http://pmse.scu.edu.cn

多维碳材料/聚氨酯复合材料的制备、力学性能及功能性

李道壮，吴晓静，王凤玲，杜正鹏，蔡荣强，夏贤良，李再峰
（青岛科技大学 化学与分子工程学院，山东 青岛 266042）

摘要：文中采用异氟尔酮二异氰酸酯对氧化石墨烯（GO）和羟基碳纳米管（OH-MWCNTs）混合碳材料接枝改性，制备出NCO官能团接枝的MWCNTs-*g*-GO高活性多维碳材料及新型聚氨酯复合材料。研究了MWCNTs-*g*-GO多维碳材料对力学性能、老化行为和导电性的影响。由X射线衍射分析得出，改性后混合碳材料中GO的层间距由0.87 nm扩大到1.71 nm，碳纳米管缠结程度明显降低，有效提升了碳纳米材料的分散性；随着多维MWCNTs-*g*-GO含量的增加，对聚氨酯进行了力学性能测试，其硬度、定伸强度逐渐增加，断裂伸长率单调降低，拉伸强度则先增大后减小；当其含量为0.05%时，拉伸强度较空白样提高23%，增大到48.7 MPa；老化150 ℃×5 d后，衰减率约为26.3%；当含量为0.20%时，电导率约为6.12×10^{-4} S/cm，是空白样的76倍。多维碳纳米材料较单一碳材料对聚氨酯表现出优异的增强、抗热氧和导电等作用。

关键词：氧化石墨烯；羟基碳纳米管；二异氰酸酯改性；聚氨酯复合材料；力学性能
中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）09-0036-06

聚氨酯弹性体具有耐介质、耐磨、高弹性、高强度等性能[1]，在生活中多个领域得到广泛应用[2]。为保持高力学性能的同时赋予聚氨酯新的功能性，杂化碳材料是聚氨酯复合的重要研究方向，石墨烯[3]和碳纳米管[4]具有优异的导电、导热及增强作用，受到了国内外学者的青睐[5]。

碳材料粒子间存在较强的分子间作用，在聚合物基体内易团聚，碳材料的纳米效应得不到发挥，提高碳材料在聚合物基体中的分散性是改善聚氨酯复合材料性能的关键科学问题[6]。对氧化石墨烯（GO）和羟基多壁碳纳米管（OH-MWCNTs）化学接枝改性是提高其分散性的重要途经，付文等[7]用聚乙二醇对氧化石墨烯进行改性，制备了聚氨酯/改性石墨烯复合材料，当改性石墨烯添加量为2%时，聚氨酯的拉伸强度和断裂伸长率分别提升了76.6%和9.8%。Yang等[8]采用树形聚酰亚胺接枝改性羧基碳纳米管，再将其复合到聚酰亚胺复合膜中，复合膜表现出更好的导电性。赵立莹等[9]利用二苯基甲烷-4,4’-二异氰酸酯（MDI）改性羟基碳纳米管，再将其掺杂到聚氨酯复合材料中，聚氨酯复合材料的力学性能和玻璃化转变温度明显提高。李剑旻[10]利用MDI对氧化石墨烯进行改性，当MDI-GO的质量分数为0.2%时，聚氨酯复合材料的拉伸强度提升了18.35%，断裂伸长率增强了18.36%。化学改性的碳材料对聚氨酯表现出较好的增强增韧作用。

本文以异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）为改性剂对混合碳材料进行化学接枝改性，制备出NCO基团封端的活性GO和CNTs混合碳材料，将混合碳材料用于聚氨酯化学反应，在聚氨酯基体内构建多维复合结构，制备出GO和OH-MWCNTs协同复合的聚氨酯复合材料，提高了聚氨酯的耐老化性和导电性。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0161
收稿日期：2023-10-03
基金项目：海洋科技协同创新中心项目（22-05-CXZX-04-05-33）；山东省自然科学基金资助项目（ZR 2022 ME 216）；ZF快速扶持项目（80920010202）
通讯联系人：李再峰，主要从事功能高分子的合成、结构与性能的研究，E-mail: lizfengphd@126.com

1　实验部分

1.1　原料及试剂

氧化石墨烯:工业级,山东海科化工有限公司;羟基多壁碳纳米管:管径<8 nm,长度为10~30 μm,纯度>95%,北京德科岛金科技有限公司;聚四氢呋喃醚二醇(PTMG-1000):工业级,德国BSF;异佛尔酮二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯(TDI):工业级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;二甲亚砜(DMSO):分析纯,国药控股化学试剂有限公司;二甲硫基甲苯二胺(DMTDA):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;丙酮:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL):分析纯,青岛宇田化工有限公司。

1.2　多维碳材料/聚氨酯复合材料的制备

1.2.1　多维碳纳米材料MWCNTs-*g*-GO的制备:GO和OH-MWCNTs经干燥处理,分别在DMSO中超声0.5 h形成分散液。将10 mL IPDI和100 mL DMSO加入三口烧瓶中,搅拌加热至70 ℃后,缓慢滴加GO分散液,之后滴加3滴DBTDL,70 ℃搅拌3 h。之后再缓慢滴加OH-MWCNTs悬浮液至三口烧瓶,保持70 ℃搅拌反应8 h。混合物用分别用DMSO和丙酮洗涤2遍后常压脱出溶剂,得到异氰酸酯接枝型多维MWCNTs-*g*-GO粉体。GO,OH-MWCNTs和IPDI的质量比为2∶1∶100。

1.2.2　多维碳材料/聚氨酯复合材料(MWCNTs-*g*-GO@PU)的制备:将77.2 g PTMG-1000于100 ℃,1 h条件下进行除水处理,后降温至85 ℃,加入0.02 g MWCNTs-*g*-GO粉体,85 ℃搅拌1 h后,50 ℃缓慢滴加22.8 g TDI,78 ℃反应2 h。用真空泵抽出气泡,即得到聚氨酯预聚体,加入扩链剂12 g DMTDA,搅拌2~3 min,快速倒入硫化板模具中进行合模,硫化条件为100 ℃,1 h,得到MWCNTs-*g*-GO@PU复合材料,MWCNTs-*g*-GO质量分数分别为0.02%,0.05%,0.1%,0.15%和0.2%。

1.3　测试及表征

1.3.1　微观结构表征:采用日本日立公司生产的HT7800型透射电子显微镜(TEM),加速电压80 kV。

1.3.2　X射线衍射分析:采用日本理学公司的DMAX2500/PC型X射线衍射仪(XRD),扫描速度5 (°)/min,扫描范围3°~60°。

1.3.3　红外光谱分析:采用VERTEX 70型红外光谱仪(FT-IR,德国BRUKER),KBr晶体粉末压片,真空环境。聚氨酯复合材料采用ATR模式。波数400~4000 cm^{-1}。

1.3.4　X射线光电子能谱分析:采用赛默飞世尔科技K-Alpha X射线光电子能谱(XPS),测试元素为C,N和O。

1.3.5　力学性能测试:依照国标GB/T 528-2009对聚氨酯弹性体试样进行测试。使用江苏明珠试验机械有限公司生产的MZ-4000型拉伸试验机,拉伸速率

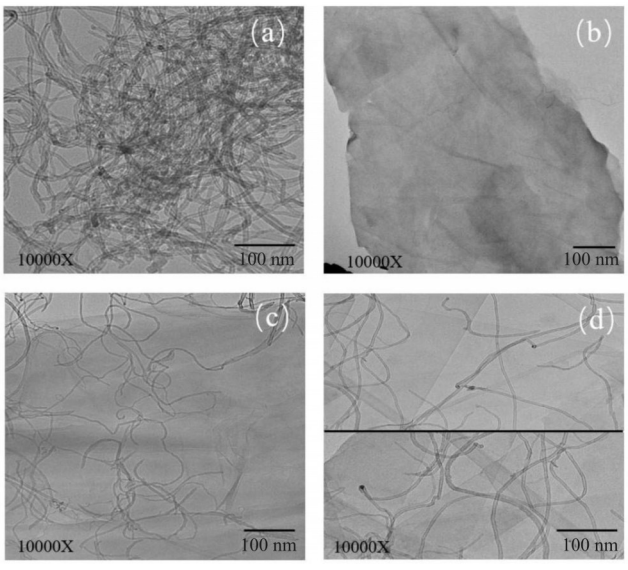


Fig. 1　TEM images of (a) OH-MWCNTs, (b) GO, (c) MWCNTs-*g*-GO and (d) MWCTs-*g*-GO@PU

500 mm/min。邵尔A硬度按照国标GB/T531.1-2008进行测试。

1.3.6 热空气老化试验：依照国标GB/T 528-2009对聚氨酯弹性体试样进行测试。将聚氨酯复合材料裁成哑铃条，热空气加速老化，温度150 ℃，达一定时间后取出，使用江苏明珠试验机械有限公司生产的MZ-4000型拉伸试验机，拉伸速率500 mm/min，进行力学性能测试。

1.3.7 导电性能测试：RTS-9四探针电阻率测量仪（广州四探针科技有限公司），试样为厚度2 mm的哑铃条。

2 结果与讨论

2.1 不同碳材料的形貌及XRD分析

Fig.1为OH-MWCNTs（a），GO（b），MWCNTs-*g*-GO（c）与MWCNTs-*g*-GO@PU（d）的TEM图，从图中可以明显观察到，混合碳材料经IPDI改性后，GO中多层石墨烯片的堆积现象消失，NCO@MWCNTs-*g*-GO中的石墨烯片层变得更透亮，碳纳米管较改性前的缠绕程度降低，变得较为分散。XRD的分析结果间接地支撑了这一现象。此外，对MWCNTs-*g*-GO@PU基体进行超薄切片得TEM图可以看出，碳管分散程度较好。

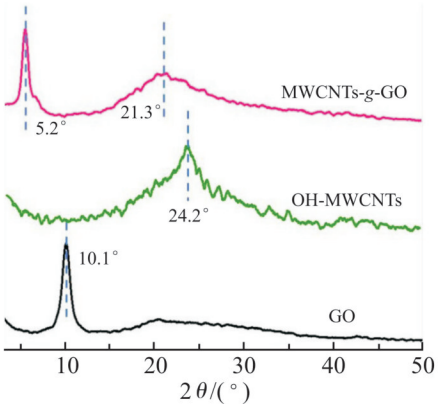


Fig. 2 XRD patterns of OH-MWCNTs, GO and MWCNTs-*g*-GO

Fig.2为GO，OH-MWCNTs和MWCNTs-*g*-GO的X射线衍射图谱。经IPDI改性后的MWCNTs-*g*-GO中保留着明显的GO衍射峰和MWCNTs衍射峰，GO衍射峰2θ由10.1°左移至5.2°，GO的层间距由0.87 nm扩大到为1.71 nm。多壁碳纳米管的衍射峰2θ由24.2°左移至21.3°。碳材料的表面羟基官能团经IPDI反应改性后，GO的二维片层层间距扩大，MWCNTs的一维结构未被破坏，且碳纳米管变得更易分散。

2.2 MWCNTs-*g*-GO和聚氨酯复合材料的红外及XPS分析

Fig.3为改性后的多维MWCNTs-*g*-GO，PU和MWCNTs-*g*-GO@PU的FT-IR谱图，从中可以看出，制备的MWCNTs-*g*-GO在2271 cm^{-1}出现清晰的NCO特征吸收谱带，1720 cm^{-1}的谱带归属于氨基甲酸酯基团中C=O的伸缩振动，3370 cm^{-1}处的吸收峰归属于氨基甲酸酯中—NH—的伸缩振动。实验数据表明，所制备的MWCNTs-*g*-GO是一种高活性的微纳碳材料，为后期该微纳碳材料参与聚氨酯的化学反应，实现化学接枝复合聚氨酯奠定了基础。MWCNTs-*g*-GO@PU的谱图中未出现2271 cm^{-1}的—NCO特征峰，证实MWCNTs-*g*-GO末端的—NCO官能团参与了聚氨酯的合成化学反应，MWCNTs-*g*-GO与聚氨酯基体形成化学交联，提高了碳纳米材料在复合材料中的分散性，实现较好的增强效应。

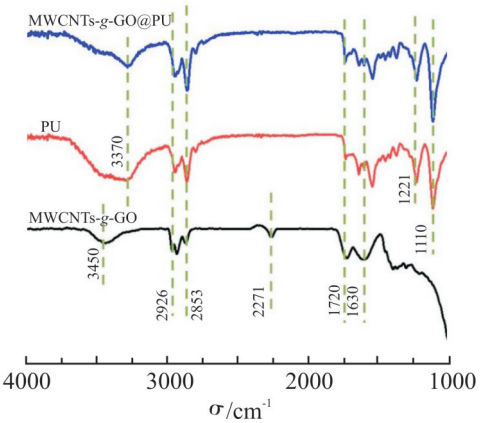


Fig. 3 FT-IR spectra of MWCNTs-*g*-GO, PU and MWCNTs-*g*-GO@PU

Fig.4为OH-MWCNTs，GO和MWCNTs-*g*-GO的XPS图谱。MWCNTs-*g*-GO在398 eV新增N1s峰，表明碳材料上的羟基转化成了氨基甲酸酯基团，这部分氧原子含量无变化，同时新增N含量为6.55%，O含量为19.42%，与羟基碳纳米管和氧化石墨烯的羟基氧原子和其他官能团的氧原子含量之和相当。XPS的数据有力支撑了IPDI成功接枝GO和MWCNTs的结论，与红外分析的结论一致。

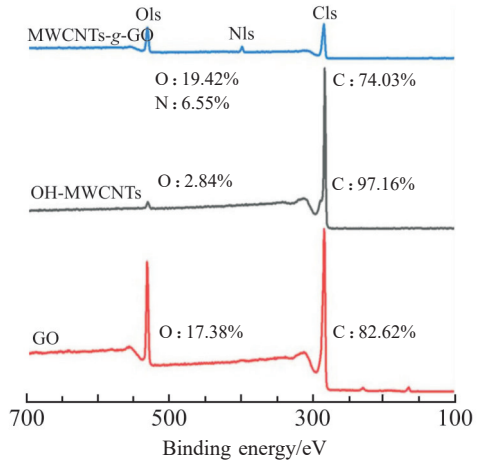


Fig. 4 XPS spectra of OH-MWCNTs, GO and MWCNTs-*g*-GO

2.3 MWCNTs-*g*-GO 含量对聚氨酯力学性能的影响

MWCNTs-*g*-GO对空白聚氨酯弹性体复合改性后,制备的聚氨酯复合材料的拉伸强度和定伸强度均高于空白试样。纳米复合的改性碳材料,在聚氨酯基体内发挥了刚性交联点的作用,随着多维MWCNTs-*g*-GO含量的增加,聚氨酯复合材料表现出硬度和定伸强度逐渐增加、断裂伸长率单调降低的规律。对拉伸强度而言,随着MWCNTs-*g*-GO添加量的增加,拉伸强度先增大后减小,当添加量为0.05%时,复合材料的拉伸强度达到最大值48.7 MPa,提高约23%。显然,制备的多维MWCNTs-*g*-GO除了能够参与分子主链化学接枝反应外,其超强的sp^2电子离域效应还与聚氨酯基体间的氢键化发生物理化学作用,即便在低含量0.05%时,MWCNTs-*g*-GO对聚氨酯也有显著的增强效果。当含量高于0.05%时,MWCNTs-*g*-GO填料聚集程度增加,聚氨酯复合弹性体的拉伸强度逐渐下降。

2.4 MWCNTs-*g*-GO添加量对聚氨酯复合材料老化性能的影响

碳材料稳定强烈的sp^2电子离域效应会离域掉基体内部多种自由基,表现出对自由基的捕捉作用[11]。150 ℃时,聚氨酯基体分子链上的氨基甲酸酯会发生缓慢的自由基老化降解,老化后分子链断裂,随着老化时间的延长,拉伸强度快速下降,如Fig.5所示。5 d后,空白PU拉伸强度下降到11 MPa,衰减率约为70%。碳材料质量分数为0.05%,0.1%和0.2%的聚氨酯强度均保持在30 MPa以上。当0.1%

Tab. 1 Effect of MWCNTs-*g*-GO@PU in content on the mechanical properties of PU composites

Samples	Tensile strength /MPa	Hardness /Shore A	100% Modulus strength/MPa	Elongation at break /%
PU blank sample	39.6±0.7	81±2	8.6±0.5	762±12
0.02%MWCNTs-*g*-GO/PU	45.4±0.8	83±1	9.2±0.4	665±15
0.05%MWCNTs-*g*-GO/PU	48.7±0.9	86±2	9.6±0.5	586±11
0.10%MWCNTs-*g*-GO/PU	46.8±0.8	91±2	9.9±0.5	558±12
0.15%MWCNTs-*g*-GO/PU	45.1±0.8	93±2	10.0±0.5	524±12
0.20%MWCNTs-*g*-GO/PU	40.5±0.9	95±1	10.2±0.5	501±10

Tab. 2 Retention of 7 d on the tensile strength of MWCNTs/PU composites at 150 ℃

Samples	Time/d						
	1	2	3	4	5	6	7
PU blank sample	91.4	80.6	62.6	39.4	28.3	24.1	20.5
0.02%MWCNTs-*g*-GO/PU	88.3	80.4	73.8	68.5	64.3	56.4	50.4
0.05%MWCNTs-*g*-GO/PU	91.2	86.4	82.5	77.0	73.7	68.4	62.6
0.10%MWCNTs-*g*-GO/PU	89.1	85.7	82.5	78.4	76.3	72.4	67.3
0.20%MWCNTs-*g*-GO/PU	90.1	87.4	84.7	82.2	80.5	76.3	73.6

含量的聚氨酯复合材料老化5 d后，拉伸强度为35.7 MPa，拉伸强度衰减率约为14%。Fig.5中聚氨酯弹性体的老化实验数据表明，MWCNTs-*g*-GO对聚氨酯弹性体耐热氧老化性能具有显著的提升作用[12]。且通过Tab.2力学强度保持率数据得出，随着碳材料含量增加，老化7 d后力学强度保持率逐渐增高。

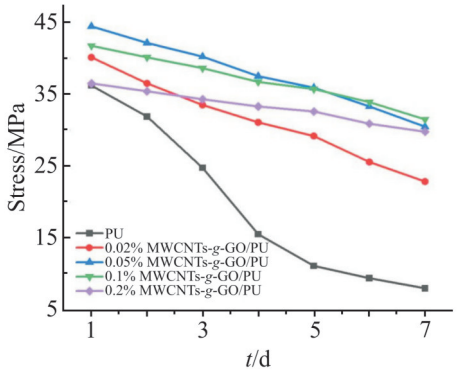


Fig. 5 Effect of aging time on the tensile strength of MWCNTs/PU composites at 150 ℃

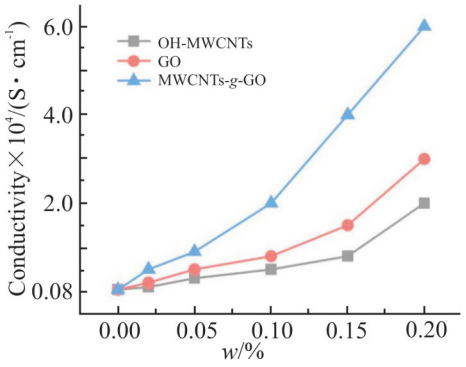


Fig. 6 Effect of carbon nano materials content on the electrical conductivity of polyurethane composites

2.5 MWCNTs-*g*-GO添加量对聚氨酯复合材料导电性能的影响

Fig.6为GO，OH-MWCNTs和MWCNTs-*g*-GO这3种碳材料添加量对聚氨酯弹性体导电性能的影响。在相同测试条件下，空白PU的电导率约为8.5×10^{-6} S/cm，属于不导电状态。碳纳米材料超强的sp^2电子离域效应，赋予了聚氨酯复合材料导电性[13]。从Fig.6可以明显看出，随着碳纳米材料含量的增加，3种复合材料导电性均成递增趋势[14]。与一维的多壁碳纳米管相比，高比表面积的二维GO提供了更多电子传输通道，相同的碳材料添加量，GO/聚氨酯复合材料导电性优于OH-MWCNTs/聚氨酯复合材料的性能。当添加量在0.1%以上时，由GO和OH-MWCNTs反应制备的多维MWCNTs-*g*-GO新型碳材料复合聚氨酯弹性体，导电性较一维、二维填料制备的聚氨酯显著提高，添加量为0.20%时，电导率高达6.12×10^{-4} S/cm，是空白样的76倍。其优异的导电能力可以解释为碳纳米管穿插到二维石墨烯片层间，构建了更大范围的多维电子离域结构[15]，形成导电性能更好的多维电子传输通道，从另一方面再次支撑了多维MWCNTs-*g*-GO具有更强的自由基捕捉作用，能够表现出更强大的抗热氧老化能力的结论。

3 结论

由异氟尔酮二异氰酸酯（IPDI）为改性剂，制备了NCO官能团封端的MWCNTs-*g*-GO高活性多维碳材料，改性后的GO层间距扩大到1.71 nm，能够较好地参与聚氨酯弹性体的固化反应，制备出新型聚氨酯碳材料复合材料。

改性碳材料MWCNTs-*g*-GO能够很好地在聚氨酯基体中发挥物理刚性交联点作用，促进了聚氨酯复合材料的硬度和定伸强度的提高，且对聚氨酯的耐热氧老化性能也具有显著的提升作用。基于多维碳材料的sp^2电子离域效应，能够形成导电性能更好的多维电子传输通道，制备的聚氨酯复合材料导电能力较一维、二维单一碳材料复合的聚氨酯弹性体高得多，多维MWCNTs-*g*-GO还表现出优异的自由基捕捉能力，较好地提升了抗热氧老化性能。

参考文献：

[1] Xie F W, Zhang T L, Bryant P, *et al*. Degradation and stabilization of polyurethane elastomers[J]. Progress in Polymer Science, 2019, 90: 211-268.

[2] Verma M, Chauhan S S, Dhawan S K, *et al*. Graphene nanoplatelets/carbon nanotubes/polyurethane composites as efficient shield against electromagnetic polluting radiations[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 120: 118-127.

[3] Kong D C, Wang P, Zhao L Y, *et al*. Fabrication and properties for novel graphene oxide powder with extra large interlayer spacing and high reactivity[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2021, 58: 156-164.

[4] Zhao L Y, Kong D C, Zhang Z, *et al*. Preparation of novel functionalized carbon nanotubes and composite application in polyurethane elastomers[J]. Polymer Bulletin, 2022, 79: 11139-11155.

[5] Wei X, Tao J M, Hu Y, *et al*. Enhancement of mechanical properties and conductivity in carbon nanotubes (CNTs)/Cu

matrix composite by surface and intratube decoration of CNTs[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 816: 141248.

[6] Huang C T, Kumar S L, Ariga K, *et al.* A graphene–polyurethane composite hydrogel as a potential bioink for 3D bioprinting and differentiation of neural stem cells[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2017, 5: 8854-8864.

[7] 付文, 王丽, 黄建宁, 等. 聚乙二醇功能化氧化石墨烯/聚氨酯复合材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(11): 101-109.
Fu W, Wang L, Huang J N, *et al*. Preparation and properties of polyethylene glycol functionalized graphene oxide/polyurethane composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(11): 101-109.

[8] Yang F C, Li Y F, Zhang S J, *et al.* Functionalization of multiwalled carbon nanotubes and related polyimide/carbon nanotubes composites[J]. Synthetic Metals, 2010, 160: 1805-1808.

[9] 赵立莹, 孔德成, 张曾, 等. 二异氰酸酯共价接枝碳纳米管的制备及对聚氨酯弹性体的复合改性[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(3): 56-61.
Zhao L Y, Kong D C, Zhang Z, *et al.* Preparation of diisocyanate covalently grafted carbon nanotubes and composite modification of polyurethane elastomers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38 (3): 56-61

[10] 李剑旻. 石墨烯/聚合物复合材料的制备及力学性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2022.
Li J M. Preparation and mechanical properties of graphene/polymer composite materials[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2022.

[11] Tang M Z, Xing W, Wu J R, *et al*. Graphene as a prominent antioxidant for diolefin elastomers[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 5942-5948.

[12] Qiu Y, Wang Z Y, Owens A C E, *et al*. Antioxidant chemistry of graphene- based materials and its role in oxidation protection technology[J]. Nanoscale, 2014, 6: 11744-11755.

[13] Govindaraj P, Sokolova A, Salim N, *et al*. Distribution states of graphene in polymer nanocomposites: a review[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 226: 109353.

[14] Wang Z Y, Zhou J P, Liang H B, *et al.* A novel polyurethane elastomer with super mechanical strength and excellent self-healing performance of wide scratches[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 149: 105943.

[15] Jyoti J, Singh B P. A review on 3D graphene–carbon nanotube hybrid polymer nanocomposites[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56: 17411-17456.

Preparation, Mechanical Properties and Functionality for Multidimensional Carbon/Polyurethane Composite Materials

Daozhuang Li, Xiaojing Wu, Fengling Wang, Zhengpeng Du, Rongqiang Cai, Xianliang Xia, Zaifeng Li
(*College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China*)

ABSTRACT: MWCNTs-*g*-GO highly active multidimensional carbon materials grafted with graphene oxide (NCO) functional groups were prepared by graft modification of mixture for graphene oxide and hydroxyl carbon nanotubes hybrid carbon materials (OH-MWCNTs) with isophorone diisocyanate, and then the novel polyurethane composites were prepared. Effect of MWCNTs-*g*-GO highly active multidimensional carbon materials on the mechanical properties, aging behavior and electrical conductivity were investigated, respectively. By XRD, the interlayer spacing of GO in the modified hybrid carbon material is enlarged from 0.87 nm to 1.71 nm, and the degree of carbon nanotube entanglement is significantly reduced, which effectively enhances the dispersibility of the carbon nanomaterials; with the increase of the content of multidimensional MWCNTs-*g*-GO, the mechanical properties of polyurethane were tested, and the hardness and fixed- extension strength are gradually increased, and the elongation at break is monotonically decreased and tensile strength is firstly increases and then decreases. When the content is 0.05%, the tensile strength is increased by 23% compared with that of the blank sample, and increased to 48.7 MPa; the decay rate after aging at 150 ℃ × 5 d is about 26.3%; and when the content is 0.20%, the electrical conductivity is about 6.12×10^{-4} S/cm, which is 76 times higher than that of the blank sample. Compared with single carbon materials such as GO or CNTs, multi- dimensional carbon nanomaterials exhibit more excellent reinforcement, thermal oxidation resistance, and conductivity effect on polyurethane.

Keywords: graphene oxide; hydroxyl carbon nanotubes; diisocyanate modification; polyurethane composites; mechanical properties