

异氰酸酯化碳纳米管/热塑性聚氨酯 复合材料的原位制备及性能研究

白静静¹ 胡国胜^{1*} 张静婷¹ 刘冰肖¹ 王玉龙¹ 李振中²

(1.中北大学高分子与生物工程研究所,太原 030051;2.太原工业学院-材料工程系,太原 030008)

摘 要 选用聚氨酯常用原料甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)对碳纳米管(CNT)进行表面改性,制得异氰酸酯功能化 CNT(CNT-NCO);再经原位聚合使 CNT-NCO 参与聚氨酯基体聚合反应,制备 CNT-NCO/热塑性聚氨酯弹性体(TPU)复合材料。采用 FT-IR、TG、DSC、XRD、SEM、维卡软化温度和拉力试验机等测试手段,表征分析了 CNT-NCO 的表面结构及其含量对 CNT-NCO/TPU 复合材料结构与性能的影响。结果表明,TDI 成功对 CNT 进行了表面改性;CNT-NCO 的加入降低了 TPU 微相的分离程度,其异相成核作用提高了 TPU 硬段相的结晶性能;CNT-NCO/TPU 复合材料耐热性能和力学性能明显提高,与纯 TPU 相比,当 CNT-NCO 含量为 0.1%(wt,质量分数)时,复合材料维卡软化温度提高 32℃,拉伸强度提高约 15MPa,断裂伸长率提高约 21%。

关键词 碳纳米管,表面改性,热塑性聚氨酯,复合材料,原位合成

In-situ polymerization and property of CNT-NCO/TPU composite

Bai Jingjing¹ Hu Guosheng¹ Zhang Jingting¹ Liu Bingxiao¹ Wang Yulong¹ Li Zhenzhong²

(1.Institute of Macromolecules and Bioengineering,North University of China,Taiyuan 030051;
2.Department of Materials Engineering,Taiyuan Institute of Technology,Taiyuan 030008)

Abstract The isocyanate functionalized carbon nanotubes (CNT-NCO) were synthesized with toluene-2,4-diisocyanate (TDI), which was one common monomer for synthesizing polyurethane, and further polymerized with the other raw materials of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) *via in situ* polymerization to prepare a series of CNT-NCO/TPU composites with different CNT-NCO contents. The structure of CNT-NCO was characterized and the influences of the dosage of CNT-NCO on the structure and properties of CNT-NCO/TPU were studied by FT-IR, TG, DSC, XRD, SEM, the vicat softening temperature and the mechanical property. The results demonstrated that TDI successfully grafted onto CNT. For the TPU matrix, the incorporation of CNT-NCO can decrease the extent of microphase separation and improved the crystallinity of hard segment as a heterogeneous nucleation agent. In comparison with the pristine TPU, the thermal properties and mechanical properties of CNT-NCO/TPU were enhanced markedly. When the mass fraction of CNT-NCO was 0.1wt%, the vicat softening temperature raised by 32℃, the tensile strength increased almost 15MPa, and the elongation at break increased about 21%.

Key words carbon nanotube, surface modification, thermoplastic polyurethane, composite, In-situ polymerization

热塑性聚氨酯弹性体(TPU)是一种由软段(低聚物多元醇)和硬段(二异氰酸酯和小分子扩链剂)组成的嵌段聚合物,具有独特的微相分离结构和宽广的性能可调节范围,已被广泛用于泡沫、涂料、纤维、薄膜等诸多领域^[1]。但其不足之处在于制品的耐热性能、机械性能、电性能等较差,因而限制了

TPU 在某些领域的应用^[2-3]。

碳纳米管(CNT)为准一维碳纳米材料,具有优异的电、热、机械等性能,被广泛用于聚合物基纳米复合材料领域^[4-5]。但是,纳米填料在聚合物基体中极易团聚,本身的优异性能无法充分发挥。在制备复合材料之前,对纳米填料进行表面化学改性被认

作者简介:白静静(1986-),女,博士,讲师,主要研究方向为聚合物基复合材料。

联系人:胡国胜(1959-),男,博士,教授,主要研究方向为高性能聚合物材料。

为是一种行之有效的方法。Song 等^[6]采用异氰酸酯对 CNT 进行表面改性,之后与聚氨酯溶液混合,制备了具有良好分散性的聚氨酯基复合涂层,涂层热稳定性明显提高。贾欣桦等^[7]为了改善 CNT 的分散性能,将含有氨基的低聚对位芳纶与羧基 CNT 反应,制备的表面修饰 CNT 可以在多种有机溶剂中稳定分散,与聚氯乙烯混合后制得了力学性能显著提高的复合膜材料。

为了获得更好的填料分散体系,原位聚合法在纳米复合材料的发展过程中应运而生:将纳米填料分散在适当的聚合物单体中,继而引发单体聚合生成聚合物基纳米复合材料。Askari 等^[8]采用原位聚合法将含氨基的 CNT 与聚氨酯原料反应,制备了填料分散良好的聚氨酯基复合材料,复合材料耐热性能和机械性能明显提高。Wu 等^[5]在丙交酯(LA)开环聚合生成聚乳酸的同时,将 LA 接枝到 CNT 上,制备了聚乳酸基复合膜材料,发现改性后的 CNT 具有优异的分散性和基体相容性,显著提高了材料的机械性能和热性能。

为了充分发挥 CNT 的优异性能,本研究首先选用聚氨酯常用原料——甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)对 CNT 进行表面改性,制备具有化学反应活性的异氰酸酯功能化 CNT(CNT-NCO);再采用原位聚合法,使 CNT-NCO 参与到聚氨酯基体的聚合反应过程中,制备 CNT-NCO/TPU 复合材料,研究 CNT-NCO 的加入及其含量变化对复合材料结构与性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

多壁 CNT(纯度>97%,外径范围 40~60nm,长度>5 μ m),深圳碳纳米港有限公司;聚己内酯(PCL,数均分子量 2000,工业级),淄博华天橡塑科技有限公司;甲苯-2,4-二异氰酸酯和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),均为工业级,烟台万华聚氨酯股份有限公司;1,4-丁二醇(BDO)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),均为分析纯,四川天华富邦化工有限责任公司;二月桂酸二丁基锡(分析纯),上海化学试剂公司。

电子天平(AR1140),上海杰力仪器有限公司;超声波清洗机(SB-3200DTDN),宁波新芝生物科技股份有限公司;真空干燥箱(DZF-2001),上海浦东

科学仪器有限公司;平板硫化仪(BP-8170-A-207),东莞市宝品精密仪器有限公司;傅里叶变频红外光谱仪(FT-IR,Bruker Tensor 27 型),布鲁克光谱仪器公司;热失重分析仪(TG/TDG,TA Q5000 型),美国 TA 仪器公司;差示扫描量热仪(DSC,TA-Q20 系列),美国 TA 仪器公司;X 射线衍射仪(XRD,SmartLab 系列),日本株式会社理学公司;维卡软化点测试仪(HDT/V-2203 型),承德市金建检测仪器有限公司;拉力试验机(Gotech AI-7000M 型),台湾高铁检测仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,KYKY-EM3800 型),北京中科科仪股份有限公司。

1.2 试样制备

1.2.1 碳 CNT 的酸化处理

称取 5g CNT 于三口烧瓶内,缓缓加入体积比为 3:1 的浓硫酸和浓硝酸混合液 280mL,搅拌的同时超声波分散 1~1.5h;60℃油浴冷凝回流,搅拌反应 3h;反应液自然冷却至室温,抽滤,去离子水洗涤至滤液为中性;滤饼放入 80℃干燥箱干燥至恒重,研磨,过筛,得到酸化 CNT(CNT-COOH)。

1.2.2 CNT-NCO 的合成

称取上述制备的 2.5g CNT-COOH 于三口烧瓶中,加入无水甲苯 150mL, N_2 保护下,搅拌同时超声波分散 0.5~1h;油浴加热至 60℃,加入 25g TDI(过量)和 3 滴二月桂酸二丁基锡催化剂,搅拌反应 10h;抽滤,用无水甲苯洗涤(除去表面吸附的未反应 TDI)至滤液中无 TDI(依据 ISO 14896—2009 标准滴定);将滤饼置于 45℃真空干燥箱干燥 12h,研磨,过筛,得到产物 CNT-NCO,放置于真空干燥皿备用。

1.2.3 CNT-NCO/TPU 复合材料的制备

采用原位聚合法制备 CNT-NCO/TPU 复合材料:称取计量 CNT-NCO[分别为 TPU 重量的 0.1%(wt,质量分数,下同)、0.3%和 0.5t%]于三口烧瓶中,依次加入计量 MDI 和 PCL,加热至 80℃,恒温反应 2h,得到异氰酸酯基团(NCO)封端的预聚体,依据 ISO 14896—2009 标准滴定 NCO 含量;取 100g 预聚体,加入计量 BDO,快速搅拌至出现类似凝胶化现象时,迅速倾倒入 120℃涂有脱模剂的模具中,平板硫化机加压 10MPa 熟化 0.5h;脱模,试片于 100℃烘箱内后熟化 24h;室温放置 1 周后进行性能测试与表征。所有试样 TPU 基体的原料摩尔比为 PCL:MDI:BDO=1:2:1。CNT-NCO/TPU 复合材料制备流程如图 1 所示。

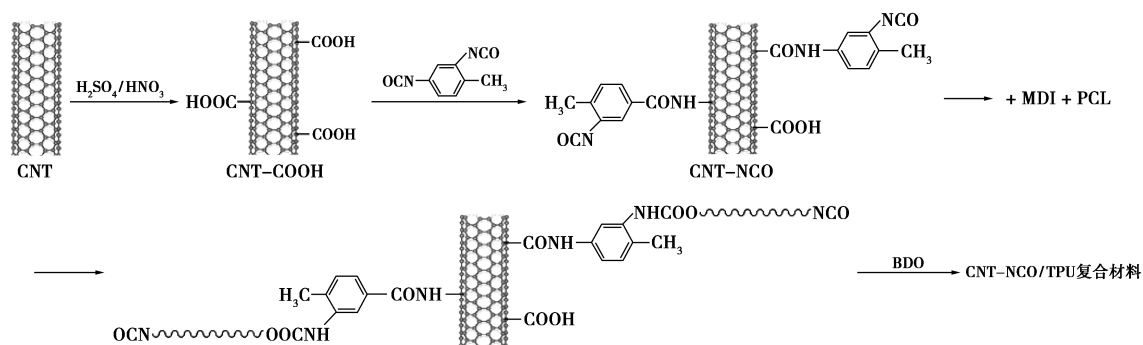


图1 异氰酸酯功能化 CNT 及其 TPU 复合材料原位制备流程

1.3 试样表征与性能测试

红外光谱测试采用 Bruker Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪测定;热失重分析采用 TA Q5000 型热重分析仪测试, N_2 氛围, 室温至 600°C , 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 差示扫描量热仪采用 TA-Q20 系列, N_2 保护, 将样品从室温降至 -80°C , 再升温至 250°C , 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; X 射线衍射仪采用 SmartLab 9kW, 2θ 范围 $10 \sim 40^\circ$, 扫描速率为 $0.08^\circ/\text{s}$; 维卡软化温度测定采用承德市金建检测仪器有限公司维卡软化点测试仪, 依据 GB/T 1633—2000 测试; 力学性能采用 Gotech AI-7000M 型拉力试验机测试, 依据 GB/T 528—2009, 拉伸速度 $500\text{mm}/\text{min}$; 扫描电子显微镜采用 KYKY-EM3800 型观察样品拉伸测试后的断面。

2 结果与讨论

2.1 CNT-NCO 的结构分析

2.1.1 FT-IR 分析

CNT 的表面功能化改性选用聚氨酯常用原料 TDI。TDI 分子结构中含有两个 NCO 基团, 其中 4 位 NCO 反应活性比 2 位 NCO 大的多。因此, CNT 表面的活性羧基会优先与 4 位 NCO 反应, 同时留下 2 位 NCO 基团, 这为 CNT 表面共价连接可聚合单体提供了途径^[9]。

图 2 为 CNT、CNT-COOH 和 CNT-NCO 的 FT-IR 谱图, 由图可见, CNT 经酸化处理后得到的 CNT-COOH, 在 1720 、 1400 和 1200cm^{-1} 附近出现羧酸基团 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰、 $\text{O}-\text{H}$ 变形振动峰和 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰。异氰酸酯功能化 CNT 后得到的 CNT-NCO, 3300cm^{-1} 处出现了 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰; 1640cm^{-1} 和 1545cm^{-1} 处出现了新的红外吸收峰, 分别归属于酰胺基团中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰和 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动与 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动的耦合峰^[10]。值得注意的是, CNT-NCO 在 2275cm^{-1} 处出现明显

的 NCO 基团特征吸收峰, 表明未参与化学反应的 NCO 基团被保留下来。另外, 1200cm^{-1} 附近出现 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动吸收峰, 指纹区出现苯环吸收峰。综上表明, TDI 分子已通过酰胺键成功连接到 CNT 表面, 并在 CNT 表面留下未反应的活性 NCO 基团。

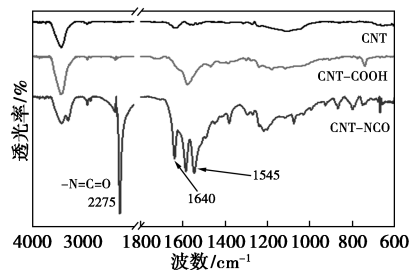


图2 CNT、CNT-COOH 和 CNT-NCO 的 FT-IR 谱图

2.1.2 TG/DTG 分析

图 3 为 CNT、CNT-COOH 和 CNT-NCO 的 TG/DTG 曲线, 由图可见, CNT 在整个测试温度范围内基本没有重量损失, 具有良好的热稳定性。CNT-COOH 表现出酸化 CNT 特有的热失重曲线特征^[11]。相对 CNT 和 CNT-COOH 的热失重过程, CNT-NCO 的热失重过程略显复杂, 在 200°C 附近有一个小的失重, 这可能是由于 CNT 表面含氧官能团的分解^[12]; 在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 范围内, CNT-NCO 发生明显失重, 结合相应的 DTG 曲线可以看

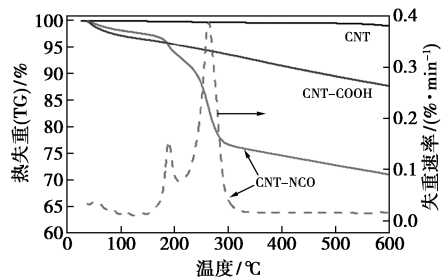


图3 CNT、CNT-COOH 和 CNT-NCO 的 TG 曲线及 CNT-NCO 的 DTG 曲线

出,该过程的最大失重速率发生在约 260℃,为 CNT 表面 TDI 的分解过程^[6]。

2.1.3 分散性实验结果分析

将等量 CNT-COOH 和 CNT-NCO 超声分散在无水 DMF 中(浓度 1mg/mL),静置观察分散情况,结果见图 4。借助超声波分散,CNT-COOH 和 CNT-NCO 最初都在 DMF 中形成了均匀的分散液[图 4(a)]。然而,仅放置 2h[图 4(b)],CNT-COOH/DMF 分散液就发生了大量沉淀,而 CNT-NCO/DMF 分散液中没有观察到明显沉降现象,说明 CNT-NCO 分散稳定。静置 7d 后[图 4(c)],CNT-COOH 已基本全部沉淀,试管内分层明显,上层液澄清;而 CNT-NCO 在 DMF 中仍没有观察到明显沉降现象,说明 CNT-NCO 在 DMF 中具有良好的分散性。CNT 表面功能化改性过程中,表面亲水性基团与 TDI 分子发生反应,降低了材料的亲水性,同时表面引入的疏水性苯环及异氰酸酯基团等提高了疏水性能,因此 CNT-NCO 可以稳定地分散在有机溶剂中^[13]。另外,CNT 表面共价接枝的 TDI 分子可有效防止填料骨架之间的直接接触,这也有利于 CNT-NCO 在有机相中的分散。因此,分散性实验可用于评估 CNT-NCO 增强 TPU 的能力。

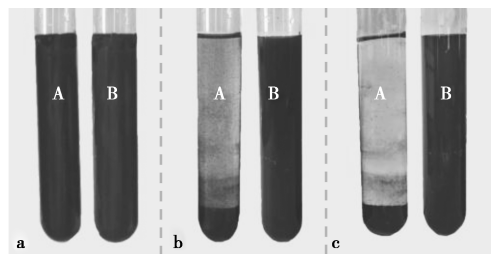


图4 CNT-COOH(A)和 CNT-NCO(B)在 DMF 中的分散性实验图
[(a)超声后;(b)2h;(c)7d]

2.2 CNT-NCO/TPU 复合材料的结构与性能测试

图 5 为 TPU 和 CNT-NCO/TPU 复合材料的 DSC 曲线,由图可见,CNT-NCO 的加入及其含量变化对复合材料内部微观结构产生了影响。由图可见,纯 TPU 基体的软段玻璃化转变温度(T_{gs})约为 -44.86℃,CNT-NCO 的加入使复合材料 T_{gs} 移向高温;纯 TPU 基体在 47.86℃和 64.41℃归因于软段熔融(T_{ms})和硬段玻璃化转变(T_{gh})的双吸热峰,也因 CNT-NCO 的加入融合为一个单峰,且略向低温方向移动,说明 CNT-NCO 的加入使 TPU 基体的微相分离程度减弱。这是由于在原位聚合过程

中,CNT-NCO 表面活性 NCO 基团与软段 PCL 的羟基发生化学反应,限制了软段部分的链段运动,继而降低了 TPU 体系中软段相与硬段相的微相分离程度^[14]。另外,所有材料在 120~250℃很宽的温度范围内出现多个 TPU 硬段相的熔融吸热峰,其中约 125℃的熔融峰最明显,且随 CNT-NCO 含量增加明显移向高温。这表明在体系当中充当硬段部分的 CNT-NCO 具有异相成核的作用,可以促进 TPU 硬段相的结晶。当 CNT-NCO 添加量为 0.1%时, T_{gs} 和 T_{mh} 提高最明显;继续增加填料含量, T_{gs} 和 T_{mh} 反而降低,说明 CNT-NCO 含量为 0.1%时,填料对复合材料内部结构的影响最显著。这与体系当中填料的分散状态有关,填料添加量越大,分散越困难。只有当填料均匀分散,TPU 和 CNT-NCO 之间存在强烈的界面相互作用时,填料对聚合物体系内部结构的影响才会最显著^[15]。

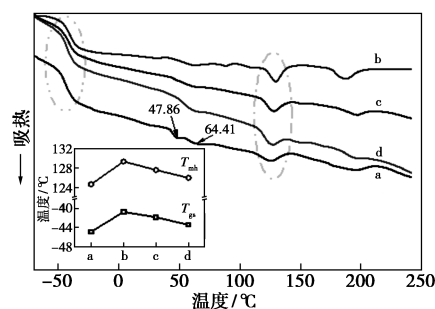


图5 TPU(a)和 CNT-NCO/TPU 复合材料(b—d)的 DSC 曲线
(插图为 TPU 及其复合材料的 T_{gs} 和 T_{mh})
[(b)0.1%;(c)0.3%;(d)0.5%]

图 6 为不同 CNT-NCO 含量 TPU 复合材料的广角 XRD 谱图,由图可见,各材料均在 $2\theta=20^\circ$ 附近出现宽的吸收峰,且各吸收峰的形状基本不变。说明所有材料均具有相似的内部聚集态结构,且都为非晶结构占主导。另外,CNT-NCO/TPU 复合材料的峰强度大于纯 TPU,说明 CNT-NCO 的加入提

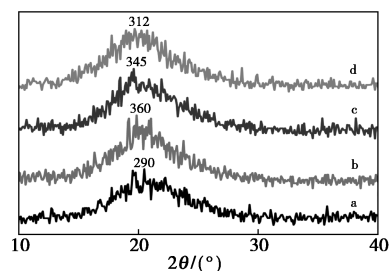


图6 TPU(a)和 CNT-NCO/TPU 复合材料(b—d)的 XRD 谱图
[(b)0.1%;(c)0.3%;(d)0.5%]

高了体系内部结构的有序度。当 CNT-NCO 添加量为 0.1% 时,复合材料峰强度最大;之后随填料含量增加,峰强度略有减小。这与 DSC 的测试结果一致,表明加入一定量的 CNT-NCO 可促进 TPU 体系当中有序结构的形成,但当添加量继续增大时,由于填料分散困难,该效应会有所减弱。

表 1 列出了不同 CNT-NCO 含量 TPU 复合材料的维卡软化温度,由表可见,CNT-NCO/TPU 复合材料的维卡软化温度明显高于纯 TPU,其中 CNT-NCO 含量为 0.1% 的复合材料的维卡软化温度比纯 TPU 高出 32℃,说明 CNT-NCO 的加入提高了复合材料的抗热变形性能。CNT 本身具有优异的热性能,可提高材料的抗热变形能力。另外,该体系中反应性 CNT-NCO 参与 TPU 基体的聚合反应,生成具有微交联网状结构的复合材料,使高分子链段运动受到限制,构象改变需要更高的能量,所以复合材料抗热变形能力提高。当填料含量继续增加时,由于填料分散变得困难,故 CNT-NCO/TPU 复合材料维卡软化温度呈下降趋势。

表 1 不同 CNT-NCO 含量 TPU 复合材料的维卡软化温度

CNT-NCO 含量/%	0.0	0.1	0.3	0.5
维卡软化点/℃	55	87	76	60

图 7 是不同 CNT-NCO 含量对复合材料力学性能的影响图,由图可见,CNT-NCO/TPU 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均高于纯 TPU。当 CNT-NCO 含量为 0.1% 时,相比纯 TPU,复合材料拉伸强度提高约 15MPa,断裂伸长率提高约 21%,说明 CNT-NCO 的加入对复合材料具有既增强又增韧的效果。由于 CNT 本身具有极好的机械性能,表面改性后生成的 CNT-NCO 提高了填料在聚合物基体中的分散性,以及填料与聚合物之间的界面相互作用,使得 CNT-NCO/TPU 复合材料在外力作用下,可以有效地将载荷从聚合物基质转移到纳米填料,发挥 CNT 的增强效应,所以复合材料综

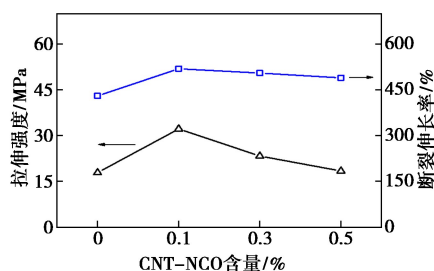


图 7 不同 CNT-NCO 含量 TPU 复合材料的力学性能

合力学性能较高。但填料添加量越大,因在基体中分散不均导致性能略有降低。此外,复合材料断裂伸长率的变化趋势与拉伸强度基本一致,这可能是由于 CNT-NCO 在体系当中充当交联点作用,致使 CNT-NCO/TPU 复合材料的破坏需要更高的能量,因此表现出更高的韧性^[16]。

图 8 为纯 TPU 和 CNT-NCO/TPU 复合材料拉伸样条断面的 SEM 图。由图可见,纯 TPU 基体[图 8(a)]的断裂表面粗糙,有着明显的丝状聚合物,说明 TPU 主要通过其内部高分子链的形变来消散外力作用能,体现了典型的韧性。当添加 CNT-NCO 后[图 8(b)—(d)],复合材料的断面变得相对光滑,说明复合材料刚性得到提高。对比 b、c、d 图,发现随着 CNT-NCO 含量的增加,复合材料断裂表面的粗糙程度略有增加,材料刚性呈减弱趋势,这为复合材料的拉伸强度变化提供了佐证。可见,SEM 分析进一步说明了填料 CNT-NCO 对 CNT-NCO/TPU 复合材料具有增强作用。

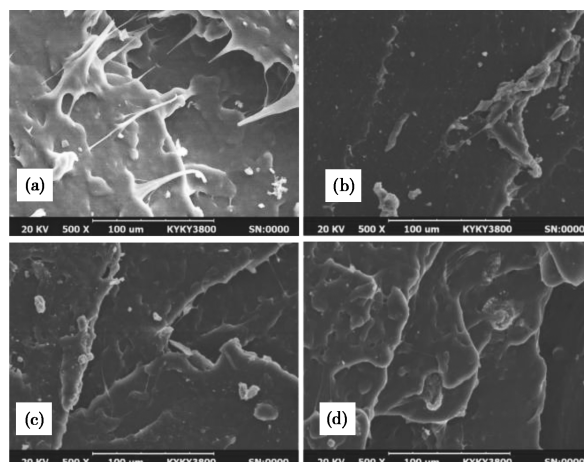


图 8 TPU(a)和 CNT-NCO/TPU 复合材料(b—d)的拉伸样条断面的 SEM 图

[(b)0.1%;(c)0.3%;(d)0.5%]

3 结论

本研究选用聚氨酯常用原料 TDI 对 CNT 进行表面改性,制备了异氰酸酯功能化碳纳米管(CNT-NCO),FT-IR 和 TG 分析表明,TDI 成功接枝改性了 CNT;分散性实验表明,CNT-NCO 可长时间稳定分散在 DMF 中。将 CNT-NCO 作为填料,采用原位聚合使 CNT-NCO 参与到聚氨酯基体的聚合反应过程中,制备了一系列填料含量不同的 CNT-NCO/TPU 复合材料。

CNT-NCO 在聚合物基体中的良好分散,CNT-

NCO 与 TPU 基体之间强的界面化学键作用,以及 CNT-NCO 多功能交联点在体系当中形成的微交联网络结构,是引起 CNT-NCO/TPU 复合材料结构与性能变化的主要原因。与纯 TPU 基体相比,CNT-NCO/TPU 复合材料高分子链段运动受阻,体系硬段相与软段相之间的混乱度增加,微相分离程度降低;高分子链构象改变需要更高的能量,抗热变形性能提高;外力作用能得到有效的消散,拉伸强度和断裂伸长率提高。当 CNT-NCO 含量为 0.1% 时,CNT-NCO/TPU 复合材料的维卡软化温度提高 32℃,拉伸强度提高约 15MPa,断裂伸长率提高约 21%。

参考文献

- [1] Yamasaki S, Nishiguchi D, Kojio K, et al. Effects of aggregation structure on rheological properties of thermoplastic polyurethanes[J]. *Polymer*, 2007, 48: 4793-4803.
- [2] Shahabadi S I S, Kong J, Lu X. Aqueous-only, green route to self-healable, UV-resistant, and electrically conductive polyurethane/graphene/lignin nanocomposite coatings [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5(4): 3148-3157.
- [3] Sadasivuni K K, Ponnammma D, Kumar B, et al. Dielectric properties of modified graphene oxide filled polyurethane nanocomposites and its correlation with rheology[J]. *Compos Sci Technol*, 2014, 104: 18-25.
- [4] Khan U, May P, O'Neill A, et al. Tuning the mechanical properties of composites from elastomeric to rigid thermoplastic by controlled addition of carbon nanotubes[J]. *Small*, 2011, 7(11): 1579-1586.
- [5] Wu G H, Liu S Q, Wu X Y, et al. The effect of carbon nanotubes-grafted lactide on the mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) biocomposites [J]. *J Reinf Plast Comp*, 2017, 36(9): 655-666.
- [6] Song H J, Zhang Z Z, Men X H. Surface-modified carbon nanotubes and the effect of their addition on the tribological behaviour of a polyurethane coating[J]. *Eur Polym J*, 2007, 43: 4092-4102.
- [7] 贾欣桦, 曲荣君, 孙昌梅, 等. 低聚对位芳纶化学修饰多壁碳纳米管的制备及性能[J]. *高分子学报*, 2018(7): 1-8.
- [8] Askari F, Barikani M, Barmar M, et al. Polyurethane/amino-grafted multiwalled carbon nanotube nanocomposites: microstructure, thermal, mechanical, and rheological properties[J]. *J Appl Polym Sci*, 2016, 133: 44411.
- [9] Zhao C G, Ji L J, Liu H J, et al. Functionalized carbon nanotubes containing isocyanate groups[J]. *J Solid State Chem*, 2004, 177: 4394-4398.
- [10] Lin P, Meng L H, Huang Y D, et al. Simultaneously functionalization and reduction of graphene oxide containing isocyanate groups[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 324: 784-790.
- [11] Kong H, Gao C, Yan D Y. Functionalization of multiwalled carbon nanotubes by atom transfer radical polymerization and defunctionalization of the products[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(11): 4022-4030.
- [12] Kumar A R S, Piana F, Mićušik M, et al. Preparation of graphene derivatives by selective reduction of graphite oxide and isocyanate functionalization[J]. *Mater Chem Phys*, 2016, 182: 237-245.
- [13] Stakovich S, Piner R D, Nguyen S T, et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets[J]. *Carbon*, 2006, 44: 3342-3347.
- [14] Barick A K, Tripathy D K. Preparation and characterization of thermoplastic polyurethane/organoclay nanocomposites by melt intercalation technique: effect of nanoclay on morphology, mechanical, thermal, and rheological properties[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117(2): 639-654.
- [15] Zheng Q, Zuo M. Investigation of structure and properties for polymer systems based on dynamic rheological approaches [J]. *Chinese J Polym Sci*, 2005, 23(4): 341-354.
- [16] Ma Y Y, Yi G B, Wang J C, et al. Shape-controllable and tailorable multiwalled carbon nanotube/MnO₂/shape memory polyurethane composite film for supercapacitor[J]. *Synthetic Met*, 2017, 223: 67-72.

收稿日期: 2018-09-27

(上接第 59 页)

- [19] Chao M. Synthesis and characterization of semicrystalline polyimides containing bridged linkages[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2018, 2018: 1-7.
- [20] Jiang S H, Hou H Q, Agarwal S, et al. Polyimide nanofibers by "green" electrospinning via aqueous solution for filtration applications[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(9): 4797-4804.
- [21] 张燕, 职欣心, 武晓, 等. 聚酰亚胺材料在智能制造领域的应用进展[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(5): 1-4.
- [22] Guo Y Q, Xu G J, Yang X T, et al. Significantly enhanced and precisely modeled thermal conductivity in polyimide nanocomposites with chemically modified graphene via in situ polymerization and electrospinning-hot press technology [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(12): 3004-3015.
- [23] Yi B, Zhao Y T, Tian E L, et al. High-performance polyimide nanofiber membranes prepared by electrospinning[J]. *High Performance Polymers*, 2018, 31(4): 438-448.
- [24] Kohse S, Grabow N, Schmitz K P, et al. Electrospinning of polyimide nanofibres-effects of working parameters on morphology[J]. *Current Directions in Biomedical Engineering*, 2017, 3(2).
- [25] Lasprilla B J, Álvarez L M, Lagaron J M. The influence of electrospinning parameters and solvent selection on the morphology and diameter of polyimide nanofibers[J]. *Materials Today Communications*, 2018, 14: 1-9.
- [26] 易波, 赵运涛, 李静, 等. 电纺聚酰亚胺/氧化石墨烯复合纳米纤维膜的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(5): 64-67.

收稿日期: 2019-07-16