

·研究简报·

原位缩聚制备聚氨酯/碳纳米管复合泡沫材料*

冯桓楮 王雪力 夏和生**

(高分子材料工程国家重点实验室(四川大学) 四川大学高分子研究所 成都 610065)

摘 要 采用球磨方法制备了均匀分散的碳纳米管(CNTs)/聚丙二醇分散体系,解决了碳纳米管在高黏滞聚醚醇中的分散问题,进一步以水为发泡剂,采用两步的原位缩聚法制备了碳纳米管均匀分散的聚氨酯(PU)/碳纳米管复合泡沫材料.通过 FTIR、SEM、压缩实验、亲水性实验等表征了材料的结构和性能.结果表明碳纳米管的加入使聚氨酯材料的压缩强度和保水率得到显著提高.

关键词 聚氨酯,碳纳米管,原位聚合,泡沫

聚氨酯/碳纳米管(PU/CNTs)复合材料近年来越来越受到重视.碳纳米管与聚氨酯的复合可以实现组元材料的优势互补或加强,能经济有效地利用两者的独特性能. PU/CNTs 复合材料在增强材料、智能材料、生物医学材料等方面具有广阔的应用前景^[1-4].

碳纳米管(CNT)包括单壁碳纳米管和多壁碳纳米管,具有独特光学、电学特性和一维中空的结构.目前 CNT 的一个前沿研究方向是其生物学效应和生物医用^[5-8]. 聚合物/碳纳米管复合材料的制备方法主要有两种,物理共混法和原位聚合法.物理共混法是将制备好的碳纳米管通过机械方法或溶液形式、乳液形式、熔融形式共混,该方法简单易行,但难以解决碳纳米管的有效分散问题^[9].原位聚合法是指使碳纳米管在聚合物单体中均匀分散,再引发单体原位聚合制备复合材料,由于聚合物单体黏度较低,碳纳米管较容易分散均匀,复合材料的性能提高更为显著^[10,11].

本文以二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和聚丙二醇(PPG)为基本原料,以水为发泡剂,在碳纳米管的存在下采用两步的原位缩聚法制备聚氨酯/碳纳米管复合泡沫材料,表征了材料的结构及性能.研究了碳纳米管的加入对泡沫材料力学性能的影响.

1 主要原料

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),烟台万华

聚氨酯有限公司;聚丙二醇(PPG),牌号,Tdiol-1000,天津石油化工公司第三石油化工厂;多壁碳纳米管(MWCNTs),中国科学院成都有机化学研究所;1,4-丁二醇(BDO),成都科龙化工试剂厂;六水合三亚乙基二胺(TED)($C_6H_{12}N_2 \cdot 6H_2O$),成都科龙化工试剂厂;丙三醇,成都科龙化工试剂厂;泡沫稳定剂,牌号, β 8518,德国 Degussa 公司;开孔剂,牌号,Ortegol-501,德国 Degussa 公司.

2 球磨法制备碳纳米管/聚丙二醇复合分散体系

将 80 g 聚丙二醇 Tdiol-1000 加入到球磨罐(VFP-F500 行星式球磨机)中,然后加入一定量的碳纳米管,在 150 r/min 的转速下球磨 2 h,得到均匀分散的 MWCNTs/Tdiol-1000 分散液.

3 聚氨酯/碳纳米管复合泡沫材料的制备

取上述球磨制得的 MWCNTs/Tdiol-1000 分散液 70 g 加入 250 mL 三颈瓶中,120℃油浴恒温,快速搅拌并真空下脱水 1 h.然后将油浴温度降至 80℃,中速搅拌,加入 30 g MDI,并在 80℃预聚 1 h,制得聚氨酯/碳纳米管预聚物.

将 15 g PU/CNTs 预聚物和 6 g 融化的 MDI 加入模具中,高速搅拌均匀,依次向模具中加入计量好的 1.1 g BDO、0.75 g 丙三醇、1.3 g 泡沫稳定剂和 3.8 g 开孔剂,最后加入 7 g 发泡剂水和溶解在水中的催化剂 0.35 g TED,高速搅拌均匀后,闭模发泡,将模具放入 50℃烘箱中,熟化 1 h 后开模,制得聚氨酯/碳纳米管复合泡沫材料.

* 2009-01-19 收稿,2009-03-31 修稿;四川省杰出青年学科带头人培养计划(项目号 06ZQ026-032)和国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2007CB714701)资助;** 通讯联系人,E-mail: xiahs@scu.edu.cn

4 测试与表征

TEM,使用日本 JEM100-CX 型透射电子显微镜观察碳纳米管在聚丙二醇中的分散情况.

FTIR,用 Nicolet 560 型红外光谱仪测定样品的红外光谱,采用溴化钾压片法,扫描次数 20 次,分辨率 2 cm^{-1} .

SEM,使用日本 JSM-5900 LV 型扫描电子显微镜室温观察泡沫材料的泡孔形貌及结构特征,测试电压为 100 kV.

压缩测试按 GB8813-1988,将材料制成底面为圆形、厚度基本一致的样块,用日本 AG-10TA 型的电子式万能试验机测试材料的试样分别在一定形变时的应力.压缩速度为 5 mm/min .压缩测试重复做过两次,压缩测试中每组 3 个样块,标准偏差低于 3%.

保水率测定是用保水量表示保水率的大小.将材料切成 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的薄样块,对每个样块编号并称重计为 M_1 ,即吸水前质量,置于去离子水中浸泡 20 min,将其取出放入带有过滤网的离心管,在 4000 r/min 转速下离心 5 min,从离心管中取出样块,并称量其计为 M_2 ,通过以下公式可计算保水率:保水率 $= (M_2 - M_1) / M_1 \times 100\%$.实验重复做过 2 次,每组 3 个样块,标准偏差低于 2%.

5 碳纳米管的分散

本文使用的碳纳米管通过催化裂解法制备,管径为 $20 \sim 40\text{ nm}$,长度为数微米,如图 1(a).碳纳米管的分散是制备聚合物/碳纳米管复合材料的关键.采用常规搅拌难以实现碳纳米管在高黏滞聚丙二醇中的分散,可以用肉眼清楚观察到悬浮碳纳米管聚集体颗粒的存在.由于碳纳米管在 PU 中分散不均,制备的材料颜色为浅白色.因此,本文采用球磨方法制备碳纳米管/聚丙二醇复合分散体系,得到了黑色、均匀的分散液,为进一步制备均匀分散的碳纳米管/聚氨酯复合材料奠定基础.使用 TEM 观察了碳纳米管在聚丙二醇中的分散情况.采用离心分离考察了碳纳米管在聚丙二醇中的分散稳定性.将球磨分散后的碳纳米管/聚丙二醇分散液分别装入 2 支离心管中,其中 1 支离心管在 1000 r/min 转速下离心 10 min,观察到离心后混合体系未出现分层情况(图 1 b 右),和未离心体系(图 1 b 左)相比几乎没有变化,表明碳纳米管在聚丙二醇中能稳定分散,球磨方法能够解决碳纳米管在高黏滞聚醚醇中的分散问题.

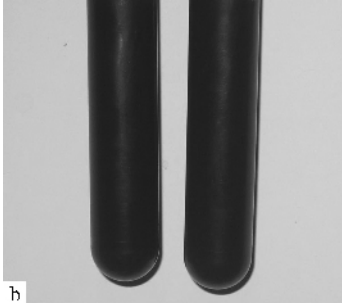
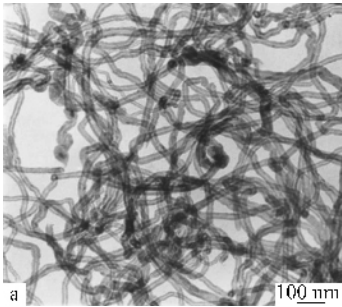


Fig. 1 The TEM photo of MWCNTs (a), and (b) digital photo of MWCNTs/PPG dispersions

在制备良好分散的碳纳米管/聚丙二醇分散体系基础上,进一步以水为发泡剂,采用两步的原位缩聚法制备了碳纳米管均匀分散的聚氨酯纳米复合泡沫材料.图 2(a)和 2(b)分别是 PU 和 PU/MWCNTs 泡沫材料表面的 SEM 照片.图 2(b)中纤维状的亮点为分散在基体材料中的碳纳米管,可以看出碳纳米管在聚氨酯基体中分散良好,没有团聚的现象.

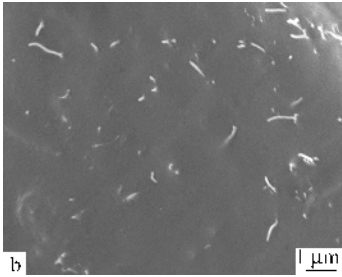
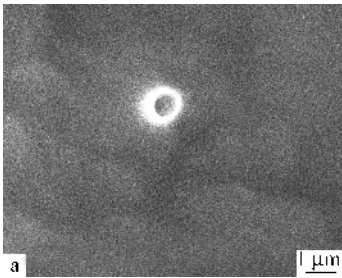


Fig. 2 The SEM photos of (a) PU and (b) PU/MWCNTs (0.4 wt%)

6 FTIR 分析

图 3 为 PU 泡沫材料(a)和 PU/MWCNTs 复合泡沫材料(b)的红外吸收光谱. 红外谱图中约 1730 cm^{-1} 峰归属于游离的 —C=O 的吸收峰, 而约 1705 cm^{-1} 峰归属于氢键结合的羰基吸收峰. $1600\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 区域附近一系列峰为苯基结构的特征吸收峰. 在 1542 cm^{-1} 附近有酰胺的特征吸收峰, 在 1100 cm^{-1} 附近处的吸收峰来自于聚醚分子中的 —C—O—C— 基团的伸缩振动. 2288 cm^{-1}

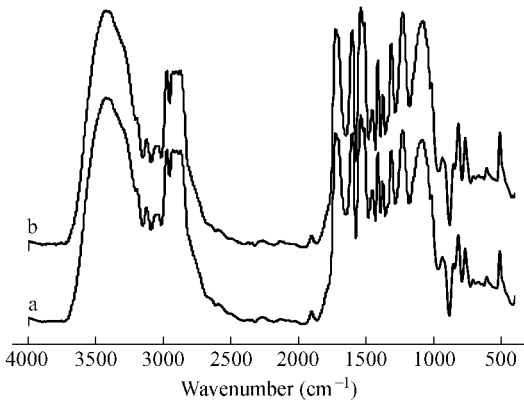


图 3 FTIR spectra of polyurethane (a) and polyurethane/MWCNTs (b)

附近的峰是发泡过程中产生的气体 CO_2 的吸收峰.

7 SEM 分析

聚氨酯和聚氨酯/碳纳米管复合泡沫材料的表面形貌如图 4 所示. 未加入碳纳米管的聚氨酯泡孔(图 4 a)尺寸在 $100\sim 400\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 泡孔尺寸分布较宽, 由于加入开孔剂, 大的泡孔内含有一些小孔, 具有一定的贯穿度. 加入碳纳米管后, 泡孔的尺寸和形态发生一定程度变化. 在较低的碳纳米管含量如 CNTs 占聚丙二醇的 $0.4\text{ wt}\%$ (图 4 b)时, 泡孔的尺寸在 $200\sim 400\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 泡孔尺寸分布相对变窄. 碳纳米管加入后增加了反应体系的黏度, 降低发泡反应的强度, 进而促成相对平缓的发泡反应, 得到相对均匀的泡孔. 另一方面, 由于碳纳米管和其中的气体有促进成核的功能, 发泡进程加快. 但随着碳纳米管含量的进一步提高, 如 CNTs 占聚丙二醇的 $0.8\text{ wt}\%$ (图 4c)时, 反应体系变得很黏稠, 需要加强搅拌强度使反应体系保持一个均匀的混合状态, 在高剪切应力作用下, 开孔率提高, 泡孔尺寸变大, 复合材料的孔与孔之间的贯穿度显著提高.

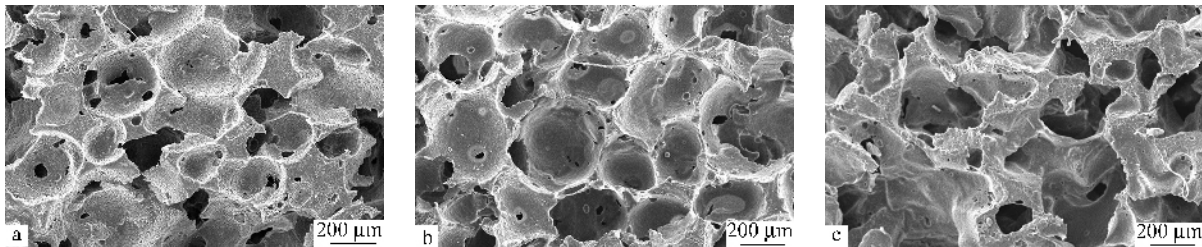


Fig. 4 The SEM photos of PU and PU/MWCNTs
a) PU ; b) PU /MWCNTs (0.4 wt% to PPG) ; c) PU /MWCNTs (0.8 wt% to PPG)

8 压缩测试

由于三维多孔泡沫支架材料应具有一定的机械强度能支持生理应力, 这主要表现在压缩性能上, 所以通过测试材料的压缩性能表征了材料的机械强度. 图 5 是 PU 和 PU/CNTs 泡沫材料在形变为 10% 和 20% 下的压缩强度. 由图 5 可看出, 随着 MWCNTs 含量的增加, 泡沫材料的压缩强度显著增大. 在碳纳米管含量为 0.8% 时, 复合泡沫材料的压缩强度提高约一倍, 表明碳纳米管能提高复合材料的压缩强度. 这主要是因为碳纳米管具有高长径比的结构和优异的力学性能, 在合成复合材料的过程中参与了原位聚合, 增加了泡沫网络的密度和完整性, 因而作为增强体提高了基体

的力学性能. 碳纳米管表面与若干大分子链相结合, 形成交联结构, 当其中一条分子链受到应力时, 就可通过这些交联点将应力分散传递到其他分子链上, 若其中某一链发生断裂, 其它链也可起到同样的加固作用, 而不致迅速危及全体. 碳纳米管的加入还能认为起到了填料增强的作用, 聚氨酯材料中硬段形成的具有一定结晶度的相和软段形成的无定形相存在微相分离, 硬段的结晶区存在“有效交联点”的作用, 硬段的结晶区对软段无定形区还起到一种类似填料增强的作用. 碳纳米管的加入起到了填料增强的作用, 相当于复合材料的“有效交联点”增多, 从而使材料的强度增大. 另一方面, 增强泡沫塑料的压缩破坏, 主要是应力

作用下泡壁及支柱的失稳破坏引起^[12]. 均匀分散在聚氨酯基体中的碳纳米管能通过增强泡孔壁的支柱作用而显著地提高复合泡沫材料的力学性能,使得材料能在较小应变压缩时承受较大的载荷,使压缩强度显著提高.

在聚氨酯/无机粒子复合泡沫材料压缩强度方面已有一些研究. 结果表明,纳米二氧化硅在 7 wt% 含量时,硬质聚氨酯泡沫塑料的压缩强度提高约 20%^[13]. 纳米二氧化钛含量达到 7 ~ 10 wt% 时,硬质聚氨酯泡沫塑料的压缩强度达到最大,提高约 20%^[14]. 纳米碳酸钙在含量为 10 wt% 时,泡沫的压缩强度提高约 15%,但降低了复合材料的加工性能^[15]. 本文制备的聚氨酯/碳纳米管复合泡

沫材料在碳纳米管含量为 0.8% 时压缩强度提高约 1 倍,证明了分散均匀的碳纳米管比其他增强填料更能有效地提高复合材料的压缩性能.

9 保水率测定

保水率是泡沫材料非常重要的性能指标. 表 1 列出了 PU 和 PU/MWCNTs 复合泡沫材料的保水率. 可以看出,PU/CNTs 复合泡沫材料的保水率较纯 PU 材料显著提高,这主要是由泡孔结构决定的. 随着碳纳米管的加入,复合材料的孔与孔之间的贯穿度提高,有利于水分的传输、浸润以及水分的保持.

Table 1 The water retention rate of PU and PU/MWCNTs foam

MWCNTs (%)	0	0.4	0.8
<i>I</i> (average)	14.1 %	18.1 %	22.5 %

10 结论

采用球磨方法制备了均匀分散的碳纳米管/聚丙二醇分散体系,解决了碳纳米管在高黏滞聚醚醇中的分散问题,进一步以水为发泡剂,通过两步的原位缩聚法制备了聚氨酯/碳纳米管复合泡沫材料. 与空白的聚氨酯泡沫材料相比,复合泡沫材料压缩性能和保水率提高显著,当向聚丙二醇中加入质量分数占 0.8% 的碳纳米管时,复合材料的压缩强度能提高 1 倍,保水率提高了近 60%.

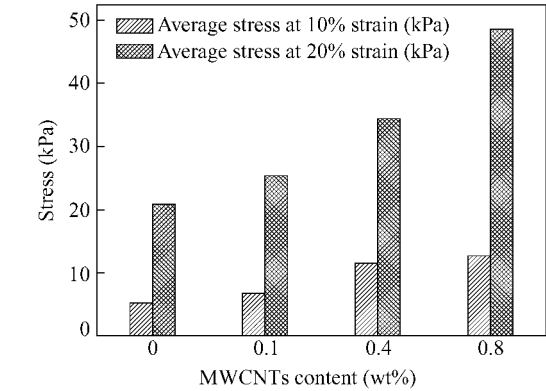


Fig. 5 The compression strength of the PU/MWCNTs with different contents of MWCNTs

REFERENCES

1 Koerner H, Liu W, Alexander M, Mirau P, Dowty H, Vaia R A. *Polymer*, 2005, 46 :4405 ~ 4420

2 Xia H S, Song M. *J Mater Chem*, 2006, 16 :1843 ~ 1851

3 Xia H S, Song M. *Soft Matter*, 2005, 1 :386 ~ 390

4 Zhou Zhihua(周志华), Zeng Hailin(曾海林), Gao Chao(高超), Yan Deyue(颜德岳). *Acta Polymer Sinica(高分子学报)*, 2008, (2) :188 ~ 191

5 Kostarelos K, Lacerda L, Pastorin G, Wu W, Wieckowski S, Luangsivilay J, Godefroy S, Pantarotto D, Briand J P, Muller S, Prato M, Bianco A. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2 :108 ~ 113

6 Prato M, Kostarelos K, Bianco A. *Acc Chem Res*, 2008, 41(1) :60 ~ 68

7 Guo Xiaotian(郭小天), Xu Haiyan(许海燕). *Journal of Biomedical Engineering(生物医学工程杂志)*, 2006, 23(2) :438 ~ 441

8 Webster T J, Waid M C, McKenzie J L, Price R L, Ejiogor J U. *Nanotechnology*, 2004, 15(1) :48 ~ 54

9 Hasson D, Drak A, Semiat R. *Desalination*, 2003, 157(1-3) :193 ~ 207

10 Hao J J, Jikei M, Kakimoto M A. *Macromolecules*, 2003, 36(10) :3519 ~ 3528

11 Qian D, Dickey E C, Andrews R. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(20) :2868 ~ 2870

12 Wen Dijiang(闻荻江), Chen Zaixin(陈再新), Li Guozhong(李国忠). *Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报)*, 1999, 16(4) :64 ~ 67.

13 Wang Jun(王军), Gao Si(高四), Wang Yifei(王亦菲), Wang Ping(王萍). *Journal of National University of Defense Technology(国防科技大学学报)*, 2004, 26(4) :86 ~ 89

14 Gao Si(高四), Wang Jun(王军), Wang Yifei(王亦菲), Wang Ping(王萍). *Journal of Materials Engineering(材料工程)*, 2004, (2) :3 ~ 5

15 Lu Ai(卢艾), Huang Rui(黄锐), Wang Jianhua(王建华), Zhou Qiuming(周秋明). *China Plastics(中国塑料)*, 2001, 15(8) :28 ~ 31

PREPARATION OF POLYURETHANE/CARBON NANOTUBES COMPOSITES
FOAM THROUGH *in situ* POLYCONDENSATION

FENG Huanzhi, WANG Xueli, XIA Hesheng

(State Key Lab of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The uniform dispersion of carbon nanotubes in the high viscous polyether polyol was obtained by a mechanochemical ball milling process with the aid of dispersing agent. Polyurethane (PU) /carbon nanotubes (CNTs) composite foams were prepared by a further in-situ polycondensation. The stability of MWNT/polyol suspension was studied by a centrifugal approach. The microstructure of the obtained PU/CNTs composite foams were characterized by FTIR and SEM. The compression strength and water retention rate were also measured. It indicated that the multi-walled carbon nanotubes (MWNT) can be dispersed individually and stably in polyol. The SEM images suggested that 0.4 wt% CNTs can make the pore size more homogeneous, but as the CNTs content increased to 0.8 wt%, the pore becomes much bigger due to the high viscosity of the reaction system. As the CNTs content increased, the compression strength of the composites become higher. With the aid of 0.8 wt% carbon nanotubes content, the compression strength of the PU/CNTs composite foams were dramatically enhanced to two times compare to blank PU. Water retention rate was also improved 60% with the aid of 0.8 wt% CNTs.

Keywords Polyurethane, Carbon nanotubes, *in situ* Polycondensation, Foam