

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.04.010

CNT-COOH 含量对 PUR 基复合材料性能影响的分子动力学模拟

王梓霖^{1,2}, 闫新亮³, 黄肖勇^{1,2}, 李雅琴^{1,2}, 高如月¹, 付一政^{1,2}

(1. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051; 2. 纳米功能复合材料山西省重点实验室, 太原 030051;
3. 陆军装备部驻太原地区第四军事代表室, 太原 030000)

摘要: 为分析功能化碳纳米管含量对聚合物基复合体系性能的影响, 通过分子动力学模拟方法, 建立了不同含量的聚氨酯/羧基化碳纳米管(PUR/CNT-COOH)复合体系模型, 比较了不同复合体系的拉伸强度、拉伸弹性模量(E)、剪切模量(B)以及体积模量(G)等性能。通过分析 PUR/CNT-COOH 复合体系的径向分布函数、氢键作用、氢键密度以及不同种类的氢键数量等性能, 从微观层面探究了 CNT-COOH 含量对复合体系性能的影响规律。模拟结果表明, 随着 CNT-COOH 含量逐渐增加, PUR/CNT-COOH 复合体系的屈服强度逐渐增大, 拉伸性能逐渐下降; PUR/CNT-COOH 复合体系的 E , G 以及 B 均随 CNT-COOH 含量的增加而升高。CNT-COOH 在复合体系中的占比越大, CNT-COOH 与 PUR 基体间的相互作用越强; PUR 基体间的相互作用力下降, 复合体系的拉伸性能下降; 随 CNT-COOH 含量的增加, 二者相互作用增强, 使其更易发生团聚现象。径向分布函数分析结果表明, 随着 CNT-COOH 含量的增加, 填料与基体间的相互作用逐渐增强, 基体自身的相互作用明显减弱。氢键分析结果表明, 随着 CNT-COOH 的增加, 填料间的氢键数目不断升高, 基体间的氢键数目不断下降。

关键词: 分子动力学模拟; 羧基化碳纳米管; 聚氨酯; 径向分布函数; 界面相互作用; 氢键

中图分类号: O631.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)04-0061-08

Molecular dynamics simulation of the effect of CNT-COOH content on the mechanical properties of PUR matrix composites

WANG Zilin^{1,2}, YAN Xinliang³, HUANG Xiaoyong^{1,2}, LI Yaqin^{1,2}, GAO Ruyue¹, FU Yizheng^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Shanxi Province Key Laboratory of Functional Nanocomposites, School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;
3. Office of the Fourth Military Representative of the Ministry of Army Equipment in Taiyuan region, Taiyuan 030000, China)

Abstract : In order to analyze the effect of functionalized carbon nanotubes content on the properties of polymer-based composite systems, carboxylated carbon nanotubes/polyurethane (PUR/CNT-COOH) composite systems with different contents (5%, 10%, 15%, 20%, 25%, and 30%) were modeled by molecular dynamics simulation methods, and the properties such as tensile strength, modulus of elongation (E), shear modulus (B), and bulk modulus (G) of the different composite systems were compared. By analyzing the properties of the PUR/CNT-COOH composite system, such as radial distribution function, hydrogen bonding, hydrogen bonding density, and the number of different kinds of hydrogen bonds, the influence law of the content of CNT-COOH on the properties of the composite system was explored at the microscopic level. The simulation results show the yield strength of PUR/CNT-COOH composite system gradually increases and the tensile property gradually decreases with the gradual increase of CNT-COOH content; the E , B , and G of PUR/CNT-COOH composite system all increase with the increase of CNT-COOH content. The interaction force between the PUR matrix decrease, and the tensile properties of the composite system decrease. With the increase of CNT-COOH content, the interaction is enhanced, leading to easier aggregation and agglomeration phenomenon. The results of the radial distribution function analysis show that the interaction between the filler and the matrix is gradually enhanced with the increasing content of CNT-COOH, while the interaction of the matrix itself is obviously weakened. The results of hydrogen bonding analysis show that the number of hydrogen bonds between fillers is increasing and the number of hydrogen bonds between substrates is decreasing with the increase of CNT-COOH.

Keywords : molecular dynamics simulation ; carboxylated carbon nanotube ; polyurethane ; radial distribution function ; interfacial interaction ; hydrogen bond

通信作者: 付一政, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为分子动力学模拟

收稿日期: 2024-02-02

引用格式: 王梓霖, 闫新亮, 黄肖勇, 等. CNT-COOH 含量对 PUR 基复合材料性能影响的分子动力学模拟[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(4): 61-68.

WANG Zilin, YAN Xinliang, HUANG Xiaoyong, et al. Molecular dynamics simulation of the effect of CNT-COOH content on the mechanical properties of PUR matrix composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(4): 61-68.

为获得性能更好的复合材料,向基体中添加较强的承载增强材料(如碳纤维、玻璃纤维等)一直是科研工作者的研究热点^[1-6]。碳纳米管(CNTs)具有良好的拉伸强度和极高的拉伸弹性模量,理论上,CNTs的极限拉伸强度在100~200 GPa范围内,是现有材料中最高的^[7]。由于CNTs优异的性能,研究人员常常将CNTs作为增强聚合物基体的首选。聚氨酯(PUR)因具有良好的弹性、耐磨、耐腐蚀等优点而被广泛应用于医疗、建筑、船舶以及国防等领域^[8-9],但因其自身存在热稳定性差、强度不高等缺点导致其在应用中存在诸多限制^[10-11]。为解决这一问题,通常选择向PUR中添加CNTs等增强填料来改善其性能^[12-13]。

然而,如何制备具有适当力学性能的PUR-CNTs共混物是一个亟待解决的问题:一方面,由于CNTs与PUR之间的界面相互作用较弱,使得CNTs填料与基体之间的结合较差,需要改善CNTs与基体之间的界面相互作用以得到性能更好的复合材料^[14];另一方面,CNTs的团聚现象也很常见,而团聚的CNTs在压力作用下的表现与分散较好的单个纳米管不同。为了解决由于CNTs团聚而导致复合材料性能下降的问题,CNTs必须均匀分散在基体中,或在CNTs之间形成交联,以避免其滑动^[15-16]。Antolín-Cerón等^[17]将CNTs通过四种不同的化学处理方法对CNTs进行化学官能团化,并将其添加到PUR中,结果表明,功能化CNTs与PUR的软段或硬段之间会形成共价键和氢键,可以明显改善PUR的性能。Haji等^[18]采用酸处理和等离子体处理的方法在CNTs表面形成羧基官能团,并对制备的纳米复合材料性能进行了研究,结果表明,表面经化学修饰的CNTs可与其他材料产生更强的相互作用。

随着计算机软件和硬件的快速发展,分子模拟成为了一种重要的研究方法,可以通过分子模拟从微观层面对功能化CNTs增强复合材料性能的机理进行分析,Yang等^[19]通过分子动力学(MD)的方法分析了不同功能化CNTs填充超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)复合材料的力学性能及摩擦性能,结果表明分子动力学模拟可以揭示CNTs与PE-UHMW的相互作用机理,功能化CNTs与PE-UHMW基体界面相互作用明显提升。

之前的研究更多关注CNTs及功能化CNTs对复合体系力学性能的增强作用机理^[20-22],但关于功

能化CNTs含量对聚合物基复合体系性能影响的相关模拟研究仍然较少。为此,笔者建立了不同含量的PUR填充CNT-COOH复合体系模型,通过分析其力学性能、径向分布函数以及氢键作用等性能,探究了CNT-COOH含量对复合体系性能的影响。

1 模型构建及优化

1.1 模型构建

为探究不同含量的CNT-COOH对PUR基复合体系性能的影响,分别建立了CNT-COOH(图1a)和以“聚己二酸乙二醇丙二醇酯”为软段、“4,4’-二苯基二异氰酸酯/丁二醇”预聚体为硬段的PUR分子模型(该结构的PUR具有较好的力学性能^[23]),其分子链模型如图1b所示,结构式如图1c所示。

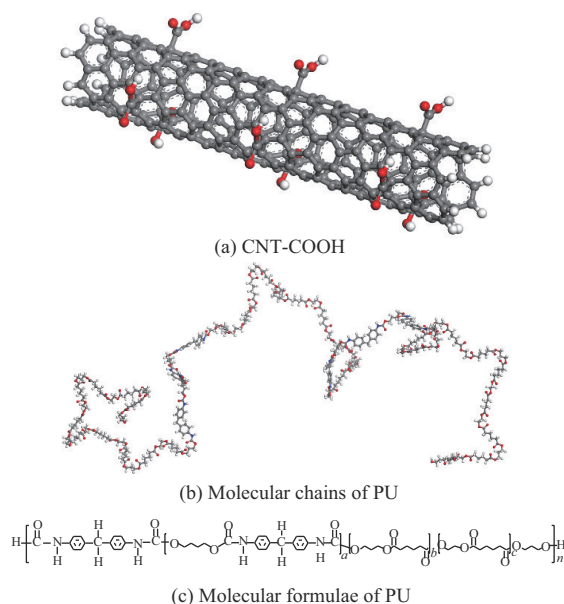


图1 CNT-COOH,PUR分子链及PUR分子式示意图

Fig. 1 CNT-COOH,molecular chains of PUR,
molecular formulae of PUR

利用Materials Studio (MS)软件中的Packing模块,分别构建了CNT-COOH质量分数为5%,10%,15%,20%,25%,30%的PUR/CNT-COOH复合体系模型。

1.2 模型优化

采用Forcite模块中的Geometry Optimization对所有模型进行几何优化。选取能量最低的一帧构象,在600 K温度下先对模型进行500 ps的高温NPT弛豫处理;然后在300~600 K温度下进行5个循环的NPT退火;退火完成后在300 K下进行了500 ps的NVT系综和0.101 MPa,300 K下500 ps的NPT系综的MD模拟,以获得稳定的平衡模型,如图

2所示。

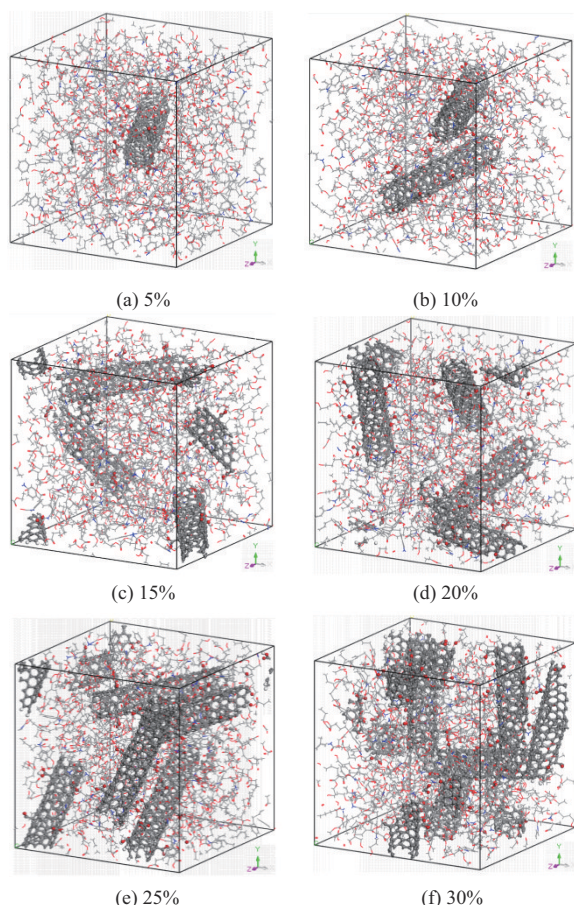


图2 动力学优化平衡后的不同CNT-COOH质量分数的PUR/CNT-COOH复合体系示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of PUR/CNT-COOH composite systems with different CNT-COOH contents

模拟过程中选用COMPASS力场,该力场已被证明适用于描述石墨烯、碳纳米管等填料和聚合物的力学性能^[24-25]。温度和压力分别采用NHL和Berendsen^[26]方法进行控制,通过Verlet算法以0.5 fs的时间步长求解牛顿运动方程,静电作用和范德华作用分别选择Ewald和Atom based,非键相互作用计算的截断半径为12.5 Å,样条和缓冲区宽度分别设置为1 Å和0.5 Å。

2 结果与讨论

2.1 PUR/CNT-COOH复合体系的力学性能

拉伸模拟是通过LAMMPS软件实现的,其中拉伸方向为Z方向,垂直于Z方向的两个方向(X,Y方向)的压力设置为 1.01×10^5 Pa。模拟过程采用fix deform命令实现,时间步长为0.1 fs,速度为 1×10^{-5} /fs。采用周期性边界条件,在NPT系综下进行。

图3为不同含量的PUR/CNT-COOH复合体系

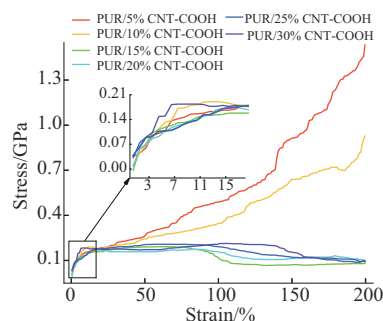


图3 不同含量的PUR/CNT-COOH复合体系的应力-应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of PUR/CNT-COOH composite system with different contents

的应力-应变曲线,从图3可以看出,随着CNT-COOH含量的增加,复合体系的拉伸强度逐渐下降,斜率逐渐升高。可以看出,CNT-COOH的加入使得PUR基体的弹性下降,刚性上升。产生这种现象的原因如下:一方面,CNT-COOH的加入本身会限制PUR基体中分子链的运动导致复合体系的刚性上升;另一方面,由于CNT-COOH本身易于团聚,这导致复合体系内的分子更容易聚集。

结合图4的拉伸快照可以看出,PUR基体与CNT-COOH之间的相互作用较强,PUR分子链会紧紧吸附、缠结在CNT-COOH表面;当CNT-COOH质量分数小于10%时,PUR/CNT-COOH复合体系在拉伸应变率达到200%时才开始出现明显缺陷;而当CNT-COOH质量分数大于10%,复合体系中CNT-COOH有明显的聚集,拉伸应变率达到150%时就已出现明显缺陷、断裂的迹象。拉伸过程中的缺陷主要出现在PUR基体之间,这可能是因为随着CNT-COOH的加入,PUR基体自身的相互作用被削弱,进而使得复合体系更易从PUR基体间产生缺陷断裂,导致拉伸强度下降。

采用MS软件中的Mechanical Properties模块计算得到不同含量PUR/CNT-COOH复合体系的两个Lame常数 λ 和 μ ,以及复合体系的拉伸弹性模量(E)、剪切模量(B)、体积模量(G)和泊松比(ν),最终结果见表1。

从表1可以看出,随着CNT-COOH含量的升高,复合体系的 E , B 及 G 整体呈现上升趋势。当CNT-COOH质量分数达到30%,复合体系的 E , B , G 分别达到了5.58, 2.11 GPa和5.18 GPa,较CNT-COOH质量分数为5%的复合体系分别提升了44.56%,48.59%,和14.60%。

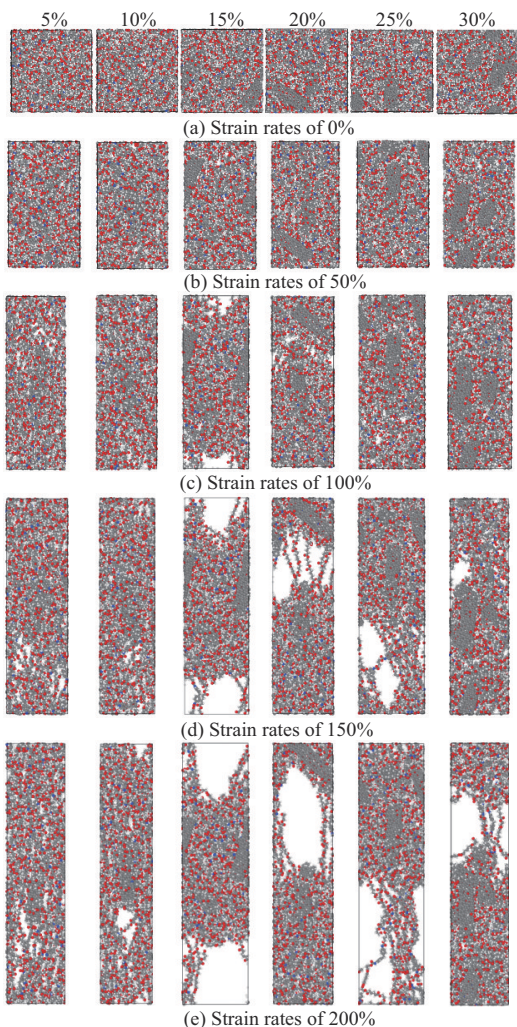


图4 不同含量PUR/CNT-COOH复合体系拉伸过程的结构变化快照

Fig. 4 Snapshots of structural changes during stretching of PUR/CNT-COOH composite systems with different CNT-COOH contents

表1 不同含量PUR/CNT-COOH复合体系的力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of PUR/CNT-COOH composite system with different CNT-COOH contents

CNT-COOH/%	λ	μ	E/GPa	B/GPa	G/GPa	ν
5	3.57	1.42	3.86	1.42	4.52	0.36
10	3.57	1.54	4.16	1.54	4.60	0.35
15	3.30	1.55	4.15	1.55	4.33	0.34
20	2.27	1.80	4.60	1.80	3.47	0.28
25	3.61	1.71	4.58	1.71	4.75	0.34
30	3.77	2.11	5.58	2.11	5.18	0.32

Note: λ and μ are Lama constants; E is the modulus of elasticity; B is the shear modulus; G is the bulk modulus.

2.2 PUR/CNT-COOH复合体系中的界面相互作用

径向分布函数 $g(r)$ 可以反映材料微观结构的特征物理量,表示在一个原子周围距离为 r 的地方出现另一个原子的概率密度相对于随机分布概率密度的比值,概率越大,说明这几种原子间的相互作用力越强^[27]。其定义为式(1)。

$$g(r) = \frac{dN}{\rho 4\pi r^2 dr} \quad (1)$$

式中: N 为整个系统内的原子的数量; dN 为距离参考分子中心 r 到 $r+dr$ 之间所包含的原子数量; ρ 为整个体系的密度。其示意图如图5所示。

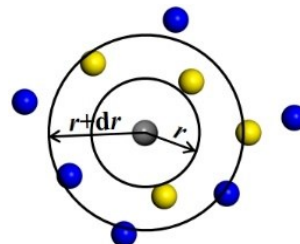


图5 径向分布函数示意图

Fig. 5 Schematic diagram of radial distribution function

通过研究 CNT-COOH 与 PUR 之间的径向分布函数 $g(r)$, 可以从微观层面解释分子间的相互作用力对复合体系性能的影响, 如图6所示。从图6看出, 随着 CNT-COOH 含量的增加, 填料与基体之间的 $g(r)$ 呈整体上升趋势。结果表明, 随着 CNT-COOH 的加入, 极性官能团含量的逐渐增加, 提高了 PUR 基体与 CNT-COOH 之间的界面相互作用, 当 CNT-COOH 质量分数达到 25% 时, PUR 基体与填料之间的 $g(r)$ 最大。

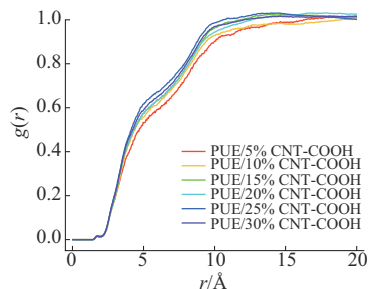


图6 CNT-COOH 与 PUR 之间的径向分布函数

Fig. 6 Radial distribution function between CNT-COOH and PUR

分子间的 $g(r)$ 也可以用来判断共混物各组分之间及其自身的相互作用力, 共混物的 $g(r)$ 越是高于单一物质, 两者之间的相互作用力越大, 结合得越紧密; 反之则越小, 结合越松散。

图7为 PUR 及不同含量 CNT-COOH/PUR 复合材料的径向分布函数图。从图7可以看出, 随着 CNT-COOH 含量的增加, CNT-COOH 之间的 $g(r)$ 迅速增大, PUR 基体的 $g(r)$ 逐渐下降, 基体与填料之间的 $g(r)$ 略微升高。一方面, 这表明随着 CNT-COOH 含量的增加, 其自身的相互作用也明显增加, 聚集得越紧密, 产生团聚现象; 另一方面, 由于体系中的

极性官能团数量也随填料的含量增加而增加,这会使得 CNT-COOH 与 PUR 基体间的相互作用逐渐增强,并削弱了 PUR 基体之间的相互作用。

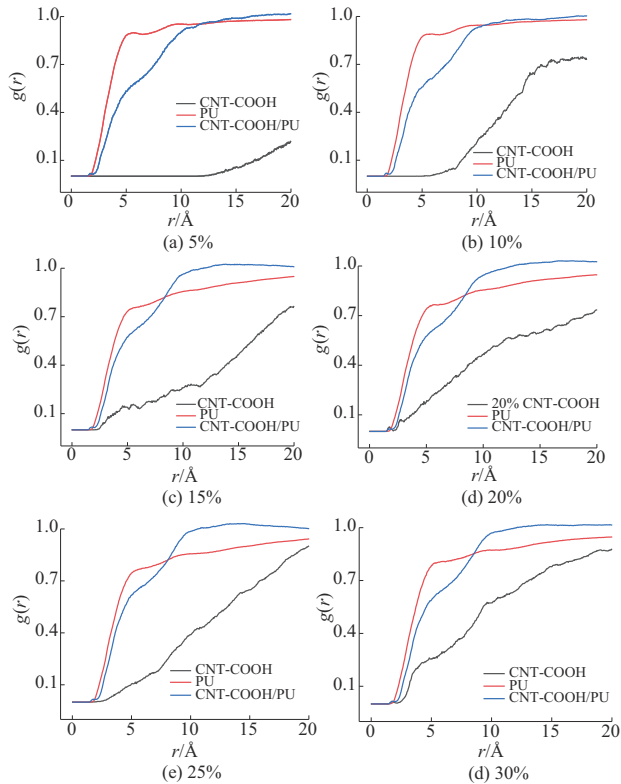


图7 PUR 及不同含量 CNT-COOH/PUR 复合材料的径向分布函数

Fig. 7 Radial distribution functions of PUR and CNT-COOH/PUR composites with different contents of CNT-COOH

2.3 复合体系中的氢键作用

在研究分子间作用力时,氢键作用对于复合体系性能的影响也十分重要。笔者研究了复合体系主要形成的四种不同类型的氢键,分别是: PUR 分子链中 N 原子上的 H 原子与 CNT-COOH 上的羧基上的双键 O 原子形成的氢键,即 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ (如图 8a 所示),记为 Type1; PUR 分子链中酯基上的双键 O 原子与 CNT-COOH 上的羧基上的 H 原子形成的氢键,即 $\text{O}=\text{C}\cdots\text{HO}-$ (见图 8b),记为 Type2; PUR 分子链自身 N 原子上的 H 原子与酯基上的双键 O 原子形成的氢键,即 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ (见图 8c),记为 Type3; CNT-COOH 的羧基上的双键 O 原子与其他 CNT-COOH 的羧基上的 H 原子形成的氢键,即 $\text{O}=\text{C}\cdots\text{HO}-$ (如图 8d 所示),记为 Type4。其中, Type1 和 Type2 为 CNT-COOH 与 PUR 基体之间形成的氢键; Type3 为 PUR 基体自身形成的氢键; Type4 为 CNT-COOH 自身形成的氢键。

通过分析不同 H, O 原子之间的径向分布函数 g

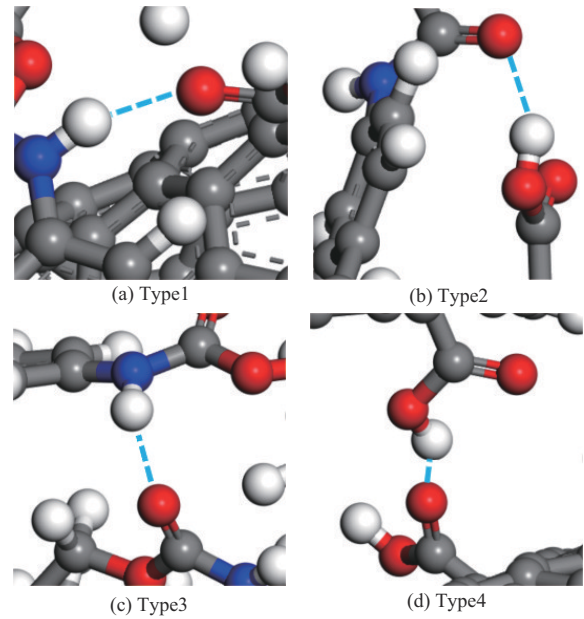


图8 不同 H, O 原子所形成的氢键

Fig. 8 Hydrogen bonds formed by different H and O atoms

(r), 根据其峰值对应分布情况可以对两组分之间的相互作用力进行区分, 其中: 氢键 [$1.8 \text{ \AA} < g(r) < 3.1 \text{ \AA}$]、强范德华力 [$3.1 \text{ \AA} < g(r) < 5 \text{ \AA}$] 以及弱范德华力 [$g(r) > 5 \text{ \AA}$] [28], 不同 H, O 原子之间的径向分布函数如图 9 所示。

图 9a 和图 9b 为 PUR 基体与 CNT-COOH 上的 H, O 原子之间的径向分布函数。可以看出, 随着复合体系中 CNT-COOH 含量的增加, H, O 原子在 $2 \text{ \AA}$ 附近的 $g(r)$ 值明显升高, 这表明填料与基体之间开始产生明显的氢键作用, 界面相互作用增强。

图 9c 为 PUR 基体上的 H, O 原子之间的径向分布函数图。从图 9c 可以看出, 随着 CNT-COOH 含量的增加, $g(r)$ 在 $3.19 \text{ \AA}$ 附近的数值上升, 结合图 10a 可以看出, $g(r)$ 在 $3.19 \text{ \AA}$ 附近代表同一 PUR 分子链上相邻的 H, O 原子对之间的距离; 而 $g(r)$ 在 $1.8 \sim 2.8 \text{ \AA}$ 处的峰值出现明显下降, 这表明 PUR 基体间的氢键的占比下降, 分子间相互作用力减弱。

图 9d 为不同 CNT-COOH 的羧基上的 H, O 原子之间的径向分布函数, 结合图 10b 可以看出, $g(r)$ 在 $2.26 \text{ \AA}$ 处的峰值表示羧基自身的 H, O 原子对之间的距离。随着 CNT-COOH 含量的增加, 此处的峰值明显下降, 而 $2.9 \sim 3.1 \text{ \AA}$ 处开始出现峰值, 表明 CNT-COOH 之间存在着氢键作用, 并会随着其含量的上升而增大。

为进一步探究不同含量 CNT-COOH 对复合体系内氢键变化情况的影响, 统计了不同复合体系内

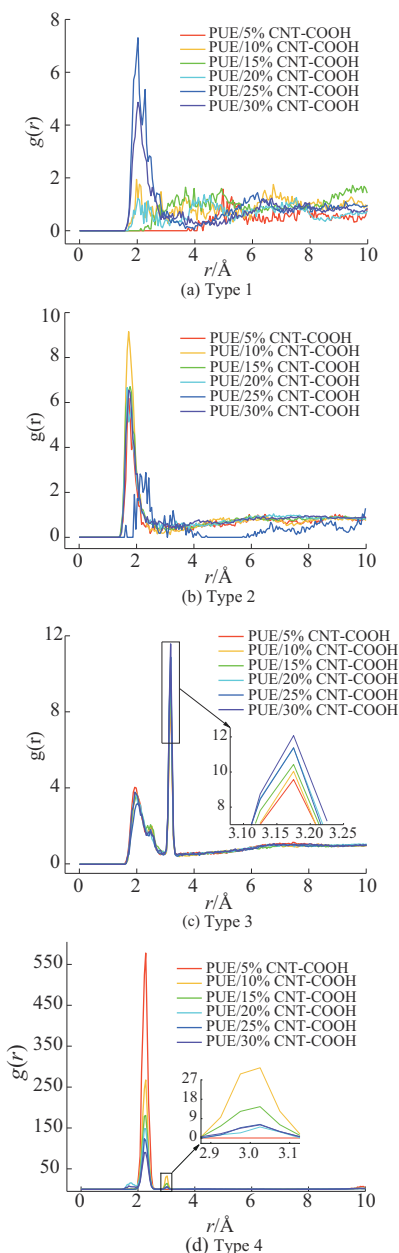


图9 不同H,O原子之间的径向分布函数

Fig. 9 Radial distribution functions between different H and O atoms of the hydrogen bond average number and hydrogen bond density, final results are shown in Table 2. From Table 2, it can be seen that with the continuous increase of CNT-COOH content, the hydrogen bond density in the composite system also increases continuously. This indicates that with the increase of CNT-COOH content, the number of polar functional groups in the system also increases, thereby improving the proportion of hydrogen bonds in the system and enhancing the hydrogen bond effect.

In addition, the author also counted the number of hydrogen bonds of Type1~Type4 in the last frame of the composite system model. According to Table 3, it can be seen that with the increase of CNT-COOH content, the total number of Type1, Type2 hydrogen bonds in the composite system and the overall trend show an upward trend. When the mass fraction of CNT-COOH reaches 25%,

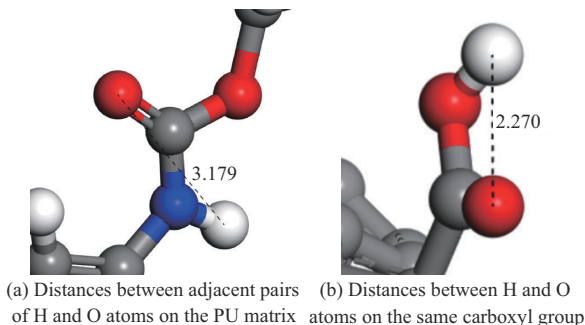


图10 PUR基体上相邻的H,O原子对之间的距离及同一羧基上H,O原子间距离示意图

Fig. 10 Distances between adjacent pairs of H, O atoms on the PUR matrix and distances between H, O atoms on the same carboxyl group

表2 不同含量PUR/CNT-COOH体系氢键平均数量及氢键密度

CNT-COOH/%	Average number of H-bonds	Average volume/ $\text{\AA}^3$	Average density of H-bonds/ $(10^{-3} \cdot \text{\AA}^{-3})$
5	76.72	77 243.46	0.99
10	80.40	80 012.85	1.01
15	88.09	83 625.44	1.05
20	92.25	86 632.52	1.07
25	102.98	90 053.95	1.14
30	97.08	82 517.41	1.18

Type1, Type2 types of hydrogen bonds are the most, and the hydrogen bond effect between the filler and the matrix is the strongest; in the composite system, the number of Type3 hydrogen bonds gradually decreases, that is, the hydrogen bond effect between PUR matrixes gradually decreases; Type4 types of hydrogen bonds also increase with the increase of CNT-COOH content.

Overall, it can be seen that with the increase of CNT-COOH content, the hydrogen bond effect between PUR matrixes weakens; CNT-COOH and PUR matrixes show a significant increase in the number of hydrogen bonds, and the hydrogen bond effect is significantly enhanced; and the number of hydrogen bonds between CNT-COOH also increases significantly, and the interaction force is enhanced.

表3 不同类型氢键的数量

CNT-COOH/%	Type1	Type2	Type3	Type4
5	0	6	67	0
10	3	18	63	2
15	13	26	54	4
20	4	28	47	9
25	9	38	47	10
30	8	35	39	14

3 结论

通过MD模拟方法,构建了不同CNT-COOH含量的PUR基复合体系,从微观水平分析了不同含量的CNT-COOH对PUR基复合体系性能的影响,结

果如下。

(1)随着复合体系中CNT-COOH的含量的升高,体系的拉伸强度逐渐下降, E 、 B 、 G 等性能逐渐升高,当CNT-COOH添加质量分数为5%时,复合体系的拉伸性能最好。

(2) CNT-COOH含量的增加会使PUR分子与CNT-COOH之间的相互作用力上升,导致基体与填料更好地结合在一起;而PUR分子之间的相互作用力下降,复合体系更易在PUR基体间产生缺陷,这是导致复合体系的拉伸性能下降的主要原因。

(3)随着复合体系中CNT-COOH的含量的升高,CNT-COOH之间的相互作用也逐渐增强,氢键作用愈发明显,这是团聚现象产生的主要原因。

参考文献

- [1] KARMAKAR A, CHAUHAN S S, MODAK J M, et al. Mechanical properties of wood-fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007, 38(2):227–233.
- [2] CI L, SUHR J, PURSHPARAJ V, et al. Continuous carbon nanotube reinforced composites[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(9): 2 762–2 766.
- [3] NAZRUL I M, REZAUR R M, MOMINUL H M, et al. Physico-mechanical properties of chemically treated coir reinforced polypropylene composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41(2):192–198.
- [4] JASHANPREET S, MANDEEP K, SATISH K, et al. Properties of glass-fiber hybrid composites: A review[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017, 56(5):455–469.
- [5] YUSUFF I, SARIFUDDIN N, ALI A M. A review on kenaf fiber hybrid composites: Mechanical properties, potentials, and challenges in engineering applications[J]. *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology*, 2020, 37(1):66–83.
- [6] CUI J, ZHAO J, WANG S, et al. Effects of carbon nanotubes functionalization on mechanical and tribological properties of nitrile rubber nanocomposites: Molecular dynamics simulations[J]. *Computational Materials Science*, 2021, 196. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110556.
- [7] TAKAKURA A, BEPPUR K, NISHIHARA T, et al. Strength of carbon nanotubes depends on their chemical structures. *Nature Communications*, 2019, 10(1). DOI:10.1038/s41467-019-10959-7.
- [8] 李凯泽, 辛勇. 改性碳纳米管增强热塑性聚氨酯复合材料的性能研究[J]. *中国塑料*, 2022, 36(6):1–5.
LI Kaizhe, XIN Yong. Properties of modified carbon nanotube reinforced thermoplastic polyurethane composites[J]. *China Plastics*, 2022, 36(6):1–5.
- [9] 邹广平, 吴松阳, 杨柳, 等. 氧化石墨烯/陶瓷球增强聚氨酯SPS复合板抗侵蚀性能[J]. *振动与冲击*, 2023, 42(13):17–24.
ZOU Guangping, WU Songyang, YANG Liu, et al. Graphene oxide/ceramic spheres reinforced polyurethane SPS composite plates with anti-invasion performance[J]. *Vibration and Shock*, 2023, 42(13):17–24.
- [10] 赵雨花, 亢茂青, 王军威. 无机填料改性聚氨酯弹性体性能的研究进展[J]. *聚氨酯工业*, 2022, 37(6):10–13.
ZHAO Yuhua, HANG Maoqing, WANG Junwei. Research progress on the properties of polyurethane elastomers modified with inorganic fillers[J]. *Polyurethane Industry*, 2022, 37(6):10–13.
- [11] 陈乾, 李晓云, 赵雨花, 等. 低掺杂石墨烯对聚氨酯弹性体的增强作用[J]. *合成树脂及塑料*, 2023, 40(1):21–25.
CHEN Qian, LI Xiaoyun, ZHAO Yuhua, et al. Enhancement of polyurethane elastomers by low-doped graphene[J]. *Synthetic Resins and Plastics*, 2023, 40(1):21–25.
- [12] 蒋玉湘, 李再峰. 碳纳米管/聚氨酯复合材料的制备及其热致衰减研究实验设计[J]. *实验技术与管理*, 2022, 39(2):171–176.
JIANG Yuxiang, LI Zaifeng. Preparation of carbon nanotube/polyurethane composites and experimental design of their thermotropic attenuation study[J]. *Experimental Technology and Management*, 2022, 39(2):171–176.
- [13] 李凯泽, 辛勇. 改性碳纳米管增强热塑性聚氨酯复合材料的性能研究[J]. *中国塑料*, 2022, 36(6):1–5.
LI Kaizhe, XIN Yong. Properties of modified carbon nanotube reinforced thermoplastic polyurethane composites[J]. *China Plastics*, 2022, 36(6):1–5.
- [14] LIU X, XU F, ZHANG K, et al. Characterization of enhanced interfacial bonding between epoxy and plasma functionalized carbon nanotube films[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 145:114–121.
- [15] LEE E, LIM Y K, CHUN Y, et al. Characteristics of hydrogen plasma treated carbon nanotubes and their influence on the mechanical properties of polyetherimide-based nanocomposites [J]. *Carbon*, 2017, 118:650–658.
- [16] LEE J, EFREMOV A, SON R G, et al. Ammonia-based plasma treatment of single-walled carbon nanotube thin films for bio-immobilization[J]. *Carbon*, 2016, 105:430–437.
- [17] ANTOLÍN-CERÓN V H, NUÑO-DONLUCAS S M, BARRERA-RIVERA K A, et al. Synthesis, characterization, and mechanical performance of various functionalized carbon nanotubes-polyurethanes nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 136(14). DOI:10.1002/app.47319.
- [18] HAJI M, HADDADI-ASL V, JOUIBARI I S. Carbon nanotube/polyurethane nanocomposites with surface-modified nanostructures[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2022, 31(10):1 173–1 182.
- [19] YANG Z R, GUO Z W, YUAN C Q, et al. Tribological behaviors of composites reinforced by different functionalized carbon nano-

- tube using molecular dynamic simulation[J]. *Wear*, 2021, 476. DOI:10.1016/j.wear.2021.203669.
- [20] COOPER C A, YOUNG R J, HALSALL M. Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of Raman spectroscopy[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2001, 32(3-4):401-411.
- [21] QIAN D, DICKEY E C, ANDREWS R, et al. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76:2 868-2 870.
- [22] GOU J H, MINAIE B, WANG B, et al. Computational and experimental study of interfacial bonding of single-walled nanotube reinforced composites[J]. *Computational Materials Science*, 2004, 31(3-4):225-236.
- [23] 刘凉冰,刘红梅,贾林才. 聚酯软段对聚氨酯弹性体力学性能影响的研究[J]. *聚氨酯工业*, 2007(4):20-23.
LIU Liangbing, LIU Hongmei, JIA Lincai. Study on the effect of polyester soft segments on the mechanical properties of polyurethane elastomers[J]. *Polyurethane Industry*, 2007(4): 20-23.
- [24] DUAN W H, WANG Q, LIEW K M, et al. Molecular mechanics modeling of carbon nanotube fracture[J]. *Carbon*, 2007, 45:1 769-1 776.
- [25] WANG Q, DUAN W H, LIEW K M, et al. Inelastic buckling of carbon nanotubes[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90. DOI: 10.1063/1.2432235.
- [26] BERENDSEN H J C, POSTMA J P M, VAN GUNSTEREN W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1984, 81:3 684-3 690.
- [27] XENIDES D, RANDOLF B R, RODE B M. Hydrogen bonding in liquid water: An ab initio QM/MM MD simulation study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2006, 123(2-3):61-67.
- [28] AMANI M, AMJAD-IRANAGH S, GOLZAR K, et al. Study of nanostructure characterizations and gas separation properties of poly(urethane-urea)s membranes by molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Membrane science*, 2014, 462:28-41.