

# 碳纳米管表面的氨基化修饰及其聚脲基纳米复合材料的制备和力学性能研究

安萍萍<sup>1</sup> 邹 威<sup>2</sup> 张 晨<sup>2</sup> 杜中杰<sup>2</sup> 密建国<sup>1\*</sup>

(北京化工大学: 1. 化学工程学院; 2. 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 设计了一种碳纳米管表面氨基化修饰及其聚脲基纳米复合材料的分子设计和制备方法。首先,通过混酸氧化处理得到羟基化碳纳米管;其次,以原位聚合法,通过聚丙烯酸中羧基和碳纳米管表面羟基的酯化反应,将聚丙烯酸接枝到碳纳米管表面;最后,通过接枝聚丙烯酸和端氨基聚醚 D-400 的酰胺化反应,在碳纳米管表面实现氨基官能化修饰。将氨基修饰的碳纳米管均匀分散在端氨基聚醚固化剂混合物中,进而与端异氰酸根预聚物组分反应得到碳纳米管/聚脲基纳米复合材料。经测试可知,氨基化碳纳米管质量分数为 0.7% 时,在聚脲基体中分散比较均匀,且聚脲的拉伸强度比原始碳纳米管修饰的聚脲增加了 40%。

**关键词:** 聚脲; 碳纳米管; 纳米复合材料; 表面改性; 机械性能

**中图分类号:** TQ639

## 引 言

聚脲弹性体是 20 世纪 80 年代研制的一种新型材料,具有较高的机械性能,优异的耐磨、防湿滑、防腐蚀等优异的理化性能<sup>[1]</sup>,可以作为无溶剂、无污染的绿色环保涂料。碳纳米管自 1991 年被发现<sup>[2]</sup>以来,因其特异的结构,具有很好的力学性能,可以提高聚合物基体材料的综合性能,是近年来制备纳米复合材料的热门研究方向<sup>[3-4]</sup>。

由于碳纳米管表面非极性的结构,很难实现在强极性的聚合物基体中的分散,需要预先通过表面修饰,使碳纳米管同基体树脂具有相似的结构或极性,帮助其分散并同时提高界面结合。Huang 等<sup>[5]</sup>利用超声波震荡碳纳米管与 poly(propionylet hyleneimine-co-ethylenimine) 反应进行功能化修饰时,提高了碳纳米管功能化修饰的效果,但是碳纳米管与聚合物之间的结合是氢键结合,结合力较弱。Lin 等<sup>[6]</sup>先对碳纳米管酸氧化处理,之后利用碳纳米管管壁上的羧基和聚乙烯醇发生酯化反应制备得到聚乙烯醇功能化碳纳米管;马金等<sup>[7]</sup>通过混酸氧化得

到羟基化碳纳米管,然后以原位聚合法制备得碳纳米管/聚脲基纳米复合材料。二者均是利用酸化法对碳纳米管进行修饰,碳纳米管表面的活性基团较少,与聚合物结合时容易发生团聚。

高超等<sup>[8]</sup>以酰氯化法制备得氨基化碳纳米管,通过碳纳米管上的氨基与异氰酸酯反应得到聚脲修饰的碳纳米管,碳纳米管表面的聚脲表现为花朵等形态。本文借鉴文献<sup>[8]</sup>中碳纳米管上的氨基基团和异氰酸酯反应,制备得到聚脲基复合材料。这种方法不仅能够增加碳纳米管表面的活性基团,还能够使碳纳米管作为反应物参与反应,连接到聚脲基体的分子链中,使二者界面结合更强。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

二苯甲烷二异氰酸酯(MDI, MM103C, 异氰酸根质量分数 29.45%), 巴斯夫公司;端氨基聚醚 Jeffamine D-400(官能度 2, 数均分子量 400)、端氨基聚醚 Jeffamine D-2000(官能度 2, 数均分子量 2000)、端氨基聚醚 Jeffamine T-5000(官能度 3, 数均分子量 5000)、二乙基甲苯二胺 DETDA, 美国 Huntsman 公司;碳纳米管, 纯度 > 95%, 直径 10 ~ 90 nm, 长度 0.5 ~ 500 nm, 中国深圳纳米港;浓硫酸(98%), 浓硝酸(70%), 北京顺义县李遂化工厂;丙酮, 分析纯, 北京化工厂;丙烯酸, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂;偶氮二异丁腈(AIBN), 化学纯, 国药集团化学试

收稿日期: 2011-03-14

基金项目: 第 13 届中日国际合作项目(2010DFA52070)

第一作者: 女, 1985 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: mijg@mail.buct.edu.cn

剂有限公司。

## 1.2 氨基化碳纳米管的制备

### 1.2.1 羟基化碳纳米管

如文献[9]中的混酸氧化法,制备羟基化碳纳米管。先将 600 mg 的碳纳米管与 20 mL 浓硫酸混合,室温下磁力搅拌 24 h。然后再将 20 mL 浓硝酸加入到烧瓶中,140 °C 下磁力搅拌并冷凝回流 30 min。之后用蒸馏水多次洗涤过滤,干燥,制备得到羟基化碳纳米管。

### 1.2.2 羧基化碳纳米管

首先将 100 mL 单口烧瓶抽真空,除去水气,充氮气。称量 100 mg 羟基改性碳纳米管,置于单口烧瓶中,再次抽真空充氮气。以对流的方式将 80 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)注入单口烧瓶中。超声 30 min 后,再将 1 mL 的丙烯酸注射到单口烧瓶中,超声 30 min。将 50 mg 偶氮二异丁腈溶于 10 mL 的 DMF 中,之后将其注射到单口烧瓶中,超声 30 min。然后在 60 °C 恒温油浴中加热并磁力搅拌 5 h。取出用蒸馏水多次洗涤并真空抽滤,然后用丙酮多次洗涤并真空抽滤除去水分子。在 60 °C 的真空中干燥至质量恒定。

### 1.2.3 氨基化碳纳米管

将 100 mL 单口烧瓶抽真空,除去水气,充氮气。将 100 mg 羧基化碳纳米管置于单口烧瓶中。再次抽真空充氮气,再以对流的方式将 80 mL 的 DMF 注入单口烧瓶中,超声 30 min。称量 4 g 端氨基聚醚 D400 溶解于 20 mL 的 DMF 中,注射到单口烧瓶中,再次超声 30 min。放入 70 °C 恒温油浴中加热并磁力搅拌 24 h。将液体冷却后,用蒸馏水多次洗涤并真空抽滤。在 60 °C 的真空中干燥至质量恒定,即得氨基化碳纳米管。

## 1.3 碳纳米管/聚脲纳米复合材料的制备

### 1.3.1 异氰酸根预聚物

称量一定量的 MDI 和 D-2000 置于烧瓶中,在 60 °C 的恒温油浴里反应 30 min,得到异氰酸根预聚物组分。

### 1.3.2 氨基聚醚固化剂

称量一定量的氨基改性碳纳米管和端氨基聚醚混合物扩链剂,二者混合并超声 3 h,得到端氨基聚醚混合物扩链剂组分。

### 1.3.3 碳纳米管/聚脲基纳米复合材料

将异氰酸根预聚物组分和端氨基聚醚混合物扩链剂组分等体积喷涂成型,室温下养护 7 d,即制备

得氨基化碳纳米管/聚脲基纳米复合材料。

## 1.4 测试和表征

采用 Nicolet-Nexus67 型红外光谱仪做红外线光谱分析。取出保存在干燥器内的溴化钾粉末 100 mg 左右,置于洁净的玛瑙研钵中,加入 1 mg 原始碳纳米管或者羧基化碳纳米管,研磨均匀后在红外烤箱中烤 5 min 左右,尽可能排除样品中的水分,压片,测样。

采用 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱测试仪做 X 射线光电子能谱测试。将硅片置于小烧杯中,用无水乙醇清洗,再用丙酮浸泡 10 min 左右,晾干。将碳纳米管及氨基化碳纳米管水溶液滴在干净的硅片上,待溶剂完全挥发后,测样。

采用德国 Nicolet Instrument 公司的 TASC 414/4 型热重分析仪做碳纳米管热失重曲线的测定,氮气流速为 20 mL/min,升温速度为 10 °C/min。

采用抽提法测定凝胶质量分数。将材料薄膜剪成(0.15 ± 0.05)g 的样条,一个样品剪 5 个样条,在抽提器中,以丙酮作为溶剂,50 °C 恒温加热,冷凝回流 12 h。取出样品,在 60 °C 的真空中干燥至质量不变。

使用 Instron 1121 型拉力机做力学性能的拉伸测试。将复合材料薄膜裁剪成哑铃状(平行长度约 20 mm,宽度约 4 mm),一个样品裁剪 5 个,选用 5 KN 传感器,500 mm/min 拉伸速率测试。

采用 S-4700 型扫描电子显微镜做 SEM 测试。将样品裁成细长条后用液氮冷淬猝断,取自然断面,断面喷金。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳纳米管表面的化学结构

如图 1 所示,与原始碳纳米管(谱线 a)相比,羧基化碳纳米管(谱线 b)在 1740 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是酯基中的碳氧双键所引起的,2925 cm<sup>-1</sup> 附近的双峰为聚丙烯酸中亚甲基伸缩振动引起的,3204 cm<sup>-1</sup> 处是羧基中的羟基的红外特征吸收峰。由此说明通过原位聚合的反应,聚丙烯酸成功接枝到混酸氧化处理的碳纳米管表面,实现羧基修饰。

### 2.2 碳纳米管表面元素组成

由图 2 谱线 a 可知,原始碳纳米管表面只有 C 元素和少量的 O 元素,碳纳米管主要是由 C 骨架和少量的含氧集团组成,没有其他杂元素。从图 2 谱线 b 可以看出,经过氨基化,碳纳米管表面出现 N

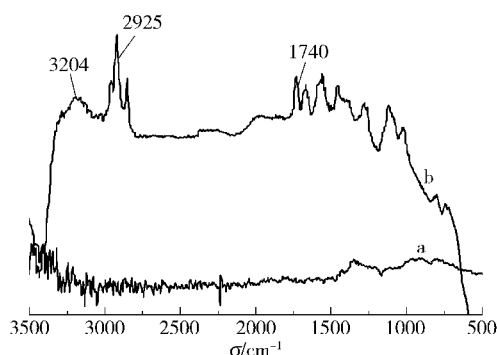


图1 原始碳纳米管(a)和羧基化碳纳米管(b)的FT-IR图谱

Fig. 1 FT-IR spectra of raw MWNTs (a) and carbonyl-functionalized MWNTs (b)

元素,并且O元素含量增加。表1中,原始碳纳米管中C元素的原子分数为97%,O元素为3%;氨基化后,C元素的原子分数降至72%,O元素上升至26%,新出现的N元素为2%。由此可以判断,通过聚丙烯酸的桥连,成功将端氨基聚醚D-400接枝到碳纳米管表面,实现了表面氨基化修饰。

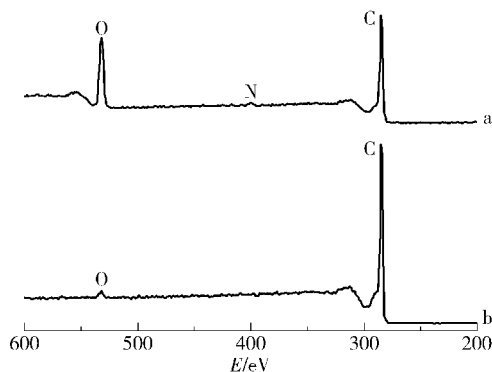


图2 原始碳纳米管(a)和氨基化碳纳米管(b)的XPS谱图

Fig. 2 XPS spectra of raw MWNTs (a) and amine-functionalized MWNTs (b)

表1 碳纳米管的元素原子分数

Table 1 Elemental composition of MWNTs before and after amine-functionalization

元素	x/%	
	原始碳纳米管	氨基化碳纳米管
C	97	72
O	3	26
N	0	2

### 2.3 碳纳米管的热失重分析

如图3所示,原始碳纳米管(曲线a)随着温度

的升高,其质量几乎不变,说明碳纳米管对热不敏感,很稳定,因为原始碳纳米管表面缺陷较少,结构稳定。聚丙烯酸改性碳纳米管(曲线b)与氨基化碳纳米管的重量都是随温度的升高而降低,最后,下降趋势平缓,说明碳纳米管表面接枝的聚合物被完全降解。当800℃时,聚丙烯酸接枝的碳纳米管的剩余质量为84%,氨基化碳纳米管的剩余质量为79%。由此可知,聚丙烯酸接枝的碳纳米管成功氨基化。

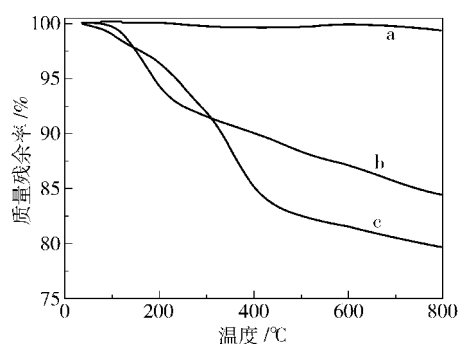


图3 原始碳纳米管(a),聚丙烯酸改性碳纳米管(b)和氨基化碳纳米管(c)的热失重曲线

Fig. 3 TG traces of raw MWNTs (a), carbonyl-functionalized MWNTs (b) and amine-functionalized MWNTs (c)

### 2.4 复合材料的凝胶质量分数

由图4可知,随着氨基改性碳纳米管质量分数的增加,复合材料的凝胶质量分数呈上升趋势,从未添加碳纳米管时的90%增至碳纳米管质量分数为1%时的98.5%。由此可以证明,氨基官能化修饰的碳纳米管以共价键形式连接到聚合物分子链中,提高了复合材料的交联程度。

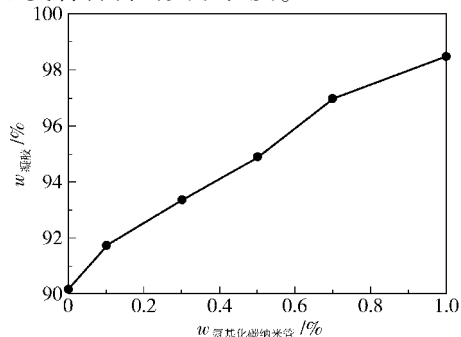


图4 氨基化碳纳米管质量分数对聚脲基复合材料凝胶质量分数的影响

Fig. 4 The dependence of the gel content of MWNTs/PU nanocomposites on the content of amine-functionalized MWNTs



## 2.5 复合材料的拉伸强度和断面形貌

由图 5(a)可知,随着原始碳纳米管质量分数的增加,复合材料的拉伸强度呈现下降趋势。因为原始碳纳米管在聚脲基体中产生团聚,与基体的界面结合力差(由图 6(a)可知)。图 5(b)中,复合材料的拉伸强度随着氨基化碳纳米管质量分数的增加呈现先升高后下降的趋势,在氨基化碳纳米管质量分数为 0.7% 时达到最为合适的交联度,样条拉伸强度从未添加时的 41.9 MPa 增加到最大值 58.7 MPa,增幅 40%。与文献[7]中羟基改性碳纳米管相比,本实验中的碳纳米管表面具有更多的活性基团,且活性较大,与异氰酸根更容易反应,在聚脲中能产生更大程度的交联,当交联度过大的时候,聚脲的拉伸强度就会下降,所以会在 0.7% 出现最大值 58.7 MPa。图 6(b)中,氨基化碳纳米管分散均匀,由此可知碳纳米管经过氨基化,可以有效地改善在基体中的分散性。此外,可以看出碳纳米管并未从树脂基体中直接拔出,说明由于碳纳米管通过氨基与聚脲基体形成以共价键形式过度的界面结构,增强了二者的界面结合力。所以,复合材料的拉伸强度随着氨基化碳纳米管质量分数的增加而上升。

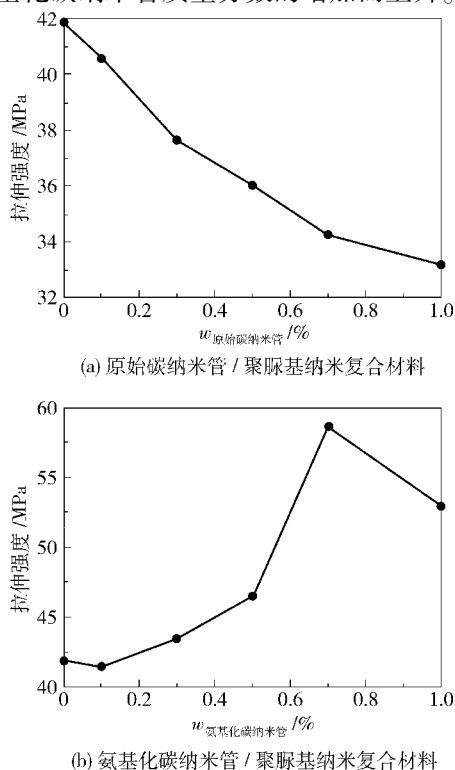
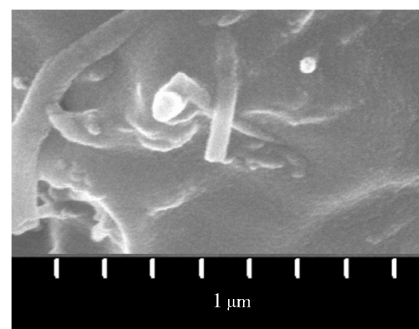
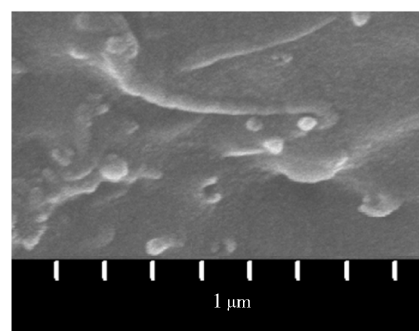


图 5 碳纳米管质量分数对聚脲基纳米复合材料拉伸强度的影响

Fig. 5 The dependence of the tensile strength of MWNTs/PU nanocomposites on the content of MWNTs



(a) 原始碳纳米管 / 聚脲基纳米复合材料



(b) 氨基化碳纳米管 / 聚脲基纳米复合材料

图 6 聚脲基纳米复合材料断面的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of the fracture surface of MWNTs/PU nanocomposites

## 3 结论

(1) 对碳纳米管进行化学修饰得到氨基化碳纳米管,氨基化碳纳米管能够均匀分散在端氨基聚醚固化剂混合物中,进而与端异氰酸根预聚物组分反应制备得碳纳米管/聚脲纳米复合材料。

(2) 复合材料的交联度随着氨基化碳纳米管质量分数的增加而增大,在碳纳米管质量分数为 0.7% 时拉伸强度出现最高值 58.7 MPa,较纯树脂体系增加 40%。

## 参考文献:

- [1] 钟鑫,杜根洲,蒋玉涛,等. 喷涂聚脲防腐弹性涂料[J]. 现代涂料与涂装, 2007, 10(2): 5-10.  
Zhong X, Du G Z, Jiang Y T, et al. Anti-corrosive spray polyurea elastomer [J]. Modern Paint & Finishing, 2007, 10(2): 5-10. (in Chinese)
- [2] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Letters to Nature, 1991, 354: 56-59.
- [3] 贾润萍,陶丽,滕娜. 等离子体诱导接枝聚合修饰碳纳米管及其环氧树脂复合材料[J]. 新型碳材料, 2010, 25(6): 470-474.  
Jia R P, Tao L, Teng N. Functionalization of CNTs using

- plasma-induced graft polymerization and the properties of their composites with epoxy resin[J]. *New Carbon Materials*, 2010, 25(6): 470–474. (in Chinese)
- [4] 薛伟, 尹桂. 高强度碳纳米管/聚合物复合材料的制备和应用[J]. *江苏化工*, 2007, 35(3): 1–7.
- Xue W, Yin G. Preparation and application of high strength carbon nanotubes/polymer composites[J]. *Jiangsu Chemical Industry*, 2007, 35(3): 1–7. (in Chinese)
- [5] Huang W J, Lin Y, Taylor S, et al. Sonication-assisted functionalization and solubilization of carbon nanotubes[J]. *Nano Letters*, 2002, 2(3): 231–234.
- [6] Lin Y, Zhou B, Shiral Fernando K A, et al. Polymeric carbon nanocomposites from carbon nanotubes functionalized with matrix polymer[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 7199–7204.
- [7] 马金, 高新田, 吴伟锋, 等. 碳纳米管/聚脲纳米复合材料的制备和性能[J]. *涂料工业*, 2010, 40(11): 24–26.
- Ma J, Gao X T, Wu W F, et al. Preparation and properties of MWNTS/polyurea nanocomposites[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2010, 40(11): 24–26. (in Chinese)
- [8] Gao C, Jin Y Z, Kong H, et al. Polyurea-functionalized multiwalled carbon nanotubes: synthesis, morphology, and raman spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(24): 11925–11932.
- [9] Liu Y X, Du Z J, Zhang C, et al. Surface covalent encapsulation of multiwalled carbon nanotubes with poly(acryloyl chloride) grafted poly(ethylene glycol)[J]. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 2006, 44: 6880–6887.

## Surface amino-grafting of multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) and the preparation and mechanical properties of polyurea composites filled with the amino-functionalized MWCNTs

AN PingPing<sup>1</sup> ZOU Wei<sup>2</sup> ZHANG Chen<sup>2</sup> DU ZhongJie<sup>2</sup> MI JianGuo<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering; 2. The Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The preparation of polyurea composites filled with amine-functionalized multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) is described. First, MWNTs were oxidized in mixed acid to generate hydroxyl groups on their surfaces. Then, polyacrylic acid was covalently grafted onto the surface of the MWNTs through esterification of polyacrylic acid with the surface hydroxyl groups. Finally, poly(propionylethylenimine-co-ethylenimine) was reacted with the polyacrylic acid groups and became grafted onto the surface of MWNTs. The resulting amine-functionalized MWNTs were mixed with poly(propionylethylenimine-co-ethylenimine) and the mixture reacted with an isocyanato prepolymer to afford the nanocomposites. Tests showed that the amine-functionalized MWNTs were dispersed evenly in the polyurea and the tensile strength of the nanocomposites was 40% greater than the tensile strength of polyurea modified with raw MWNTs when the mass fraction of amine-functionalized MWNTs was 0.7%.

**Key words:** polyurea; multiwall carbon nanotubes; nanocomposites; surface modification; mechanical properties