 SiO₂ 均可以将 PUR 的拉伸强度和撕裂强度提高 1~2 倍。虽然疏水性的 SiO₂ 在基体中达到了纳米级别的分散,但用光学显微镜就可以观察到亲水性的 SiO₂ 在复合材料中有微米级的团聚。

超声波分散是降低微纳米粉体团聚的有效办法,利用超声空化时产生的局部高温高压或强冲击波,打开团聚体中微粒间的范德华力,从而有效地防止颗粒的团聚^[17]。曹琪等^[8]对比了机械搅拌和超声波对填料分散的情况,发现超声波分散的填料在试样中分散均匀,而机械搅拌则存在较大的团聚体。因此可以看出,超声波分散法比机械搅拌分散法在纳米填料的分散过程中更有效。张卫国等^[26]同时用机械搅拌和超声波两种分散方法将粒径 50 nm 的纳米 SiO₂ 粒子分散到 PUR 涂料中,达到了理想分散的效果。

然而机械搅拌和超声波作为两种物理分散手段,没有从根本上解决纳米颗粒表面能较高的问题,停止作用后,纳米粒子很容易重新团聚。因此,在充分利用物理、化学手段(表面改性)的基础上,要深入研究纳米颗粒分散机理,探索实现纳米颗粒均匀分散的更有效的途径。

3 纳米填料改性 PUR 机理的研究

为了解纳米填料在 PUR 复合材料中的改性机理,人们通过 SEM、FTIR 等手段对 PUR 纳米复合材料的微观结构进行了表征,以期从理论上对纳米填料的改性机理作出解释。Zheng Junrong 等^[9]认为,纳米填料对 PUR 的改性作用来自于填料表面的羟基(—OH)与 PUR 预聚物之间的反应。为了证明这种观点,作者将纳米填料表面的羟基用 SiCl₃C₁₂H₂₅(Si₃)覆盖,同时用没有覆盖羟基的填料进行对

比。结果发现,羟基被覆盖的纳米填料对 PUR 的力学性能影响不明显,仅相当于普通填料的作用,从而证实了其观点。Che Xiangchen 等^[27]将偶氮二异丁腈(AIBN)和 2-正丁硫基碳硫酰硫甲基丙酸(BCSPA)改性纳米 TiO₂ 得到的 TiO₂-BCSPA 纳米填料,分散到 PUR 乳液中,制得一系列的复合物薄膜。SEM 观察发现,纳米填料在 PUR 基体中分散均匀;力学性能测试结果表明,复合材料拉伸强度提高了 5~11 倍,这归因于 TiO₂-BCSPA 纳米填料端羧基(-COOH)和基体之间的协同作用,FTIR 测试结果证明了这个观点。M. Sabzi 等^[28]在研究纳米 TiO₂ 对 PUR 的补强机理时,用经过表面处理的 TiO₂ 作填料,通过分析 FTIR 谱图证实了 TiO₂ 表面的羟基(-OH)和偶联剂的相互作用。同样,Guo Zhanhu 等^[11]在研究改性机理时,用图 1 描述了自己的理论。

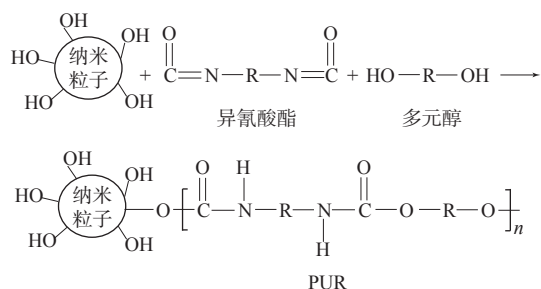


图 1 纳米填料与 PUR 作用机理

另外,填料和基体之间氢键的作用同样引起了人们的关注。文强等^[29]系统研究了 PUR 与凹凸棒土(AT)复合体系的性质,并通过升温红外分析和动态力学分析发现 AT 与 PUR 之间形成了氢键。王静荣^[30]将 MWCNT 经强碱球磨处理后在其表面引入了羟基。研究表明,该活性基团与基体之间形成了氢键,并在此作用下使填料在 PUR 基体中的分散效果得到改善。

4 结论及展望

随着纳米技术的不断发展,纳米填料改性 PUR 所具有的优异性能吸引了越来越多的研究者。但是,如何解决纳米粒子在 PUR 基体中的均匀分散问题,以及分散方法的改进,仍是今后研究工作的首要任务。纳米填料要向着低成本、高效率、多功能的方向发展,以适应工业生产的需要,从而使纳米填料改性 PUR 在更多的领域得到推广。具有特定功能的 PUR 纳米复合材料,例如吸声、抗老化、生物相容、电磁隐身等,将在今后研究和应用中具有广阔的发展前景。

参考文献

- [1] 张慧波,等.化工进展,2007,26(3):392-395.
- [2] 康平平,等.化学推进剂与高分子材料,2009,7(2):34-36.
- [3] 张慧波,等.玻璃钢/复合材料,2007(1):24-27.
- [4] 李浩,等.材料科学与工程学报,2009,27(6):865-869.
- [5] 王国建,等.工程塑料应用,2009,37(3):9-13.
- [6] Tan H, et al. Applied Clay Science, 2008, 42: 25-31.
- [7] 王琛.高分子材料改性技术[M].北京:中国纺织出版社,2007.
- [8] 曹琪,等.塑料工业,2003,31(9):42-44.
- [9] Zheng Junrong, et al. Polymer, 2005, 46: 10873-10882.
- [10] 叶梅,等.苏州大学学报(工科版),2006,26(2):63-65.
- [11] Guo Zhanhu, et al. Composites Science and Technology, 2008, 68(1):164-170.
- [12] 陈县萍,等.功能高分子学报,2008,21(2):123-127.
- [13] 王红研,等.济南大学学报(自然科学版),2008,22(4):343-346.
- [14] 谢锋.化学推进剂与高分子材料,2007,5(5):60-62.
- [15] 李志君,等.高分子学报,2006(1):43-47.
- [16] Rajasekar R, et al. Materials and Design, 2009, 30(9):3839-3845.
- [17] 李凤生,等.微纳米粉体后处理技术及应用[M].北京:国防工业出版社,2005.
- [18] Chen Hongxiang, et al. Materials Science and Engineering A, 2011, 528(3):1656-1661.
- [19] Pirkov A M, et al. European Polymer Journal. 2011, 47(5):959-972.
- [20] 赖强,等.机械工程材料,2007,31(9):61-63.
- [21] 刘曙光,等.工程塑料应用,2010,38(2):17-19.
- [22] 卢成渝,等.材料导报:研究篇,2010,24(5):111-114.
- [23] 梁书恩,等.橡胶工业,2009,56(9):543-546.
- [24] Gao Xiaoyan, et al. Applied Surface Science, 2011, 257(10):4719-4724.
- [25] 陈晓东,等.合成橡胶工业,2009,32(2):123-126.
- [26] 张卫国,等.化工学报,2006,57(11):2745-2749.
- [27] Che Xiangchen, et al. Progress in Organic Coatings, 2010, 69: 534-538.
- [28] Sabzi M, et al. Progress in Organic Coatings, 2009, 65(2):222-228.
- [29] 文强,等.聚氨酯工业,2010,25(5):9-12.
- [30] 王静荣.工程塑料应用,2011,39(1):10-13.

RESEARCH PROGRESS IN POLYURETHANE MODIFIED BY NANO-PARTICLE FILLERS

Sun Xipeng, Zhu Jinhua, Wen Qingzhen

Li Zhisheng

(College of Science, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China) (Unit92323 of PLA, Qingdao 266003, China)

ABSTRACT The research progress of modification of polyurethane by nano-particle fillers was reviewed. The influence of the common nano-particle fillers, organo-modified nano-particle fillers and the dispersion methods of nano-particle fillers in polyurethane matrix on mechanical properties of polyurethane was summarized, the modifying mechanism of polyurethane was also introduced. In addition, the key research direction of polyurethane modified by nano-particle fillers in the future was proposed.

KEYWORDS nano-particle filler, polyurethane, modification