

聚氨酯/纳米复合材料的制备方法的研究进展

王冬梅¹, 夏绍灵^{1,2*}, 张琳琪¹, 邹文俊¹, 曹少魁²

(1 河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450007;

2 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要: 综述了近年来国内外聚氨酯/纳米复合材料的制备方法, 主要介绍了共混法、原位聚合、插层聚合、溶胶-凝胶法等几种常用的纳米材料改性聚氨酯的方法; 简述了一些纳米材料表面改性的方法; 并指出了聚氨酯/纳米复合材料未来的研究方向; 纳米颗粒的分散工艺仍需进一步研究和完善; 对少见报道的纳米金刚石, 纳米 SiC 等新型超硬纳米材料有待于更多地研究和应用; 聚氨酯/纳米复合材料新的制备方法需进一步研究; 其工业应用领域有待于进一步开发。

关键词: 聚氨酯; 纳米复合材料; 表面改性; 制备方法

引言

聚氨酯(PU)是一种介于橡胶和塑料之间的新型合成材料, 具有优异的耐磨性能、高强度、耐腐蚀、耐冲击性能好等特点。此外, 它的吸震、减震效果好、负重容量非常大, 广泛应用于汽车、电子、机械及医疗等领域。

纳米粒子具有与宏观颗粒所不同的特殊的体积效应、表面界面效应和宏观量子隧道效应等, 因而表现出独特的光、电、磁和化学特性, 与普通改性聚合物相比, 聚氨酯/纳米复合材料力学性能有较大提高, 利用纳米独特的性能改性聚氨酯已成为现在研究的热点。本文对聚氨酯/纳米复合材料的制备方法的研究进展进行综述。

1 纳米材料表面改性

纳米材料是20世纪80年代发展起来的一种应用前景十分广阔的新型材料, 其性质完全不同于常规材料, 将纳米粒子应用于聚合物材料中, 由于纳米颗粒比表面积大、表面能高、表面原子或离子数的比例高, 在聚合物中的分散性较差, 从某种意义上讲, 现在研究纳米复合材料的关键是纳米粒子的分散问题, 要解决这一问题, 就必须对纳米粒子进行表面处理, 以改善纳米粒子在聚合物基体中的分散性。

纳米粒子的表面改性就是通过物理或化学方法, 在纳米粒子表面引入有机小分子或高分子化合物, 以降低表面能, 减少团聚, 同时提高在聚合物基体中的相容性, 表面改性方法主要有物理改性法和化学改性法两大类。

1.1 物理改性法

物理改性是指通过范德华力、氢键力等分子间作用力将无机或有机改性剂吸附在纳米粒子表面, 在表面形成包覆层, 从而降低表面能, 达到纳米粒子均匀分散的目的。此方法主要分三种: (1) 吸附包覆改性, 这是一种较为传统的方法, 它利用聚合物对纳米粒子表面包覆而达到表面改性的目的; (2) 表面沉积改性, 此法是在纳米粒子表面沉积一层与表面无化学结合的异质包覆层, 从而改变纳米粒子的表面特性; (3) 表面活性剂改性, 此法是用表面活性剂处理纳米粒子, 使纳米粒子间产生排斥力, 从而减少团聚^[1]。

基金项目: 郑州市科技攻关项目(0910SGYG23258-1); 河南省重点科技攻关项目(102102210130);

作者简介: 王冬梅(1981—), 女, 硕士研究生, 主要从事热固性树脂改性的研究;

*通讯联系人: E-mail: shaoling_xia@haut.edu.cn.

1.2 化学改性法

1.2.1 表面直接聚合改性法 表面直接聚合改性法是在纳米粒子表面直接引发单体聚合或吸附聚合物形成连续又坚固的聚合物胶囊而实现改性的方法,其处理方法可分为三类:(1)表面吸附单体并使其发生聚合;(2)激发表面活性点,诱发单体聚合;(3)吸附聚合物形成包膜。

1.2.2 表面接枝聚合改性法 这种方法通常是先对无机粒子表面进行预处理,然后再引发接枝聚合。根据预处理剂的不同分为两种:(1)偶联剂预处理接枝法,是通过一定的偶联剂处理无机粒子的表面再引发聚合,使偶联剂一端与无机粒子交联反应,另一端与聚合物单体形成接枝聚合物,从而形成聚合物包覆网络;(2)表面活性剂预处理接枝法,是利用纳米粒子的表面吸附,使表面活性剂在纳米粒子表面形成一层吸附层,为单体提供一个聚合场所。

1.2.3 偶联剂处理法 利用偶联剂分子与纳米填料表面进行某种化学反应的特性,将偶联剂均匀地覆盖在纳米粒子表面,从而赋予纳米粒子表面新的性质。偶联剂可以与纳米粒子表面产生化学键合,在其表面形成包覆层,从而改善其性能。纳米粒子表面经偶联剂处理后可以与有机物产生很好的相容性。常用偶联剂有硅烷类偶联剂、钛酸酯类偶联剂和铝酸酯类偶联剂等。

1.2.4 “锚定位”包覆法 高分子的官能团可使纳米尺寸的粒子在分子聚集体中定位,这种现象称为“锚定位效应”,即纳米粒子被锚定位在基质中。“锚定位”包覆通常有两种方法:(1)多组分溶液的原位聚合方法。此法是多种组分的溶液原位聚合形成聚合物的网络,以聚合物网络稳定纳米粉体粒子;(2)聚合物大分子的末端基团锚定法。此法是利用两性聚合物大分子亲水基团与纳米粒子表面进行化学反应,聚合物大分子以一点或多点与粒子表面结合,形成一点或多点锚固,聚合物链外展形成空间位阻,阻止粒子团聚^[3]。

2 聚氨酯/纳米复合材料的制备方法

2.1 共混法

共混法首先合成出各种形态的纳米粒子,再通过各种方式将其与聚氨酯混合。就共混方式而言,有三种典型的方法:溶液共混法、熔融共混法和直接共混法。

2.1.1 溶液共混法 溶液共混法是把基体树脂先溶解于适当的溶剂中,然后加入纳米粒子充分搅拌,使粒子在溶液中分散,混合均匀,除去溶剂,使之聚合制得样品。Liu 等^[3]利用溶液共混法制得了聚氨酯/碳纳米管复合材料。研究表明:随碳纳米管的含量的增加,复合材料的电磁屏蔽效果增加,当碳纳米管的含量为 20%(wt)时,复合材料的电磁屏蔽性能达到 17dB。

由于聚氨酯是软段和硬段两部分组成的聚合物,自身具有热敏形状记忆的性能,其热敏形状记忆性能和碳纳米管的导电性结合起来,可制备电敏型形状记忆复合材料。如 Cho 等^[4]通过溶液共混法,制备了电敏形状记忆的聚氨酯/碳纳米管复合材料。研究表明:当碳纳米管添加量为 5%(wt)时,复合材料的电导率可达 10^{-3} S/cm,具有很好的形状记忆功能,当外加电压为 40V 时,材料在 40s 内可完全恢复为初始形状。由于碳纳米管主要是由碳原子组成的纳米材料,不会与生物细胞或组织发生反应,因而具有很好的生物相容性,复合材料在医学领域具有很好的应用前景。Meng 等^[5]通过溶液共混的方法制备了聚氨酯/碳纳米管复合材料。结果表明:聚氨酯中加入碳纳米管,提高了材料的血液相容性。

2.1.2 熔融共混法 熔融共混法是将表面处理过的纳米粒子与聚氨酯混合,经过塑化、分散等过程,使纳米粒子以纳米水平分散于聚氨酯弹性体中,从而达到对聚氨酯弹性体改性的目的。Chen 等^[6]把经混合酸处理后的碳纳米管与热塑性聚氨酯混合后,加热熔融,利用双螺杆挤出方法获得了聚氨酯/碳纳米管复合材料。研究表明:当碳纳米管的添加量达到 9.3%(wt)时,碳纳米管在复合材料中能够均匀分散,材料的杨氏模量和拉伸强度得到显著提高,而断裂伸长率不受影响。马晓燕等^[7]利用十六烷基季铵盐对累托石(REC)进行了有机化处理,采用不同填充量(2、5、8 份)的 REC 及有机累托石(ORECB)与热塑性聚氨酯弹性体(TPUR)进行熔融共混,制备了粘土/热塑性聚氨酯弹性体纳米复合材料。结果表明:ORECB 在质量分数为 2 份时复合材料的拉伸强度提高了 40%;撕裂强度在所加份数范围内呈现递增趋

势,8份时提高了40%。

2.1.3 直接混合法 直接混合法是将纳米粒子通过机械共混的方式,分散在聚氨酯弹性体中,成为有机-无机杂化材料。施永建等^[8]利用纳米 Al_2O_3 和 SiO_2 、 ITO (氧化铟锡)为填料改性水性聚氨酯成膜物,采用共混法制备水性聚氨酯纳米复合涂料,结果表明:此复合涂料具有良好的耐磨性、隔热性和屏蔽性。Hsu等^[9]采用直接共混方法将纳米溶胶均匀分散在水性聚氨酯中,结果表明:复合材料的热分解温度和玻璃化转变温度显著提高,且生物稳定性也显著提高。Zhou等^[10]用直接共混法制得了聚氨酯/ SiO_2 纳米复合涂料,结果表明:随着纳米 SiO_2 用量的增加涂膜的紫外吸收率也随之增加,而少量的纳米 SiO_2 即可提高涂膜的厚度、拉伸强度和断裂伸长率等。纳米碳纤维具有优异的血相容性和力学性能,采用纳米碳纤维可以提高聚氨酯与血相容性。许海燕等^[11]通过共混的方法,将经预处理纳米碳纤维分散到聚醚型聚氨酯体系中,制得一种纳米碳的聚氨酯复合材料。结果表明:复合材料表面的血液相容性得到提高。王平等^[12]采用直接共混法制备碳纳米管/水性聚氨酯纳米复合材料。研究结果表明,碳纳米管加入对乳液成膜性影响不大。热失重分析(TGA)和力学性能测试结果表明,当改性后的碳纳米管含量为聚氨酯固体份的0.75%时,复合材料的热稳定性、拉伸强度和断裂伸长率均较纯聚氨酯有所提高。

共混法制备方法简单、经济,易于工业化,具有一定的应用价值。但由于纳米粒子的特殊效应,在制备复合材料的过程中,存在纳米粒子分散不均匀且易团聚的问题,影响复合材料的性能。故需对纳米粒子进行表面改性,提高纳米粒子与聚合物的结合力,最终提高复合材料的综合性能。

2.2 原位聚合

原位聚合即在位分散聚合,是指应用在位填充技术,使纳米粒子在单体相中均匀分散,然后在一定条件下就地聚合,形成复合材料,从而实现对聚合物的改性。这种方法能够使纳米粒子均匀地分散在聚合物基体中,而且由于聚合反应是在聚合物相中进行,无机纳米粒子在生成过程中会夹杂一些大分子链,产生了局部的微互穿网络结构。此外,当纳米粒子在聚合物中达到一定的质量份数时,能在纳米粒子之间形成网链结构,因而使聚合物的强度和耐热性能都有较大的提高。如果对纳米粒子进行表面改性,无机生成物能与聚氨酯主分子链能有化学键联接,则其改性效果更佳。

2.2.1 原位聚合法制备聚氨酯/碳纳米管复合材料 碳纳米管具有独特的分子结构,使之具有优良的力学性能、电磁性能、耐热性及电绝缘性能等,也是较多学者研究的纳米材料之一。如喻光辉等^[13]通过原位聚合法制备了聚氨酯/碳纳米管复合材料。研究结果表明,碳纳米管在基体中获得了较好的分散,当碳纳米管质量分数为2%时复合材料的力学性能得到提高,与单纯的聚氨酯相比,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%。Xiong等^[14]通过原位聚合法制得了聚氨酯/碳纳米管复合材料。试验结果表明,由于碳纳米管本身的优良热性能及碳纳米管和聚氨酯化学键作用,提高了复合材料的热稳定性及玻璃化转变温度。Kuan等^[15]通过原位聚合法制得了聚氨酯/碳纳米管复合材料。结果表明,当添加的碳纳米管为聚氨酯质量的2.5%时,复合材料的热稳定性提高了26℃。Kwon等^[16]通过原位聚合法制备了水性聚氨酯/碳纳米管复合材料,并研究了碳纳米管不同处理方法和不同添加率对复合材料导电性能的影响。结果表明,经硝酸处理的碳纳米管比仅纯化处理的碳纳米管对复合材料导电性能的影响更大,而且随碳纳米管含量的增加,复合材料的导电性能都有所提高,当碳纳米管的添加量为1.5%(wt)时,复合材料的电导率分别提高了9和8个数量级。

2.2.2 原位聚合法制备聚氨酯/ SiO_2 纳米复合材料 纳米 SiO_2 表面因缺氧而偏离了稳态的硅氧结构,因此具有很高的活性,但为提高纳米 SiO_2 在聚氨酯基体中分散性,需要对其进行表面处理,再采用原位聚合的方法制备聚氨酯/纳米 SiO_2 复合材料,这也是很多学者研究的方向之一。如周树学等^[17]在制备聚氨酯纳米复合材料时,先用偶联剂KH-570对纳米 SiO_2 进行改性,再通过原位聚合法制备了聚氨酯/纳米 SiO_2 复合材料。研究结果表明,该复合材料表现出优良的力学性能、热力学性能和磁学性能,提高了涂膜的摆杆硬度、玻璃化转变温度及附着力,并极大地改变了界面形貌。黄国波等^[18]将经预分散处理的纳米 SiO_2 在聚氨酯扩链阶段加入到反应体系中,进行原位聚合制备了纳米 SiO_2 /聚氨酯复合材料。电镜(SEM)照片显示纳米 SiO_2 在聚氨酯中基本上达到均匀分散,材料有较好的力学性能。Chen等^[19]分别

用原位聚合法制备和共混法制备了水性聚氨酯/纳米 SiO_2 复合材料, 并对其进行了表征。实验结果表明, 与共混法相比, 原位聚合法制备的复合材料, 纳米 SiO_2 在水性聚氨酯中分散更为均匀, 微观相分离明显, 有更好的耐高温和耐水性。

2.2.3 原位聚合法制备其它的聚氨酯纳米复合材料 陈县萍等^[20] 采用原位聚合法制备了聚氨酯(PU)/ ZnO 纳米复合材料。差示扫描量热法(DSC) 和红外光谱(FT-IR) 测试结果表明, PU/ ZnO 纳米复合材料中的氨基羰基氢键化程度和硬段的有序化程度较纯 PU 低, 而且 PU/ ZnO 纳米复合材料中 PU 软硬段间有更好的相混合程度; 体式显微镜(TEM) 照片显示, ZnO 以纳米尺寸较均匀地分散在 PU 体系中, 且纳米 ZnO 粒子与 PU 基体有较强的界面作用; 力学性能测试结果表明, 少量纳米 ZnO 粒子的加入, 对 PU 有很好的增强和增韧效果。费正新等^[21] 采用原位聚合方法制备了聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料, 并对其性能进行了测试, 结果表明, 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI) 的功能基团-NCO 与蒙脱土发生接枝反应, 当有机蒙脱土(OMT) 质量分数为 2% 时, 纳米复合材料的综合力学性能达到最佳, 耐溶胀性能得到明显的改善, 耐热性能有所提高。Deka 等^[22] 原位聚合法制备植物油基超支化聚氨酯(HBPU)/粘土纳米复合材料。研究表明, 与纯热固性 HBPU 树脂相比, 纳米复合材料的拉伸强度, 硬度, 热稳定性, 透气性有很大提高; 而对耐冲击性, 弯曲强度, 断裂伸长率没有多大影响。付青存等^[23] 以热塑性聚氨酯弹性体(TPU) 为基体, 纳米氢氧化铝(纳米 ATH) 作为主要改性剂, 采用溶液-凝胶法制备 ATH/ 聚醚分散体系, 原位聚合法制备 TPU/ATH 纳米复合材料。研究表明, 纳米粒子的添加量对预聚物的粘度及后续实验过程影响较大, 因此纳米粒子的添加量不宜过高, 实验选用的最大添加量为 5% (质量分数); 纳米 ATH 的添加可使 TPU 的力学性能有明显的提高, 在 ATH 质量分数为 4% 时, 拉伸强度增幅为 60%, 而断裂伸长率随着纳米 ATH 添加量的增加, 存在极大值现象, 在 ATH 质量分数为 3% 时, 断裂伸长率达到最大值 645%。

原位复合法集合了物理共混和化学反应两者的优点, 使纳米材料和聚氨酯基体间的界面处可产生有效的化学联结, 能使纳米粒子均匀分散于聚合物基体中, 使基体树脂性能改善。

2.3 插层聚合法

插层聚合法是指将有机单体插入无机物夹层间进行原位聚合或将聚合物直接插进无机物夹层所形成的纳米复合材料, 将适量的这种方法制得的纳米材料混合于聚氨酯基体中, 经过适当的处理, 可得到具有良好分散性的有机-无机纳米杂化材料。插层聚合法是制备聚氨酯/纳米蒙脱土、聚氨酯/纳米粘土复合材料的重要方法, 也是当前材料科学领域研究的热点; 插层聚合法主要有原位插层法、熔融插层法、溶液插层法, 还有一些其它的插层聚合法。

2.3.1 原位插层法制备聚氨酯/纳米复合材料 原位插层聚合复合法是将催化剂引入黏土层间, 然后引发聚合物聚合反应, 通过聚合力的作用使黏土层间剥离, 从而形成聚合物/纳米复合材料。Yao 等^[24] 用改性二苯基甲烷二异氰酸酯、改性聚醚多元醇和钠基蒙脱土为原料, 将改性聚醚多元醇作为膨胀剂处理钠基蒙脱土, 原位合成了一种新型聚氨酯/钠基蒙脱土纳米复合材料, 结果表明, 随着钠基蒙脱土含量的增加, 纳米复合材料的拉伸强度增加、在温度低于聚氨酯软段玻璃化转变温度时的储能模量增加了 350%。宋晓艳等^[25] 利用原位插层聚合法制备了聚氨酯/有机蒙脱土纳米复合材料。通过 X 射线衍射和透射电镜分析发现, 当有机蒙脱土质量分数为 1%、3% 时, 有机蒙脱土完全剥离并较均匀地分散于聚氨酯基体中; 当有机蒙脱土质量分数为 5% 时, 有机蒙脱土在聚氨酯基体中发生部分剥离, 而且聚氨酯/有机蒙脱土复合材料的邵氏 A 硬度、弹性模量、拉伸强度和扯断伸长率均比纯聚氨酯有所提高。马继盛等^[26] 采用原位插层聚合法合成了综合力学性能优异的聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料, 并发现蒙脱土与聚醚多元醇的混合方式对聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料的性能有很大影响。

2.3.2 熔融插层法制备聚氨酯/纳米复合材料 熔融插层复合法是在聚合物的熔点以上通过机械力的作用实现聚合物在黏土层间插层或使黏土层间剥离来制备聚合物/纳米复合材料。方少明等^[27] 采用烯丙基三苯基氯化磷对蒙脱土(MMT) 进行有机化处理, 并采用熔融插层法制备了聚氨酯丙烯酸酯(PUA)/MMT 纳米复合材料。结果表明, 改性 MMT 的加入可提高复合材料的耐热性与断裂伸长率, 当

改性 MMT 的质量分数为 3% 时复合材料的综合性能最佳, 其起始分解温度和断裂伸长率分别达到了 321.8 °C 和 96.03%。Tien 等^[28] 采用熔融插层法直接得到蒙脱土/聚氨酯纳米复合材料。结果表明, 与纯聚氨酯的性能相比, 所得蒙脱土/聚氨酯纳米复合材料具有更优异的机械性能、热降解性能和吸水性。Ma 等^[29] 用熔融插层法制备得到聚氨酯/有机累托石纳米复合材料和聚氨酯/有机膨润土复合材料。研究结果表明, 其力学性能较纯聚氨酯均有不同程度的改善, 其中有机累托石的增强效果较好。鹿海军等^[30] 将累托石(REC)有机化处理后通过熔融插层复合法制备了 REC/热塑性聚氨酯弹性体(TPUR)纳米复合材料。研究结果表明, 十二烷基芳基季铵盐(C₁₂)对 REC 的处理效果及在 TPUR 中的分散性优于十六烷基季铵盐(C₁₆)和联苯胺(BZD); 少量有机化处理 REC(分别记作 C₁₂-REC、C₁₆-REC 和 BZD-REC)加入 TPUR 就可使复合材料的力学性能大幅度提高, 其中 C₁₂-REC/TPUR 的拉伸和撕裂强度在 2% (wt) C₁₂-REC 的含量时分别由 38.87 MPa 和 92.8 kN/m 提高到 57.93 MPa 和 123.37 kN/m, 增幅分别达 49% 和 33%。

2.3.3 溶液插层法制备聚氨酯/纳米复合材料 溶液插层法是聚合物链在溶液中借助于溶剂而插层进入无(有)机物层间, 然后挥发除去溶剂, 从而获得聚合物纳米复合材料。Cheng 等^[31] 用 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)接枝到有机蒙脱土(OMMT)形成接枝有机蒙脱土(MOMMT)。采用溶液插层法制备聚氨酯/MOMMT 纳米复合材料。研究结果表明, 聚氨酯/MOMMT 纳米复合材料的界面相互作用优于聚氨酯/蒙脱土复合材料的。随 MOMMT 的增加, 当其含量为 5% 时, 聚氨酯/MOMMT 纳米复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度最好。在填料含量相同时, 聚氨酯/MOMMT 纳米复合材料的拉伸强度和撕裂强度均高于聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料, 而断裂伸长率则小于聚氨酯/蒙脱土的纳米复合材料。Byung 等^[32] 采用溶液插层法制备得到一种水溶性聚氨酯/有机黏土纳米复合涂料, 与纯水性聚氨酯涂料相比, 该涂料有较低的吸水率和较高的耐热性能。Osman 等^[33] 借助超声波作用, 将改性蒙脱土与聚氨酯预聚体进行溶液插层反应, 经脱气、浇膜、固化制备了纳米复合薄膜。复合薄膜的氧气及水汽渗透性测试表明, 不同含量和不同有机改性蒙脱土复合薄膜具有不同的选择透过性和渗透系数。

2.3.4 其它插层法制备聚氨酯/纳米复合材料 有机插层法、单体插层法。本体插层法也是很多学者制备研究聚氨酯/纳米复合材料的重要方法。殷先泽等^[34] 采用有机插层蒙脱土(PU-C5)和分散剂分别对四氢呋喃均聚醚(PTMG)/2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)/3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA)和 PTMG/4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)/1,4-丁二醇(BDO)两种体系的浇注聚氨酯弹性体进行纳米改性。实验结果表明, 加入分散剂的 PTMG/MDI/PU-C5/BDO 体系纳米复合材料耐热水性能最佳, 拉伸强度和撕裂强度保持率分别为 57.52% 和 82.38%。经动态力学试验表明, PTMG/MDI/PU-C5/ME60(分散剂)纳米复合材料的储存模量和损耗模量明显增加。Dai 等^[35] 采用插层聚合制备聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料, 研究了粘土对体系中聚氨酯软硬链段的取向、氢键以及软段的应力诱导结晶等的影响。结果发现, 当粘土的添加量为 2.0% 时, 复合材料有最佳的应力应变性能, 结晶初期应变可达 700%, 断裂伸长率可达 1700%。梁成刚等^[36] 主要是采用插层聚合法合成的 1 种综合性能优越的新型材料。广角 X 射线(WAXD)和透射电镜(TEM)分析结果表明蒙脱土以 3~4 nm 的层间距分散在聚氨酯基体中, 因此获得非常有序的插层结构。当聚氨酯中加入质量分数为 8% 的有机蒙脱土(OMMT)时, 其拉伸强度提高 1.5 倍以上, 伸长率则提高 1.2 倍以上; 其吸水性随着有机蒙脱土含量的增加而下降, 并具有较好的阻隔性。同时热失重分析(TGA)表明, 聚氨酯/MMT 纳米复合材料的热稳定性略有提高。因此, 聚氨酯/MMT 纳米复合材料具有广泛的工业应用前景。黄文勇等^[37] 利用本体插层聚合法制备了综合性能优异的聚氨酯/蒙脱土纳米复合弹性体材料。当有机蒙脱土添加量仅为 1% 时, 其拉伸强度比纯聚氨酯弹性体高 30%, 达到 30.2 MPa, 断裂伸长率也略有增加。热失重分析(TGA)及吸水实验分析表明聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料有更高的热失重温度和更低的吸水率。Tortora 等^[38] 将二苯基甲烷二异氰酸酯和聚醚多元醇直接插层到有机改性蒙脱土中进行插层聚合, 制得纳米复合材料。研究发现, 当加入少量蒙脱土时, 制得的聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料为剥离型复合材料; 当蒙脱土质量分数 > 20% 时, 复合材料力学性能明显下降。王锦成等^[39] 采用性能优异的有机插层剂对蒙脱土(MMT)进行改性, 制备有

机化蒙脱土(OMMT);通过单体插层法合成了聚氨酯弹性体/OMMT 纳米复合材料。实验证明,当体系中 OMMT 含量占 3%时,其在聚氨酯体系中分散效果最佳,相应的纳米复合材料的综合性能最好。

2.4 溶胶-凝胶法(Sol-Gel 法)

溶胶-凝胶法是将硅氧烷或金属盐等前驱物溶于水或者有机溶剂中,形成的均质溶液与聚氨酯单体中的多异氰酸酯发生反应,得到无机纳米材料均匀分散的聚氨酯/无机纳米复合材料。该方法可以简单地分为以下几种情况:(1)把前驱物溶解在聚氨酯预聚物中,在酸、碱或某些盐的催化作用下让前驱化合物水解,形成半互穿网络;(2)把前驱物和聚氨酯单体溶解在溶剂中,让水解和聚氨酯单体聚合同时进行,使一些完全不溶的聚合物靠原位生成而均匀地嵌入无机网络中;(3)在以上的聚氨酯或单体中可以引入能与无机组分形成化学键的基团,增加有机与无机组分之间的相互作用^[40]。

溶胶-凝胶法制备的有机/无机杂化材料的性能如成膜性、光学品质及力学性能等都很优异,已经成为复合材料领域的新热点。Goda 等^[41]采用溶胶-凝胶法制得聚氨酯/SiO₂ 纳米复合材料。荧光光谱表明,在聚氨酯硬段与 SiO₂ 的杂化区域中,由于 SiO₂ 阻碍了硬段重排,故随着 SiO₂ 含量的增加,硬段的重排温度升高,甚至在结晶温度以上硬段仍有较好的取向结构。Petrovic 等^[42]用溶胶-凝胶法制备并表征了两系列软段质量分数为 50%和 70%的嵌段 SiO₂ 纳米复合材料,研究了不同含量球形纳米 SiO₂ 溶胶对软、硬段相分离的影响。结果表明,当 SiO₂ 溶胶质量分数为 0.5%、10%时,聚氨酯存在明显的相分离;当 SiO₂ 溶胶质量分数为 20%、30%时,软、硬段不存在相分离。石智强等^[43]采用溶胶-凝胶法制备了不同 SiO₂ 含量的聚氨酯/SiO₂ 复合材料,在制备过程中用偶联剂对纳米 SiO₂ 粒子进行改性。研究结果表明,通过溶胶-凝胶法制备的聚氨酯/SiO₂ 纳米复合材料形成了较强的化学作用,大大地提高了聚氨酯的各种性能。Yim 等^[44]采用溶胶-凝胶法制备了聚氨酯/SiO₂ 溶胶,用催化剂和二氯甲烷溶剂,在低温超临界 CO₂ 条件下进行固化,从而制备了纳米多孔聚氨酯/SiO₂ 纳米复合材料。研究结果表明,这种材料不仅具有高比表面积,而且具有较好的机械性能和低热传导性,可用于制备催化剂载体材料。Park 等^[45]用丁酮和二甲基甲酰胺作为 SiO₂ 溶剂,通过溶胶-凝胶法制备了聚氨酯/SiO₂ 复合材料。结果表明,用二甲基甲酰胺作 SiO₂ 颗粒溶剂时,聚氨酯的力学性能、高温热稳定性、展色性和干爽性都比使用其它溶剂好。同时 SiO₂ 颗粒影响了聚氨酯的结构特性,加速了聚合反应的进行,消耗了少量异氰酸酯,但对聚氨酯的性能没有负面影响。王春会^[46]通过溶胶-凝胶法合成水性聚氨酯预聚体后,立即加入钛酸四丁酯前驱物,用水乳化后合成了稳定的 TiO₂/阴离子水性聚氨酯胶粘剂。结果发现,纳米 TiO₂ 可以提高胶粘剂的电解质稳定性,并改善涂布适应性,提高黏结强度,但是纳米材料的团聚现象是制约其进一步应用的主要因素。

溶胶-凝胶法是制备聚氨酯/纳米复合材料中比较常见的方法,溶胶-凝胶法合成的纳米复合材料的优点是:无机、有机分子混合均匀,可精密控制产物材料的成分,工艺过程温度低,材料纯度高、透明度高,有机相和无机相可以以共价键结合,甚至因聚合物交联而形成互贯网络。其缺点在于:因溶剂挥发常使材料收缩而易脆裂,前驱物价格昂贵且有毒,应用范围较窄。

2.5 预聚体法

预聚体法,简单地说是多异氰酸酯和多元醇控制一定比例反应而得的可反应性半成品,再和纳米材料进行反应而得到聚氨酯/纳米复合材料等一种方法。邹德荣^[47]用脂肪酸处理纳米 CaCO₃ 表面,将原生粒子或较小的团聚体稳定,使纳米 CaCO₃ 在预聚体中均匀分布。此外,还在体系中加入增塑剂癸二酸二异辛酯以提高纳米 CaCO₃ 粒子与预聚体之间的浸润性,都取得了良好的增强效果。杨红艳等^[48]以聚四氢呋喃醚二醇-1000(PTMG)、甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)、3,3-二氯-4,4-二苯基甲烷二胺(MOCA)为原料,采用预聚法合成聚氨酯弹性体,并选用纳米 CaCO₃ 对聚氨酯弹性体进一步增强,通过对纳米 CaCO₃ 进行表面改性及采用超声波促进纳米粒子在基体中更好地分散,并考察了纳米的 CaCO₃ 含量和合成温度对聚氨酯弹性体力学性能的影响。结果表明,纳米 CaCO₃ 对聚氨酯弹性体的力学性能有一定的提高,并且在纳米 CaCO₃ 含量为 4%时综合力学性能最好。刘少兵等^[49]采用预聚体的方法制备了聚氨酯弹性体/纳米 SiO₂ 复合材料。结果表明:改性后的纳米 SiO₂ 能均匀分散于聚氨酯弹性体中,复合材料的力学

性能明显提高;纳米 SiO_2 的用量对聚氨酯弹性体/纳米 SiO_2 复合材料的力学性能影响较大,并且当纳米 SiO_2 的质量分数为2%和3%时,复合材料的拉伸强度和撕裂强度分别达到最大。王红研等^[50]采用预聚法合成聚氨酯弹性体,并选用纳米 TiO_2 对聚氨酯弹性体进一步增强,通过对纳米 TiO_2 的表面改性及超声波分散处理来促进纳米粒子在基体中更好地分散,研究预聚体合成温度、 $-\text{NCO}$ 的质量分数 $w_{-\text{NCO}}$ 、纳米 TiO_2 含量及超声波分散对复合材料力学性能的影响。结果表明,纳米 TiO_2 对聚氨酯弹性体的力学性能有一定的提高,通过电镜(SEM)观察纳米 TiO_2 在弹性体中发生团聚或附聚现象。

3 聚氨酯纳米复合材料的研究趋势

聚氨酯/纳米复合材料因其优异的性能而受到越来越多的关注,且取得了大量的研究成果,但仍有许多问题亟待解决:

(1) 纳米粒子很容易发生团聚,目前国内外主要通过表面处理、机械搅拌、超声波等方法对纳米颗粒进行分散,但往往还不能达到真正的纳米级分散,关于纳米颗粒的分散工艺仍需进一步研究和完善;

(2) 目前采用的纳米材料如碳纳米管、纳米 SiO_2 、纳米 CaCO_3 等已经研究的较多,而对纳米金刚石、纳米 SiC 等新型超硬纳米材料的应用研究还少见报道,对该类纳米材料的研究值得期待;

(3) 聚氨酯/纳米复合材料的制备方法都是一些较为传统的制备方法,需进一步研究新的制备方法,进一步提高复合材料的综合性能;

(4) 聚氨酯/纳米复合材料仍大多处于学术研究阶段,其工业应用领域还有待于进一步开发。

参考文献:

- [1] 熊磊,王汝敏,梁红波,管静. 粘接, 2009, 4: 66~70.
- [2] 孙哲,李宁,李博文,秦瑞,王颖,华茂堂. 现代涂料与涂装, 2009, 72(7): 22~27.
- [3] Liu Z F, Bai G, Huang Y. Carbon, 2007, 45: 821~827.
- [4] Cho J W, Kim J W, Jung Y C. Macromol Rapid Commun, 2005, 26: 412~416.
- [5] Meng J, Kong H, Xu H Y. J Biomed Mater Res Part A, 2005, 74A(2): 208~214.
- [6] Chen W, Tao X M, Liu Y Y. Compos Sci Technol, 2006, 66: 3029~3034.
- [7] 马晓燕,鹿海军,朱光明,梁国正,颜红侠. 西北工业大学学报, 2003, 21(1): 118~121.
- [8] 施永建,赵石林. 新型建筑材料, 2005, (10): 61~63.
- [9] Hsu S H, Chou C W. Polym Degrad Stab, 2004, 85: 675~680.
- [10] Zhou S X, Wu L M, Sun J. Progress in Organic Coating, 2002, 45: 35~42.
- [11] 许海燕,孔桦. 材料研究学报, 2003, 17(2): 127~131.
- [12] 王平华,李凤妍,刘春华,杨莺. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(12): 184~187.
- [13] 喻光辉,曾繁涤. 工程塑料应用, 2005, 33(6): 11~14.
- [14] Xiong J W, Zheng Z, Qin X M. Carbon, 2006, 44: 2701~2707.
- [15] Kuan H C, Ma C C, Chang W P. Compos Sci Technol, 2005, 65: 1703~1710.
- [16] Kwon J Y, Kim H D. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2005, 43: 3973~3985.
- [17] 周树学,武利民,顾广新. 机械工程材料, 2004, 28(2): 41~44.
- [18] 黄国波,董筱莉. 化工新型材料, 2003, 31(1): 12~14.
- [19] Chen J J, Zhu C F, Deng H T, Qin Z N, Bai Y Q. J Polym Res, 2009, 16: 375~380.
- [20] 陈县萍,王贵友,徐强,胡春圃. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(5): 157~159.
- [21] 费正新,余龙. 云南化工, 2008, 35(6): 23~27.
- [22] Deka H, Karak N. Nanoscale Res Lett, 2009, 4: 758~765.
- [23] 付青存,陈晓峰,宋文生. 研究·开发弹性体, 2008, 18(2): 12~15.
- [24] Yao K J, Song M, Hourston D J, Luo D Z. Polymer, 2002, 43(3): 1017~1020.
- [25] 宋晓艳,张玉清,张杰. 橡胶工业, 2004, 59(7): 394~399.
- [26] 马继盛,漆宗能,张树范. 高分子学报, 2001, (3): 325~328.
- [27] 方少明,郭良起,卢敏,周立明,高丽君,高寅岭. 工程塑料应用, 2008, 36(11): 7~10.
- [28] Tien Y I, Wei K H. Polymer, 2001, 42(7): 3213~3221.
- [29] Ma X Y, Lu H J, Liang G Z. J Appl Polym Sci, 2004, 93(2): 608~614.

- [30] 鹿海军, 马晓燕, 梁国正. 复合材料学报, 2003, 20(5): 57 ~ 62.
- [31] Cheng A M, Wu S S, Jiang D J, Wu F, Shen J. Colloid Polym Sci, 2006, 284: 1057 ~ 1061.
- [32] Byung K K, Jang W S, Han M J. Eur Polym J, 2003, 39(1): 85 ~ 91.
- [33] Osman M A, Vikas M. Macromolecules, 2003, 36: 9851 ~ 9858.
- [34] 殷先泽, 贾林才, 方舟, 韩红青. 塑料工业, 2008, 36(11): 42 ~ 45.
- [35] Dai X H, Xu J. Macromolecules, 2004, 37: 5615 ~ 5623.
- [36] 梁成刚, 张瑞英, 武淑娟. 聚氨酯工业, 2005, 20(1): 13 ~ 16.
- [37] 黄文勇, 庞浩, 廖兵. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 195 ~ 198.
- [38] Tortora M, Gornasi G, Vittoria V. Polymer, 2002, 43: 6147 ~ 6157.
- [39] 王锦成, 王佳璐. 化工新型材料, 2005, 33(6): 4 ~ 6.
- [40] 贾金兰, 蒋迎忠, 刘敏. 山西化工, 2007, 27(6): 18 ~ 21.
- [41] Goda H, Frank C W. Chem Mater, 2001, 13(9): 2783 ~ 2787.
- [42] Petrovic Z S, Cho Y J, Javni I. Polymer 2004, 45(12): 4285 ~ 4295.
- [43] 石智强, 李赛, 刘孝波. 四川大学学报, 2004, 36(3): 60 ~ 63.
- [44] Yim T J, Kim S Y, Yoo K P. J Chem Eng, 2002, 19(1): 159 ~ 166.
- [45] Park N H, Lee J W, Suh K D. J Appl Polym Sci, 2002, 84(12): 2327 ~ 2334.
- [46] 王春会, 李树材. 中国胶粘剂, 2006, 15(3): 1 ~ 3.
- [47] 邹德荣. PU 工业, 2002, 17(3): 14 ~ 17.
- [48] 杨红艳, 栾道成, 王红研, 陈宝书. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(6): 106 ~ 109.
- [49] 刘少兵, 程绍娟, 张颖, 贾林才. 塑料工业, 2008, 36(2): 38 ~ 40.
- [50] 王红研, 栾道成, 魏成富. 济南大学学报(自然科学版), 2008, 22(4): 343 ~ 346.

Research Progress in the Preparation Methods of Polyurethane/Nano-composite Materials

WANG Dong-mei¹, XIA Shao-ling^{1,2*}, ZHANG Lin-qi¹, ZOU Wen-jun¹, CAO Shao-kui²

(1 College of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;

2 College of Materials Sciences and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: This article summarized the preparation methods of polyurethane/nano-composite materials in recent years. It mainly introduced the blending method, in situ polymerization method, intercalation polymerization method, sol-gel method, etc, which were commonly used in the preparation of polyurethane nano-materials modified. Elaborated a number of methods of surface modification, which used for nano-materials. Finally, the research trends of the polyurethane/nano-composite materials were pointed out: The dispersion of nanoparticles still need further study and perfection; For the rarely reported nano-diamond, nano-SiC and other new super-hard nano-materials need more researches and applications; Polyurethane/nano-composite materials' new preparation needs further/deeply study; Its Industrial applications wait for further develop.

Key words: Polyurethane; Nano-composite materials; Surface modification; The preparation methods