

Preparation and Properties of Carbon Nanotubes/Poly (Urethane-Imide) Composite Foam

Cheng-fei Zhou, Tong Zhai, Wei Cao, Jian-mei Guo, Xin-miao Zeng

Beijing Patiation Application Center, Beijing, China

Email: zhou-chengfei@163.com, sweetseseneo@163.com

Abstract: The carbon nanotubes(CNTs)/polyurethane-imide(PUI) composite foam was prepared by pre-dispersion method and “one shot” method. The property of CNTs /PUI composite foam was investigated. The results show that the prevention performance of the composite foams material is very good, the oxygen index can reach 34. The composite foams have good open proe and acoustic performance, the open cell content reach 98%, the average acoustic coefficient(100-4000Hz, thickness 30mm) reach 0.59. In addition, the composite foams doped with CNTs show good microwave absorption properties.

Keywords: carbon nanotube; polyurethane-imide; composite foam; sound absorption; wave absorption

碳纳米管/聚氨酯酰亚胺复合泡沫材料的制备与性能

周成飞, 翟彤, 曹巍, 郭建梅, 曾心苗

北京市射线应用研究中心, 北京, 中国, 100012

Email: zhou-chengfei@163.com, sweetseseneo@163.com

摘要: 以聚氨酯酰亚胺(PUI)为基材, 用预分散法和一步发泡方法制备了碳纳米管复合泡沫材料, 并对其性能进行了测试分析。结果表明, 制得的碳纳米管/PUI复合泡沫材料具有良好的开孔率和阻燃性能; 碳纳米管的加入, 可以明显地提高PUI泡沫材料的吸声性能, 当加入5份碳纳米管时, 125-4000Hz范围内的平均吸声系数(30mm厚)可达0.59, 并且, 掺杂了碳纳米管的复合泡沫材料在11-17GHz频段内具有良好的微波吸收效果。

关键词: 碳纳米管; 聚氨酯酰亚胺; 复合泡沫; 吸声; 吸波

1 前言

随着纳米技术的不断发展, 利用碳纳米管(CNTs)制备聚合物纳米复合材料逐渐成为近年来的研究热点之一。CNTs是由单层或多层六角网状石墨烯卷曲而成的具有螺旋周期结构的纳米级材料, 根据石墨烯的片层数可分为单壁碳纳米管(SCNTs)和多壁碳纳米管(MCNTs)。CNTs因具有突出的综合力学性能, 兼具金属材料的导电导热性、陶瓷材料的耐热耐腐蚀性、纺织纤维的柔软可编性及高分子材料的易加工性(1), 在聚合物复合材料的制备中展示出很好的应用

前景。而聚氨酯酰亚胺(PUI)是集聚氨酯良好加工性能和聚酰亚胺优良耐温性而发展起来的一种高性能聚合物(2-4), 用它制备的泡沫材料具有比聚氨酯泡沫更优良的综合性能(5)。因此, 本研究以PUI为基材来制备CNTs复合泡沫材料, 并对其吸声吸波特性等进行探讨。

2 实验部分

2.1 原材料

多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI, PM-200)由烟台万华聚氨酯有限公司提供; 均苯四甲酸二酐(PMDA)由廊坊格瑞泰化工有限公司提供; 3,3,4,4-二苯甲酮四酸二酐(BTDA)由北京马尔蒂科技有限公

基金项目: 北京市科委研发攻关项目(Z08000303220804)资助
周成飞 (1958-), 男, 安徽绩溪人, 硕士, 研究员, 主要从事高分子功能材料的研究。

司提供；聚醚多元醇（TEP-330N），由中国石化集团天津石油化工有限公司提供；苯酐聚酯多元醇（PS-1752）由南京金陵斯泰潘化学有限公司提供；三丁胺（化学纯）由北京化学试剂有限公司提供；三乙烯二胺(AE-33)由江苏雅克化工有限公司提供；磷酸三氯乙酯（TCEP）和甲基磷酸二甲酯(DMMP)由扬州晨光化工厂提供；开孔剂（C-16K）由佳丽化工有限公司提供；碳纳米管（MWNT）由北京纳辰科技发展有限公司提供。

2.2 复合泡沫材料的制备

2.2.1 CNTs 在多元醇中的预分散

将 CNTs 加入多元醇中，用超声分散方法混合均匀。

2.2.2 一步法发泡

将酸酐及其他发泡助剂加入到含 CNTs 的多元醇(采用 2.2.1 所示方法先制好)中，混合均匀后，与 PAPI 快速搅拌均匀后立即注入模具中发泡成型，熟化后从模具中取出，即得泡沫材料样品。样品编号及所用配方如表 1 所示。

Table1 Recipe for PUI foam sample
表 1 泡沫材料的样品编号及其配方

组分	质量份数					
	PMDA 系列 PUI 泡沫			BTDA 系列 PUI 泡沫		
	PUI -1	PUI -2	PUI -3	PUI -1A	PUI -1B	PUI -1C
TEP-330N	60	60	60	/	/	/
PS-1752	/	/	/	60	60	60
PMDA	40	40	40	/	/	/
BTDA	/	/	/	40	40	40
AE-33	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
TCEP	25	25	25	25	25	25
DMMP	25	25	25	25	25	25
H ₂ O	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
C-16K	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
MWNT	/	5	10	/	5	10
PAPI	57	57	57	72	72	72

2.3 性能测试

用美国麦克仪器公司 1340 型全自动真空度分析仪测定开孔率；用 HC900-2 型氧指数测定仪按

“GB/T2406-93 塑料燃烧性能试验方法，氧指数法”

测定氧指数；用声望公司双通道测试仪按“GBJ88-85 驻波管法吸声系数与声阻抗测量规范”测定吸声系数；用 8722ET 型数字化矢量网络分析仪测定在 8-18GHz 频段样品内的微波反射率曲线（样品：22mm×10mm,厚度 50mm）。

3 结果与讨论

3.1 基本特性

首先，实验考察了碳纳米管的加入对 PUI 泡沫制备的影响，当分别用 5 份和 10 份 MWNT 进行发泡时，如表 2 所示，加入 5 份 MWNT 时，与不加的基本相似，不发生塌泡现象，能获得满意的泡沫样品，而加入 10 份 MWNT 的样品，就出现塌泡。因此，本实验主要对采用 5 份 MWNT 制得的泡沫样品进行表征，并与不加 MWNT 的作比较分析。

Table2 preparation of PUI composite foam

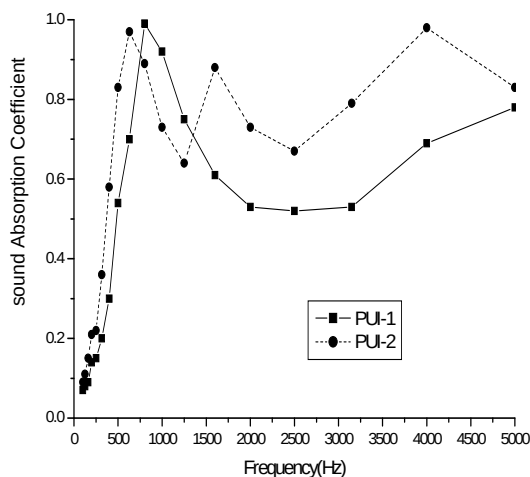
表 2 PUI 复合泡沫材料的制备情况

	加入 MWNT 的份数		
	0	5	10
PMDA 系 PUI 泡沫	不塌泡 (PUI-1)	不塌泡 (PUI-2)	发生塌泡 现象 (PUI-3)
BTDA 系 PUI 泡沫	不塌泡 (PUI-1A)	不塌泡 (PUI-1B)	发生塌泡 现象 (PUI-1C)

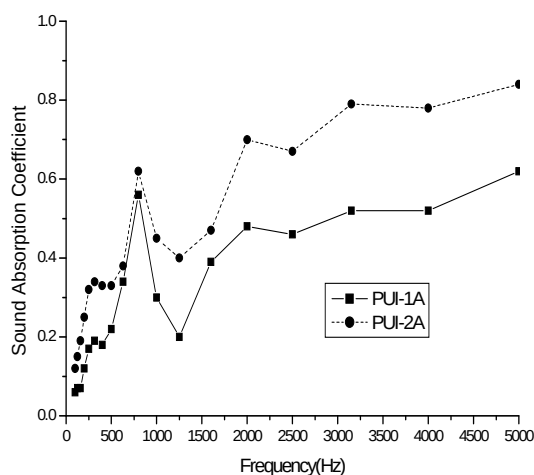
Table3 Comparison of properties of PUI foam

表 3 泡沫材料的基本性能比较

性能项目	测试结果			
	PMDA 系列 PUI 泡沫		BTDA 系列 PUI 泡沫	
	PUI-1	PUI-2	PUI-1A	PUI-1B
密度 (Kg/m ³)	36	54	47	94
开孔率 (%)	98	98	88	90
氧指数 (%)	29	30	33	34
平均吸声系数 (125-4000Hz 30mm 厚)	0.48	0.59	0.30	0.45



(A)



(B)

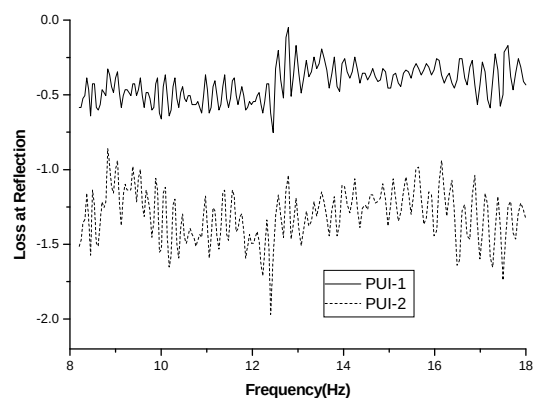
Figure1. The sound absorption properties of carbon nanotube/PUI composite foam

图 1. 碳纳米管/PUI 复合泡沫材料的吸声频率特性曲线
(A: PMDA 系列 PUI 泡沫; B: BTDA 系列 PUI 泡沫)

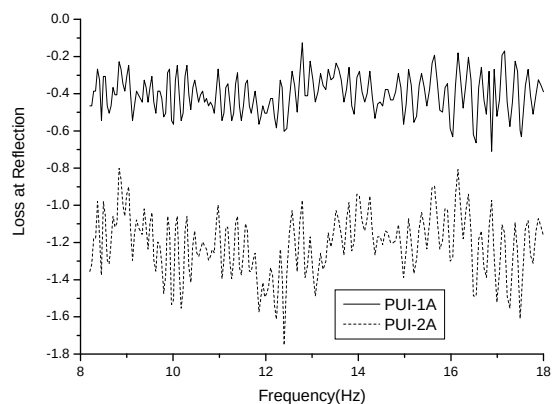
表 3 是泡沫材料基本性能的测定结果。从测试结果来看, 泡沫具有良好的开孔率及阻燃性能, 氧指数在 29-34 之间, 并且, 加入碳纳米管, 有利于提高泡沫的阻燃性。另外, 泡沫还具有优良的吸声特性, 加入碳纳米管可使吸声系数明显提高。由此可知, 复合泡沫材料比基材泡沫具有更好的阻燃性能和吸声性能 (表 2 和图 1)。

3.2 吸波特性

现有研究表明, 碳纳米管具有优良的吸波性能, 而且, 质量轻、吸波频带宽, 是新一代具有很大发展前景的吸波剂 (6)。为此, 本研究还特对制得的碳纳米管 / PUI 复合泡沫材料的吸波性能进行了测试分析。图 2 是碳纳米管/PUI 复合泡沫材料在 8-18GHz 的微波反射率-频率特性曲线。结果表明, 加入碳纳米管可使泡沫材料在 8-18GHz 这整个频率范围内对微波都有较好的吸收。



(A)



(B)

Figure 2. The microwave absorption properties of carbon nanotube/PUI composite foam

图 2. 碳纳米管/PUI 复合泡沫材料的微波反射率-频率特性曲线
(A: PMDA 系列 PUI 泡沫;
B: BTDA 系列 PUI 泡沫)

4 结论

以高性能聚合物 PUI 为基材, 采用预分散法和一步发泡方法制备了碳纳米管复合泡沫材料, 并对泡沫材料的阻燃性能以及吸声吸波特性等进行了分析测试。制得的碳纳米管 / PUI 复合泡沫材料不仅具有良好的开孔率和阻燃性能, 而且由于碳纳米管的加入可以明显地提高 PUI 泡沫材料的吸声性能, 当加入 5 份碳纳米管时, 125-4000Hz 范围内的平均吸声系数(30mm 厚)可达 0.59, 并且, 掺杂了碳纳米管的复合泡沫材料在 8-18GHz 频段内具有良好的微波吸收效果。因此, 碳纳米管 / PUI 复合泡沫材料可作为一种优良的吸声吸波材料来应用发展。

References (参考文献)

- [1] Xie Ran,Zhao Ziming,Dang Xiaorong. Process in research of polyurethane/carbon nanotubes composites, China Synthetic Rubber Industry,2010,33(3):238-243
- [2] 谢然, 赵子明, 党晓容. 聚氨酯/碳纳米管复合材料的研究进展, 合成橡胶工业, 2010, 33 (3) : 238-243
- [3] Mallakpour Shadpour, Khani Marziyeh. Synthesis and characterization of new optically active segmented poly(amide imide urethane)s based on different diacids via an isocyanate route , Journal of Applied Polymer Science, 2008,108(5):2975-2982.
- [4] Li Zaifeng, Xu Tao, Sun Jian, et al. The synthesis of polyurethane-imide polymer composites, Polymer Materials Science And Engineering, 2008,24(8):13-17
- [5] 李再峰, 徐涛, 孙建等. 聚氨酯/酰亚胺复合材料的研究进展. 高分子材料科学与工程, 2008,24(8):13-17
- [6] Qiu Fengxian, Yan Dongya. Synthesis, characterizations, and thermo-optical properties of poly(urethane-imide) based on azo-disperse dye in its side chains, Polymer Journal, 2009, 18(8):651-661.
- [7] Zhou Chengfei, Zeng Xinmiao, Guo Jianmei, et al. Research and development of polyurethane-imide foam. Green Building, 2010,(2):48-50
- [8] 周成飞, 曾心苗, 郭建梅等. 一种新型建筑吸声材料聚氨酯酰亚胺泡沫的开发研究, 绿色建材, 2010, (2) : 48-50
- [9] Jia Lili, Bi Hong, Wang Yafen. Preparation and study of polyurethane composite foam and its microwave absorption properties, Journal Of Anhui University Natural Science Edition, 2007,31(5):66-68
- [10] 贾莉莉, 毕红, 王亚芬. 聚氨酯泡沫复合材料的制备及其吸波性能研究, 安徽大学学报 (自然科学版), 2007, 31 (5) : 66-68