

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.07.004

CNTs-Al₂O₃ 协同改性热塑性聚氨酯复合材料的制备与性能

杨佳, 张迅韬, 杨尚科, 范益文, 卞军, 李鑫康, 杨涵, 蔺海兰

(西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039)

摘要: 为改善热塑性聚氨酯 (PUR-T) 的力学和导热性能, 首先合成了多壁碳纳米管 (MWCNTs)-Al₂O₃-MWCNTs 杂化填料, 然后通过熔融共混法制备了不同 MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 杂化填料含量的 PUR-T 复合材料 (PUR-T-MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs), 并对所合成的杂化填料及 PUR-T 复合材料的微观结构、力学性能以及导热性能进行了表征。红外光谱分析表明, 成功制备了 MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 杂化填料。拉曼光谱测试表明, 酸化及表面处理提高了 MWCNTs 的结构有序程度。复合材料的拉伸性能测试结果表明, 当 MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 杂化填料的质量分数为 2.5% 时, PUR-T 复合材料的弹性模量较纯的 PUR-T 提高了 89.6%。偏光显微镜分析表明, 低含量的填料能均匀地分散于 PUR-T 基体中, 但高含量下存在明显团聚现象。导热性能测试表明, 添加质量分数为 2.5% 的 MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 杂化填料的复合材料热导率为 0.557 W/(m·K), 较纯 PUR-T (0.183 W/(m·K)) 提高了 204.4%, 且在相同填料含量下, 复合材料的平行热导率高于垂直热导率。

关键词: 热塑性聚氨酯; 多壁碳纳米管; 表面改性; 复合材料; 力学性能; 导热性能

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)07-0020-08

Preparation and Properties of CNTs-Al₂O₃ Synergistic Modified Thermoplastic Polyurethane Composite

Yang Jia, Zhang Xuntao, Yang Shangke, Fan Yiwen, Bian Jun, Li Xinkang, Yang Han, Lin Hailan

(College of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract : To improve the mechanical and thermal conductivity of thermoplastic polyurethane (PUR-T), MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs hybrid fillers were firstly synthesized, and then PUR-T composites (PUR-T-MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs) with different MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs filler contents were prepared by melt blending. The microstructure, mechanical properties and thermal conductivity of the synthesized hybrid fillers and PUR-T-MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs composites were characterized. The FTIR analysis shows that MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs is successfully prepared. Raman spectra shows that acid-treatment and surface modification improve the structural order of MWCNTs. The results of the mechanical property tests show that, when the content of MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs hybrid filler is 2.5 wt.%, the elastic modulus of the composites is increased by 89.6% compared to pure PUR-T. Polarized light microscopy analysis shows that the fillers at low contents are uniformly dispersed in the PUR-T matrix, but agglomeration appeared at high contents. Thermal conductivity tests show that the thermal conductivity of the composites with 2.5 wt.% MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs hybrid fillers is 0.557 W/(m·K), which is 204.4% higher than that of pure PUR-T [0.183 W/(m·K)], and the parallel thermal conductivity of the composites is higher than that of the vertical thermal conductivity at the same nanofiller contents.

Keywords : thermoplastic polyurethane ; multi-walled carbon nanotubes ; surface modification ; composite ; mechanical property ; thermal conductivity

基金项目: 国家教育部春晖计划合作项目 (Z2018088), 四川省省级大学生创新创业训练计划项目 (S202110650004, S202110650005), 西华大学“双碳”材料创新工作室建设项目, 西华大学西华杯大学生创新创业训练项目 (2022-66, 2022-64)

通信作者: 卞军, 博士, 教授, 主要研究方向为聚合物基结构与功能复合材料

收稿日期: 2022-04-22

引用格式: 杨佳, 张迅韬, 杨尚科, 等. CNTs-Al₂O₃ 协同改性热塑性聚氨酯复合材料的制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(7):20-27.

Yang Jia, Zhang Xuntao, Yang Shangke, et al. Preparation and properties of CNTs-Al₂O₃ synergistic modified thermoplastic polyurethane composite[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):20-27.

随着电子元器件的功能化、小型化和高集成化发展,用户在追求优异电性能的同时对其散热性能也提出了更高的要求,热管理技术及导热复合材料的开发和应用应运而生^[1-2]。

碳纳米管(CNTs)是一种典型的一维材料,因其独特的管状六方网状结构,使其具有优异的导电性^[3-4]、导热性^[5-6]、高比表面积和高力学强度^[7-8],从而被广泛应用于高性能复合材料的功能性填料^[9-10]。目前,CNTs已被广泛用于增强聚合物^[11-13]、金属^[14]以及陶瓷^[15]等。

CNTs表现出卓越的导热性能,其热导率可在2500 ~ 6000 W/(m·K)范围内^[16]。因此CNTs是一种理想的导热填料。林晨等^[17]通过将未经处理的CNTs添加到甲基乙烯基硅橡胶中制备导热复合材料,结果表明,复合材料的热导率随着CNTs含量的增加而增加。钟进福等^[18]以低密度聚乙烯作为基体,偶氮二甲酰胺作为发泡剂,氮化硼和CNTs作为导热填料,通过熔融共混法制备了导热绝缘电子辐射交联聚乙烯(IXPE)发泡材料。结果表明当CNTs质量分数为3%时,IXPE/BN(30%)/CNTs泡沫体系的热导率为0.26 W/(m·K),是IXPE-BN(30%)泡沫体系的1.2倍。Fan等^[19]提出了一种有效的从水基到乙醇基分散CNTs的两步法工艺,采用粉末冶金法和热挤压法制备得到了CNTs强化镁基复合材料。

CNTs易于团聚和缠结导致难以发挥其优异性能。因此,制备含CNTs的复合材料的关键是解决CNTs在复合材料基体中的分散、取向^[20-21]以及与基体材料的相容性等问题。近年来的研究发现,对CNTs的表面进行改性,或者与其他填料进行杂化不仅可以改善CNTs的分散性^[22],而且可以发挥不同填料的协同效应。杨琪等^[23]通过在CNTs表面接枝聚乙烯醇(PVAL)修饰其表面,以硝酸铝作为Al₂O₃的前驱体,以氨水为沉淀剂,高温煅烧制备了CNTs-Al₂O₃复合材料。Kim等^[24]以六水合三氯化铝为前驱体,将MWCNTs与Al₂O₃进行杂化,制备了一种可用于导热绝缘聚合物复合材料的复合填料。

热塑性聚氨酯(PUR-T)是一种应用广泛的热塑性弹性体^[25-27]。其分子链中柔性软段和刚性硬段交替连接使PUR-T具有独特的微相分离结构。特别是作为电子封装材料,PUR-T具有独特的用途。但由于其低热导率难以满足高集成电子元器件的散

热要求而限制了其在电子电器领域的应用。研究发现,通过向PUR-T基体中添加导热填料^[28-29]或改变复合材料的制备方式和改性方法^[30-31]都能显著提升PUR-T的力学性能和导热性能。

为进一步改善PUR-T的力学和导热性能,笔者通过在酸化的多壁碳纳米管(MWCNTs)表面接枝PVAL,然后以硝酸铝为前驱体,在MWCNTs表面包裹上Al₂O₃。将连续覆盖有Al₂O₃的MWCNTs分散在阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)中,使MWCNTs-Al₂O₃带负电荷。同时,将MWCNTs分散在阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)中,使MWCNTs带正电荷,将带正电荷的MWCNTs-Al₂O₃颗粒与带正电荷的MWCNTs颗粒分散在水溶液中,通过静电吸引制备得到MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs杂化填料。最后再以PUR-T为基体,MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs为填料,通过熔融共混制备了MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs杂化填料增强的PUR-T复合材料,并对所合成的杂化填料及PUR-T-MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs复合材料的微观结构、力学性能以及导热性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PUR-T: Bayer-385s, 密度1.2 g/cm³, 硬度85, 德国Bayer公司;

MWCNTs: TNM5, 纯度>98%, 外径为20 ~ 30 nm, 长度为10 ~ 30 μm, 中科时代纳米有限公司;

硝酸铝、PVAL、浓H₂SO₄、浓HNO₃、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和氨: 分析纯, 成都科隆化学试剂厂。

1.2 仪器及设备

傅里叶红外光谱(FTIR)仪: Nicolet380型, 美国赛默飞公司;

拉曼光谱仪: XploRA Plus型, 日本HORIBA集团科学仪器事业部;

激光热导仪: NETZSCH LFA 457型, 德国耐驰公司;

偏光显微镜: PLM 2001920型, 重庆澳浦光电技术有限公司;

电子通用万能试验机: E44.104型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

超声波清洗机: AK-040SD型, 深圳市钰洁清洗设备有限公司;

平板硫化仪: XLB0400 型, 青岛亚东机械集团有限公司;

混炼机: HL-200 型, 吉林大学科教仪器厂;

循环水真空泵: SHZ-D(111) 型, 上海力辰邦西仪器科技有限公司;

电子天平: MTQ500D 型, 深圳美孚电子有限公司;

板材冲床: GT-7016-AR 型, 高铁检测仪器(东莞)有限公司。

1.3 试样制备

(1) MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 杂化填料的制备。

先将 5 g MWCNTs 加入到 500 mL 的三颈烧瓶中, 然后加入 100 mL 混酸 (浓 HNO₃ 与浓 H₂SO₄ 体积比为 1 : 3), 超声分散处理 30 min 后, 加热到 80℃, 磁力搅拌并回流 4 h, 抽滤、洗涤, 最后在 80℃ 下干燥至恒重得到酸化的 MWCNTs。

将 0.5 g 酸化 MWCNTs 分散在 100 mL 去离子水中, 在磁力搅拌下加热至 80℃ 后, 加入 20 mL 质量分数为 2% 的 PVAL 以及 20 mL 质量分数为 10% 的 Al(NO₃)₃ 水溶液, 继续搅拌 2 h。然后向溶液中滴加质量分数为 5% 的 NH₃ · H₂O, 直到 pH 值达到 9~10 后停止。将沉淀物过滤, 用去离子水洗涤至中性, 在 80℃ 的烘箱中干燥至恒重, 将完全干燥的

Al₂O₃-MWCNTs 复合材料进行研磨, 并在马弗炉中于 500℃ 下煅烧 2 h 制备出 Al₂O₃-MWCNTs 杂化填料。

将 0.06 g MWCNTs-Al₂O₃ 杂化填料加入 20 mL 浓度为 1 g/L 的 SDBS 溶液中超声处理 30 min; 将 0.06 g MWCNTs 加入 20 mL 浓度为 9 g/L 的 CTAB 溶液中超声处理 30 min。将上述经表面处理的溶液过滤, 用去离子水洗涤, 直到完全去除表面活性剂, 然后在 80℃ 的烘箱中干燥, 直到质量不变。将完全干燥的材料进行研磨, 得到表面分别带有负电荷的 MWCNTs-Al₂O₃ 复合材料和带有正电的 MWCNTs。

将 0.5 g 带负电荷的 MWCNTs-Al₂O₃ 复合材料和 0.5 g 带正电荷的 MWCNTs 加入 500 mL 烧杯中, 加入 100 mL 去离子水, 在超声波仪中超声处理 30 min, 将沉淀物抽滤后, 在 80℃ 的烘箱中干燥至恒重, 然后研磨, 制备出 MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 填料。

(2) PUR-T-MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 复合材料的制备。

复合材料的制备反应机理如图 1 所示。PUR-T-MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 复合材料通过熔融混合法制备。MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 杂化填料的

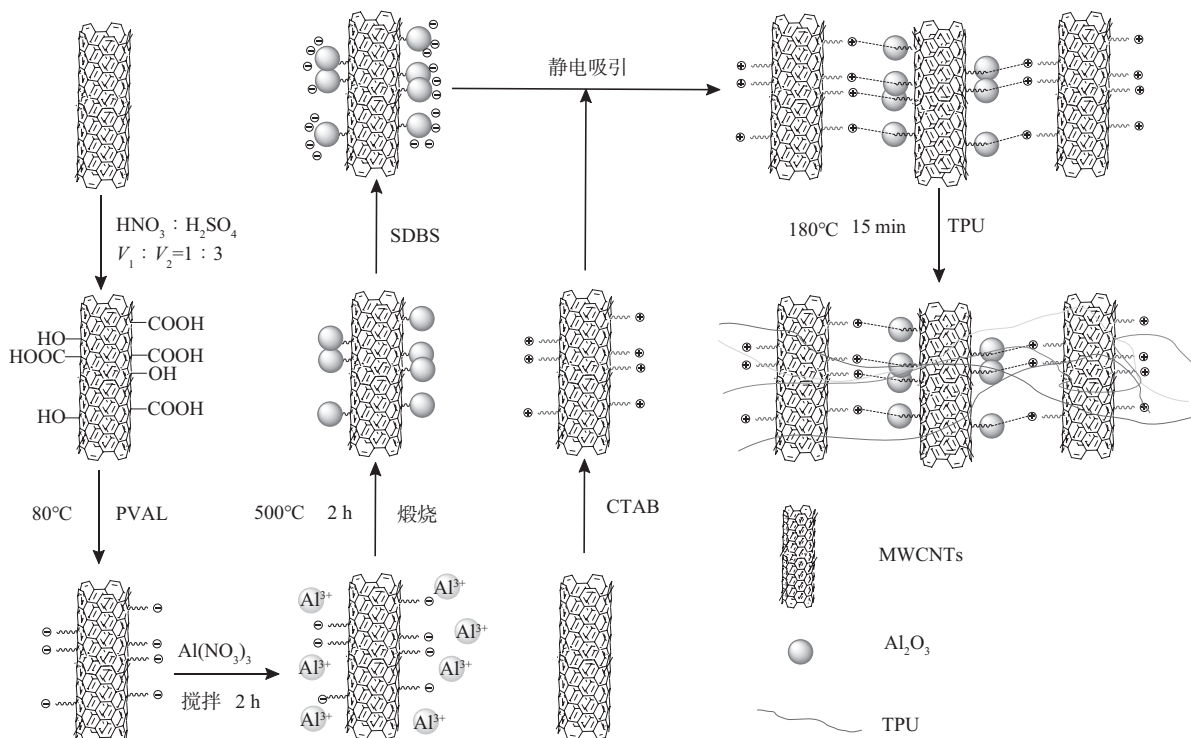


图 1 PUR-T-MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 复合材料的制备流程及反应机理图

质量分数分别为 0%, 1.25%, 2.5%, 5% 和 10%。熔融共混在混炼机中进行。共混温度为 180℃, 时间为 15 min, 转子转速为 50 r/min。所得复合材料用平板硫化机热压成板材, 热压温度为 180℃, 热压时间为 15 min, 保温时间为 15 min。最后用板材冲床切割 1A 型哑铃型拉伸试样。

1.4 结构表征与性能测试

FTIR 分析在 FTIR 仪上进行测试。酸化 MWCNTs、MWCNTs-Al₂O₃ 和 MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 杂化填料采用溴化钾压片后进行测试, 波数范围为 500~5 000 cm⁻¹。

拉曼光谱分析在拉曼光谱仪上进行。酸化 MWCNTs、MWCNTs-Al₂O₃ 和 MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 杂化填料为粉末形式, 激光波长采用 638 nm, 曝光时间为 120 s, 激发功率选用 1.0%。

PUR-T 复合材料的偏光显微镜分析在偏光显微镜上进行。取少量样品置于载玻片上, 将载玻片放于 180℃ 的加热台上加热熔融, 熔融后盖上盖玻片于 80℃ 烘箱中热处理 30 min 后, 放于偏光显微镜上在不同倍数下进行观察。

拉伸性能测试根据 GB/T1040.2-2006 在电子通用万能试验机上进行。拉伸速度为 100 mm/min, 温度为 20℃。每个配比测试 5 个样品并取平均值。

复合材料的导热性能通过热流法测试 (ASTM-E1461-2013)。复合材料的垂直热导率和平行热导率均在导热测试仪上进行。样品厚度为 1 mm, 长和宽均为 1 cm。测试样品表面喷涂石墨后进行三点测试并取平均值。

2 结果与讨论

2.1 填料的表面结构分析

采用 FTIR 对填料的表面结构进行分析, 结果如图 2 所示。由曲线 a 可以看出, 酸化 MWCNTs

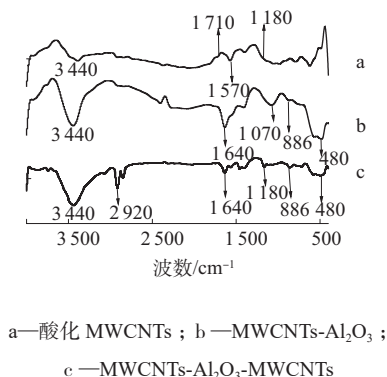


图2 杂化填料的 FTIR 图

在 3440 cm⁻¹ 和 1710 cm⁻¹ 处的吸收峰分别归属为羟基 (—OH) 和羰基 (C=O) 的伸缩振动吸收峰, 在 1570 cm⁻¹ 和 1180 cm⁻¹ 处对应于 MWCNTs 骨架的振动峰, 表明 MWCNTs 已成功接枝上了羧基和羟基基团。从曲线 b 可以看出, 在 480 cm⁻¹ 和 886 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 Al—O 的振动, 吸附水的反对称伸缩振动峰出现在 2920 cm⁻¹, 说明 MWCNTs 表面已包覆上了 Al₂O₃。从曲线 c 可以看出, 在 1180 cm⁻¹ 处对应于 MWCNTs 骨架的振动峰, 480 cm⁻¹ 和 886 cm⁻¹ 的吸收峰对应于 Al—O 的伸缩振动, 说明包覆上 Al₂O₃ 的 MWCNTs 表面又接枝上了 MWCNTs。

MWCNTs 和 MWCNTs—COOH 的拉曼光谱图如图 3 所示。1330, 1600 cm⁻¹ 附近处出现明显的拉曼峰是碳材料典型的 D 带和 G 带。D 带和 G 带强度比值可以表明碳管的紊乱程度。图 3a 中 MWCNTs 的 D 带和 G 带强度比 (I_D/I_G) 为 1.33, 表明未经处理的 MWCNTs 微晶小且排列紊乱。而图 3b 中酸化 MWCNTs 的 I_D/I_G 值降低到 1.25, 说明 MWCNTs 在混酸的作用下, 无定型碳含量减少, 结构有序程度提高。

MWCNTs-Al₂O₃ 和 MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 杂化填料的拉曼光谱图如图 4 所示。图 4 中 439 cm⁻¹ 处为 Al—O 的特征峰, 1330, 1600 cm⁻¹

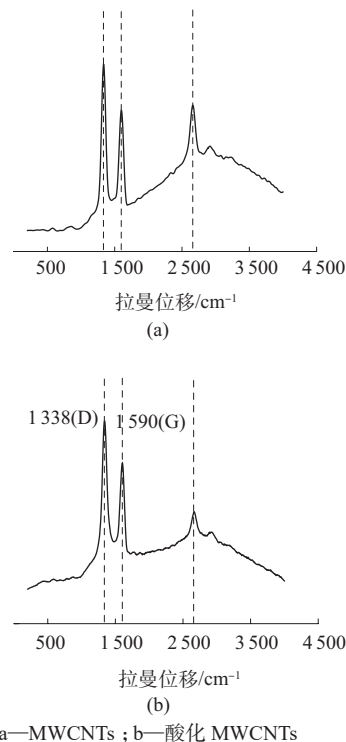
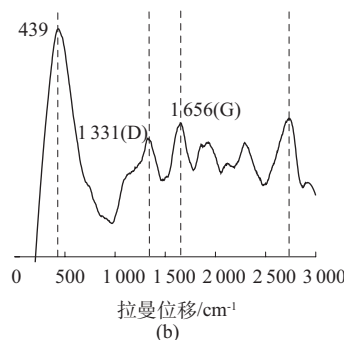
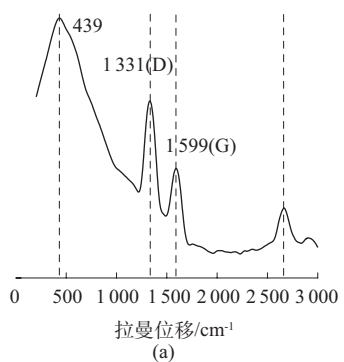


图3 MWCNTs 和 MWCNTs—COOH 的拉曼光谱图

a—MWCNTs-Al₂O₃ ; b—MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs图4 MWCNTs-Al₂O₃ 和 MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 杂化填料的拉曼光谱图

附近出现明显的拉曼峰是碳系材料典型的 D 带和 G 带。图 4a 中 MWCNTs-Al₂O₃ 的 I_D/I_G 值为 1.29, 而图 4b 中 MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 的 I_D/I_G 值降低到 0.77, 说明 MWCNTs 在表面处理的作用下, 结构有序程度进一步的提高。

2.2 拉伸性能分析

纯 PUR-T 及 PUR-T 复合材料的拉伸性能数据见表 1。可以看出, 加入填料后, PUR-T 复合材料的拉伸性能均较纯 PUR-T 优异。纯 PUR-T 的弹性模量为 1.25 MPa, 含质量分数为 2.5% 的 MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 的 PUR-T 复合材料拉伸弹性模量为 2.37 MPa, 提高了 89.6%。在伸长率分别为 200% 以及 400% 时, 添加质量分数为 2.5% 的 MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 杂化填料的定伸长应力均达到最佳。进一步对比发现, 在相同的填料含量 (质量分数为 2.5%) 下, 添加 MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 杂化填料的 PUR-T 复合材料拉伸性能均比单独添加 MWCNTs 或 Al₂O₃ 填料更佳。说明 MWCNTs 和 Al₂O₃ 的杂化能发挥二者的协同效应。首先, MWCNTs 和 Al₂O₃ 本身具有优异的力学强度。分散于基体中的 MWCNTs 和 Al₂O₃ 可以充当“物理交联点”, 降低基体分子链的活动性, 提升

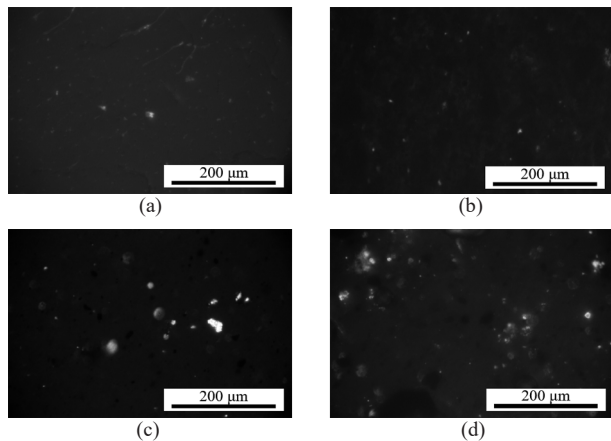
了基体承载负荷的能力。其次, MWCNTs 和 Al₂O₃ 的杂化能促进彼此的均匀分散, 从而进一步增加了复合材料中“物理交联点”的数量, 也更有利于分散和传递拉伸应力。再次, 经过表面处理的杂化填料与 PUR-T 基体的界面作用强度得到提高, 对提高复合材料的力学性能也是有利的。随着 MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 杂化填料的含量增多, 复合材料的力学性能逐渐下降, 这可能是因为高含量下填料的分散性下降引起团聚。填料团聚的引起“应力集中”而降低了力学性能。

表 1 纯 PUR-T 及 PUR-T 复合材料的拉伸性能数据

样品	填料质量分数/%	拉伸弹性模量/MPa	200% 定拉伸应力/MPa	400% 定拉伸应力/MPa
PUR-T	0	1.25 ± 0.023	9.41	15.45
PUR-T-MWCNTs-Al ₂ O ₃ -MWCNTs	1.25	2.27 ± 0.022	13.66	20.11
PUR-T-MWCNTs-Al ₂ O ₃ -MWCNTs	2.5	2.37 ± 0.050	14.59	21.11
PUR-T-MWCNTs-Al ₂ O ₃ -MWCNTs	5.0	1.47 ± 0.022	10.65	16.66
PUR-T-MWCNTs-Al ₂ O ₃ -MWCNTs	10.0	1.25 ± 0.019	7.79	10.39
PUR-T-MWCNTs	2.5	1.66 ± 0.023	10.94	16.87
PUR-T-Al ₂ O ₃	2.5	1.77 ± 0.022	11.32	17.88

2.3 偏光显微镜分析

偏光显微镜分析可以直观观察到填料在 PUR-T 基体中的分散情况。不同含量 MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 杂化填料的 PUR-T 复合材料在偏光显微镜放大 600 倍的偏光显微照片如图 5 所示。可以发现, 填料质量分数分别为 1.25% 和 2.5% 的复合材料中填料分散比较均匀, 未出现团聚的大颗粒。当填料质量分数为 5% 和 10% 时, 填料存在团聚现象。

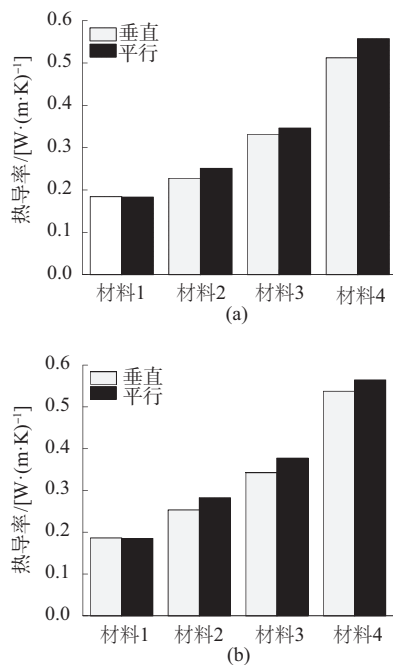


质量分数: a—1.25%; b—2.5%; c—5%; d—10%

图 5 PUR-T-MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs 复合材料偏光显微照片

2.4 热导率分析

图6为纯PUR-T及PUR-T复合材料的热导率测试结果。可以看出,在不同温度(25℃和50℃)下测试,复合材料的热导率均高于纯PUR-T。在相同填料含量下(质量分数为2.5%),PUR-T-MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs复合材料在25℃时的热导率为0.557 W/(m·K),较纯PUR-T [0.183 W/(m·K)]提高了204.4%,较PUR-T-MWCNTs复合材料提高了60.9%,较PUR-T-Al₂O₃复合材料提高了121.9%。分析原因认为,MWCNTs和Al₂O₃本身具有优异的导热性能,添加了MWCNTs和Al₂O₃的PUR-T复合材料均较纯PUR-T具有更高的热导率。此外,未经表面处理的MWCNTs和Al₂O₃与PUR-T基体的相互作用力较弱,形成的导热网络不够完善。而经表面处理的MWCNTs和Al₂O₃,因为表面异种电荷的吸引作用,从而在PUR-T基体中形成了致密而完善的导热网络,这极大程度提高了PUR-T的热导率。从图6中对比可以看出,随着温度的升高,复合材料的热导率提高。



材料1—PUR-T;材料2—PUR-T-Al₂O₃;材料3—PUR-T-MWCNTs;
材料4—PUR-T-MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs
温度:a—25℃;b—50℃

图6 PUR-T-MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs复合材料的热导率

对比在不同方向热导率的测试结果发现,复合材料在平行方向的热导率比垂直方向的热导率更高。图7所示为复合材料的导热模型。分析认为,经过热压的复合材料,填料的取向趋向于平行方向,

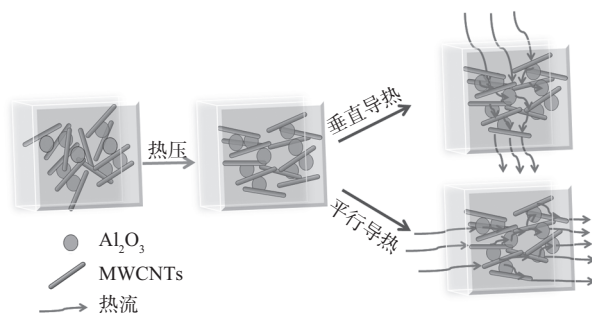


图7 PUR-T复合材料的导热机理模型

当热流沿平行方向传导时,复合材料平行方向的热导路径更多更完善^[32],且MWCNTs与热流方向夹角较小,复合材料平行方向热导率也就越大^[33]。

3 结论

(1) 借助于静电作用成功合成了MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs杂化填料。FTIR分析表明经过酸化处理的MWCNTs表面成功接枝上了羧基和羟基。拉曼光谱图表明酸化和表面处理后的MWCNTs结构有序程度提高。

(2) 随着填料含量的增加,PUR-T复合材料的拉伸性能先增大后降低。当填料质量分数为2.5%时复合材料的拉伸性能最佳,拉伸弹性模量较纯的PUR-T提高了89.6%。

(3) 相同填料含量下,含MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs填料的PUR-T复合材料较单独添加CNTs或Al₂O₃的复合材料具有更高的拉伸性能,说明填料在改善复合材料的性能中发挥了协同效应。

(4) 偏光显微镜分析发现,低含量的填料能均匀分散于基体中,高含量下存在明显的团聚现象。

(5) 导热测试表明,添加质量分数为2.5%的MWCNTs-Al₂O₃-MWCNTs填料的复合材料在25℃时的热导率为0.557 W/(m·K),较纯PUR-T [0.183 W/(m·K)]提高了204.4%,且在相同的填料含量下,复合材料的平行热导率高于垂直热导率。

参考文献:

- [1] 张家浩,汤金源,吴佩俞,等.石墨烯基聚氨酯复合膜的电及热性能研究[J].塑料工业,2020,48(7):74-79.
Zhang J H, Tang J Y, Wu P Y, et al. Electrical and thermal properties of graphene-based polyurethane composite film[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(7): 74-79.
- [2] Magano J, Dunetz J R, et al. Large-Scale Carbonyl Reductions in the Pharmaceutical Industry[J]. Organic Process Research and Development, 2012, 16(6): 1156-1184.
- [3] Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, et al. Carbon nanotube-polymer

- composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties[J]. *Progress in polymer science*, 2010, 35(3): 357-401.
- [4] 王利民, 孟刚, 孟晓明, 等. 碳管导电防腐涂料微观形貌及性能研究[J]. *高电压技术*, 2016, 42(5): 1571-1577.
- Wang L M, Meng G, Meng X M, et al. Microstructure and performance research of carbon nanotubes filled conductive anticorrosion coatings[J]. *High Voltage Engineering*, 2016, 42(5): 1571-1577.
- [5] Yang L P, Li S J, Zhou X, et al. Effects of carbon nanotube on the thermal, mechanical, and electrical properties of PLA/CNT printed parts in the FDM process[J]. *Synthetic Metals*, 2019, 253: 122-130.
- [6] 安磊, 刘琦, 陈立飞, 等. 碳管与三维石墨烯协同提高导热硅脂的热性能[J]. *上海第二工业大学学报*, 2020, 37(1): 31-37.
- An L, Liu Q, Chen L F, et al. Carbon nanotubes and 3D graphene synergistically improving thermal conductivity of silicone grease[J]. *Journal of Shanghai Second Polytechnic University*, 2020, 37(1): 31-37.
- [7] Mei H, Zhang S, Chen H, et al. Interfacial modification and enhancement of toughening mechanisms in epoxy composites with MWCNTs grafted on carbon fibers[J]. *Composites Science & Technology*, 2016, 134: 89-95.
- [8] Meena K L, Vidyasagar C S, Karunakar D B, et al. Mechanical and tribological properties of MgO-multiwalled carbon nanotube-reinforced zirconia-toughened alumina composites developed through spark plasma sintering and microwave sintering[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2021, 31(1): 682-696.
- [9] 崔虹云, 胡明, 孙建波, 等. 金属基碳管复合材料的研究及展望[J]. *热加工工艺*, 2019, 48(14): 16-18.
- Cui H Y, Hu M, Sun J B, et al. Research and prospect of metal-based carbon nanotube composites[J]. *Thermal Work Technology*, 2019, 48(14): 16-18.
- [10] Mileiko S T. High temperature oxide-fibre-metal-matrix composites[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 210: 353-361.
- [11] Prusty R K, Rathore D K, Ray B C, et al. CNT-polymer interface in polymeric composites and its sensitivity study at different environments[J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2016, 240: 77-106.
- [12] Lonjon A, Demont P D, Antras E, et al. Electrical conductivity improvement of aeronautical carbon fiber reinforced polyepoxy composites by insertion of carbon nanotube[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358(15): 1859-1862.
- [13] Zhang T, Cheng Q, Xu Z, et al. Improved interfacial property of carbon fiber composites with carbon nanotube and graphene oxide as multi-scale synergetic reinforcements[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 125(13). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105573>.
- [14] Bakshi S R, Lahiri D, Agarwal A, et al. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites-a review[J]. *International Materials Reviews*, 2013, 55(1): 41-64.
- [15] Peigney A, Laurent C, Flahaut E, et al. Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites[J]. *Ceramics International*, 2000, 26(6): 677-683.
- [16] Hyun S K, Jang J U, Yu J, et al. Thermal conductivity of polymer composites based on the length of multi-walled carbon nanotubes[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 79: 505-512.
- [17] 林晨, 郝智, 汪朝宇, 等. 碳管增强硅橡胶的导热和力学性能研究[J]. *有机硅材料*, 2021, 35(4): 22-27.
- Lin C, Hao Z, Wang C Y, et al. Study on thermal conductivity and mechanical properties of silicone rubber reinforced by carbon nanotubes[J]. *Silicone Material*, 2021, 35(4): 22-27.
- [18] 钟进福, 黄聪, 包俊杰, 等. 氮化硼-碳管导热绝缘 IXPE 发泡材料的制备及性能[J]. *塑料*, 2021, 50(2): 39-43.
- Zhong J F, Huang C, Bao J J, et al. Preparation and properties of heat conductive insulating IXPE foaming materials with BN/CNTs[J]. *Plastics*, 2021, 50(2): 39-43.
- [19] Fan J M, W B D, et al. Dispersion of CNT via an effective two-step method, and enhanced thermal conductivity of Mg composite reinforced by the dispersed CNT[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 278. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125683>.
- [20] 叶靖, 方建鹏, 张玲, 等. 聚丙烯-碳管复合材料的结构与导电性能: 注塑工艺与膨胀石墨的影响[J]. *华东理工大学学报: 自然科学版*, 2017, 43(5): 606-613.
- Ye J, Fang J P, Zhang L, et al. Structure and electric conductivity of polypropylene/carbon nanotubes composites: Effect of injection process and expanded graphite[J]. *Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2017, 43(5): 606-613.
- [21] Li H L, Xie S J, Zhu L N, et al. Dispersion and application of carbon nanotubes in polymer composites[J]. *Synthetic Resins and Plastics*, 2012, 29(5): 75-78.
- [22] 刘俊峰. 氧化铝-多壁碳管复合材料去除地下水中 Cd(II) 离子和三氯乙烯的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
- Liu J F. Facile Synthesis of alumina-decorated multi-walled carbon nanotubes for simultaneous adsorption of cadmium ion and trichloroethylene[D]. Changsha: Hunan University, 2016.
- [23] 杨琪, 邓意达, 胡文彬, 等. 氧化铝/碳纳米管复合材料的制备及表征[J]. *无机化学学报*, 2007, 23(12): 2049-2053.
- Yang Q, Deng Y D, Hu W B, et al. Preparation and characterization of alumina/carbon composites[J]. *Acta Inorganic Chemistry*, 2007, 23(12): 2049-2053.
- [24] Kim J H, Dao T D, Jeong H M, et al. Aluminum hydroxide-CNT hybrid material for synergizing the thermal conductivity of alumina sphere-thermoplastic polyurethane composite with minimal increase of electrical conductivity[J]. *Journal of Industrial*

- & Engineering Chemistry, 2016(33):150–155.
- [25] Liu W, Chen W J, Dong H X, et al. Covalent synthesis of 3-chloropropyltrimethoxysilane onto para-aramid nanofibers for PUR-T composites: flame retardancy, toxicity reduction, and mechanical property[J]. 2022, 31. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103355>.
- [26] Cong K, He J Y, Yang R J, et al. Using twin screw extrusion reaction (TSER) to produce thermoplastic polyurethane (PUR-T): Tunable, stoichiometric and eco-friendly[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 31. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.5360>.
- [27] Shi Y Q, Fu L B, Chen X L, et al. Hypophosphite-graphitic carbon nitride hybrids: preparation and flame-retardant application in thermoplastic polyurethane[J]. Nanomaterials, 2017, 7(9):259–272.
- [28] 李宁, 董火成, 朱小树, 等. 球形氧化铝填充聚氨酯制备导热塑料[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2016, 14(6):78–81.
- Li N, Dong H C, Zhu X S, et al. Thermal conducting plastics prepared with spherical alumina filled polyurethane[J]. Chemical Propellants and Polymer Materials, 2016, 14(6):78–81.
- [29] Cao Q, Cao Q G, Qiu X X, et al. Effects of expanded graphite, aluminum hydroxide, and kaolin on flame retardancy and smoke suppression of polyurethane composites[J]. International Polymer Processing Journal of the Polymer Processing Society, 2021, 36(1):3–12.
- (上接第14页)
- [16] Terzopoulou Z, Papageorgiou D G, Papageorgiou G Z, et al. Effect of surface functionalization of halloysite nanotubes on synthesis and thermal properties of poly(ϵ -caprolactone)[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(9):6 519–6 541.
- [17] Luo Binghong, Hsu Chung, Li Jianhua, et al. Nano-composite of poly(L-lactide) and halloysite nanotubes surface-grafted with L-lactide oligomer under microwave irradiation[J]. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2013, 9(4):649–658.
- [18] 贾仕奎, 王忠, 朱艳, 等. 杂化纳米 HNTs-d-RGO/聚乳酸复合材料的制备及热性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(5):136–142.
- Jia Shikui, Wang Zhong, Zhu Yan, et al. Preparation and thermal properties of hybrid halloysite nanotubes-d-graphene oxide / polylactic acid composites [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2019, 35(5):136–142.
- [30] 边峰, 余彩莉, 陈勇, 等. 丙烯酸改性松香基 TDI 型聚氨酯的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(1):25–30.
- Bian F, Yu C L, Chen Y, et al. Preparation and characterization of acrylic modified rosin based TDI polyurethane[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2019, 35(1):25–30.
- [31] 王嫋嫋. 有机硅改性丙烯酸聚氨酯涂料的制备[J]. 上海涂料, 2017, 55(50):9–12.
- Wang X X. Preparation of organosilicon modified acrylic-polyurethane coatings[J]. Shanghai Coatings, 2017, 55(50):9–12.
- [32] 陈海斌, 陈瑞, 刘美琪, 等. 基于外力诱导取向的高导热聚合物基复合材料研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(4):1 486–1 497.
- Chen H B, Chen R, Liu M Q, et al. Research progress of force-induced oriented highly thermally conductive polymer composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(4):1486–1497.
- [33] 吴晨光, 李蓓, 等. 石墨烯取向对石墨烯-硝酸盐复合材料传热性能影响的分子动力学模拟[J]. 复合材料学报, 2022, 39(5):2 468–2 476.
- Wu C G, Li B, et al. Effect of graphene orientation on heat transfer properties of graphene/nitrates composites by molecular dynamics simulation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(5):2468–2476.
- Engineering, 2019, 35(5):136–142.
- [19] 高金玲, 李媛, 苏似鑫, 等. PLA/埃洛石纳米管复合材料制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(12):21–26.
- Gao Jinling, Li Yuan, Su Sixin, et al. Preparation and properties of PLA/halloysite nanotubes nanocomposites [J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(12):21–26.
- [20] Lim L T, Aursa R, Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid)[J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33(8):820–852.
- [21] 赵西坡, 刘畅, 徐敏, 等. 无机成核剂改善聚乳酸结晶性能的研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(7):1 158–1 164.
- Zhao Xipo, Liu Chang, Xu Min, et al. Improving the crystallization of poly(lactic acid)(PLA) by adding inorganic nucleating agents: a review of the variety[J]. Materials Review, 2018, 32(7):1 158–1164.