氧化石墨烯/聚氨酯复合材料的制备及性能研究

赵　健,张　琳,姬　敏

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院,山东 青岛　266042)

摘要:采用溶液共混浇注成膜法制备氧化石墨烯/热塑性聚氨酯(TPU)复合材料,并对其结构和性能进行研究。结果表明:氧化石墨烯在 TPU 基体材料中分散较好;随着氧化石墨烯用量(0～5 份)的增大,氧化石墨烯/TPU 复合材料的拉伸强度增大,拉断伸长率未明显下降;当相同用量(均为 1 份)的氧化石墨烯、碳纳米管、石墨和炭黑分别填充 TPU 时,氧化石墨烯/TPU 复合材料物理性能提高幅度最大,补强性能最好。

关键词:氧化石墨烯;热塑性聚氨酯;复合材料;物理性能

中图分类号:TQ334;TQ330.38　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1000-890X(2013)08-0453-05

热塑性聚氨酯(TPU)是一类以多异氰酸酯与多元醇反应制得的具有独特加工性能的高聚物,其强度和模量介于橡胶与塑料之间,具有优良的耐磨性能和承载性能、较大的撕裂强度以及优异的耐低温、耐油、耐臭氧等性能,这些都是一般橡胶和塑料所不及的,因此 TPU 广泛应用于医疗器械、制鞋业、电器业等行业[1-3]。但传统 TPU 材料存在耐热性能不好、强度偏低、可控降解困难等缺点,限制了其应用范围[4-5]。因此,有必要在 TPU 体系中添加稳定性好和强度高的填料,以期制备优良 TPU 复合材料,从而大幅度提高 TPU 的综合性能,同时降低成本。

石墨烯[6]自 2004 年被发现以来,由于其独特的二维结构、优良的性能和相对低廉的成本,非常适用于开发高性能聚合物复合材料[7]。L. C. Brison 等[8]发现加入石墨烯可以使聚甲基丙烯酸甲酯的模量、强度、玻璃化温度和热分解温度大幅度提高,并且石墨烯的作用效果远远好于单壁碳纳米管和天然膨胀石墨;发现加入 1 份功能化石墨烯,可使聚丙烯腈的玻璃化温度提高 40 ℃。J. J. Liang 等[9]制备了磺酸基以及异氰酸酯功能化石墨烯/TPU 复合材料,发现仅加入 1 份石墨烯就可使 TPU 复合材料的强度提高 75%,模量提高 120%。S. Stankovich 等[10]制备了石墨烯/聚苯乙烯纳米复合材料,发现加入 0.1 份石墨烯就可达到复合材料电导率的渗流阀值。

本工作采用溶液共混浇注成膜法制备氧化石墨烯/TPU 复合材料,并对其结构和性能进行研究。

1　实验

1.1　主要原材料

TPU,通用级,牌号为 89785,德国朗盛公司产品。多壁碳纳米管(MWNT),牌号为 MWNT-2040,长度为 1～2 μm,直径为 20～40 nm,纯度大于 95%;四氢呋喃,分析纯,天津市巴斯夫化工股份有限公司产品。炭黑 N220,德国德固赛公司产品。天然鳞片石墨,牌号 LC50-9999,粒径为 40 μm,纯度为 99.99%,青岛瑞盛石墨有限公司产品。

1.2　主要设备和仪器

101-1A 型电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司产品;DZF-6050 型真空干燥箱,上海索普仪器有限公司产品;TENSOR 27 型傅里叶转换红外光谱(FTIR)仪,德国布鲁克公司产品;JSM-6700 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品;D-MAX 2500/PC 型 X 射线衍射(XRD)仪,日本理学公司产品;HD-10 型厚度计,上海化工机械四厂产品;AI-700M 型拉伸试验

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50943026 和 51073082)

作者简介:赵健(1973—),男,山东济南人,青岛科技大学副教授,博士,主要从事高分子及碳纳米材料的研究工作。

机，中国台湾高铁科技股份有限公司产品；DMTS Eplexor 500 型动态力学谱仪，德国 Gabo 公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 氧化石墨烯

按文献[11-12]采用 Hummers 法制备氧化石墨烯。

1.3.2 TPU 复合材料

采用溶液共混浇注成膜法制备 TPU 复合材料。称取一定量干燥后的 TPU 和氧化石墨烯，分别溶解于四氢呋喃中，将氧化石墨烯分散液进行超声处理至均一分散液，然后将其倒入 TPU 溶液中，磁力搅拌 1 h 后超声震荡得均一混合液，抽去混合液中气泡；将混合液倒入自制的模具中，放入通风橱中静置，待四氢呋喃挥发后得复合材料膜，干燥至恒质量。

1.4 测试分析

1.4.1 SEM 分析

将复合材料在液氮中淬断后对断面进行喷金处理，采用 SEM 观察微观结构并拍照。

1.4.2 XRD 分析

氧化石墨烯和复合材料的结构采用 XRD 仪进行测试，试验条件为：反射模式，铜靶射线源，工作电压 40 kV，工作电流 100 mA，扫描速率 4 (°)·min^{-1}，步长 0.02°。

1.4.3 物理性能

复合材料的拉伸性能采用电子拉力机按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试，拉伸速率为 100 mm·min^{-1}。

1.4.4 动态力学性能

复合材料的动态力学性能采用动态力学谱仪进行测试，试验条件为：拉伸模式，温度 室温，频率 1 Hz，最大动态负荷 2 N。

2 结果与讨论

2.1 氧化石墨烯的结构

氧化石墨烯的 FTIR 谱和 XRD 曲线分别如图 1 和 2 所示。从图 1 可以看出，1 736，1 065 和 1 254 cm^{-1}处呈现出明显的氧化石墨烯含氧官能团特征吸收峰，1 736 cm^{-1}（C═O）和 1 065 cm^{-1}（C—O—C）处存在的特征吸收峰表明石墨已被氧化。

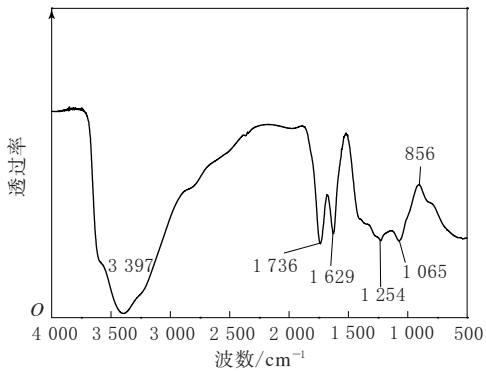


图 1 氧化石墨烯的 FTIR 谱

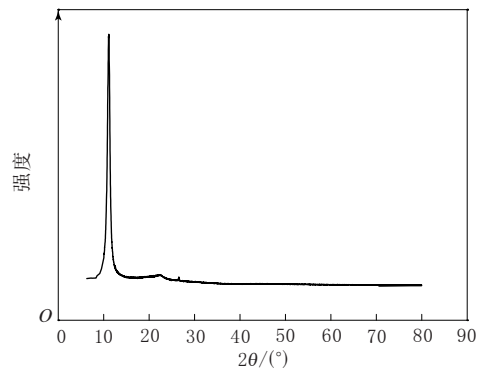


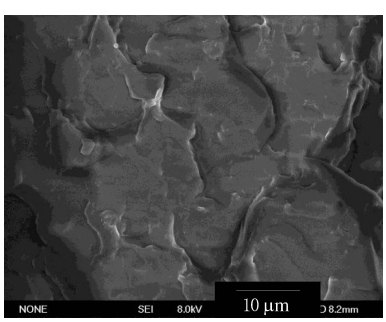
图 2 氧化石墨烯的 XRD 曲线

从图 2 可以看出，氧化石墨烯的层间距为 0.794 nm(11.1°)，天然石墨的层间距为 0.335 nm(26.6°)，氧化石墨烯的层间距更大，有利于 TPU 进入其片层之间，提高其分散性。

2.2 SEM 分析

氧化石墨烯/TPU 复合材料的 SEM 照片如图 3 所示。

从图 3 可以看出，氧化石墨烯较均匀地分散在 TPU 基体中，氧化石墨烯片层的厚度沿断面



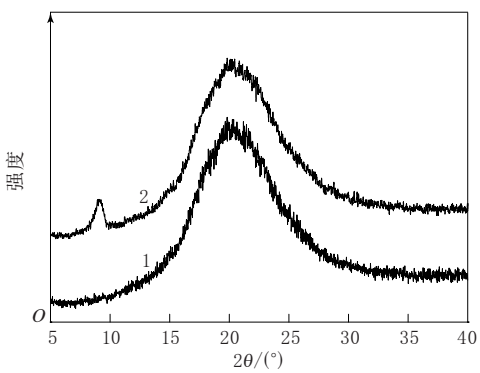
放大 2 000 倍。氧化石墨烯用量为 1 份。

图 3 氧化石墨烯/TPU 复合材料的 SEM 照片

端口到基体表面方向增大,说明氧化石墨烯片层被 TPU 基体包覆,界面结合力较强,也说明了通过溶液共混浇注法制备了分散性较好的氧化石墨烯/TPU 复合材料。分析认为,四氢呋喃是 TPU 的良溶剂,经超声处理得到的氧化石墨烯分散液中,其片层结构表面带有大量含氧官能团,使片层彼此靠静电排斥,不需要进一步表面处理或添加表面活性剂就可较好地分散在溶剂中。

2.3　XRD 分析

TPU 和氧化石墨烯/TPU 复合材料的 XRD 曲线如图 4 所示。



1—TPU;2—复合材料(氧化石墨烯用量为 1 份)。

图 4　TPU 和氧化石墨烯/TPU 复合材料的 XRD 曲线

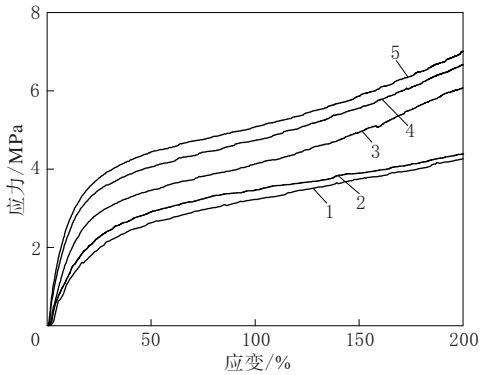
从图 4 可以看出:氧化石墨烯/TPU 复合材料除了在 20.2°处出现宽而弥散的 TPU 特征峰外,在 9.05°处出现尖锐的衍射峰;与氧化石墨烯特征峰(11.1°,见图 2)相比,此峰强度较低,衍射角度左移,层间距为 0.98 nm。这说明 TPU 分子链不仅插入氧化石墨烯片层中,而且相对分子质量较小的分子链可能插层到氧化石墨烯片层间,使氧化石墨烯片层间距增大,但还保留原来的方向,片层结构仍保留一定有序性。由此推断,在氧化石墨烯/TPU 复合材料中,同时存在剥离结构和插层结构的氧化石墨烯片层,分散性较好。

2.4　物理性能

2.4.1　氧化石墨烯用量的影响

氧化石墨烯用量对复合材料物理性能的影响如图 5 和 6 所示。

从图 5 和 6 可以看出,随着氧化石墨烯用量的增大,复合材料 100%和 200%定伸应力均增大,拉断伸长率没有明显下降。分析认为:一方面由于氧化石墨烯的物理性能较好;另一方面由于



氧化石墨烯用量/份:1—0;2—0.5;3—1;4—3;5—5。

图 5　氧化石墨烯用量对复合材料应力-应变(0～200%)曲线的影响

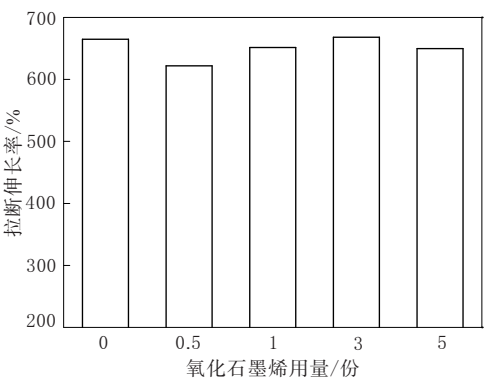


图 6　氧化石墨烯用量对复合材料拉断伸长率的影响

TPU与氧化石墨烯间的界面结合力较强,氧化石墨烯可分担一部分聚合物所承载的力,有利于外界能量的转移与消耗,提高复合材料的物理性能。

2.4.2　填料品种的影响

当填料用量相同(均为 1 份)时,MWNT、石墨、炭黑和氧化石墨烯填充 TPU 复合材料的定伸应力如表 1 所示。

表 1　填料品种对 TPU 复合材料定伸应力的影响　　MPa

项　目	填料品种			
	MWNT	石墨	炭黑	氧化石墨烯
100%定伸应力	3.19	3.18	3.03	3.63
200%定伸应力	4.10	3.90	3.89	4.64

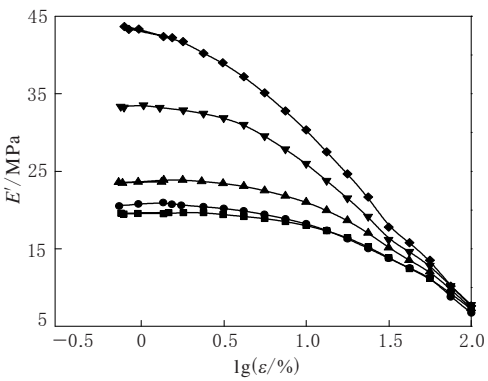
从表 1 可以看出,石墨和炭黑填充 TPU 复合材料的定伸应力较小,氧化石墨烯/TPU 复合材料的定伸应力最大。分析认为:一是由于氧化石墨烯引入部分含氧官能团后,分散性以及与基

体的相容性明显提高；二是由于 TPU 硬段中的供氢基团（—NH—）可以与氧化石墨烯片层上供电基团（C═O）形成氢键，有利于应力传递和能量消耗。由于 MWNT 在基体中易团聚，因此其补强性能不如氧化石墨烯，而传统的三维材料的补强效果不如纳米填料好。

2.5 动态力学性能

2.5.1 氧化石墨烯用量的影响

氧化石墨烯用量对复合材料动态力学性能的影响如图 7 和 8 所示。



氧化石墨烯用量/份：■—0；●—0.5；▲—1；▼—3；◆—5。

图 7 氧化石墨烯用量对复合材料储能模量（E'）-应变（ε）关系曲线的影响

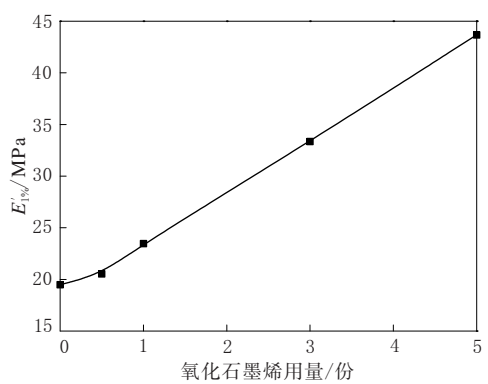


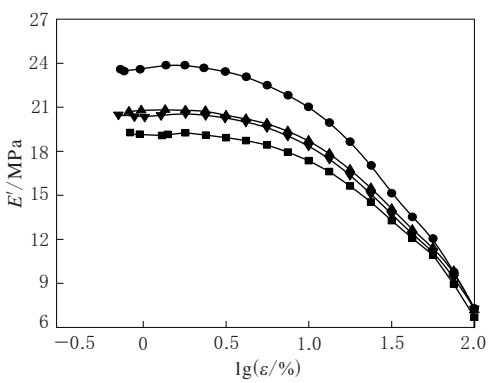
图 8 氧化石墨烯用量对复合材料 ε 为 1%时的 E'（$E'_{1\%}$）的影响

从图 7 可以看出：随着氧化石墨烯用量的增大，氧化石墨烯/TPU 复合材料的 E' 依次增大；与添加 3 份氧化石墨烯的复合材料对比，当 ε 较小时，添加 5 份氧化石墨烯复合材料的 E' 明显增大；随着 ε 的增大，氧化石墨烯/TPU 复合材料的 E' 与 TPU 差别越来越小；当应变为 100%时，几种复合材料的 E'-lgε 曲线基本重合，说明随着 ε 的增大，且氧化石墨烯用量达到一定量时，其作用越来越小。此现象可以用 Payne 效应来解释，当 ε 增大到一定程度后，填料在材料中形成的网络结构逐渐遭破坏，一方面是因为随着 ε 的增大填料产生聚集，另一方面可能是因为填料与 TPU 之间形成的氢键遭破坏。

从图 8 可以看出：当氧化石墨烯用量较小时，复合材料的 $E'_{1\%}$ 增幅较小；随着氧化石墨烯用量增大，复合材料的 $E'_{1\%}$ 增幅变大；当氧化石墨烯用量为 1 份左右时，可视为 $E'_{1\%}$ 增大转折点，复合材料的 E' 直线上升。这说明当氧化石墨烯用量突破一定值后，氧化石墨烯分散于 TPU 基体中形成网络结构，TPU 的物理性能明显提高。

2.5.2 填料品种的影响

分别添加 1 份 MWNT、石墨、炭黑和氧化石墨烯的 TPU 复合材料的动态力学性能如图 9 所示。



●—氧化石墨烯；▲—炭黑；▼—石墨；■—WMNT。

图 9 填料品种对复合材料 E'-lgε 曲线的影响

从图 9 可以看出，氧化石墨烯/TPU 复合材料的 E' 远大于其他填料填充 TPU 复合材料。结合物理性能考虑可以得出，氧化石墨烯作为补强填料填充 TPU 时，复合材料具有优异的物理性能和动态力学性能，说明氧化石墨烯作为活性填料具有较大的研究价值。

3 结论

（1）氧化石墨烯/TPU 复合材料中同时存在插层结构和剥离结构，相互间的界面结合力较强。随着氧化石墨烯用量的增大，复合材料的拉伸强度增大，拉断伸长率未明显下降，储能模量依次升高且增幅增大。

(2)当分别填充 1 份氧化石墨烯、石墨、炭黑和 WMNT 时,氧化石墨烯填充 TPU 复合材料的物理性能提高幅度最大,其补强性能最好,储能模量增幅最大。

参考文献:

[1] Hannes F. Reactive Hot Melt Systems[J]. Material Techniques,1990,78(3/4):93-96.

[2] 王静荣,谢华清. 聚氨酯/碳纳米管复合材料的研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料,2008(4):53-56.

[3] 赵正平,栾道成. 聚氨酯/纳米无机粒子复合材料研究[J]. 绍兴文理学院学报,2008,28(10):34-37.

[4] Brown W,Lowry D R E,Smith L E. Kinetics of Hydrolytic Aging of Polyester Urethane Elastomers[J]. Macromolecules,1980,13(2):248-252.

[5] Pegoretti A,Fambri L,Penati A,et al. Hydrolytic Resistance of Model Poly(ether urethane ureas) and Poly(ester urethane ureas)[J]. Journal of Applied Polymer Science,1998,70(3):577-586.

[6] Novoselov K S,Geim A K,Morozov S V,et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. Science,2004,306(5696):666-669.

[7] 黄毅,陈永胜. 石墨烯的功能化及其相关应用[J]. 中国科学. B 辑:化学,2009,39(9):887-896.

[8] Brison L C,Ramanathan T,Piner R D,et al. Functionalized Graphene Sheets for Polymer Nanocomposites[J]. Nature Nanotechnology,2008,3(6):327-331.

[9] Liang J J,Xu Y F,Huang Y,et al. Infrared-triggered Actuators from Graphene-based Nanocomposites[J]. Journal of Physical Chemistry C,2009,113(22):9921-9927.

[10] Stankovich S,Piner R D,Chen X Q. Stable Aqueous Dispersions of Graphitic Nanoplatelets via the Reduction of Exfoliated Graphite Oxide in the Presence of Poly(sodium 4-styrenesulfonate)[J]. Journal of Materials Chemistry,2006,16(2):155-158.

[11] Hummers W S,Offeman R E. Preparation of Graphitic Oxide[J]. Journal of the American Chemical Society,1958,80(6):1339.

[12] 傅玲,刘洪波,邹艳红,等. Hummers 法制备氧化石墨时影响氧化程度的工艺因素研究[J]. 炭素,2005(4):10-14.

收稿日期:2013-02-21

Preparation and Properties of Graphene Oxide/Polyurethane Composites

ZHAO Jian,*ZHANG Lin*,*JI Min*

(Qingdao University of Science and Technology,Qingdao　266042,China)

Abstract:The graphene oxide/thermoplastic polyurethane(TPU) composites were prepared by solution blending and casting film method,and their structure and properties were investigated. The results showed that,graphene oxide was well dispersed in the TPU matrix. As the addition level(within 0～5 phr) of graphene oxide increased,the tensile strength of graphene oxide/TPU composites increased,and the elongation at break didn't have any obvious decrease. Compared with carbon nanotube,graphite or carbon black,when the addition level of filler was 1 phr,the TPU composites filled with grapheme oxide showed better physical properties.

Key words:graphene oxide;thermoplastic polyurethane;composite;physical property

一种用丙烯酸酯橡胶改性的软质 PVC 塑料

中图分类号:TQ333.97;TQ334.2　　**文献标志码**:D

由江苏恒峰线缆有限公司申请的专利(公开号　CN 101942161A,公开日期　2011-01-12)"一种用丙烯酸酯橡胶改性的软质 PVC 塑料",涉及的丙烯酸酯橡胶改性软质 PVC 塑料配方为:PVC树脂　90～110,轻质碳酸钙　35～45,丙烯酸酯橡胶　15～25,乙烯-丙烯酸共聚物　2～5,增塑剂　55～65,复合稳定剂　3～7,润滑剂　2～5,抗氧剂　0.1～0.5。该丙烯酸酯橡胶改性软质 PVC 塑料具有优异的耐热油和耐热氧老化等性能,可用于制备电缆护套,特别是矿用电缆护套。

(本刊编辑部　赵　敏)