

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.03.005

聚氨酯/MWNTs-OH 复合导电材料的制备及气敏响应性能研究^{*}牛莉^{1,2}, 罗延龄², 张新建¹, 段贤勇¹

(1. 安徽机电职业技术学院机械工程系, 安徽芜湖 241002; 2. 陕西师范大学材料科学与工程学院, 西安 710062)

摘要:以羟基多壁碳纳米管(MWNTs-OH)作为导电载流子,以水解改性的端羟基聚丁二烯-丙烯腈共聚物(h-HTBN)作为软段,六亚甲基二异氰酸酯(HDI)作为硬段,1,4-丁二醇(BDO)作为扩链剂,通过原位聚合方法制备了聚氨酯(PUR)/MWNTs-OH复合导电材料。通过傅立叶变换红外光谱和扫描电子显微镜对复合导电材料进行了结构表征,并采用分散稳定性实验证明了PUR对MWNTs-OH的包覆效果。将复合导电材料与电极片组装制作成传感元件,测试其对4种不同溶剂(苯、无水乙醚、丙酮和氯仿)的气敏响应性。结果表明,合成的PUR/MWNTs-OH复合导电材料对苯和氯仿等亲油性溶剂具有良好的气敏选择性和重复稳定性,这主要是由于PUR结构中存在微相分离现象,亲油性溶剂能够与软段形成非晶微区相互作用,破坏了MWNTs-OH导电粒子形成的路径,导致电阻升高,引起气敏响应。

关键词:聚氨酯;复合导电材料;微相分离;气敏响应性

中图分类号: TQ332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)03-0024-05

Preparation and Vapor Response of Polyurethane/MWNTs-OH Composite Conductive Material

Niu Li^{1,2}, Luo Yanling², Zhang Xinjian¹, Duan Xianyong¹

(1. Department of Mechanical Engineering, Anhui Technical College of Mechanical and Electrical Engineering, Wuhu 241002, China;

2. School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: A polyurethane (PUR)/hydroxyl-functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWNTs-OH) composite conducting materials were prepared via an in-sit polymerization reaction with taking hydrolysis modification hydroxyl-terminated polybutadiene (h-HTBN) as soft segment, diphenylmethane diisocyanate (HDI) as hard segment, 1,4-butanediol (BDO) as chain extender and MWNTs-OH as conductive carrier. The structural characterization of the conducting materials were conducted by means of FTIR and SEM, and the dispersion stability tests were used to illustrate the coating effect of polyurethane on MWNTs-OH. The conductive materials and electrodes were assembled into the sensing elements, and the vapor response performances of the sensing element were evaluated using the vapors of different solvents (benzene, anhydrous ether, acetone and chloroform). The results indicate that the composite conducting materials display a good vapor selectivity and repeated stability for benzene and chloroform solvent vapors, this is mainly ascribed to the micro-phase separation phenomena of PUR composition, lipophilic solvent can interact with amorphous micro domain of soft segment and destroy the conductive path formed by MWNTs-OH, which leads to the increase of resistance and induces vapor response.

Keywords: polyurethane; composite conductive material; micro-phase separation; vapor response

挥发性有机化合物常被用于工业生产领域,包括交通、家用化学品、涂料、胶粘剂等。但由于具有高的挥发性,易污染环境。自从大气中存在的一些挥发性有机化合物导致了人类的多种健康问题后,它们便吸引了公众和许多学者的视线。这类气体大多会对神经系统产生毒害,还可能引起癌变。例如苯的长期接触会引起慢性中毒、神经衰弱综合症。而氯仿是一种神经毒气,会引发对内脏的损害,同时它也是一种可疑致癌物质。因此,开发一种有效地监测和去除这些有机化合物的方法具有十分重要

的意义^[1]。碳纳米管以其独特的物理化学性质吸引了人们的广泛关注,其具有高的表面吸附性能和优良的导电性能^[2],可以成为复合导电材料的一种导电载流子,使聚合物具有较好的导电性能。聚氨酯(PUR)具有优良的稳定性和成膜性能,并且成型工

^{*} 安徽高校自然科学研究资助项目(KJ2016A132),2014年安徽省质量工程项目(2014gxxk132)

联系人:牛莉,硕士,讲师,主要研究方向为高分子基导电复合材料分析与研究

收稿日期:2015-12-29

艺简便^[3],可以作为聚合物导电材料的基体,若将其与碳纳米管复合进而制备复合材料,可将碳纳米管与 PUR 两者的优点集于一体,成为一种新型的功能高分子材料^[4]。这种高分子材料的一些物理参数,如电阻、电容、介电常数、体积等会随着环境气氛或条件的变化而改变,基于此原理,科学工作者开发出了气体传感器。该传感器可以产生类似于人类或其它生物嗅觉系统的一种特性,所以称之为“电子鼻”。可广泛用于化学药品和环境气体的监测,如气味扩散和溶剂泄漏预报、聚合物的化学结构鉴定等方面^[5]。

笔者分别以水解改性的端羟基聚丁二烯-丙烯腈共聚物(h-HTBN)作为软段、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)作为硬段、1,4-丁二醇(BDO)作为扩链剂、羟基多壁碳纳米管(MWNTs-OH)为填料,通过原位聚合合法合成了 PUR/MWNTs-OH 复合导电材料,并研究了它的气敏响应行为,以便为同类材料的制备和应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

h-HTBN: 羟基含量为 0.6749 nmol/g, 成都有机化学研究所;

MWNTs-OH: 羟基含量为 1.76%, 纯度 >95%, 外径为 20~30 nm, 长度约为 30 μm, 成都有机化学研究所;

HDI: 纯度为 98%, 分子量为 168.19, 成都有机化学研究所;

甲苯、二丁基月桂酸锡、苯、无水乙醚、丙酮、氯仿: 分析纯, 西安化学试剂有限公司;

BDO: 化学纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司。

1.2 主要仪器及设备

变频超声波清洗机: SB-5200D 型, 宁波新芝生物科技股份有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Equinx55 型, 德国布鲁克光谱仪器公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Quanta200 型, 美国 FEI 公司;

真空烘箱: DZF-6020 型, 上海齐欣科学仪器有限公司;

万用欧姆表: VC9808 型, 深圳胜利仪器厂;

集热式恒温加热搅拌器: DF-101S 型, 巩义市英峪予华仪器厂。

1.3 试样制备

取 50 mL 的圆底烧瓶, 将 0.5 g 的 h-HTBN 溶解于 20 mL 的甲苯溶剂中, 再加入 0.2 g MWNTs-OH, 采用超声辐射分散 3 h 进行均匀化, 然后加入计算好的定量 (—NCO / —OH 的物质的量之比为 1.5) HDI, 磁力搅拌下升温至 80℃, 反应 2.5 h, 再加入计算好的定量扩链剂 BDO 及两滴二丁基月桂酸锡催化剂, 0.5 h 后结束反应。

上述实验中 HDI 用量计算公式^[3]如式 (1) 所示。

$$m_t = m_h \times R \times A / B \quad (1)$$

式中: m_t ——所需要的 HDI 用量;

m_h ——h-HTBN 的用量;

R ——NCO / —OH 的物质的量之比;

A ——HDI 的摩尔质量;

B ——h-HTBN 的摩尔质量。

扩链剂 BDO 用量计算公式^[3]如式 (2) 所示。

$$Q = W \times (M_c / 42) / N \times X \quad (2)$$

式中: Q ——扩链剂 BDO 的用量;

W ——预聚物的用量;

M_c ——扩链剂 BDO 的分子量;

N ——可反应官能团的个数;

X ——预聚物中 —NCO 的物质的量分数。

反应结束后, 将上述产物采用浸渍提拉或旋转涂覆的方法, 在梳状电极片表面均匀涂覆。在 40℃ 下真空干燥 24 h, 最终使梳状电极片表面覆盖一层致密的导电薄膜, 然后进行气敏检测。

反应机理如图 1 所示^[6-8]。

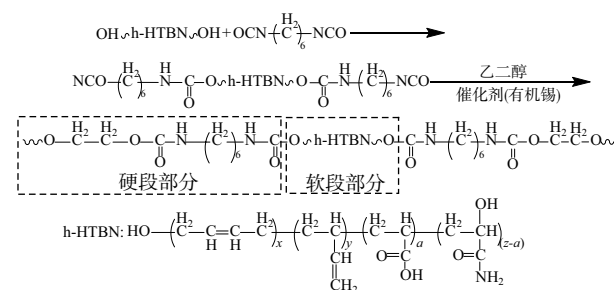


图 1 h-HTBN, HDI, BDO 制备 PUR 的反应机理

HDI 上含有两个相同的异氰酸酯基团 (—N=C=O), 是一种活性官能团, 能够与羟基或羧基上的活泼氢原子发生化学反应生成酯基。由 HDI, h-HTBN, BDO 反应生成的 PUR 中的硬段部分是由反应物 HDI 转变而成的氨基甲酸酯链段, 软段部分是由反应物 h-HTBN 转变而成的线型聚合物链段。

1.4 测试与表征

FTIR 分析: 采用衰减全反射 FTIR (ATR-FTIR)

法,测试范围 $500\sim4\,500\text{ cm}^{-1}$,分辨率优于 0.2 cm^{-1} ,透过率精度优于 $0.1\%T$,信噪比高于 $3\,600:1$ 。

SEM 分析:操作电压为 20 kV ,测试前利用液氮对样品进行预冻处理,将样品的表面粘在导电胶上或将 MWCNTs-OH 样品粉末平铺在导电胶上,然后用 SEM 观察并拍照。

分散稳定性测试:在甲苯溶剂中对 MWNTs-OH 和 PUR/MWNTs-OH 复合导电材料进行超声分散,5 min 后分别自然静置 0.5 h 和 48 h ,观察其沉降现象。

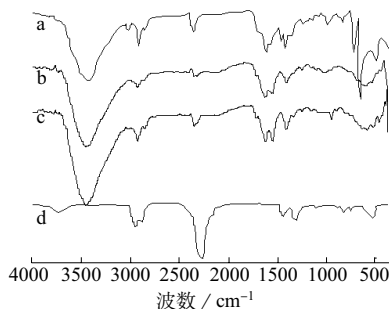
电阻及气敏性测量:在进行气敏性测量之前,先用欧姆表测量梳形电极片上的涂膜样品在空气中的初始电阻 R_0 ,然后置于装有定量有机溶剂蒸气的锥形瓶中,每隔 1 min 测量一次样品电阻值,待电阻值基本趋于稳定后,迅速取出电极片露置于空气中继续测量每一分钟电阻的数值,持续至电阻基本稳定后结束测量。按上述步骤分别测量合成的 PUR/MWNTs-OH 薄膜样品在苯、无水乙醚、丙酮和氯仿 4 种溶剂蒸气中的电阻 R ,并记录其数值,通过式 (3) 计算响应强度 S 。

$$S=(R-R_0)/R_0 \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 2 示出 MWNTs-OH、PUR/MWNTs-OH 复合导电材料,合成的纯 PUR 及 HDI 的 FTIR 谱图。由图 2 可以发现,MWNTs-OH 在 $3\,431\text{ cm}^{-1}$ 处表现出一 OH 伸缩振动的特征吸收峰,在 $692\sim749\text{ cm}^{-1}$ 处出现的特征吸收峰归属于苯环芳香族碳氢的变形振动带,该峰在 PUR/MWNTs-OH 中基本消失,可能是由于聚合物的紧密包覆,降低了该处振动强度。



a—MWNTs-OH; b—PUR/MWNTs-OH; c—纯 PUR; d—HDI

图 2 MWNTs-OH、PUR/MWNTs-OH 复合导电材料,纯 PUR 及 HDI 的 FTIR 谱图

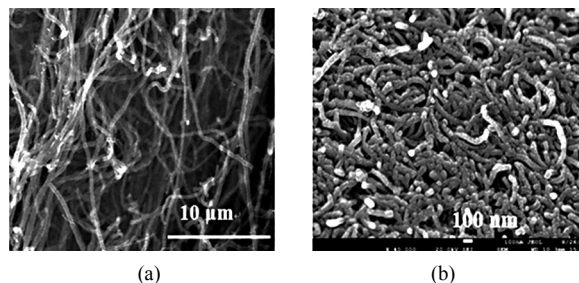
已有相关研究证明,水解后 h-HTBN 分子中的一 CN 转化为一 COOH 和一 CONH₂^[9]。从纯 PUR 与 PUR/MWNTs-OH 复合导电材料的 FTIR 曲线中均

可看出 PUR 的一些特征吸收峰,在 $3\,460\text{ cm}^{-1}$ 处有 O—H, N—H 的伸缩振动峰,在 $1\,723\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 NH—COO 中的 C=O 特征吸收峰。 $1\,562\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,610\text{ cm}^{-1}$ 两处的吸收峰归属于 N—H 的弯曲振动。其中 $969\sim1\,073\text{ cm}^{-1}$ 处有 C—O 和 C—N 吸收峰。 $1\,641\text{ cm}^{-1}$ 为分子链软段部分的 C=C 的振动吸收峰。 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,929\text{ cm}^{-1}$ 处为饱和 C—H 的特征吸收峰^[10]。以上结果均证明已成功制得了 PUR。

从 HDI 的 FTIR 谱图中可发现在 $2\,266\text{ cm}^{-1}$ 处的异氰酸酯基团 (N=C=O) 的伸缩振动吸收峰,但其在纯 PUR 和 PUR/MWNTs-OH 的 FTIR 谱图中基本消失,说明异氰酸酯基团发生了化学反应转变为氨基甲酸酯基 (—NH—COO—),进一步说明了 PUR 已制备成功。

2.2 SEM 分析

图 3 为纯 MWCNTs-OH 和 PUR/MWNTs-OH 复合导电材料的 SEM 照片。纯净的 MWCNTs-OH 呈现出簇形和成团的形貌^[11],如图 3a 所示。从图 3b 可以明显看到复合导电材料中的 MWCNTs-OH 均匀地包覆了一层 PUR,并且排列非常规则。这一包覆层对改善 MWCNTs-OH 的分散性能及气体传感性能具有重要的意义。

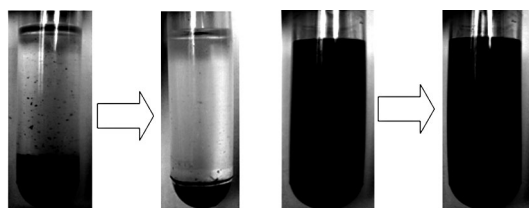


a—MWNTs-OH; b—PUR/MWNTs-OH

图 3 纯 MWCNTs-OH 和 PUR/MWNTs-OH 复合导电材料的 SEM 照片

2.3 分散稳定性分析

由于 MWNTs-OH 易于团聚,为了进一步证明 PUR 分子对 MWNTs-OH 的包覆有利于获得 MWNTs-OH 均匀分散的复合导电材料,对制备的复合导电材料进行了分散稳定性实验,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,复合导电材料中 MWNTs-OH 处于稳定的微细分散状态,这是由于 MWNTs-OH 被 PUR 包覆后其表面能降低,获得了良好的分散稳定性^[12],这为 PUR 成功包覆 MWNTs-OH 提供了间接证据。



a—MWNTs-OH 静置 0.5 h; b—MWNTs-OH 静置 48 h;

c—PUR/MWNTs-OH 静置 0.5 h; d—PUR/MWNTs-OH 静置 48 h

图4 MWNTs-OH 及 PUR/MWNTs-OH 的分散稳定性

2.4 气敏响应性分析

PUR/MWNTs-OH 复合导电材料对 4 种有机溶剂的气敏响应行为如图 5 所示。从图 5 可以看出,复合材料对所用的 4 种有机溶剂的蒸气有不同程度的响应行为,其中响应强度最大的为苯和氯仿,其响应电阻达到 1×10^4 级,它们均属于亲油性溶剂,而响应程度极小的另外两种溶剂无水乙醚和丙酮均为亲水性溶剂,可见该复合导电材料对苯和氯仿具有择优响应行为。对于这一现象,主要是由 PUR 的结构特点决定的,制备的 PUR 由硬段部分(氨基甲酸酯链段)与软段部分(线型聚合物二元醇链段)有序排列组成,这种结构使得硬段部分更易形成晶态,而软段部分易于形成非晶态,如此 PUR 基体中存在极小的晶态微区和极小的非晶态微区,即微相分离现象^[13-14]。根据体积膨胀模型,聚合物形成了结晶态后,分子间作用力增大使得溶剂分子很难进入致密的结晶区,只能向非晶态区扩散^[15]。所以可以解释在 PUR 基体中,溶剂分子只能进入到由软段部分构成的非晶微区,依据相似相容原理,亲油性溶剂蒸气可以使该区域的烷基链段产生体积膨胀,使 MWNTs-OH 导电粒子形成的路径被破坏,导致电阻升高,引起气敏响应^[16-17]。

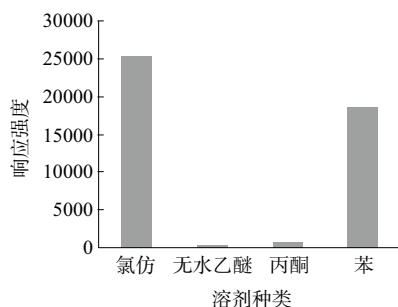


图5 PUR/MWNTs-OH 复合导电材料对 4 种溶剂的气敏响应性

2.5 气敏响应重复稳定性研究

为了测试 PUR/MWNTs-OH 复合导电材料在使用过程中的气敏响应稳定性,将浓度为 2.0 mL 的苯和氯仿注入到 150 mL 锥形瓶中,将材料间隔

暴露于有机溶剂蒸气和干燥空气,依照 1.4 部分的电阻及气敏性测量方法依次进行 5 个循环实验(暴露于空气中的时间为 5 min),记录其电阻变化过程并计算响应强度,结果如图 6 所示。可以看出对于氯仿蒸气,复合导电材料在第 1 次的气敏响应测量中具有较高的响应强度,在第 2 次时测量时响应强度出现较大幅度下降,不过,相对于它的大响应值,这种降低几乎不影响它在实际中的应用,其后随测试重复次数的增加,响应强度的下降幅度较小,基本趋于稳定,由此可以认为材料在氯仿蒸气中保持了良好的气敏响应稳定性。对于苯蒸气,气敏响应强度呈现逐渐增加的趋势,这可能是由于材料在空气中解吸时间只有 5 min,未充分解吸,对下次的循环检测有累积作用。由于响应强度的增加对材料的气敏响应性更为有利,故也可以认为材料在苯蒸气中仍然保持了良好的气敏响应稳定性。

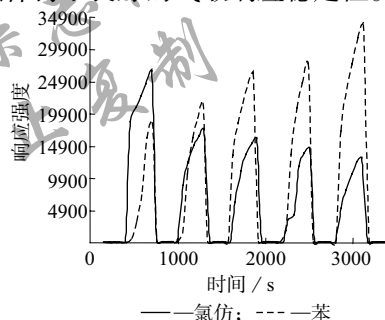


图6 PUR/MWNTs-OH 复合导电材料的气敏响应稳定性

3 结论

(1) 通过原位聚合方法成功制备了 PUR/MWNTs-OH 复合导电材料,证明了复合导电材料中 PUR 能够很好地包覆 MWNTs-OH,从而使 MWNTs-OH 在 PUR 基体中具有良好的分散效果。

(2) PUR/MWNTs-OH 复合导电材料对有毒气体氯仿和苯等亲油性溶剂蒸气表现出良好的气敏选择性,具有较高的气敏响应强度(达到 1×10^4 级)和较好的重复稳定性,可用于气敏传感器领域。

(3) 气敏响应行为与 PUR 结构中的微相分离现象有关,其硬段部分形成晶态微区,软段部分形成非晶态微区,亲油性溶剂蒸气可以使非晶态微区的烷基链段产生体积膨胀,使 MWNTs-OH 导电粒子形成的路径被破坏,导致电阻升高,引起气敏响应。

参考文献

- [1] Xu Feng, Guo Shuang, Luo Yanling. Novel THTBN/MWNTs-OH polyurethane conducting composite thin films for applications in detection of volatile organic compounds[J]. Materials Chemistry & Physics, 2014, 145(1-2):222-231.

- [2] Hasanzadeh I, Mahdavian A R, Barikani M. Preparation of acrylic / MWNTs nanocomposite latexes via ultrasonically-assisted emulsion polymerization: A comparative study[J]. European Polymer Journal, 2016, 75:104-115.
- [3] 聂小安,袁文娟,王义刚. 二聚酸型聚氨酯导电涂料的制备及其性能研究[J]. 现代化工, 2014(5):69-72, 74.
Nie Xiaohan, Yuan Wenjuan, Wang Yigang. Preparation and properties of the two polyurethane conductive coating[J]. Modern Chemical Industry, 2014(5):69-72, 74.
- [4] 张新建,苏勇,牛莉. HTPB/MWNTs-COOH 复合导电材料气敏响应性能研究[J]. 传感技术学报, 2013(6):769-773.
Zhang Xinjian, Su Yong, Niu Li. The response properties of HTPB / MWNTs-COOH composite conductive material[J]. Journal of Sensing Technology, 2013(6):769-773.
- [5] 李海龙,谢苏江,朱磊宁,等. 碳纳米管在聚合物复合材料中的分散及应用[J]. 合成树脂及塑料, 2012(5):75-78, 84.
Li Hailong, Xie Sujiang, Zhu Leining, et al. The dispersion and application of carbon nanotubes in polymer composites[J]. Synthetic Resin and Plastics, 2012(5):75-78, 84.
- [6] 海普本 C. 聚氨酯弹性体[M]. 阎家宾,译. 吉林: 辽宁科学技术出版社, 1985:145-152.
Hepburn C. Polyurethane elastomer[M]. Translated by Yan Jiabin. Jilin: Liaoning Science and Technology Press, 1985:145-152.
- [7] 方禹声,朱吕民. 聚氨酯泡沫塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984: 107.
Fang Yusheng, Zhu Lvmin. Polyurethane foam plastics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984:107.
- [8] 傅明源. 聚氨酯弹性体及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006:369.
Fu Mingyuan. Polyurethane elastomer and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:369.
- [9] Nan YunFei, Luo YanLing, Xu Feng, et al. Synthesis and characterization of novel h-HTBN / PEG PU copolymers: Effect of surface properties on hemocompatibility[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(6):802-810.
- [10] 王静荣. 聚氨酯 / 碳纳米管复合材料的制备及其性能研究[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(1):10-13.
Wang Jingrong. Preparation and properties of polyurethane / carbon nanotube composites[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(1):10-13.
- [11] 彭家松,孙宁,李珩,等. 聚氨酯 / 碳纳米管复合材料制备的研究进展[J]. 化学通报, 2014(5):410-416.
Peng Jiasong, Sun Ning, Li Heng, et al. Research progress in the preparation of polyurethane/carbon nanotubes composites[J]. Chemical Bulletin, 2014(5):410-416.
- [12] 姚武,陈雷,刘小艳. 碳纳米管分散性研究现状[J]. 材料导报, 2013(9):47-50, 60.
Yao Wu, Chen Lei, Liu Xiaoyan. Current research on the dispersion of carbon nanotubes[J]. Materials Review, 2013(9):47-50, 60.
- [13] 满德龙,卢敏,黄毅萍,等. 聚氨酯硬段含量变化对酪素 / 聚氨酯乳液及胶膜性能的影响[J]. 聚氨酯工业, 2014(4):27-30, 34.
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, 34.
- [14] 陈正宇,程秀美,吴智超,等. 超支化聚合物的合成、表征及其对水性聚氨酯膜性能的影响[J]. 材料导报, 2013(22):85-87.
Chen Zhengyu, Cheng Xiumei, Wu Zhichao, et al. Synthesis and characterization of the branched polymers and their effects on the properties of waterborne polyurethane films[J]. Materials Review, 2013(22):85-87.
- [15] Lonergan M C, Severin E J, Doleman B J, et al. Array-based vapor sensing using chemically sensitive carbon black-polymer resistors[J]. Chem Mater, 1996, 8:2298-2312.
- [16] Rein M D, Breuer O, Wagner H D. Sensors and sensitivity: Carbon nanotube buckypaper films as strain sensing devices[J]. Compos Sci Technol, 2011, 71:373-381.
- [17] Zhou Yong, Jiang Yadong, Xie Guangzhong, et al. Gas sensors based on multiple-walled carbon nanotubes-polyethylene oxide films for toluene vapor detection[J]. Sensors and Actuators B, 2014, 191:24-30.

2015 年我国废塑料进出口情况概述

废塑料行业产能过剩,出口成为不二之选。数据显示,国内废塑料加工企业总共有 3 000 多家,而进口废塑料加工利用企业数量就有近 1 600 家,废塑料进口数量居世界第二。

我国废塑料进口量从 2008 年到 2012 年一直呈现上涨趋势。2013 年国家行业的监管力度达到了空前,在“绿篱行动”的影响下,进口量出现下跌。2014 年“绿篱行动”的影响已经过去,进口量有了相应的上涨。2015 年虽然我国实施“绿篱行动”以来的遏制影响已经过去,但关于进口废料的质量问题一直备受瞩目。我国严查进口废塑料、监管力度加大、国家质检总局下文规范进口废物落地检及跨区域检验等原因导致 2015 年废塑料实际进口量有所下降。

2015 年 12 月中国海关数据表明,2015 年 1~10 月废塑料进口量为 610 万 t,进口额达 227.59 亿元人民币。进口量同比减少了 10.6%,金额减少了 30.2%。(中塑在线)

宝理塑料扩大马来西亚工厂

日本宝理塑料有限公司正在扩大其马来西亚工程塑料复合厂。这家总部位于东京的公司表示,其马来西亚关丹工厂将增加每年约 9 000 t 的乙缩醛和聚苯硫醚树脂产能。扩建工程将于 2017 年中投产,届时该厂将有 35 000 t/a 产能。

“可以预见日本企业继续在该地区设厂,对树脂材料的需求将上升,”该公司表示,“关丹厂地理位置优越,配送成本可控,也免除了日本进口关税,将加强成本竞争力。”该工厂还能满足欧洲和美国市场日益增长的需求。(塑新网)