

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.01.001

碳纳米管填充 PUR-T 基纳米复合材料气敏响应性能

严磊¹, 郭怡¹, 杨丽菲¹, 陈林¹, 黄欢¹, 卞军¹, 蔺海兰¹, 王丽君¹, 鲁云²

(1. 西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039; 2. 千叶大学科学与工程学院机械工程系, 日本千叶 262-8522)

摘要:以热塑性聚氨酯(PUR-T)为基体,以不同尺寸的多壁碳纳米管(MWCNTs1[#]及MWCNTs2[#])为功能性填料,分别采用熔融共混和溶液共混法制备了不同填料含量的PUR-T基导电气敏纳米复合材料,并对纳米复合材料的力学性能、微观结构及其对挥发性有机物蒸汽(苯,四氯化碳、甲醛、乙醚)的气敏响应性能进行了系统研究。结果表明,采用溶液法制备的PUR-T/MWCNTs 2[#]纳米复合材料在填料含量为5%时其体积电阻率从纯PUR-T的 10^{12} 下降到 10^5 ,并具有最佳的气敏响应综合性能。PUR-T基纳米复合材料对苯、甲醛等亲油性有机溶剂蒸汽具有较高的响应度(达到 $10^4 \sim 10^5$ 级),而对甲醛、乙醚等亲水性有机溶剂蒸汽的响应度较低。纳米复合材料在苯蒸汽与干空气循环检测使用时均具有良好的稳定性。机理分析表明纳米复合材料的气敏行为主要是由于PUR-T基体的溶胀效应引起MWCNTs网络的断开和蒸汽分子在MWCNTs上的吸附所致,而前者起主要作用。

关键词:热塑性聚氨酯;碳纳米管;纳米复合材料;导电逾渗值;气敏性能

中图分类号:TQ323.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2020)01-0001-07

Organic Vapor Sensing Behaviors of PUT-T Based Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes

Yan Lei¹, Guo Yi¹, Yang Lifei¹, Luo Rui¹, Ma Mingxue¹, Chen Lin¹, Bian Jun¹, Lin Hailan¹, Wang Lijun¹, Lu Yun²

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi-Hua University, Chengdu 610039, China;

2. Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Science and Engineering, 1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba University, 262-8522, Japan)

Abstract : Using thermoplastic polyurethane (PUR-T) as matrix and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs 1[#] and MWCNTs 2[#]) with different sizes as functional fillers, PUR-T-based conductive gas-sensitive nanocomposites with different filler contents were prepared by melt blending and solution blending, respectively. The mechanical properties and microstructures of the nanocomposites and their effects on the organic vapors (benzene, carbon tetrachloride, formaldehyde and ether) sensing behaviors were also investigated. The results show that the PUR-T nanocomposites with 5% MWCNTs2[#] prepared by solution method have the best gas sensitive response, and their volume resistivity decreases from 10^{12} of pure PUR-T to 10^5 . PUR-T nanocomposites have higher responsiveness to oil-affinity organic solvent vapors such as benzene and formaldehyde ($10^4 \sim 10^5$), but lower response to hydrophilic organic solvent vapors such as formaldehyde and ether. The PUR-T nanocomposites show good stability in the detection of benzene vapor and dry air circulation. Based on the mechanism analysis, it can be concluded that the gas sensing behavior of nanocomposites is mainly due to the disruption of MWCNTs networks caused by the swelling effect of PUR-T matrix and the adsorption of organic vapors molecules on MWCNTs. The former plays a major role.

Keywords : thermoplastic polyurethane ; carbon nanotube ; nanocomposite ; percolation value ; gas sensing property

随着现代工业技术的飞速发展,大气受到严重的污染,其中挥发性有机物(VOC)是造成大气污染的主要因素之一。VOC是公认的有害物质,对环境

和人类健康都会造成严重的危害。因其不利影响,VOC的检测在许多应用中尤为重要(如环境监测和化学过程控制^[1-3]),迫切需要低成本、低功耗、具

基金项目: 国家教育部春晖计划合作项目(Z2018088, Z2017070),西华大学大健康促进中心开放课题基金项目(DJKG2019-002),西华大学

Interface 创新研究工作室重点建设项目,国家级大学生创新创业训练项目(201910623XXX)

通讯作者: 卞军,教授,硕士生导师,主要从事聚合物基结构与功能复合材料研究 E-mail: bianjun2003@163.com

收稿日期: 2019-11-01

引用格式: 严磊,郭怡,杨丽菲,等.碳纳米管填充 PUR-T 基纳米复合材料气敏响应性能[J].工程塑料应用,2020,48(1):1-7.

Yan Lei, Guo Yi, Yang Lifei, et al. Organic vapor sensing behaviors of PUT-T based nanocomposites containing carbon nanotubes[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(1):1-7.

有良好传感性能的传感器来预警 VOC 的泄露。因此,开发一种能有效地监测和去除这些有机化合物的材料与其器件具有重要意义。

传统的气敏传感材料主要是半导体金属氧化物如 WO_3 ^[4], ZnO ^[5] 和 SnO_2 ^[6] 以及少数共轭聚合物。基于蒸汽分子吸附导致电阻变化的半导体金属氧化物是传感器重要的组成部分,其中部分已经商业化^[7-9]。然而,为了增强半导体金属氧化物的传感性能,其工作温度通常较高(一般为几百摄氏度)^[7-9],极大的限制了其实际应用。与传统的气敏传感材料相比,填充导电纳米材料制备的导电热塑性聚合物基气敏纳米复合材料(CTPGSC)具有环境稳定性好、耐性好,工作温度低,重现性好,制造成本低及气体响应范围宽等优点^[10],对气敏传感器发展和应用具有重要意义。近年来,炭黑(CB)^[11]、石墨烯纳米片^[12]和多壁碳纳米管(MWCNTs)^[13]被广泛应用于制备CTPGSC。尤其是基于MWCNTs的蒸汽传感器,由于其优异的电子特性、高比表面积和良好的环境稳定性而开始受到了广泛的关注^[14-17]。S.Sattari等^[18]将羧基化改性后的CNTs采用溶液共混复合法和聚苯胺(PANI)进行复合制备复合材料并对甲烷进行检测。实验结果显示,复合材料对甲烷响应时间为30 s,具有较快的响应速度。

热塑性聚氨酯(PUR-T)具有独特微相分离结构,可以形成类似于不相容共混体系复合材料的分离结构,有利于降低复合体系的逾渗值。同时PUR-T的硬段[氨基甲酸酯基团($-\text{NHCOO}-$)]提供给材料优秀力学性能,而软段($\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ 键)提供给材料良好的弹性。另外,PUR-T的稳定性和成模性优秀,成型工艺简便,是一种应用极其广泛的聚合物材料,将PUR-T作为GSCPC的基体已经引起了人们的关注。Hu Jiwen等^[19]研究了水性聚氨酯/炭黑复合材料的气敏性能,其制备复合材料的方式为乳液聚合。该团队发现在低浓度苯、甲苯、二甲苯等蒸汽中,复合材料也有响应性。当炭黑含量仅为3.5%时,响应度随蒸汽浓度呈线性变化,但不同蒸汽有不同的线性,故可以凭借此现象去区别不同溶剂。同时经过高达5000次的重复性测试发现,复合材料响应性基本不变化,说明复合材料的气敏响应重复性非常优秀。

笔者采用PUR-T作为纳米复合材料的基体,并以MWCNTs为导电填料,首先采用熔融和溶液共混法制备了基于碳纳米管网络的PUR-T基

GSCPC。然后,选择最佳制备工艺制备纳米复合材料,并将PUR-T/MWCNTs纳米复合材料暴露于几种目标溶剂蒸汽/干空气循环中,监测其气敏性能。系统研究不同碳纳米管含量对纳米复合材料电阻变化影响,分析了溶剂极性对传感响应的影响,并探讨了气敏检测机理。因为所选基团材料有着独特的微相分离结构,从“相似相容”原理方面预测,复合材料对极性和非极性有机溶剂蒸汽应具有较强的气敏响应性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PUR-T: Bayer-385 s, 密度 1.2 g/cm^3 , 德国Bayer公司;

MWCNTs 1#: L-MWCNTs-1020, OD=10~20 nm, 长度 $>5 \mu\text{m}$, 纯度 $>97\%$, 深圳市德方纳米科技股份有限公司;

MWCNTs 2#: TNM5, 纯度 $>98\%$, OD=20~30 nm, 长度 $=10\sim30 \mu\text{m}$, 中科时代纳米有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氯仿、甲醛、苯、乙醚: 分析纯, 成都市科隆化工试剂厂。

1.2 主要设备及仪器

密炼机: HL-200型, 吉林大学科教仪器厂;

平板硫化机: XLB型, 中国青岛亚东橡胶有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6510LV型, 日本电子(美国)公司;

透射电子显微镜(TEM): TecnaiG2F20S型, 荷兰FEI公司;

电子万能试验机: CMT6104型, 深圳市新三思计量技术有限公司。

1.3 碳管填充PUR-T基纳米复合材料的制备

分别采用熔融共混法和溶液共混法制备PUR-T/MWCNTs纳米复合材料。熔融共混过程如下: 取适量预干燥的PUR-T和相应比例的MWCNTs混合均匀后, 加入密炼机进行熔融共混, 共混温度为 190°C , 时间为15 min, 转子转速为 50 r/min , 所得纳米复合材料在平板硫化机上热压成片材, 热压温度为 190°C , 压力为15 MPa, 时间为15 min。溶液共混过程如下: 先将适量PUR-T于 60°C 水浴中加热完全溶解于DMF中, 称取适量MWCNTs加入DMF中, 超声分散40 min后, 将PUR-T溶液与MWCNTs分散液混合, 再对复合

溶液进行超声处理 90 min。最后将纳米复合材料溶液滴加在电极片上 (100 mL 滴管, 多次滴加, 每次 3~5 滴, 共 7~8 次), 在 75℃ 下干燥成膜 (样品尺寸: 长 × 宽 × 厚 = 3 m × 0.2 m × 0.1 m)。电极片由铜电极构成, 电极间距 2~3 mm, 电极片厚度 0.1 mm。

1.4 性能测试

(1) 形貌测试。

通过 SEM 对填料进行测试, 测试前对填料喷金处理, 喷金时间为 30 s; 采用透射电子显微镜对填料进行 TEM 测试。

(2) 力学性能测试。

复合材料力学性能采用电子万能试验机进行测试。测试参数: 拉伸速度 50 mm/min, 温度 20℃。标距为 10 mm, 纳米复合材料的力学性能选取断裂强度、弹性模量和断裂伸长率表征。

(3) 电性能测试。

使用数字万用表记录 PUR-T/MWCNTs 纳米复合材料电阻, 测试方法将鳄鱼钳直接夹持在电极片上。利用式 (1) 计算出材料体积电阻率 ρ_v , h 是试样的厚度 (即两极之间的距离), A 是电极的截面积, R_v 为材料体积电阻。

$$\rho_v = \frac{R_v \times A}{h} \quad (1)$$

(4) 气敏性能测试。

纳米复合材料的气敏性能测试在自制装置中进行, 如图 1 所示。详细的测试过程描述如下: 保持有机蒸汽氛围为饱和蒸汽压, 测试温度在 24℃。通过记录纳米复合材料在有机蒸汽氛围内电阻变化计算得到纳米复合材料气敏性能。纳米复合材料的气敏响应度 (S) 用式 (2) 定义。其中, S 是纳米复合材料对蒸汽的响应度, R 是纳米复合材料吸附蒸汽后的电阻, R_0 是纳米复合材料未吸附蒸汽的电阻。

$$S = \frac{R - R_0}{R_0} \quad (2)$$

纳米复合材料电阻恢复能力 (R_r) 用式 (3) 定义。

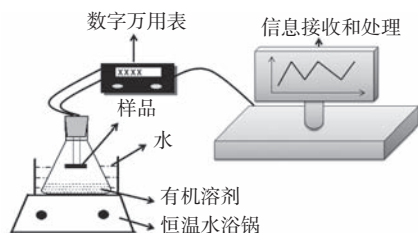


图1 纳米复合材料的气敏测试装置示意图

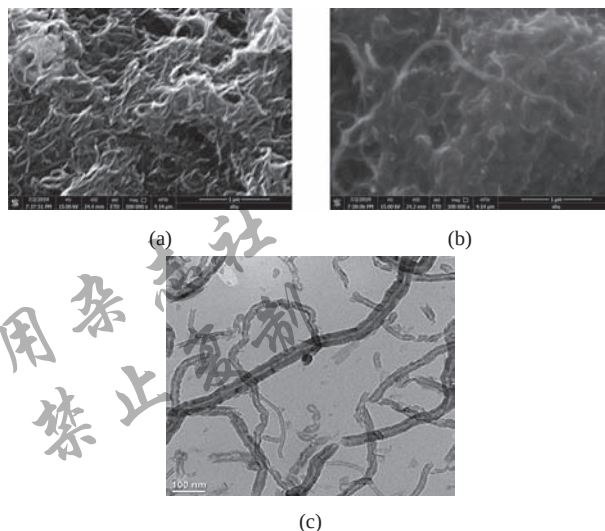
R_r 是纳米复合材料电性能恢复率, R_t 是纳米复合材料解吸附后的电阻。

$$R_r = \frac{R_t}{R_0} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 MWCNTs 的微观形貌分析

图 2a 和图 2b 为两种碳管的 SEM 照片。两种碳管长度以及外径均匀, 纯度较高, 无明显的杂质。通过测量, 发现 MWCNTs1[#] 外径在 10~20 nm, MWCNTs2[#] 外径在 20~30 nm。

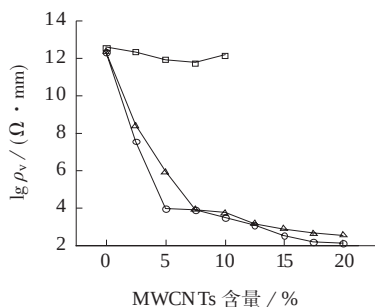


a—MWCNTs 1[#](SEM); b—MWCNTs 2[#](SEM); c—MWCNTs 1[#](TEM)

图2 碳管的形貌图

2.2 PUR-T/MWCNTs 纳米复合材料的导电性能

图 3 为 MWCNTs 含量对纳米复合材料导电性能的影响。可以看出 PUR-T/MWCNTs 纳米复合材料的体积电阻率随着 MWCNTs 含量增加而下降。溶液法制备的纳米复合材料的导电性能明显优于熔融制备法制备的纳米复合材料。溶液复合法的优势在于填料是通过超声分散法分散在基体材料中, 其分散效果较好, 而熔融制备法中填料通过机械混合方式分散在基体材料中, 难以达到良好的均匀分散, 导电网络的完善程度不如溶液法制备的纳米复合材料。溶液法制备的纳米复合材料, 其 MWCNTs1[#] 含量在 5% 处, 纳米复合材料体积电阻率下降幅度较大, 从 $10^{15} \Omega \cdot \text{mm}$ 下降到 $10^3 \Omega \cdot \text{mm}$ 。MWCNTs2[#] 含量在 7.5% 处, 纳米复合材料体积电阻率下降幅度较大, 从 $10^{15} \Omega \cdot \text{mm}$ 下降到 $10^3 \Omega \cdot \text{mm}$ 。由曲线看出, 不同参数的碳纳米管对复合材料导电网络的贡献率差异并不大, 体积电阻最大差值为 $1 \times 10^1 \Omega \cdot \text{mm}$ 。



□—1#熔融共混; ○—1#溶液共混; △—2#溶液共混

图3 PUR-T/MWCNTs 纳米复合材料的导电性

2.3 PUR-T/MWCNTs 复合材料的力学性能

采用溶液共混法,制备得到不同类型碳管填充的 PUR-T 基纳米复合材料,并对其拉伸性能进行测试,研究结果见表 1。

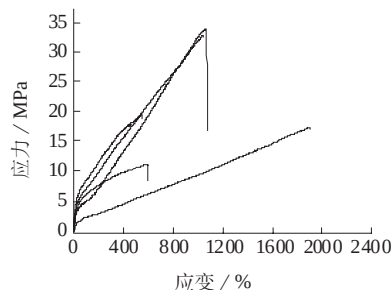
表 1 纳米复合材料的拉伸性能测试结果

MWCNTs 含量 / %	MWCNTs 1 [#] 性能			MWCNTs 2 [#] 性能		
	断裂强 度 / MPa	弹性模 量 / MPa	断裂伸长 率 / %	断裂强 度 / MPa	弹性模 量 / MPa	断裂伸 长率 / %
0	30.70	2.66	1057.97	30.70	2.66	1057.97
5	37.10	1.89	1804.95	31.68	1.82	1876.47
10	30.13	2.89	973.83	29.02	3.11	837.56
15	17.02	3.51	593.99	8.67	3.52	499.96
20	4.56	4.13	645.64	2.53	3.76	606.65

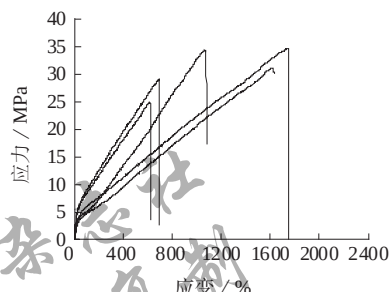
随 MWCNTs 含量升高,纳米复合材料断裂强度呈先上升后下降的趋势。当添加 5% 的 MWCNTs 时,其断裂强度达到最大值,表明 MWCNTs 对 PUR-T 具有增强作用。MWCNTs 本身具有纳米尺度,高比表面积,以及优异的力学强度导致能有效分担纳米复合材料所承载的外力,促进外界能量的消耗和转移^[20],从而对强度有积极的贡献。但当 MWCNTs 含量太高, MWCNTs 易发生团聚现象而失去增强效应。添加 MWCNTs 后纳米复合材料弹性模量在 5% 处较纯 PUR-T 有所下降,而后呈上升趋势;断裂伸长率在 5% 含量下较纯 PUR-T 有所上升,但随着 MWCNTs 含量进一步增多,发生大幅度下降。说明 MWCNTs 在一定范围含量内能够增加纳米复合材料韧性,超出这一范围,由于团聚现象的增加和 MWCNTs 本身的性能,导致对纳米复合材料增韧效果降低,甚至使纳米复合材料韧性变差。综合力学性能测试结果,发现 MWCNTs 1[#] 对纳米复合材料的力学性能影响更明显。

图 4a 和图 4b 为纳米复合材料的应力-应变曲线图。可以看出,纯 PUR-T 及碳管填充的 PUR-T 基纳米复合材料均表现出良好的韧性,断裂伸长率均大于 500%。但对不同含量碳管填充的纳米复合

材料进行比较发现,高碳管含量下,纳米复合材料的断裂伸长率降低明显,这符合无机纳米颗粒填充聚合物纳米复合材料的基本规律。



(a)



(b)

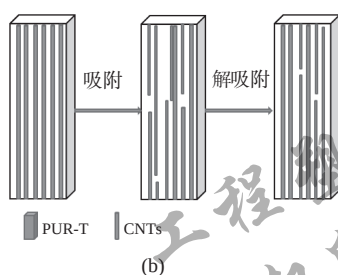
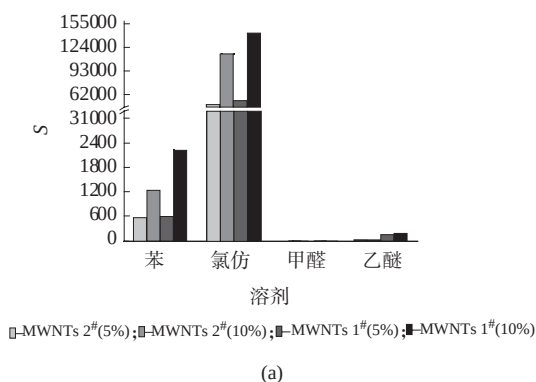
a—PUR-T/MWCNTs 1[#]; b—PUR-T/MWCNTs 2[#]

图4 PUR-T/MWCNTs 纳米复合材料应力-应变图

2.4 PUR-T/MWCNTs 复合材料的气敏响应性

图 5 为纳米复合材料对不同有机蒸汽的响应性能。图 5a 为纳米复合材料在不同有机蒸汽氛围下的响应性能。PUR-T/MWCNTs 纳米复合材料对氯仿、苯的响应度较高,而对甲醛、乙醚的响应度较低, MWCNTs 含量在 5% 的纳米复合材料对氯仿的响应程度达 10^4 级,含量在 10% 的纳米复合材料对氯仿的响应程度达 10^5 级,而对甲醛的响应度仅在 0.5 ~ 2.5 之间,可见纳米复合材料对气体的响应性具有选择性。究其原因, PUR-T 具有独特的软硬段微相分离结构,软段属于非结晶相,硬段属结晶相^[21-22],亲油性的氯仿蒸汽易与 PUR-T 分子相互作用而容易被吸附,而亲水性的甲醛等不易与 PUR-T 分子相互作用而难以吸附。根据体积膨胀模型, PUR-T 致密的结晶相使得溶剂分子难以进入,只能转向扩散到 PUR-T 的非晶相区域。依据相似相容原理,亲油性溶剂分子进入 PUR-T 非结晶相,导致该区域产生溶胀效应,使得纳米复合材料内部导电网络发生破坏,致使纳米复合材料电阻值上升,体现出气敏响应行为^[23-24],其机理模型如图 4b。同时,为了考察碳管参数对纳米复合材料气敏性能的影响,对比研究了长度较长的碳管 (MWCNTs 2[#]) 和长度较短的碳

管 (MWCNTs 1[#]) 填充的纳米复合材料。无论是对于苯还是对氯仿蒸汽,使用 MWCNTs 2[#] 制备的纳米复合材料的气敏响应度均略高于使用 MWCNTs 1[#] 制备的纳米复合材料,但相差并不悬殊,均在同一数量级内,可以认为碳管的参数对纳米复合材料气敏响应最大值无明显影响。



a—对不同有机蒸汽的响应性能; b—气敏响应模型图

图5 PUR-T/MWCNTs 对不同有机蒸汽的响应性及气敏响应模型图

2.5 PUR-T/MWCNTs 复合材料的响应恢复性

图 6 为 PUR-T/MWCNTs 纳米复合材料在达到相同响应度所需时间及纳米复合材料的恢复能力。图 6a 为 PUR-T/MWCNTs 纳米复合材料在达到相同响应度 (400) 时,不同的制备工艺对其响应速度的影响。由图 6a 可以看出,无论是苯蒸汽还是氯仿蒸汽, PUR-T/MWCNTs 2[#] 纳米复合材料的响应时间均小于 PUR-T/MWCNTs 1[#] 纳米复合材料的响应时间。在氯仿蒸汽中, PUR-T/MWCNTs 2[#] 纳米复合材料的响应时间比 PUR-T/MWCNTs 1[#] 纳米复合材料的响应时间缩短 225%~300%,而在苯蒸汽中,缩短 124%~175%。说明 MWCNTs 2[#] 所形成的导电网络较容易破坏,当 PUR-T 基体吸附蒸汽产生体积膨胀后,导电网络能迅速断开。而 MWCNTs 1[#] 所形成的纳米复合材料,导电网络相对更强韧,在基体发生体积膨胀时,导电网络不容易断裂,只有达到一定膨胀度后,才会发生断裂,故其响应速度较慢。随着 MWCNTs 含量的增多,纳米复

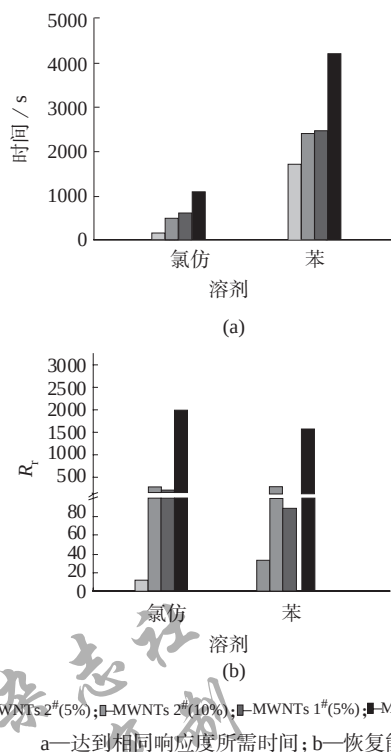


图6 PUR-T/MWCNTs 材料达到相同响应度所需时间及恢复能力
a—达到相同响应度所需时间; b—恢复能力
合材料的响应速度相对下降,10% 含量的 PUR-T/MWCNTs 纳米复合材料的响应时间是 5% 含量的 PUR-T/MWCNTs 纳米复合材料的 140%~300%。结合电性能测试结果看,10% 含量下的复合材料的导电性能更强,内部导电网络更加完善,但却不易破坏,在达到相同响应度时,10% 含量的纳米复合材料花费的时间比 5% 含量的纳米复合材料要长。考虑到该复合材料的气敏响应机理基于体积膨胀模型,复合材料的气敏性能的体现,出于复合材料在吸收气体后发生基体膨胀从而破坏内部导电网络。一旦基体膨胀的力度不足以破坏内部导电网络结构,复合材料的气敏性能就显示不出,说明导电网络也不是越完善越好。

纳米复合材料在达到最大响应度后,在 1 h 内的恢复能力测试结果如图 6b。PUR-T/MWCNTs 2[#] 纳米复合材料明显比 PUR-T/MWCNTs 1[#] 纳米复合材料恢复力强,说明长度较长的 MWCNTs 形成的导电网络破坏后的重现性比长度短的 MWCNTs 形成的导电网络强,更具有实用价值。同时还发现,5% 含量的 MWCNTs 比 10% 含量的 MWCNTs 恢复性强,这也是由于 MWCNTs 含量过多后,导电网络过于完善,遭到破坏后不易恢复,导致纳米复合材料的气敏性能反而下降。

2.6 PUR-T/MWCNTs 复合材料的气敏响应稳定性

选取气敏响应度较高,响应速度较快,恢复能力较强 5% 的 PUR-T/MWCNTs 2[#] 纳米复合材料进行气敏响应重复性测试,测试选取的溶剂蒸汽为苯(图 7a)和氯仿(图 7b)。图 7 显示纳米复合材料气敏响应稳定性。

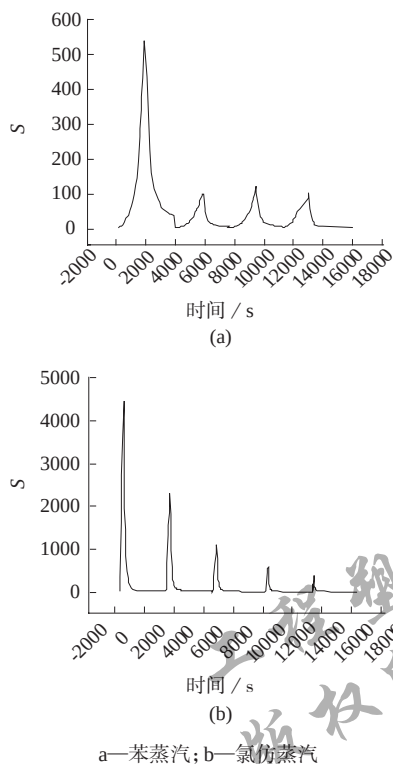


图 7 纳米复合材料在苯蒸汽和氯仿蒸汽中的气敏响应稳定性

通过使纳米复合材料达到最大响应度后再解吸附 1 h,再使其放置于有机蒸汽氛围吸附响应,再解吸附。重复此过程来测试纳米复合材料的气敏响应稳定能力。纳米复合材料在第一次气敏响应测量中具有较高的响应度,在第 2 次测量时其响应强度有较大幅度的下降。就苯蒸汽而言,从第 2 次测试开始,后续测试出材料的响应度基本稳定,而氯仿蒸汽,从第 2 次测试开始,其响应度峰值均有所下降,可见纳米复合材料对苯蒸汽有较好的气敏响应稳定性,而对氯仿这种强极性的亲油性蒸汽,因基体材料吸附后,产生的不可逆膨胀较多,即纳米复合材料解吸附能力较差,导致纳米复合材料的稳定性较差。

2.7 PUR-T/MWCNTs 复合材料的气敏响应行为

为了探究纳米复合材料气敏响应行为的规律,选取纳米复合材料在苯和氯仿蒸汽中连续吸附-解吸附测试 3 次,按照公式 dS/dt 绘制纳米复合材料响应变化率如图 8 所示。对于氯仿蒸汽,纳米复合

材料响应速度较快,能在很短时间内达到最大响应速度,而苯蒸汽,纳米复合材料的达到最大响应速度就相对较慢,这证实了前面所言,纳米复合材料对极性较强的亲油性溶剂的吸附能力和解吸附能力较强。同时也看出纳米复合材料的气敏响应速度有临界值,在这一值前,响应速率呈上升趋势,而过了临界值,响应速率呈下降趋势,解吸附也呈这一规律。这是因为纳米复合材料在吸附蒸汽初期,材料内部膨胀程度相对较小,虽然对导电网络有所破坏,但破坏程度不严重,而当吸附时间增加,纳米复合材料膨胀程度增大,导致导电网络被迅速且大量破坏,此时纳米复合材料气敏响应速度大幅度增加。这一现象也体现在解吸附过程。

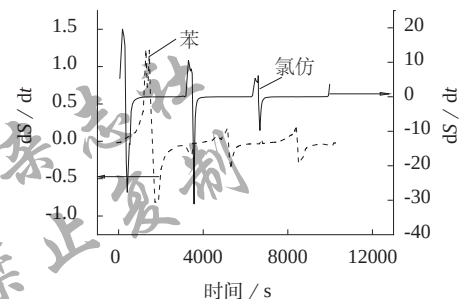


图 8 纳米复合材料的气敏响应变化率

3 结论

(1) 通过熔融共混和溶液共混两种制备方法的比较,确定了 PUR-T/MWCNTs 纳米复合材料的最优制备方法为溶液制备法,且纳米复合材料在 MWCNTs 含量为 5% 处电阻出现明显下降。MWCNTs 的参数对纳米复合材料的导电性能无明显影响。

(2) 通过气敏响应性能测试发现, PUR-T/MWCNTs 纳米复合材料在气敏响应性上具有选择性,对亲油性有机蒸汽的响应度较高,能达到 $10^4 \sim 10^5$,而对亲水性有机蒸汽响应度较低。

(3) MWCNTs 的参数对纳米复合材料响应速度有影响,含 MWCNTs 1[#] 的纳米复合材料的响应时间比含 MWCNTs 2[#] 的纳米复合材料高 150%~300%,同时 MWCNTs 参数对纳米复合材料的恢复能力也有一定影响,仍然是含 MWCNTs 2[#] 的纳米复合材料恢复能力表现较为优异。

(4) 纳米复合材料在分子极性较小的苯蒸汽中具有优良的稳定性,而在分子极性较大的氯仿蒸汽中其稳定性相对较差。

参考文献

- [1] Consales M, Crescitelli A, Penza M, et al. SWCNT nano-composite optical sensors for VOC and gas trace detection[J]. Sensors and Actuators: B Chemical, 2009, 138(1):351–361.
- [2] Baimpos T, Boutikos P, Nikolakis V, et al. A polymer-Metglas sensor used to detect volatile organic compounds[J]. Sensors & Actuators A Physical, 2010, 158(2):249–253.
- [3] Ibanez F J, Zamborini F P. Chemiresistive Sensing of Volatile Organic Compounds with Films of Surfactant-Stabilized Gold and Gold Silver Alloy Nanoparticles[J]. ACS Nano, 2008, 2(8):1543–1552.
- [4] Boudiba A, Zhang C, Navio C, et al. Preparation of highly selective, sensitive and stable hydrogen sensors based on Pd-doped tungsten trioxide[J]. Procedia Engineering, 2010, 5(41):180–183.
- [5] Yu Ang, Qian Jieshu, Hao Pan, et al. Micro-lotus constructed by Fe-doped ZnO hierarchically porous nanosheets:Preparation, characterization and gas sensing property[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2011, 158(1):9–16.
- [6] Waitz T, Becker B, Wagner T, et al. Ordered nanoporous SnO₂ gas sensors with high thermal stability[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2010, 150(2):788–793.
- [7] Xiang Qun, Meng Guifang, Zhang Yuan, et al. Ag nanoparticle embedded-ZnO nanorods synthesized via a photochemical method and its gas-sensing properties[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2010, 143(2):635–640.
- [8] Wang Wei, Li Zhenyu, Zheng Wei, et al. Cr₂O₃-sensitized ZnO electrospun nanofibers based ethanol detectors[J]. Sensors and Actuators: B Chemical, 2010, 143(2):754–758.
- [9] Li Hui, Xu Jiaqiang, Zhu Yongheng, et al. Enhanced gas sensing by assembling Pd nanoparticles onto the surface of SnO₂ nanowires[J]. Talanta, 2010, 82(2):458–463.
- [10] Lonergan M C, Severin E J, Doleman B J, et al. Chem Mater, 1996, 8(9):2298–2312.
- [11] Tillman E S, Lewis N S. Mechanism of enhanced sensitivity of linear poly(ethylenimine)-carbon black composite detectors to carboxylic acid vapors[J]. Sensors & Actuators B, 2003, 96(1):329–342.
- [12] Liao K H, Park Y T, Abdala A, et al. Aqueous reduced graphene / thermoplastic polyurethane nanocomposites[J]. Polymer, 2013, 54(17):4555–4559.
- [13] Badhulika S, Myung N V, Mulchandani A. Conducting polymer coated single-walled carbon nanotube gas sensors for the detection of volatile organic compounds[J]. Talanta, 2014, 123(9):109–114.
- [14] Kauffman D, Star A. Carbon Nanotube Gas and Vapor Sensors[J]. Angewandte Chemie (International ed. in English), 2008, 47(35):6550–6570.
- [15] Snow E S, Perkins F K, Robinson J A. Chemical vapor detection using single-walled carbon nanotubes[J]. Chemical Society Reviews, 2006, 35(9):790–798.
- [16] Zhang Ting, Mubeen S, Myung N V, et al. Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors[J]. Nanotechnology, 2008, 19(33):1–14.
- [17] Qureshi A, Kang W P, Davidson J L, et al. Review on carbon-derived, solid-state, micro and nano sensors for electrochemical sensing applications[J]. Diamond and Related Materials, 2009, 18(12):1401–1420.
- [18] Sattari S, Reyhani A, Khanlari M R, et al. Synthesis of polyaniline-multiwalled carbon nanotubes composite on the glass and silicon substrates and methane gas sensing behavior of them at room temperature[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2014, 20(4):1761–1764.
- [19] Hu Jiwen, Chen Shiguo, Zhang Mingqiu, et al. Low carbon black filled polyurethane composite as candidate for wide spectrum gas-sensing element[J]. Materials Letters, 2004, 58(27):3606–3609.
- [20] Ajayan P M, Schadler L S, Giannaris C, et al. Single-walled carbon nanotube-polymer composites: Strength and weakness[J]. Advanced Materials, 2000, 12(10):750–753.
- [21] Jeelani S. Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 479(1–2):213–222.
- [22] Man Delong, Lu Min, Huang Yiping, et al. Influence of polyurethane content on the properties of casein / polyurethane emulsion and film[J]. Polyurethane Industry, 2014, (4):27–30.
- [23] Lonergan M C, Severin E J, Doleman B J, et al. Array-based vapor sensing using chemically sensitive carbon black-polymer resistors[J]. Chemical Material, 1996, 8(2):298–312.
- [24] Rein M D, Breuer O, Wagner H D. Sensors and sensitivity: Carbon nanotube buckypaper films as strain sensing devices[J]. Composite Science and Technology, 2011, 71:373–381.