

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.05.010

聚氨酯/炭黑硬质复合泡沫的制备及性能

秦东鑫¹, 田华峰¹, 欧阳玉阁¹, 郭改萍²

(1.北京工商大学新材料与未来技术学院,北京 102488; 2.北京石油化工学院新材料与化工学院,北京 102617)

摘要:采用双组分预分散工艺,将炭黑均匀分散于聚氨酯的B料(异氰酸酯)或A料(多元醇)中(对应的最终体系称为B体系或A体系),随后通过一步法混合发泡,成功制备了不同炭黑质量分数(0%、5%、10%、15%、16%、17%)的聚氨酯/炭黑硬质复合泡沫材料。系统研究了炭黑加入方式和含量对复合泡沫的化学结构、泡孔形态、力学性能、导热性能及导电性能的影响。结果表明,炭黑的引入未改变聚氨酯的基本化学结构,两者的复合属于物理共混。泡孔形态分析表明,B体系中泡孔分布更加均匀。力学性能测试结果显示,炭黑的加入虽然降低了压缩强度,但B体系的压缩模量在炭黑质量分数为10%时达到最大,较纯聚氨酯泡沫提升66.6%。导电性能表现出典型的渗流行为,当炭黑质量分数达到15%时电导率开始急剧上升,渗流阈值位于15%~16%;B体系电导率高于A体系,且最高可达 1.36×10^{-5} S/m,较纯聚氨酯泡沫提升了4个数量级,实现了从绝缘体到聚合物抗静电/导电材料的转变。热导率随炭黑含量增加持续上升,其中B体系的更高,但仍处于低导热材料范围。

关键词:聚氨酯泡沫;炭黑;预分散;一步法混合发泡;导电性能;导热性能

中图分类号: TQ328.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)05-0081-10

Preparation and properties of polyurethane/carbon black rigid composite foams

QIN Dongxin¹, TIAN Huafeng¹, OUYANG Yuge¹, GUO Gaiping²

(1. College of Advanced Materials and Future Technology, Beijing Technology and Business University, Beijing 102488, China;

2. College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: Using a two-component pre-dispersion process, carbon black was evenly dispersed in the B component (isocyanate) or A component (polyol) of polyurethane (the corresponding final system is referred to as B system or A system), then followed by one-step mixing and foaming method, the polyurethane/carbon black rigid composite foams with different carbon black contents (0 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 16 wt%, 17 wt%) were successfully prepared. The effects of carbon black incorporation method and content on the chemical structure, cell morphology, mechanical properties, thermal conductivity, and electrical conductivity of the composite foam were systematically investigated. The results show that the introduction of carbon black does not alter the fundamental chemical structure of polyurethane, and the combination of them is physical blending. The analysis of pore morphology indicates that the pores in B system are more uniformly distributed. Mechanical properties testing results show that, although the addition of carbon black reduces the compressive strength, the compressive modulus of B system reaches its maximum at 10 wt% carbon black content, which is 66.6% higher than that of pure polyurethane foam. The electrical conductivity exhibits typical percolation behavior, with a sharp increase starting at 15 wt% carbon black content and a percolation threshold between 15 wt% and 16 wt%. The maximum conductivity of B system reaches 1.36×10^{-5} S/m, which is four orders of magnitude higher than that of pure polyurethane foam, achieving the transformation from insulator to polymer antistatic/conductive material. The thermal conductivity increases continuously with increasing carbon black content, the B system has higher thermal conductivity, but it still remains within the range of low thermal conductivity materials.

Keywords: polyurethane foam ; carbon black ; pre-dispersion ; one-step mixing and foaming method ; electrical conductivity ; thermal conductivity

通信作者: 田华峰,教授,博士生导师,主要从事高分子材料加工成型研究

收稿日期: 2026-03-03

引用格式: 秦东鑫,田华峰,欧阳玉阁,等. 聚氨酯/炭黑硬质复合泡沫的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(5): 81-90.

QIN Dongxin, TIAN Huafeng, OUYANG Yuge, et al. Preparation and properties of polyurethane/carbon black rigid composite foams[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(5): 81-90.

聚氨酯泡沫作为一种轻质多功能高分子材料,因其优异的绝热性、缓冲性和可设计性,在建筑、包装、交通运输及航空航天等领域得到了广泛应用^[1-3]。然而,纯聚氨酯泡沫通常是电绝缘体(体积电阻率高达 $10^{12}\sim 10^{15}\ \Omega\cdot\text{cm}$),这一特性限制了其在抗静电、电磁屏蔽及智能传感等领域的应用。因此,在保持聚氨酯泡沫轻质特性的同时赋予其导电功能,已成为该领域的研究热点之一^[4-6]。

向聚氨酯基体中引入导电填料是实现泡沫功能化的有效途径。炭黑因其成本低廉、导电性能好且易于工业化生产,成为最常用的导电填料之一^[7-8]。现有研究表明,炭黑的填充量、分散状态以及与其基体的界面结合力是决定聚氨酯/炭黑复合泡沫最终性能的关键因素。然而,在传统的一步法发泡工艺中,直接将炭黑粉末加入反应体系容易导致填料团聚,难以形成均匀的导电网络,从而影响复合材料的综合性能^[9-13]。针对上述问题,本研究提出一种双组分预分散结合一步发泡的制备策略:先将炭黑预分散于聚氨酯的B料(异氰酸酯)或A料(多元醇)中,再将两种组分混合发泡。该方法旨在通过预分散过程改善炭黑在基体中的分布均匀性,进而优化复合泡沫的泡孔结构与性能。本研究系统考察了不同炭黑含量对聚氨酯/炭黑复合泡沫的化学结构、微观形貌、闭孔率、力学性能、导热性能及导电性能的影响。重点分析了炭黑含量与泡沫导电渗流行为之间的关系,探讨了泡孔结构与力学性能的演变规律,以期为高性能导电聚氨酯泡沫材料的开发提供实验依据和理论指导。

1 实验部分

1.1 主要原材料

导电炭黑:GNP30BV,粒径(D_{90} ,粉体样品的累积粒度分布达到99时所对应的粒径值)为 $(25\pm 5)\ \mu\text{m}$,堆积密度 $(0.08\pm 0.02)\ \text{g/mL}$,厦门凯纳石墨烯技术股份有限公司;

多亚甲基多苯基多异氰酸酯:M200,黏度($25\ ^\circ\text{C}$)为 $150\sim 250\ \text{mPa}\cdot\text{s}$,烟台万华聚氨酯合成材料有限公司;

组合聚醚多元醇:Waneflex® 835,为硬质聚氨酯泡沫专用组合料,含聚醚多元醇、发泡剂、催化剂、匀泡剂等组分,烟台万华聚氨酯合成材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高扭矩搅拌机:WB2000-D,德国WIGGENS

公司;

电子天平:CP224C,上海奥豪斯仪器有限公司;

超声波清洗机:KQ-300DE,北京星德精仪实验仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):Quanta FEG 250,美国FEI公司;

电子万能试验机:CMT6104,美斯特工业系统(中国)有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Avater-370,美国Thermo Electron公司;

热导率测定仪:CSI-2506,美国EKO公司;

高频LCR测试仪:GWINSTEK 8200,固纬电子(苏州)有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA,瑞士Mettler-Toledo公司;

差式扫描量热(DSC)仪:DSC250,美国TA Instruments公司;

开闭孔率测试仪:Ultrapycnometer1200,美国Quanta公司。

1.3 试样制备

以A料(组合聚醚多元醇)与B料(多亚甲基多苯基多异氰酸酯)的质量比1:1.5为基准,采用双组分预分散结合一步发泡法制备不同炭黑含量的聚氨酯/炭黑复合泡沫。炭黑添加量以A料和B料总质量为基准,分别设定为0%、5%、10%、15%、16%、17%(质量分数)。制备时,首先按配比将炭黑加入A料或B料中,经玻璃棒初步搅拌浸润后,置于超声波清洗机中超声处理30 min以打开团聚粒子;随后转移至高速分散均质机中,在2 000 r/min转速下高速搅拌10~15 min,使炭黑在各自组分中均匀分散。将上述分散好的A料与B料按质量比1:1.5迅速混合,于1 500 r/min转速下快速搅拌10~15 s,待混合物呈现乳白状态后立即倒入开放式模具中,在 $25\sim 27\ ^\circ\text{C}$ 环境下自由发泡,发泡过程于1~2 min内完成。试样在室温下熟化24 h后脱模,根据测试标准切割成相应尺寸,用于后续性能测试与表征。根据炭黑加入的方式不同,上述不同质量分数炭黑加入A料里的试样(A体系)命名为A+5%、A+10%、A+15%、A+16%、A+17%;不同质量分数炭黑加入B料里的试样(B体系)命名为B+5%、B+10%、B+15%、B+16%、B+17%;炭黑质量分数为0%的试样命名为PU0%。

1.4 测试与表征

1.4.1 FTIR 分析

采用FTIR 仪对样品的化学结构进行表征。测试采用衰减全反射(ATR)模式,扫描范围 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为32次。通过特征吸收峰的峰位和强度变化分析炭黑与聚氨酯基体之间的相互作用。

1.4.2 微观形貌观察

采用场发射SEM观察复合泡沫的泡孔结构及炭黑分布状态。将样品在液氮中脆断后喷金处理,于高真空模式下进行观察,加速电压为 $10\sim 20\text{ kV}$ 。通过图像分析泡孔尺寸、形态及炭黑分散情况,并对比压缩性能测试前后样品的微观结构变化。

1.4.3 闭孔率测试

采用开闭孔率测试仪测定复合泡沫的闭孔率。依据ASTM D6226-21进行测试,样品尺寸为 $25\text{ mm}\times 25\text{ mm}\times 25\text{ mm}$,每个配方测试5个平行样,取平均值作为最终结果。

1.4.4 力学性能测试

采用电子万能试验机依据GB/T 8813-2020测试压缩性能,试样尺寸为 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$,压缩速率为 2 mm/min ,当压缩应变达到50%时终止试验。每个配方测试5个平行样,取平均值。记录10%相对形变时的压缩模量。

1.4.5 导电性能测试

采用高频LCR测试仪测定复合泡沫的电导率。将样品切割成 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的块状,在样品上下表面涂覆导电银胶以减小接触电阻。测试电压为 100 V ,记录体积电阻并换算为电导率(单位 S/m),每个配方测试3个平行样,取平均值。

1.4.6 导热性能测试

采用热流法进行热导率测试。仪器测试原理参考GB/T 29313-2012执行。样品尺寸为 $30\text{ mm}\times 30\text{ mm}\times 10\text{ mm}$,测试温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,热板与冷板温差为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。每个配方测试3个平行样,取平均值。

1.4.7 DSC 分析

采用DSC 仪分析样品的热转变行为。称取 $5\sim 10\text{ mg}$ 样品置于铝坩埚中,在氮气气氛(流速 50 mL/min)下进行测试。测试程序分为三个阶段:首先,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 从 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,消除热历史;随后,在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温 3 min 后,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的降温速率冷却至 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$,记录降温结晶曲线;最后,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/}$

min 从 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 再次升温至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,记录第二次升温DSC曲线。

1.4.8 动态力学性能分析

采用DMA仪测试样品的动态力学性能。采用双悬臂梁模式进行测试,样品尺寸为 $40\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 。测试条件为:频率 1 Hz ,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C/min}$,温度范围从 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图1呈现了不同炭黑含量下聚氨酯/炭黑复合泡沫的FTIR谱图。从图1可以看出,纯聚氨酯泡沫(PU0%)在 $1\,712.4\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,507.5\text{ cm}^{-1}$ 处呈现出两个明显的特征吸收峰。 $1\,712.4\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于聚氨酯分子链中氨基甲酸酯基团($-\text{NHCOO}-$)的羰基($\text{C}=\text{O}$)伸缩振动,是聚氨酯结构的特征指纹峰之一; $1\,507.5\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰则归属于苯环骨架的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动,来源于B料中的芳香族结构^[14-16]。

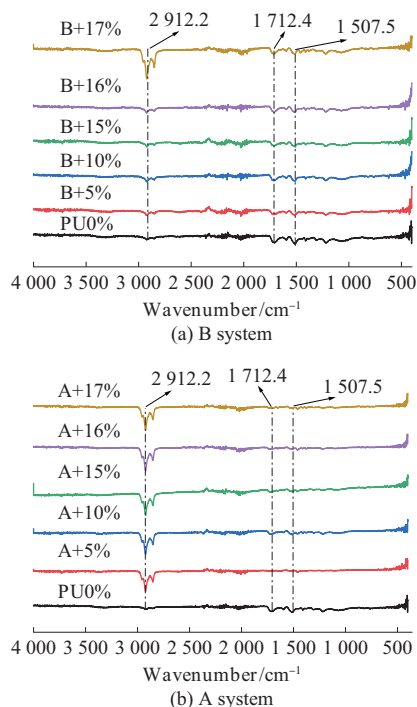


图1 不同炭黑含量下聚氨酯/炭黑复合泡沫的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectra of polyurethane/carbon black composite foams with different carbon black contents

随着炭黑的引入,复合泡沫的谱图中出现了一个新的吸收峰,位于 $2\,912.2\text{ cm}^{-1}$ 处。该峰归属于炭黑表面或结构中亚甲基($-\text{CH}_2-$)的 $\text{C}-\text{H}$ 不对称伸缩振动,是碳类填料的特征吸收峰。

对于B体系(图1a), $2\,912.2\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强

度随炭黑含量增加表现出非线性的突变特征。当炭黑质量分数从0%增加至5%、10%乃至16%时,该吸收峰始终不够明显,仅隐约可见或微弱存在。然而,当炭黑质量分数进一步增加至17%时,该吸收峰的强度突然急剧增大,成为谱图中的显著特征。

对于A体系(图1b),该吸收峰在所有含炭黑的样品中均始终清晰可见,随着炭黑质量分数从5%增加至17%,其峰强的变化幅度较小,各含量下的峰强度之间没有展现出明显的差异或单调递增的趋势。上述结果表明,在B体系中,炭黑含量存在一个临界阈值,超过此阈值后炭黑的表面官能团特征才得以充分显现;而A体系中炭黑分散性或表面状态可能不同,导致其红外特征峰对含量变化不敏感。

与此同时,聚氨酯的特征峰($1\,712.4\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,507.5\text{ cm}^{-1}$)在所有含炭黑样品中均得以保留,其峰位未发生明显位移,峰形也未出现显著变化。这一现象表明,炭黑的引入属于物理共混过程,并未与聚氨酯基体发生明显的化学键合或反应。炭黑粒子主要以物理分散形式存在于泡孔骨架中,未破坏聚氨酯的本征化学结构。

FTIR谱图中炭黑特征峰强度随其含量增加而突然增大的现象(以B体系为代表),可从以下两方面解释:其一,随着炭黑添加量的增加,单位质量样品中炭黑的绝对含量升高,当含量增加到一定程度

时,其对红外光的吸收贡献突破阈值,导致特征峰强突然增大;其二,高炭黑含量(质量分数17%)下,填料在基体中的分布密度增大,局部浓度升高,进一步放大了红外吸收信号。这一规律也与后续导电性能分析中观察到的渗流行为大致相呼应——当炭黑质量分数达到15%以上时,填料在基体中形成连续网络,其在FTIR谱图中的“可检测性”概率增强,质量分数达到17%时,这种概率激增,最终使该含量下的峰强突然增大。

然而,上述解释仅适用于呈现典型填料含量依赖性增强行为的体系。对于A体系,炭黑特征峰在所有含量下均清晰可见且强度随含量增加无明显变化,表明该体系中炭黑的表面官能团可能具有更高的本征红外活性,或填料在低含量下的信号已达到饱和,从而削弱了峰强与含量之间的相关性。两体系之间的这种差异,可能源于炭黑表面化学性质的批次差异、分散工艺的不同,或基体与填料间界面相互作用的区别。

2.2 微观形貌分析

图2为不同炭黑含量下聚氨酯/炭黑复合泡沫的SEM图像。从SEM图像可以看出,纯聚氨酯泡沫(PU0%)呈现出典型的闭孔结构,泡孔形态较为规整,孔壁光滑完整,泡孔尺寸分布较为均匀。随着炭黑的引入,泡孔结构发生明显变化。

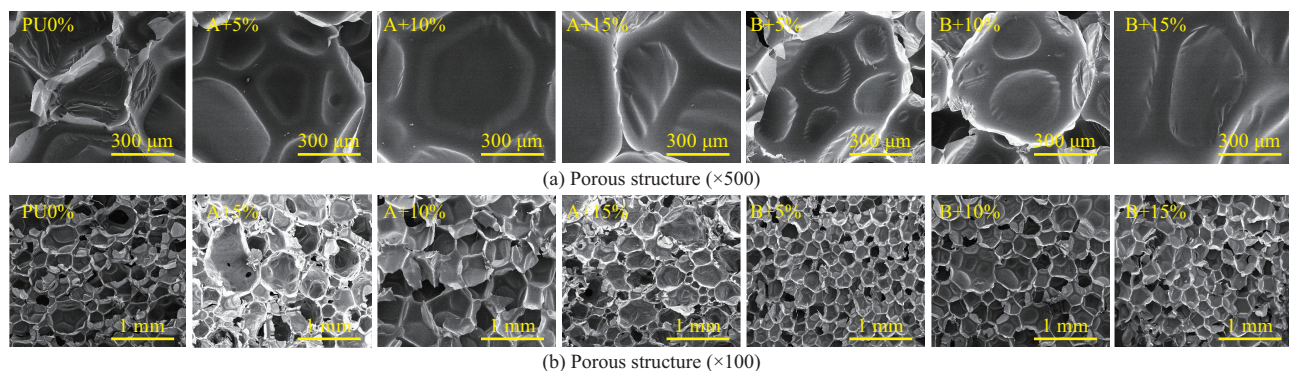


图2 不同炭黑含量下聚氨酯/炭黑复合泡沫的SEM图像

Fig. 2 SEM images of polyurethane/carbon black composite foams with different carbon black contents

当炭黑质量分数为5%时,A体系泡孔尺寸较PU0%略有增大,孔壁完整性有微小缺陷,但泡孔分布均匀性较PU0%有所变差。当炭黑质量分数增加至10%时,泡孔尺寸有所增大,泡孔密度减小,同时孔壁完整性开始受到影响,局部出现褶皱或不规则凸起现象,但泡孔尺寸均匀性变好。当炭黑质量分数达到15%时,泡孔结构发生显著变化。泡孔尺寸减小,但孔壁表面粗糙度明显增加,可见炭黑粒子

聚集形成的微区凸起。部分区域出现泡孔塌陷或孔壁破裂现象。这一现象的原因在于:高含量炭黑增加了体系黏度,限制了气泡的充分生长;同时,炭黑团聚体作为应力集中点,导致泡孔壁在膨胀时易发生破裂。

B+5%样品中,泡孔尺寸较PU0%有所减小,孔壁完整。B+10%样品泡孔尺寸有所增大,泡孔密度明显减小。当炭黑质量分数增加至15%时,B+15%

的泡孔尺寸较B+10%有所变小,孔壁表面粗糙度增加,也可见到炭黑粒子聚集形成的微区凸起。与A体系相比,B体系在高炭黑含量下泡孔尺寸分布较为均匀,这可能与其在导电性能测试中表现出的更优导电网络形成能力存在关联。均匀分布的泡孔使炭黑在B料中更倾向于形成均匀连续的网络,从而赋予了材料良好的导电性能。

对比A、B两体系可以发现,B体系的泡孔尺寸更小、分布更均匀,这与B体系在导电和导热性能上的优势相一致。另外,可以看出,炭黑在B料中更倾向于均匀分布在孔壁表面,这有利于形成连续的导电和导热网络;而A体系中泡孔分布不均,分布在孔壁的炭黑由此也很难达到均匀分布的状态,因而限制了功能网络的构建。

2.3 力学性能分析

图3呈现了不同炭黑含量下聚氨酯/炭黑复合泡沫的压缩应力-应变曲线、压缩强度与压缩模量。从图3可以看出,纯聚氨酯泡沫(PU0%)的压缩强度为0.761 3 MPa,压缩模量为3.690 0 MPa。随着炭黑的引入,复合泡沫的力学性能呈现出非单调的变化趋势。

在压缩强度方面,对于A体系,压缩强度随炭黑含量增加总体呈现“下降-回升-再下降-再回升”的波动趋势。当炭黑质量分数为5%时,压缩强度降至0.202 3 MPa,较PU0%下降了73.4%;当炭黑质量分数增加至10%时,压缩强度显著回升至0.430 6 MPa,较A+5%样品提升了112.9%;当炭黑质量分数进一步增加至15%、16%、17%时,压缩强度分别为0.395 0 MPa、0.316 6 MPa和0.400 0 MPa,整体维持在0.31~0.40 MPa范围内,未能恢复至A+10%样品的水平。

对于B体系,压缩强度随炭黑含量增加的变化趋势更加复杂,但数值整体较A体系偏低(除B+16%外)。B+5%的压缩强度为0.199 3 MPa,较PU0%下降了73.8%;B+10%回升至0.413 0 MPa,较B+5%样品提升了107.2%;B+15%、B+16%、B+17%的压缩强度分别为0.273 3 MPa、0.377 3 MPa和0.304 3 MPa,整体维持在0.27~0.38 MPa范围内。

对比两体系可以发现,在相同炭黑添加量下(质量分数为5%和10%时),A体系的压缩强度仅略高于B体系;但在高含量(质量分数为15%和17%)时,A体系的压缩强度高于B体系。表明在某些炭黑含

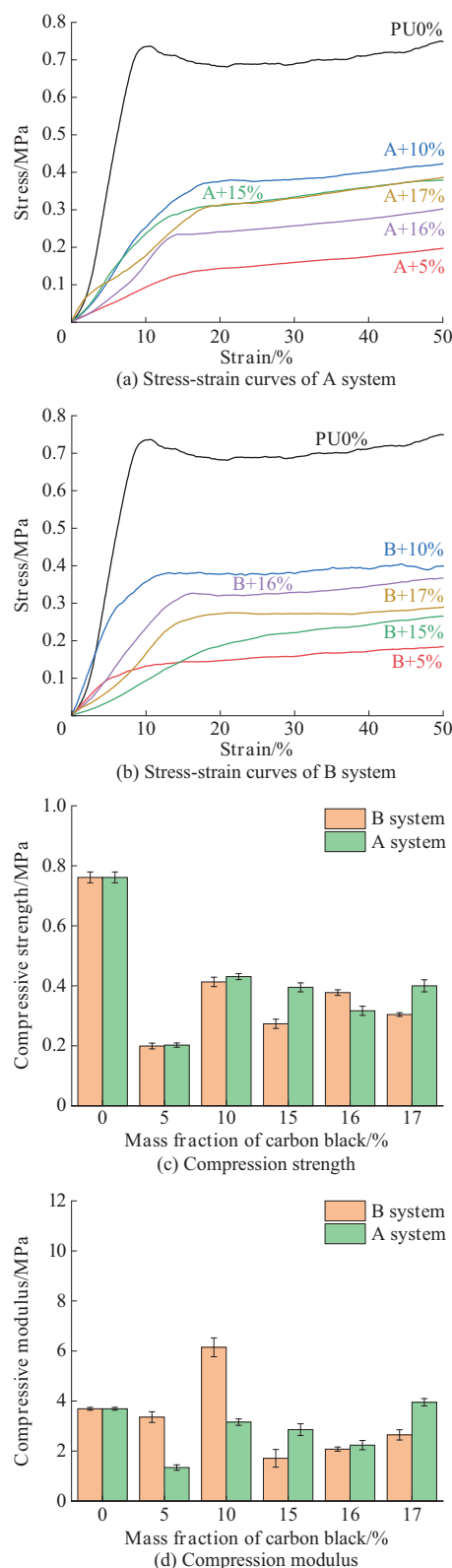


图3 不同炭黑含量下聚氨酯/炭黑复合泡沫的压缩性能

Fig. 3 Compression properties of polyurethane/carbon black composite foams with different carbon black contents

量下,A体系中炭黑与基体可能有一定的界面结合能力,在一定程度上有利于应力传递和承载。

在压缩模量方面,对于A体系,A+5%的压缩模量为 1.340 0 MPa,较 PU0%(3.690 MPa)下降了 63.7%;A+10%回升至 3.156 7 MPa,较 A+5%样品提升了 135.6%,但仍略低于 PU0%水平;A+15%为 2.856 7 MPa;A+16%降至 2.237 67 MPa;A+17%回升至 3.950 0 MPa,较 PU0%提升了 7.0%。

对于B体系,B+5%的压缩模量为 3.356 7 MPa,较 PU0%仅下降 9.0%,降幅远小于A体系;B+10%跃升至 6.146 7 MPa,较 PU0%提升了 66.6%,达到B体系的最高值;B+15%急剧下降至 1.710 0 MPa;B+16%回升至 2.076 7 MPa;B+17%为 2.646 7 MPa。

对比两体系可以发现,B体系在炭黑质量分数为 5%和 10%时的压缩模量均高于A体系,表明B体系在低中炭黑含量下具有更好的刚性保持能力;但A体系在炭黑质量分数达到 15%后的压缩模量均高于B体系,表明A体系在高含量下展现出更好的模量恢复能力。

低炭黑含量(5%)时,两体系的压缩强度均明显下降。这可能是因为,炭黑粒子的引入破坏了聚氨酯基体的连续性,刚性填料在泡孔骨架中形成应力集中点;同时,炭黑与基体之间的界面结合力较弱,在外力作用下易发生界面脱黏,导致材料的承载能力大幅削弱。中炭黑含量(10%)时的力学性能回升可能是因为,当炭黑质量分数增加至 10%时,填料在基体中的分布密度增大,粒子间距离缩短,局部开始形成团聚体或物理交联网络。这些结构在一定程度上起到了应力传递和分散的作用,部分补偿了因基体连续性破坏带来的力学性能损失。当炭黑质量分数超过 15%时,两体系的力学性能均出现不同程度的下降和波动。这主要是由于过量炭黑增加了体系黏度,限制了气泡的充分生长,同时炭黑团聚体成为应力集中点,诱发裂纹萌生和扩展。

2.4 热学性能分析

图4呈现了不同炭黑含量下聚氨酯/炭黑复合泡沫的DSC升温曲线和降温曲线。从图4可以看出,所有样品的DSC曲线形态基本相似,DSC热流基线的轻微变化主要归因于炭黑作为高导热填料改变了样品的热传导特性,而非热转变行为的本质变化。

在DSC升温曲线中(图4a、图4b),所有样品在测试温度范围内(-80~250 °C)未出现明显的玻璃化转变台阶,因此无法准确判断复合泡沫的玻璃化转

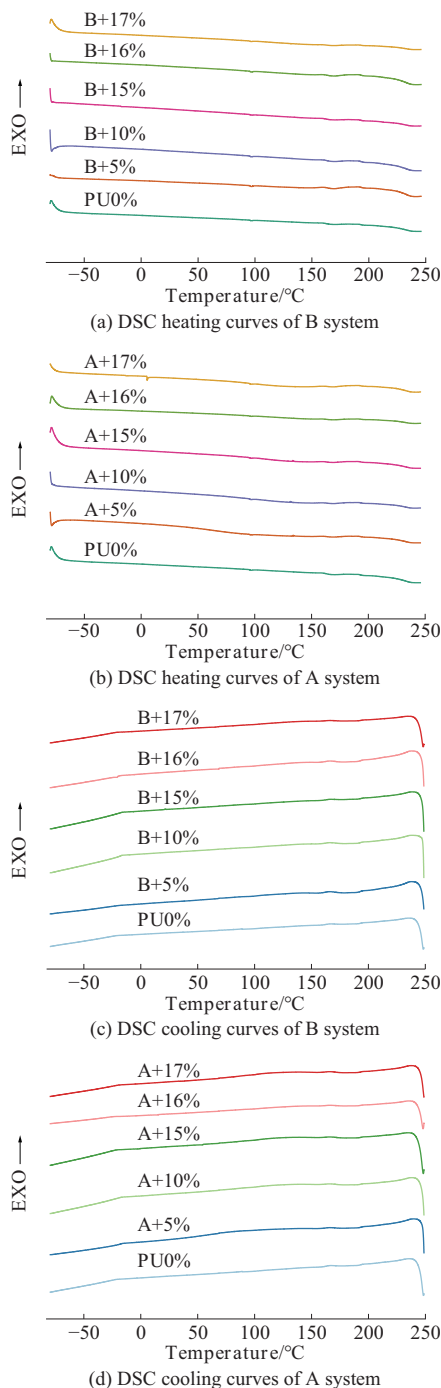


图4 不同炭黑含量下聚氨酯/炭黑复合泡沫的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of polyurethane/carbon black composite foams with different carbon black contents

变温度。这可能是因为硬质聚氨酯泡沫的交联密度较高,分子链运动受限,导致玻璃化转变信号较弱或温域过宽。

在降温曲线中(图4c、图4d),0°C以下观察到的热流转折可归因于聚氨酯软段的结晶行为或硬段的短程有序化。随着炭黑含量的增加,该转折的温度和热焓变化不大,表明炭黑对聚氨酯软段的有序

化能力影响有限。

此外,所有样品的DSC曲线中均未出现新的熔融峰或结晶峰,表明炭黑的引入未诱导聚氨酯基体发生明显的相分离或结晶行为。聚氨酯的非晶态结构在炭黑填充后得以保持,这也是复合材料力学性能(见2.3)在炭黑低添加量时显著下降但在高添加量时有所回升的结构基础。基体的本征分子结构未变,但填料的引入改变了应力传递路径。

2.5 导电性能分析

图5呈现了不同炭黑含量下聚氨酯/炭黑复合泡沫的电导率变化曲线。可以看出,纯聚氨酯泡沫(PU0%)的电导率仅为 1.038×10^{-9} S/m,处于典型绝缘体范围。随着炭黑含量的增加,复合泡沫的电导率呈现非线性的增长趋势,表现出典型的渗流行为。当炭黑质量分数从0%增加至10%时,电导率上升幅度相对平缓;而当炭黑质量分数进一步增加至15%~17%时,电导率发生急剧跃升,B体系复合泡沫的电导率最高达到 1.36×10^{-5} S/m,A体系复合泡沫达到 9.8×10^{-6} S/m,较纯聚氨酯泡沫提升了3到4个数量级。这一突变表明,在该炭黑含量区间(炭黑质量分数15%至16%)内,炭黑粒子在聚氨酯基体中形成了贯穿性的三维导电网络,使复合材料成功实现了从绝缘体向高分子导电材料的转变,其渗流阈值位于15%~16%。

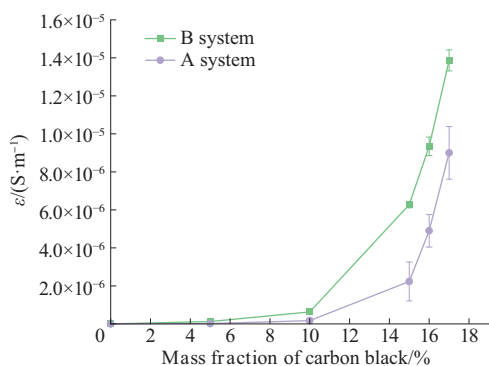


图5 不同炭黑含量下聚氨酯/炭黑复合泡沫的电导率(ε)

Fig. 5 Conductivity (ε) of polyurethane/carbon black composite foams with different carbon black contents

值得注意的是,在相同炭黑添加量下,B体系复合泡沫的电导率始终高于A体系复合泡沫。这一差异可归因于两方面:其一,B料的黏度通常低于A料,在相同分散工艺条件下,炭黑在B料中更易于均匀分散,形成的团聚体尺寸更小、分布更均匀,有利于导电网络的形成;其二,B料作为交联反应的主要参与者,其与A料的反应速率直接影响泡孔结构的

固化过程,炭黑在B料中的良好分散可能使其更有效地参与泡孔壁的成型过程,从而在泡孔骨架中形成更连续的导电通路。

根据渗流理论,复合材料的导电行为可用式(1)描述。

$$\sigma = \sigma_0 (\phi - \phi_c)^t \quad (1)$$

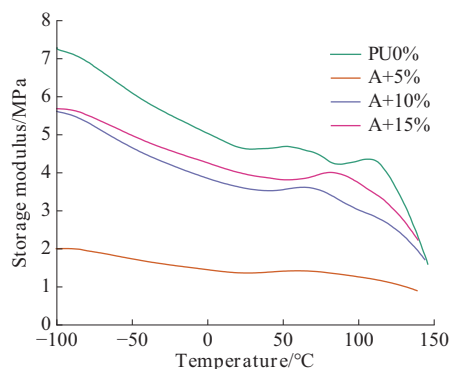
式中:σ为复合材料的电导率;σ₀为炭黑的本征电导率;φ为炭黑体积分数;φ_c为渗流阈值;t为临界指数。

当炭黑含量低于渗流阈值时,导电粒子被聚合物基体隔离,无法有效接触,电导率主要由基体本征电阻决定;当炭黑含量超过渗流阈值后,粒子间距离缩短至足以发生电子隧穿效应或形成物理接触,导电网络迅速建立,电导率呈指数级增长。结合SEM图像分析可知:当炭黑含量较低时(质量分数5%~10%),炭黑粒子以孤岛状形式分散于泡孔骨架中,未能形成连续通路;当炭黑质量分数达到15%时,粒子间距显著缩小,开始出现局部聚集。电导率在炭黑质量分数16%~17%时发生急剧跃升,表明此时炭黑粒子在泡孔壁表面及内部形成了足以贯穿整体的导电网络,与渗流理论预期吻合。综上所述,聚氨酯/炭黑复合泡沫的电导率随炭黑含量增加呈非线性增长,渗流阈值位于15%~16%,最高电导率达 10^{-5} S/m量级,满足抗静电乃至导电材料的基本要求。B体系复合泡沫因炭黑分散性更优而表现出更高的电导率,表明填料的分散状态是决定导电性能的关键因素之一。

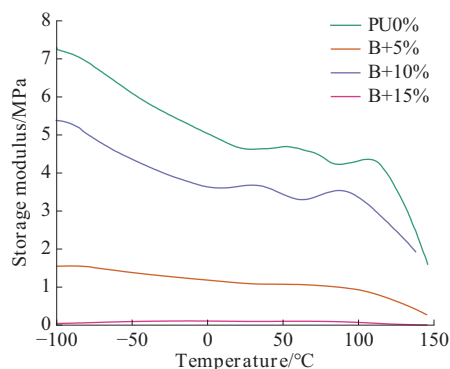
2.6 动态力学性能分析

图6呈现了不同炭黑含量下A、B两体系复合泡沫的储能模量随温度的变化曲线。从图6可以看出,纯聚氨酯泡沫(PU0%)的储能模量在所有样品中最高,炭黑的加入导致复合泡沫的储能模量明显下降。这一现象可归因于以下两方面原因:其一,炭黑粒子与聚氨酯基体之间的界面结合较弱,在外力作用下易发生界面滑移,导致能量耗散增加,储能能力下降;其二,炭黑粒子的引入破坏了聚氨酯基体的连续性,在泡孔骨架中形成应力集中点和缺陷,削弱了材料的刚性。

DMA结果与压缩强度测试结果(图3c)的趋势基本吻合:两者均表明炭黑的加入导致材料的力学性能下降(储能模量和压缩强度下降),但当炭黑质量分数达到10%时,储能模量和压缩强度都有所回



(a) Storage modulus of A system



(b) Storage modulus of B system

图6 不同炭黑含量下聚氨酯/炭黑复合泡沫的DMA曲线

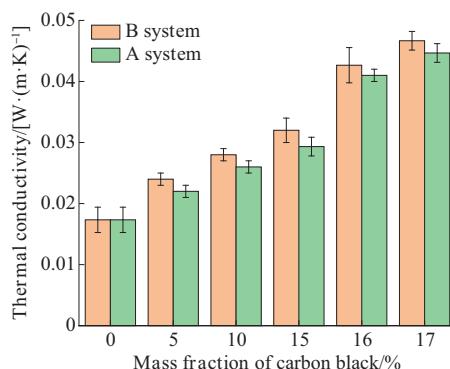
Fig. 6 DMA curves of polyurethane/carbon black composite foams with different carbon black contents

升。这一对应关系表明,DMA所反映的动态力学行为与静态压缩性能在炭黑低含量下具有一致性,炭黑质量分数从0%增至10%时,材料力学性能在两种测试模式下均表现为先下降后回升的非单调变化。

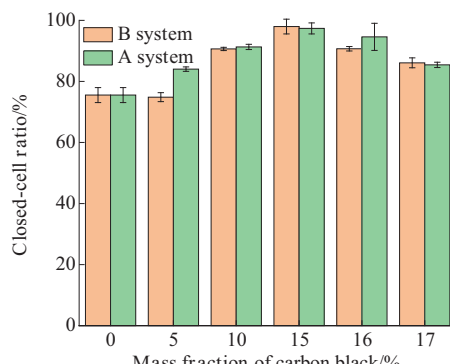
2.7 导热性能分析

图7呈现了不同炭黑含量下聚氨酯/炭黑复合泡沫的热导率变化情况。从图7可以看出,纯聚氨酯泡沫(PU0%)的热导率为 $0.017 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,处于典型聚氨酯泡沫的绝热材料范围[通常为 $0.015\sim 0.030 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$],表明其具有良好的隔热性能。随着炭黑的引入,复合泡沫的热导率呈现持续上升的趋势。

当炭黑质量分数为15%时,B+15%的热导率升至 $0.032 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,A+15%为 $0.029 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,分别较PU0%提升了88.2%和70.6%。当炭黑质量分数进一步增加至17%时,热导率继续攀升:B+17%达到 $0.048 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,A+17%达到 $0.045 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,分别较PU0%提升了182.4%和164.7%,提升幅度显著。这一热导率的持续上升可归因于炭黑填料的本征高导热性及其在基体中形成的导热网络。炭黑作为一种碳质填料,其本征热导率远高于聚氨酯



(a) Thermal conductivity



(b) Closed-cell ratio

图7 不同炭黑含量下聚氨酯/炭黑复合泡沫的热导率和闭孔率

Fig. 7 Thermal conductivity and closed-cell ratio of polyurethane/carbon black composite foams with different carbon black contents

基体[聚合物热导率通常为 $0.1\sim 0.3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,而碳材料可达数十至数百 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]。当炭黑分散于聚氨酯基体中时,这些高导热粒子为热量传递提供了“快速通道”。在低含量时,炭黑粒子以孤立状态分散,导热增强主要依赖于粒子与基体界面的局部热传导;当炭黑质量分数增加至15%~17%时,粒子间距缩短,开始相互接触或形成连续的网络结构,热量可以沿着这些网络高效传递,从而导致热导率的显著提升。

热导率的变化趋势与电导率(见2.5)既有相似之处,也存在差异。相似之处在于,两者均随炭黑含量增加而上升;差异在于,电导率在炭黑质量分数为15%时开始表现出“急剧跃升”的渗流行为,而热导率的上升则更为平缓 and 持续。这一现象符合复合材料热/电传导的经典理论:电导率对导电网络的连续性高度敏感,一旦形成贯穿网络即发生数量级的跃升;而热导率除了依赖于填料网络外,还受到声子散射、界面热阻等因素的影响,即使形成了填料网络,界面处的热阻仍会限制热量的高效传递,因此表现为渐进式增长而非突变。

对比B体系与A体系复合泡沫,可以发现:在相

同炭黑添加量下,B系列样品的热导率始终略高于A系列样品。以炭黑质量分数17%为例,B+17%的热导率[0.048 W/(m·K)]高于A+17%[0.045 W/(m·K)]。这一差异与电导率(见2.5)中观察到的规律一致,可归因于炭黑在B料中更好的分散性以及由此形成的更连续的填料网络。

热导率的变化与材料的微观结构和闭孔率密切相关。结合SEM图像分析,在炭黑质量分数为15%的样品中,炭黑粒子在泡孔壁表面形成了局部网络结构,为热量传递提供了物理通路。然而,从图7b的闭孔率分析可以看出,炭黑质量分数为17%的样品闭孔率(85%~86%)较炭黑质量分数为15%的样品(约97%)有所下降,意味着开孔比例增加。开孔结构有利于气体对流传热,可能在一定程度上有助于热导率的提升。因此,炭黑质量分数为17%的样品热导率的进一步升高是“填料网络增强”与“开孔率增加”双重因素叠加的结果。

从应用角度而言,所有含炭黑样品的热导率仍处于0.02~0.05 W/(m·K)范围,虽然较PU0%有所提升,但仍属于低导热材料范畴,满足保温隔热材料的基本要求[通常要求<0.1 W/(m·K)]。这表明,在炭黑赋予聚氨酯泡沫导电功能的同时,其优异的隔热性能得到了较好的保留。

综上所述,炭黑的引入显著提升了聚氨酯泡沫的热导率,且提升幅度随炭黑含量增加而持续增大。B体系样品因填料分散性更优而表现出略高的热导率。热导率的变化规律与电导率、微观结构及闭孔率具有良好的对应关系,为理解复合材料的热传导机制提供了实验依据。

3 结论

(1)炭黑与聚氨酯基体的复合方式为物理共混,未改变聚氨酯的化学结构。FTIR分析表明,炭黑特征峰(2 912.2 cm^{-1})随含量增加呈现体系依赖性:B体系在炭黑质量分数达到17%时峰强突然急剧增大,表现出非线性突变特征;A体系在所有含量下峰强变化幅度较小,无明显单调递增趋势。

(2)与A体系相比,B体系的泡孔分布较为均匀,炭黑在B体系中更倾向于在孔壁内部均匀分布并形成均匀连续的网络,从而可赋予材料良好的导电性能。

(3)随炭黑含量增加,复合泡沫的压缩强度呈现非单调变化趋势,在炭黑质量分数为10%时显著回

升,但仍低于PU0%。压缩模量方面,B体系在炭黑质量分数为10%时跃升至最高值,较PU0%提升66.6%,A体系在炭黑质量分数为17%时回升至最高,较PU0%提升7.0%。

(4)复合泡沫的导电性能呈现典型渗流行为,渗流阈值位于15%~16%。B体系电导率最高达 1.36×10^{-5} S/m,A体系达 9.8×10^{-6} S/m,较纯聚氨酯泡沫(1.038×10^{-9} S/m)提升了3~4个数量级,实现了从绝缘体到聚合物抗静电/导电材料的转变。B体系因炭黑分散性更优而表现出更高的电导率。

(5)复合泡沫的热导率随炭黑含量增加持续上升,但仍保持在低导热范围。当炭黑质量分数为17%时,B+17%的热导率为0.048 W/(m·K),A+17%为0.045 W/(m·K),分别较PU0% [0.017 W/(m·K)]提升了182.4%和164.7%。闭孔率分析表明,17%样品的闭孔率(85%~86%)较15%样品(约97%)有所下降,热导率的升高是“填料网络增强”与“开孔率增加”双重因素叠加的结果。

(6)炭黑不同加入方式对复合泡沫性能产生显著影响:B体系(炭黑加入异氰酸酯)因分散性更优、网络形成效率更高,在导电性能和导热性能方面优于A体系(炭黑加入多元醇),但炭黑在明显提升聚氨酯泡沫导电性能的同时,仍使其处于低导热材料范围。

参考文献

- [1] 花蕾.碳纳米管和炭黑改性聚氨酯性能的对比研究[J].塑料工业,2024,52(12):145-153.
HUA Lei. Comparative study on the properties of carbon nanotubes and carbon black modified polyurethane[J]. China Plastics Industry, 2024, 52(12):145-153.
- [2] 陈丹,章捷,郑军,等.羰基铁/炭黑-聚氨酯双层复合材料的吸波性能[J].当代化工,2024,53(8):1 792-1 798.
CHEN Dan, ZHANG Jie, ZHENG Jun, et al. Microwave absorption properties of carbonyl iron/carbon black-polyurethane double layer composites[J]. Contemporary Chemical Industry, 2024, 53(8): 1 792-1 798.
- [3] 宋莹,陈建.螺旋炭黑填充形状记忆水性聚氨酯材料的制备及性能研究[J].化工新型材料,2024,52(7):73-77.
SONG Ying, CHEN Jian. Preparation and properties of shape memory waterborne polyurethane materials filled with helical carbon black[J]. New Chemical Materials, 2024, 52(7):73-77.
- [4] KUNDURU K R, HOGARAT R, GHOSAL K, et al. Renewable polyol-based biodegradable polyesters as greener plastics for industrial applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 459. DOI:10.1016/j.cej.2022.141211.
- [5] ROOSTA H, DASHTI A, MAZLOUMI S H, et al. Effects of chemi-

- cal modification of PVA by acrylamide, methacrylamide and acrylonitrile on the growth rate of gas hydrate in methane-propane-water system[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 253:259–269.
- [6] SZEWCZYK P K, TAŞLI A E, KNAPCZYK-KORCZAK J, et al. Steering triboelectric and mechanical properties of polymer fibers with carbon black[J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 243. DOI:10.1016/j.compscitech.2023.110247.
- [7] CASCHERA A, CALAYAN T, PICCOLO N, et al. Degradation of bioderived polyurethane composites by spectroscopy in ISO20200 composting conditions[J]. *Polymers*, 2024, 16(14). DOI: 10.3390/polym16142071.
- [8] ZHUO S Y, MAGISETTY R P, SUNDARESAN C, et al. Modifying the stiffness of thermoplastic polyurethane based ECG sensor by liquid blending of silicone-based monomer[C]//2024 IEEE Canadian Conference on Electrical and Computer Engineering (CCECE). New York:IEEE, 2024:74–75.
- [9] LEI Y, ZHANG Y H, FU X W, et al. Biomass-derived dynamic polyurethanes: Enhanced self-healing and recyclability through reversible cross-linking[J]. *Polymer*, 2024, 310. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127461.
- [10] LI C, HUANG X Y, ZHANG L W, et al. Effect of carbon black on the liquidity and compression performance of Polyurethane-Based tunnel isolation materials[J]. *Materials Letters*, 2024, 372. DOI:10.1016/j.matlet.2024.137069.
- [11] DA SILVA R, DA SILVA CATUNDA L G, BUORO R M. Multiple comparisons of acetylene black-based rigid composite electrodes: Comprehensive evaluation of chemical properties and electrochemical sensing potentialities[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 28(11):3 999–4 013.
- [12] GULLO L, MAZZARACCHIO V, COLOZZA N, et al. Carbon black as a cost-effective nanomodifier for (electro)chemical-free pre-treatment thermoplastic polyurethane-based 3D printed electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 482. DOI: 10.1016/j.elect-acta.2024.143982.
- [13] LIN Z X, WU Y L, ZHAO G, et al. Scalable wet-spinning of multifunctional carbon black-expanded graphite/thermoplastic polyurethane fibers for high-sensitivity wearable sensing and visibility[J]. *Carbon*, 2026, 248. DOI:10.1016/j.carbon.2025.121105.
- [14] CHAO Y D, LIU S C, YE H D Q, et al. Development of carbon black coating on TPU elastic powder for selective laser sintering [J]. *Materials*, 2024, 17(13). DOI:10.3390/ma17133363.
- [15] GUO S R, CAI X X, LI C, et al. Planetary centrifugal mixing for robust, ultrahighly sensitive sensors with positive piezoresistive effect across an exceptionally broad pressure range based on polyurethane/carbon black composite foam[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 483. DOI:10.1016/j.cej.2024.149354.
- [16] WANG Y, LUO W B, WEN Y D, et al. Wearable, washable piezoresistive pressure sensor based on polyurethane sponge coated with composite CNT/CB/TPU[J]. *Materials Today Physics*, 2025, 52. DOI:10.1016/j.mtphys.2025.101681.
- ~~~~~
- (上接第66页)
- [20] LUO Q, CHEN J, GNANASEKAR P, et al. Highly cross-linked and stable shape-memory polyurethanes containing a planar ring chain extender[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(11): 5 259–5 268.
- [21] QIN J L, FENG H Y, HE G H, et al. Mechanically robust poly(urethane-urea) elastomers under extreme temperatures, humidity, and solvent exposure[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36 (39). DOI:10.1002/adfm.202529017.
- [22] TANTISUWANNO C, JAIN T, TSENG Y-M, et al. Pendant amines in the hard or soft segments of PCL-polyurethanes have contrasting effects on the mechanical and surface properties[J]. *Macromolecules*, 2024, 57(9):4 448–4 459.
- [23] LEE J, KIM J H. High-performance shape memory characteristics by integrating urea linkages into the polyurethane elastomer[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2024, 35(8). DOI: 10.1002/pat.6560.
- [24] DU J L, ZHANG W L, YANG W B, et al. Study of shape memory mechanism and performance of shape memory polyurethane prepared based on tetrahydrofuran[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2024, 1302. DOI:10.1016/j.molstruc.2024.137484.
- [25] LIU C, YANG H, SHEN L G, et al. Mechanically robust waterborne polyurethane with excellent room temperature self-healing and shape memory performance[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 196. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2023.112288.