

无机纳米填料改性聚氨酯研究及其应用进展

周 旻^{1,2}, 陈 枫^{1,3}, 谌东中^{1,2*}

(1. 南京大学化学化工学院高分子科学与工程系, 高性能高分子材料与技术教育部重点实验室, 南京 210093;
2. 南京大学淮安高新技术研究院, 淮安 223005; 3. 江苏电力发展股份有限公司, 南京 210019)

摘要:无机纳米填料改性可改善聚氨酯材料的机械力学性能和耐水、耐热、选择透气性等以及引入抗菌、电磁屏蔽、形状记忆等一些功能特性, 近年来, 纳米无机填料改性聚氨酯成为聚氨酯改性研究的前沿热点之一。本文综述了聚氨酯纳米复合材料的最新研究进展, 在扼要介绍无机纳米填料改性聚氨酯的主要制备方法基础上, 着重总结了通过无机纳米填料引入功能特性并应用于多功能涂料、合成革、生物医用材料及形状记忆材料等方面的研究进展, 并展望了纳米无机填料改性聚氨酯的一些主要研究方向。

关键词:聚氨酯; 纳米复合材料; 制备方法; 研究进展

引言

聚氨酯全称为聚氨基甲酸酯, 是指含有氨基甲酸酯基($-\text{NHCOO}-$)重复结构单元的一类聚合物, 是典型的多嵌段聚合物, 分子主链通常由玻璃化温度低于室温的软段和玻璃化温度较高的硬段组成。通常由低聚物多元醇构成软链段, 先和多异氰酸酯反应预聚, 再和小分子扩链剂(小分子二胺和二醇等)反应得到聚氨酯弹性体, 其中小分子扩链剂与异氰酸酯反应得到的极性氨基甲酸酯基富集区构成硬链段。由于氨基甲酸酯基团的极性特征、基团间形成氢键的能力以及短链硬段和长链软段溶解性的差异, 导致软硬段热力学不相容而产生微相分离, 硬段之间强烈缔合在一起形成许多微区而分散在软段相基质中^[1,2]。聚氨酯的性能主要取决于聚氨酯大分子链中软段和硬段的化学结构以及两者的比例, 微相分离结构对聚氨酯性能的表现至关重要。改变原料配比调整 NCO/OH 比例可以很方便地调节合成聚氨酯的分子量, 制备适用于不同用途的聚氨酯材料; 改变聚合物中异氰酸酯和多元醇(或胺)的官能度, 可分别制得热塑性聚氨酯弹性体和热固性聚氨酯材料。聚氨酯材料良好的弹性、耐磨性、挠曲性、耐候性、耐油性等特点使其应用广泛, 如泡沫材料、弹性体、涂料、胶粘剂、防水材料以及生物医用材料等都是聚氨酯的典型应用领域。

尽管聚氨酯材料具有很多优异的性能, 但耐水、耐热、抗静电等方面性能的不足限制了其应用领域的拓展和性能的提高, 特别是有些新的应用领域对材料提出了更高的要求。为了弥补聚氨酯材料在某些方面的短板以及进一步提升材料的性能, 研究工作者尝试采用多种不同的材料对聚氨酯进行改性, 如采用环氧树脂进行共混反应, 或加入短纤维、碳酸钙、二氧化硅、蒙脱土等不同填料改性。近年来, 纳米无机填料改性取得了长足的可喜进展, 是聚氨酯改性研究的前沿热点之一, 本文扼要介绍无机纳米填料改性聚氨酯研究的最新进展。

1 无机纳米填料改性聚氨酯的制备方法及聚氨酯纳米复合材料力学性能的增强

力学性能是高分子材料各类应用非常关注的一项重要性能, 将聚氨酯材料用作涂料、胶粘剂以及合

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.12.002

收稿: 2014-11-24; 修回: 2015-07-14;

基金项目: 2011Q1 项目资助;

作者简介: 周旻, 硕士生, 从事聚氨酯弹性体及电子封装材料研究;

* 通讯联系人, E-mail: cdz@nju.edu.cn.

成革等弹性体材料时对材料的拉伸强度、延展性、杨氏模量等都有不同的要求,提高材料的机械力学性能对于制备和开发用于生物医学等前沿领域的先进聚氨酯材料也具有重要作用,加入无机填料是达到增强增韧的重要途径之一。填料粒子与聚氨酯分子链间产生相互作用,影响聚氨酯分子软段的结晶性以及软硬段相互作用力及微相分离情况,从而达到改善材料的机械力学性能之目的。

无机纳米粒子具有小尺寸效应、宏观量子隧道效应、表面效应等特殊性质,作为填料可改善聚氨酯材料的机械力学等性能或引入某些功能特性。无机纳米材料在树脂基体中的分散程度直接影响材料的性能表现,所以制备中关键的是要提高纳米填料在聚氨酯基体中的分散性。在制备复合材料的过程中主要需解决以下两个关键问题:一是无机纳米材料比表面积大、表面能高,容易团聚;二是无机纳米材料与聚氨酯基体间亲和性不好,容易出现相分离现象。无机填料改性聚氨酯复合材料的制备方法主要有共混法、原位聚合法、溶胶-凝胶法。

共混法就是把无机纳米粒子直接加入到聚氨酯中,通过机械混合使纳米粒子分散,制得纳米复合材料。常见的共混方法有^[3,4]:(1)溶液共混法,将基体树脂溶解在合适的溶剂中,然后加入无机纳米粒子,充分搅拌使粒子在溶液中均匀分散,除去溶剂后得到产品;(2)乳液共混法,与溶液共混法相似,不同的是形成的是乳液而非溶液;(3)熔融共混法,与通常的熔融共混相似,即在树脂处于熔融状态下使其混合;(4)机械共混法,在研磨机中将纳米粒子与聚合物粉共研磨制备功能纳米复合材料。共混法的优点是纳米粒子与材料的合成分步进行,容易控制纳米粒子的形态和尺寸;不足之处是共混时纳米粒子易团聚,故需对粒子表面进行处理,或在共混时加入分散剂,促使无机纳米粒子在聚合物基体中以原生粒子的形态均匀分散。

Phua 等通过共混法将多巴胺修饰的蒙脱土分散到聚氨酯中,改性蒙脱土能够和聚氨酯硬段之间形成较强的氢键作用,从而在低填充量下就能明显提高复合材料的力学性能^[5]。Jung 等^[6]通过共混法将经过光化学处理的多壁碳纳米管分散在聚氨酯材料中,复合材料的模量提高了 10 倍,拉伸强度增加了一倍,并且断裂伸长率基本保持原有水平或略有提高。

原位聚合法是将纳米粒子分散在单体中,使单体在粒子表面聚合,无机纳米粒子表面的原位聚合反应增大了纳米粒子和生成聚合物基体间的结合力,被聚合物所包覆的纳米粒子更加容易均匀分散。如图 1 所示,先使聚合单体渗透扩散到无机材料层间,再以引发剂引发聚合的原位插层聚合法是近年来广受推崇的方法之一。

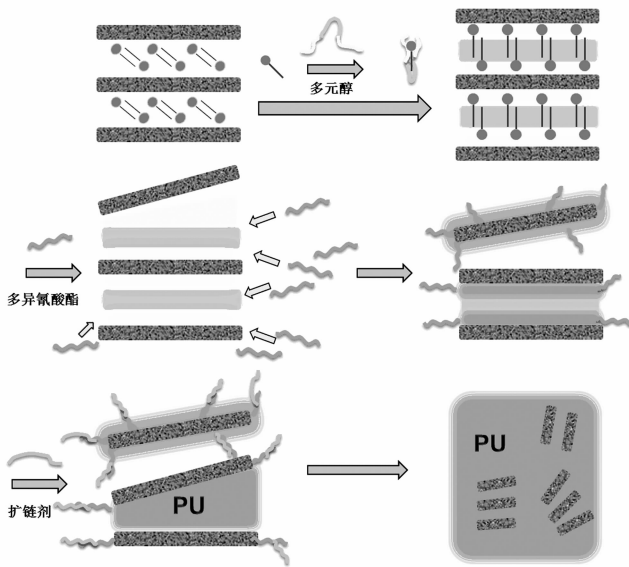


图 1 原位插层聚合法制备聚氨酯纳米复合材料示意图

Figure 1 Schematic illustration of preparation of polyurethane nanocomposite materials by in-situ intercalation polymerization

Hood 等^[7]采用聚氨酯接枝改性的二氧化硅微球填料,通过原位聚合法所得的聚氨酯复合材料的断裂应变显著提高,填料含量在 0.5%(wt)时,断裂应变提高达近 20 倍。二氧化硅主要分散在聚氨酯硬段中,当填料量较少时,影响的主要是硬段,而此时软段可以较好地拉伸,因此较低含量填料时,断裂应变显著提高。当填料含量进一步提高,软段也受到较大影响,断裂应变有所降低。加入二氧化硅导致弹性模量有些下降,这是因为二氧化硅颗粒改变了聚氨酯中硬段的链构象,从而影响聚合物分子链的规整堆积^[7]。Qian 等通过原位聚合法将经过长链烷基季铵盐改性的蛭石矿物粒子填充到聚氨酯中,当填充量在 5.3%(wt)时制得的复合材料拉伸模量提高了 270%,拉伸强度提高 60%,对氮气的渗透性降低了 30%^[8]。

溶胶-凝胶法可以有效抑制纳米材料在聚合物中的颗粒团聚现象,从而提高复合材料的稳定性及改善性能。如图 2 所示,溶胶-凝胶法通常是先制得聚氨酯预聚体再加入烷氧金属前驱物,或是将无机填料制成溶胶,然后加入到聚氨酯预聚体中。该法可大致分为以下几种途径:(1)将前驱物溶解在预先准备的聚合物溶液中,在酸、碱或某些盐的催化作用下,使前驱化合物水解,形成半互穿网络;(2)把前驱物和单体溶解分散在溶剂中,使水解和单体聚合同时进行,通过该途径可使一些完全不溶的聚合物经原位生成而均匀地嵌入无机网络中,如果单体聚合而未交联则结构与(1)相同,如单体聚合且进行交联则形成全互穿网络;(3)在以上的聚合物或单体中引入能与无机组分形成化学键的基团,从而增加有机与无机组分之间的相互作用。不同的无机填料需采用对应不同的前驱体,如 TiO_2 的前驱体为 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Ti}$ 、 ZrO_2 的前驱体为 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Zr}$ 、 SiO_2 的前驱体为 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 等。溶胶-凝胶法合成纳米复合材料的特点在于,该法可在比较温和的反应条件下进行,两相分散均匀;但凝胶干燥过程中,溶剂、水等小分子组份的挥发可能导致材料收缩而发生脆裂,这是需要设法避免的。

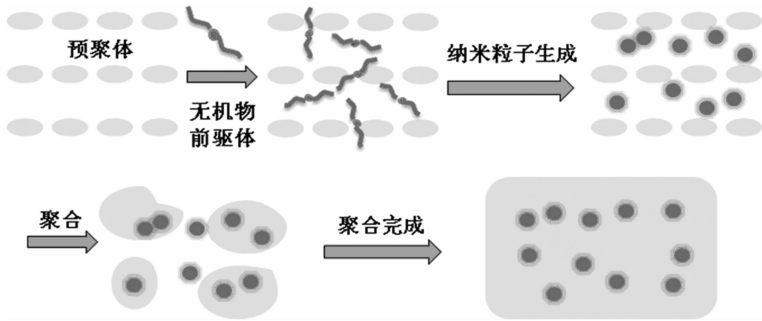


图 2 溶胶-凝胶法制备高分子纳米复合材料示意图

Figure 2 Schematic illustration of preparation of polymer nanocomposite materials by sol-gel method

Khan 等通过溶胶-凝胶法比较研究了水溶性和油溶性单壁碳纳米管填料改性聚氨酯纳米复合材料,两种改性碳纳米管分别与聚氨酯的软段和硬段发生作用。其中,水溶性 PEG 改性的单壁碳纳米管显著提升了材料的模量、平台应力、拉伸强度和延展性,分别达到 250MPa、8MPa、60MPa 和 750%^[9]。Xu 等通过溶胶-凝胶法制备了多壁碳纳米管/聚氨酯-脲复合材料,多壁碳纳米管含量为 0.5%(wt)时材料的拉伸强度和杨氏模量比未填充碳纳米管的聚氨酯-脲材料分别增加 150%和 400%^[10]。

2 纳米填料改性聚氨酯的功能性改善与应用拓展

随着经济社会的发展,对材料的需求越来越多样化,对聚氨酯材料的性能要求也不仅局限于力学性能,根据其不同的潜在应用领域提出了多样化的功能性要求,聚氨酯纳米复合材料为满足这些拓展的应用需求提供了可能性并创造了较好的条件。

2.1 用于生物医用材料

近年来,聚氨酯无机复合材料的生物医学应用研究受到广泛关注。生物医用材料必须具备生物相容

性、生物安全性和生物功能性。在聚氨酯之前,天然橡胶、聚氯乙烯、聚乙烯、硅橡胶、含氟聚合物等材料已用于生物医用领域。但还存在一些不足或严重缺陷,如聚氯乙烯会渗出有毒助剂;聚乙烯材料弹性差,且容易导致凝血产生血栓;硅橡胶力学性能较差;含氟聚合物制成的导管易打结且弹性差。而聚氨酯材料具有较好的机械性能、加工性能、生物相容性,无致畸变作用,无过敏反应,因而具有广阔的生物医药应用前景。聚氨酯材料可用于制备创口敷料、医用粘合剂、人体修复材料、智能药物缓释材料、组织工程材料、血液接触材料等。按照在体内留存时间的差异,可将医用聚氨酯材料分为医用降解性聚氨酯材料和医用惰性聚氨酯材料。医用惰性聚氨酯材料较为稳定不易降解,可制作长期植入体内的装置及器官等,用以维持、修复和重建机体器官或组织的生物机能。医用降解性聚氨酯材料则在植入体内一定时间后会降解为相对安全的物质排出体外,主要用作一些短期植入物以及药物控释的载体材料。聚氨酯材料用于智能药物缓释材料时主要可采取两种途径,一种是将药物溶在材料中,在体内缓慢释放;另一种是将药物分子与聚氨酯反应,再在体内降解释放药物。目前已经有多种商品化的医用聚氨酯材料,部分整理列于表 1 中。

表 1 部分商品化的医用聚氨酯材料

Table 1 Some commercialized examples of polyurethane materials in medical applications

名称	生产者	软段组成	硬段组成	主要用途
热塑性 PU	ICI 公司	PTMG-2000	MDI/ED	人工血管
TM-3	东洋纺绩	PTMG-1350	MDI/丙二胺	人工心脏及辅助器官
Biomer	Ethicon 公司	PTMG-1000	MDI/ED	人工心脏、血管涂层
Pellethane 2360-80A	Upjohn 公司	PTMG-1000	MDI/BD	人工心脏、心血管元件
Teco flex HR	Thermo Electron 公司	PTMG	HMDI/BD	双组份浇注心脏辅助装置
SPEU	Utah 大学	PEG-1000	MDI/ED	人工心脏、血管涂层
SRI	斯坦福研究所	PPG-1000 及 PDMS	MDI/二元醇	人工心脏、血管涂层
Eletronlour	Goodyear 公司	聚醚	MDI/二元胺及 10%炭黑	人工心脏、血管微孔气管
Solithane 113	Thiokol 公司	蓖麻油	TDI/叔胺基二溴代烷	与肝素络合,血液接触表面

通过向材料中加入一定量的具有特定性能的无机填料,进一步提高材料的功能特性,使材料的生物相容性进一步提升,同时使材料具有较好的抗菌性,制得在心血管治疗或其它应用领域具有生物医用价值的材料,也可以通过加无机填料向材料中引入具有特定药理功能的物质,从而大大拓宽聚氨酯医用材料的使用范围。NO 在伤口愈合、血管再生、吞噬作用等方面都有至关重要的作用,NO 可以有效减少平滑细胞表面的细胞增殖,因此,能促进 NO 释放的药物往往被用作治疗心血管疾病的特效药。Koh 等在聚氨酯电纺纤维中加入具有 NO 缓释功能的改性二氧化硅粒子填料,考察了材料的 NO 贮存量和缓释时间,研究表明,其中的 S-亚硝基硫醇改性二氧化硅粒子填料可使材料的 NO 缓释时间达到两周^[11],该复合材料具有一定的医药应用前景。金纳米粒子具有较好的生物相容性且没有细胞毒性,可用于免疫检测或治疗。Hsu 等制备了金纳米粒子/聚氨酯复合材料,研究表明当金含量为 43.5ppm 时材料具有很好的抗菌性,人体牙龈细胞在材料表面的繁殖性更好,材料对血小板的刺激也更小^[12]。Saha 等将醋酸洗必泰先分散在粘土中再使其均匀分布于聚氨酯基体中,制备得到缓慢释放药物的复合材料,材料对水蒸气的透过率较低,在保湿、药物缓释等方面有较大的应用前景^[13]。Wang 等研究了三种不同改性方法制备的改性蒙脱土/聚氨酯复合材料的性能,阳离子、阴离子、非离子型表面活性剂改性的蒙脱土填料都能使复合材料的力学性能显著提升,其中由阳离子表面活性剂直链十八烷基铵改性的蒙脱土制备的蒙脱土/聚氨酯复合材料在填充量 1%时表现出很好的生物相容性和抗菌性^[14]。

2.2 多功能聚氨酯涂料

涂料是聚氨酯的重要应用领域之一,可分为单组分聚氨酯涂料和双组分聚氨酯涂料。单组分聚氨酯

涂料是将聚氨酯树脂基料分散在介质中,主要有氨酯油涂料、封闭型聚氨酯涂料、潮气固化聚氨酯涂料等品种。双组分聚氨酯涂料是由异氰酸酯封端的低分子量预聚体和固化剂两部分构成。聚氨酯涂料的品种较多,应用范围广泛,根据其中软段组分的种类可将其分为醇酸聚氨酯、丙烯酸聚氨酯、聚醚聚氨酯、聚酯聚氨酯、环氧聚氨酯等品种。

聚氨酯涂料具有优良的柔韧性、附着性、耐磨性、耐腐蚀性等性能,被广泛用于建筑涂料、汽车油漆、皮革涂饰剂、防水涂料等。按分散介质可将聚氨酯涂料分为溶剂型聚氨酯涂料和水性聚氨酯涂料。相比而言水性聚氨酯涂料污染小、无毒性、安全可靠,有更为广阔的应用空间。

添加无机填料的聚氨酯涂料改性工作一方面是着眼于进一步提高材料的稳定性、耐水性、附着性等性能,另一方面则是通过复合无机功能纳米粒子引入光、电、磁、自净化、防火等特殊功能。Gao 等采用油酸修饰原位生成的纳米碳酸钙表面,并在合成聚氨酯预聚体的阶段将碳酸钙加入到体系中,得到聚氨酯/碳酸钙复合材料。研究表明,加入纳米碳酸钙,无论是否改性,都使得材料的热稳定性有所提高,改性碳酸钙因在材料中分散得更均匀,提高幅度更为显著^[15]。

Gharehbaghi 等在 120~150bar 压力下制备聚氨酯/三聚氰胺复合材料以及聚氨酯/石墨复合材料,研究表明复合材料的阻燃性能相比单纯的聚氨酯涂料有明显提升,且复合材料的 CO、NO_x 等有毒气体的释放量及产生黑烟情况也有改善^[16]。利用 TiO₂ 的光催化作用分解有机污物,添加 TiO₂ 纳米粒子的聚氨酯涂料呈现一定的自我净化能力。电磁吸收材料具有重要商业及国防应用价值,基于成本及屏蔽效果等多方面因素考虑,电磁屏蔽涂料具有良好的应用前景。电磁屏蔽涂料一般由聚合物树脂、无机填料、添加剂、溶剂等组成,经过特定改性的聚氨酯无机复合材料是较为理想的电磁吸收材料。相比于常规的电磁吸收材料,聚合物无机纳米复合材料还有一大优点,由于复合材料中纳米颗粒的尺寸小于微波的涡流标准渗透深度,所以能够有效地抑制涡流。用于制备电磁吸收聚氨酯无机复合材料的无机填料通常有两大类:一类是碳基填料,如碳纳米管、纳米石墨烯、还原态石墨烯等;另一类是金属及金属氧化物填料,如钛酸钡、钛酸锆、铁酸盐纳米颗粒等。Zhu 等将核-壳结构的铁-二氧化硅纳米粒子分散到聚氨酯中,包覆了二氧化硅壳层粒子的热稳定性和抗氧化性比包壳前有较大提升,得到了具有一定电磁屏蔽作用的纳米复合材料,反射损耗可达 20dB^[17]。Liu 等研究了单壁碳纳米管/聚氨酯复合材料对微波的吸收性能,当单壁碳纳米管的填充量为 5% 时,材料在 8.8GHz 的吸收峰达到 22dB,材料对微波的吸收作用主要是介电损耗而不是磁损耗^[18]。

2.3 用于形状记忆功能材料

形状记忆材料可发生形变并保持临时的形状,但当受到外界刺激如光、热、电场、磁场等作用时又会恢复到初始的形状。对于热响应形状记忆聚合物,材料的稳定形状是由材料中的物理或化学交联决定的,而临时的变形态形状是由材料分子中链段的结晶或玻璃化导致的。这种可控的性质使得形状记忆聚合物在生物医药、智能纺织品、航空航天、微传感器等方面有潜在的应用价值。相比于形状记忆合金,形状记忆聚合物的恢复温度可在一定范围内调整,且形变量可达 400% 以上。但形状记忆聚合物也存在一些不足,如形变回复力小、形变回复慢、机械强度不足、循环寿命短等,这些缺点限制了其进一步发展,通过无机纳米复合改性可望改善聚合物复合材料的相关性能。Kalita 等研究了经辛基酚聚氧乙烯醚修饰的多壁碳纳米管/聚氨酯复合材料,碳管填充量在 0~2% (wt) 之间时,随着填充量的增加,材料的力学性能及热稳定性提升,同时展现出更好的形状固定和形状恢复的记忆行为^[19]。Yi 等将多壁碳纳米管和还原石墨烯按一定比例分散在超支化聚氨酯材料中,多壁碳纳米管和还原石墨烯比例为 7:3,填充总量为 1% (wt) 时复合材料具有较好的形状恢复能力^[20]。最近,俞书宏课题组报道了一种石墨烯填充聚氨酯海绵材料,该材料具有很好的柔韧性和突出的压力敏感性,可望作为一种压力传感器件用于人造电子皮肤^[21]。

2.4 用于合成革—增强选择透气性

聚氨酯合成革自上世纪 60 年代起开始投入应用。聚氨酯合成革手感柔顺,光泽柔和,外观上与真皮

制品接近,同时由于聚氨酯具有优良的机械性能、粘合性能、耐候性能,且易于加工、价格低廉,因而是一种理想的人造革制品。但聚氨酯涂层的透气性较差,影响合成革的用户体验及卫生性能。对合成革制品进行打孔可以适当提高产品的透气性,但会大大降低材料的防水性能和机械力学性能,因此通过改性来提高聚氨酯合成革的通透性,对于聚氨酯合成革制品具有十分重要的意义。Mao 等制备了二氧化硅/氟化聚氨酯复合材料,材料具有良好的透气性能,空气渗透性达到 $54.04\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$,静水压力达到 13.5kPa ^[22]。Wang 等制得了二氧化硅/氟化聚氨酯多孔复合材料,材料在负荷 1.5kg 水或油的情况下对气体的渗透能力依然达到 $2\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ^[23]。具有良好的气体透过性的聚氨酯复合材料不仅可以用于合成革,其制备的分离膜在生物分离、水净化等方面也有广阔的应用前景。Hassanajili 等研究了聚氨酯/二氧化硅复合膜材料对 CO_2 和 CH_4 的选择透过性,对比了未改性的、辛基硅烷改性的以及聚二甲基硅氧烷改性的等三种不同的二氧化硅填料。提高无机填料的含量, CO_2 的渗透能力增加得更明显, CO_2/CH_4 的渗透比更大,提高了 CO_2 的透过选择性^[24]。

2.5 改善其它性能

聚氨酯的无机纳米复合改性还可改善其它性能,如粘合性、降解性等。粘合性能是聚氨酯材料很多应用领域的一项很重要的性能指标,粘合性能的好坏直接影响聚氨酯胶粘剂的质量。聚氨酯胶粘剂是八大合成胶粘剂之一,其中水性聚氨酯胶粘剂的应用尤为广泛。Fu 等制备了聚氨酯/二氧化硅复合材料并考察其胶粘性能,研究表明复合材料的润湿性、防水性和热稳定性对材料的粘接性能有重要影响,并给出了由胶粘剂表面张力和粘附底物表面能计算粘结力的经验公式^[25]。

3 结语和展望

无机纳米粒子填充复合改性的聚氨酯材料无论在基础研究领域,还是应用取向的研究都引起了广泛的研究兴趣,但总的来说,目前聚氨酯纳米复合材料的研究仍处在实验室研究或一些前期性的专利申请阶段,要真正实现聚氨酯纳米复合材料的量产商业化应用,还有待时日以及付出进一步的努力。此外,还有一些重要问题亟待研究和解决,如聚合物与纳米粒子的相互作用机理、精细结构的表征、结构和物性之间的关系、聚合物纳米复合材料的规模化制备与加工技术等都有待研发人员进一步深入的工作以及与合作企业的协同努力。随着对复合材料结构和作用机理的深入理解,聚氨酯纳米复合材料必将以更加丰富和优异的性能应用于更为广阔的领域。

参考文献:

- [1] 傅明源,孙酣经.《聚氨酯弹性体及其应用》第3版.北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 李绍雄,朱吕民.《聚氨酯树脂》.南京:江苏科学技术出版社,1992.
- [3] 解孝林,李伯耿,潘祖仁.材料科学与工程,1999,17(2):63~65.
- [4] 石智强,刘晓蕾,刘孝波.合成化学,2004,12(3):251~254.
- [5] Phua S L, Yang L P, Toh C L, Huang S, Tsakadze Z, Lau S K, Mai Y W, Lu X H. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(9): 4571~4578.
- [6] Jung Y C, Kim H H, Kim Y A, Kim J H, Cho J W, Endo M, Dresselhaus M S. Macromolecules, 2010, 43(14): 6106~6112.
- [7] Hood M A, Gold C S, Beyer F L, Sands J M, Li C Y. Polymer, 2013, 54(24): 6510~6515.
- [8] Qian Y Q, Lindsay C I, Macosko C, Stein A. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 3(9): 3709~3717.
- [9] Khan U, Blighe F M, Coleman J N. J Phys Chem C, 2010, 114(26): 11401~11408.
- [10] Xu M, Zhang T, Gu B, Wu J L, Chen Q. Macromolecules, 2006, 39(10): 3540~3545.
- [11] Koh A, Carpenter A W, Slomberg D L, Schoenfish M H. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(16): 7956~7964.
- [12] Hsu S H, Tang C M, Tseng H J. Biomacromolecules, 2008, 9(1): 241~248.
- [13] Saha K, Butola B S, Joshi M. J Appl Polym Sci, 2014, 131(19): 40824.
- [14] Wang M C, Lin J J, Tseng H J, Hsu S H. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(1): 338~350.
- [15] Gao X Y, Zhu Y C, Zhou S, Gao W, Wang Z C, Zhou B. Colloid Surf A: Phys Chem Eng Aspects, 2011, 377, 312~317.

- [16] Gharehbaghi A, Bashirzadeh R, Ahmadi Z. *J Cell Plast*, 2011, 47(6): 549~565.
- [17] Zhu J H, Wei S Y, Haldolaarachchige N, Young D P, Guo Z H. *J Phys Chem C*, 2011, 115(31): 15304~15310.
- [18] Liu Z F, Bai G, Huang Y, Li F F, Ma Y F, Guo T Y, He X B, Lin X, Gao H J, Chen Y S. *J Phys Chem C*, 2007, 111(37): 13696~13700.
- [19] Kalita H, Karak N. *Polym Composite*, 2014, 35(4): 636~643.
- [20] Yi D H, Yoo H J, Mahapatra S S, Kim Y A, Cho J W. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 432: 128~134.
- [21] Yao H B, Ge J, Wang C F, Wang X, Hu W, Zheng Z J, Ni Y, Yu S H. *Adv Mater*, 2013, 25(46): 6692~6698.
- [22] Mao X, Chen Y C, Si Y, Li Y, Wan H G, Yu J Y, Sun G, Ding B. *RSC Adv*, 2013, 3(20): 7562~7569.
- [23] Wang J L, Raza A, Si Y, Cui L X, Ge J F, Ding B, Yu J Y. *Nanoscale*, 2012, 4(23): 7549~7556.
- [24] Hassanajili S, Khademi M, Keshavarz P. *J Membr Sci*, 2014, 453: 369~383.
- [25] Fu H Q, Yan C B, Zhou W, Huang H. *J Ind Eng Chem*, 2014, 20(4): 1623~1632.

Research Progress of Polyurethane Nanocomposites and Their Refreshing Applications

ZHOU Yang^{1,2}, CHEN Feng^{1,3}, CHEN Dong-zhong^{1,2,*}

(1. *Key Lab of High Performance Polymer Materials and Technology of Ministry of Education, Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China*; 2. *Huai'an High-Tech Institute of Nanjing University, Huai'an 223005, China*; 3. *Jiangsu Electric Power Development Co., Ltd., Nanjing 210019, China*)

Abstract: Inorganic nano-fillers can improve the mechanical properties, water and heat resistance and selective permeability of the modified polyurethane (PU) materials, as well as introduce some other novel features such as antibacterial, electromagnetic shielding, and shape memory. Thus in recent years, the investigation of inorganic nano-filler modified PUs has become one of the frontier hotspots of PU modification research. This paper presents a concise review on the recent research progresses of PU nanocomposites. Following the brief introduction of some primary methods employed for preparation of PU nanocomposites, recent progresses in multifunctional coatings, synthetic leather, biomedical and shape memory materials have been reviewed, with emphasis on the improvement of mechanical properties and the introduction of some functional properties by nano-filler modification, and some future research directions of PU nanocomposite materials have also been briefly prospected.

Key words: Polyurethane; Nanocomposite materials; Preparation method; Research progress