

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.02.003

聚氨酯/碳纳米管功能复合材料的电学性能研究*

余桂英, 李小兵

(南昌大学机电工程学院, 南昌 330031)

摘要: 采用溶液共混法制备了聚氨酯(PUR)/碳纳米管(CNTs)功能复合材料,并分别利用磁力分散和超声分散方法对CNTs进行分散,探讨了CNTs含量对PUR/CNTs复合材料电学性能的影响。结果表明,利用超声分散方法比磁力分散方法获得的CNTs在基体中的分散效果更好,并且随着超声分散时间的延长,分散效果越好;当分散时间为2 h、CNTs的质量分数为5%时,PUR/CNTs复合材料的体积电阻率趋于稳定,可以降到 $50 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,比纯PUR的体积电阻率下降了6个数量级。

关键词: 聚氨酯;碳纳米管;复合材料;分散方法;电学性能

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)02-0012-04

Electrical Properties of Polyurethane / Carbon Nanotubes Composites

Yu Guiying, Li Xiaobing

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Polyurethane / carbon nanotubes composites were produced by solution-blending method. The physical dispersion methods of carbon nanotubes (CNTs) were studied such as ultrasonic dispersion and magnetic dispersion. The impact of CNTs content on its electrical properties were analyzed. The result indicated that the dispersion effect was better by ultrasonic dispersion than magnetic dispersion, and with extension in time the dispersion effect was more and more good. When the dispersion time with 2 hours and the content of CNTs was 5%, the volume resistivity was tending towards stability and reduced to $50 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, which was decreased by 6 orders of magnitude than pure polyurethane.

Keywords: polyurethane ; carbon nanotubes ; composites ; dispersion methods ; electrical properties

聚氨酯(PUR)是一种广泛使用的有机高分子材料,具有高弹性、良好的挠曲性以及优良的耐磨性能、良好的耐候、耐油、耐脂等优良的性能,产品形态多样、成型工艺简便,因而被广泛应用于国民经济众多领域,如建筑、汽车、家电、纺织、家具、医疗等领域^[1]。同时,随着科技的发展,对PUR等高分子材料的性能要求也越来越高,PUR具有强度不高、耐热、耐水、抗静电等性能差的缺点,限制其进一步的应用。随着纳米技术的发展,利用碳纳米管(CNTs)制备高分子纳米复合材料成为研究热点之一。CNTs独特的准一维管状结构,赋予了其独特的结构和力学、电学、物理和化学性质,自1991年被日本科学家S. Iijima^[2]发现以来,引起了物理、化学、材料科学和纳米科技等领域众多学者的研究兴趣,在纳米电子器件、储氢材料、超电容器及化学传感器等方面得到广泛的应用。CNTs在电学性能方面,可以是导体,又可以为半导体,电导率可达铜的1万倍,在超导、抗静电、电磁屏蔽材料等领域具有应用

前景^[3]。另外,与普通的无机填料相比,CNTs的长径比高达 $100 \sim 1000$ ^[4],具有极好的柔韧性,与聚合物具有良好的相容性。因此,CNTs被认为是PUR的理想添加相,CNTs与PUR的复合材料,能经济有效地利用两者的独特性能,大大提高PUR的性能。

高分子导电复合材料具有耐腐蚀性强、柔韧性好、可加工性优良等特点,具有广泛的应用前景。聚合物本身是一种绝缘材料,利用CNTs增加其导电性也得到了人们的广泛关注。相对于一般的无机填料来说,CNTs具有电导率高、直径小、长径比大的优点,其逾渗阈值要低很多,因此在制备高性能导电复合材料中有着广泛的用途。聚合物/CNTs导电复合材料是静电喷涂、静电消除、磁盘制造及洁净空间等领域的理想材料。GE公司^[5]用CNTs制

* 江西省科技厅科技支撑计划项目

联系人: 余桂英,副教授,主要从事功能复合材料研究

收稿日期: 2011-12-17

备导电复合材料, CNTs 质量分数为 10% 的各种工程塑料如聚碳酸酯、聚酰胺和聚苯醚等的电导率均比用炭黑和金属纤维作填料时高,这种导电复合材料既抗冲击,操作又方便,在汽车车体上得到广泛应用。J. Kwon 等^[6]通过原位聚合法制备了水性 PUR/CNTs 复合材料,并研究了 CNTs 不同处理方法和不同含量对复合材料导电性能的影响。结果表明,经硝酸处理的 CNTs 比仅纯化处理的 CNTs 对复合材料导电性能的影响更大,而且随 CNTs 含量的增加,复合材料的导电性能都有所提高,当 CNTs 的质量分数为 1.5% 时,复合材料的电导率分别提高了 9 和 8 个数量级。然而,目前制备聚合物/CNTs 复合材料存在的主要问题是 CNTs 在聚合物中的分散性差以及两相间的界面强度低。

笔者利用超声分散和磁力分散方法对 CNTs 进行分散,采用溶液共混法制备 PUR/CNTs 复合材料,并探讨不同分散方法制备的 PUR/CNTs 复合材料的电学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

热塑性聚醚型 PUR: 德国 Bayer 公司;

四氢呋喃: 分析纯, 广东西陇化工有限公司;

N, N-二甲基甲酰胺: 分析纯, 广东西陇化工有限公司;

CNTs: 南昌大学。

1.2 仪器与设备

高功率数控超声波清洗器: KQ-400KDB 型, 昆山市超声仪器有限公司;

数显恒温磁力搅拌器: HJ-3 型, 江苏金坛市双捷实验仪器厂;

环境扫描电子显微镜(ESEM): Quanta 200 FEG 型, 荷兰 FEI 公司;

精密分析天平: GR-300 型, 日本 A&D 公司;

真空干燥箱: 上海一恒科学仪器有限公司;

电子万用加热炉: 常州市常成能源设备有限公司。

1.3 PUR/CNTs 复合材料的制备

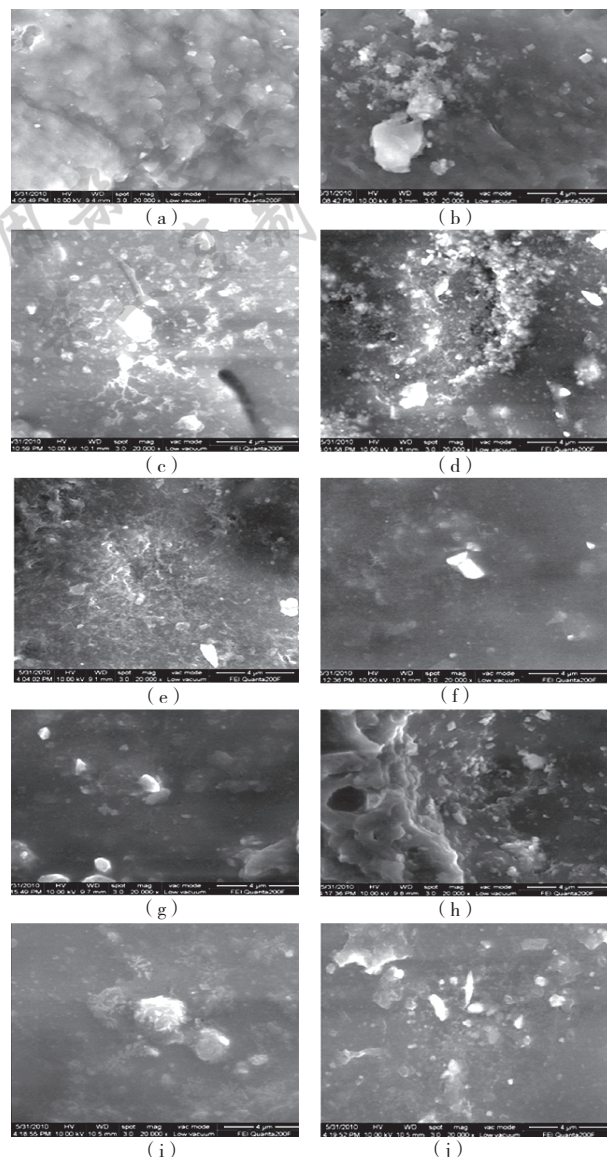
首先, 将 10 g PUR 置于 100 mL 的四氢呋喃与 100 mL 的 *N, N*-二甲基甲酰胺溶液中制成 PUR 溶解液; 同时, 将 0.55 g CNTs 加入到 55 mL 四氢呋喃、*N, N*-二甲基甲酰胺中配制 CNTs 分散液; 然后, 往 20 mL PUR 溶解液中加入不同含量 CNTs 分散液(1~10 mL), 配置成含 CNTs 不同质量分数

(1%~10%) 的 PUR/CNTs 混合液, 分散(超声分散或者磁力分散)2 h; 最后, 将分散后的溶液放置于电磁炉上加热至沸腾 10 min, 再倒入模具中成型, 放入真空干燥箱中, 将温度调到 40℃, 干燥 12 h 后制得 PUR/CNTs 复合材料。

2 结果与讨论

2.1 超声分散制备 PUR/CNTs 复合材料

采用超声频率 36 Hz、分散时间 2 h 进行超声分散制备 PUR/CNTs 复合材料, 其中通过混合不同的 CNTs 溶液量, 得到超声分散下不同 CNTs 含量的 PUR/CNTs 复合材料, 通过 ESEM 观察复合材料的表面微观结构, 如图 1 所示。



a—1%; b—2%; c—3%; d—4%; e—5%; f—6%; g—7%;
h—8%; i—9%; j—10%

图1 超声分散条件下不同 CNTs 含量的 PUR/CNTs 的 ESEM 照片(放大 20000 倍)

从图1可以看出, CNTs在PUR基体中存在部分的团聚,这是由于CNTs具有较高的比表面积,表面活性高,极易团聚;采用超声分散时产生的局部高温、高压或强冲击波和微射流等,可较大幅度地弱化纳米微粒间的纳米作用能,有效地防止纳米微粒团聚而使之充分分散。

CNTs具有优于铜的导电性,并且CNTs与有机物的相容性优于金属,可以取代金属填料用于制备有机复合导电材料,复合材料的性能更加稳定,而且质量更轻,同时CNTs高达1000的长径比可以极大降低复合材料的渗滤阈值。图2为CNTs含量与复合材料电阻率的关系曲线。

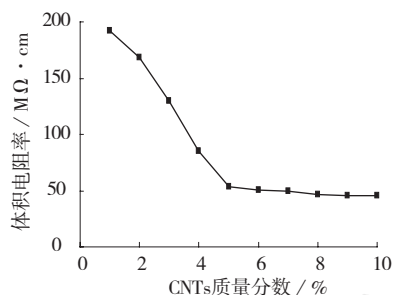


图2 超声分散条件下不同CNTs含量PUR/CNTs复合材料的体积电阻率

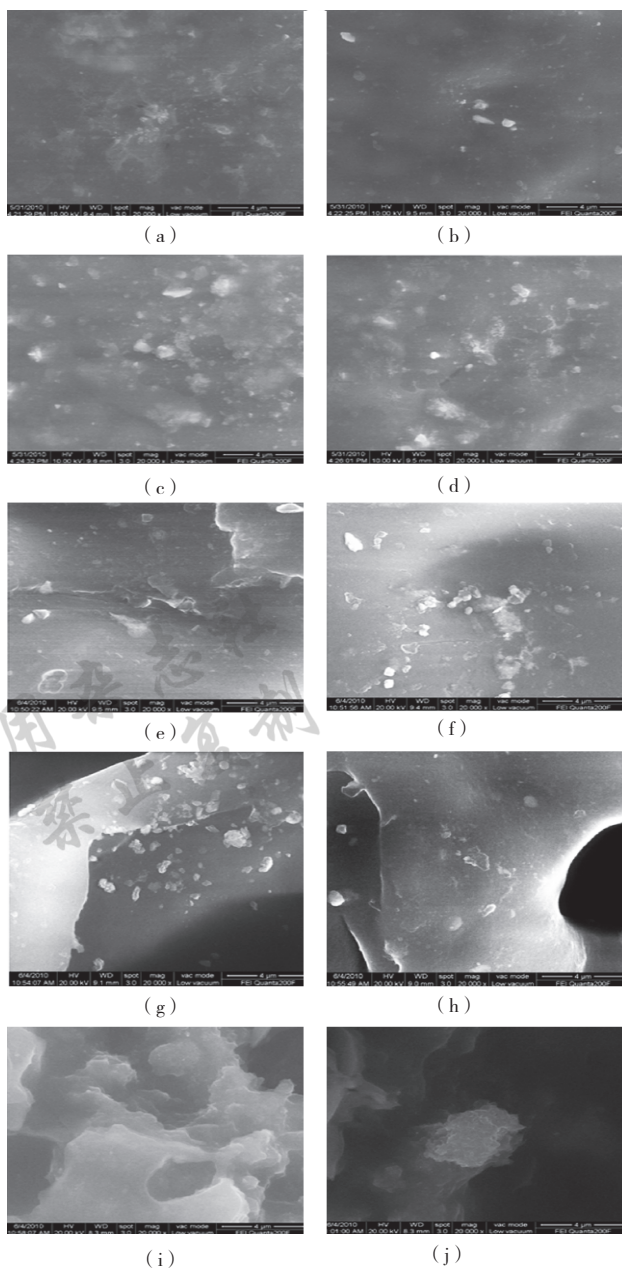
从图2可以看出,超声分散条件下,随着CNTs含量的增加,PUR/CNTs复合材料的电阻率呈先下降后稳定的趋势,当CNTs质量分数达到5%之后,复合材料的电阻率基本稳定,体积电阻率大约为 $50 M\Omega \cdot cm$,比纯PUR的体积电阻率(约 $8 \times 10^{13} \Omega \cdot cm$)下降了6个数量级。

2.2 磁力分散制备PUR/CNTs复合材料

采用分散温度 $40^\circ C$ 、分散时间2 h进行磁力分散制备PUR/CNTs复合材料,其中通过混合不同的CNTs溶液量,得到磁力分散下不同CNTs含量的PUR/CNTs复合材料,通过ESEM观察表面微观结构,如图3所示。

从图3也可以看出,CNTs在PUR基体中存在部分的团聚;利用磁力搅拌中磁场漩涡带动搅拌子搅拌液体达到分散的目的,可以降低CNTs的团聚。

图4示出磁力分散条件下不同CNTs质量分数的PUR/CNTs复合材料的体积电阻率。从图4可以看出,磁力分散条件下,随着CNTs含量的增加,PUR/CNTs复合材料的电阻率也呈先下降后稳定的趋势,当CNTs的质量分数达到5%之后,复合材料的电阻率基本稳定,约为 $50 M\Omega \cdot cm$ 。



a—1%; b—2%; c—3%; d—4%; e—5%; f—6%; g—7%; h—8%; i—9%; j—10%

图3 磁力分散条件下含不同CNTs质量分数PUR/CNTs的ESEM照片(放大20000倍)

此外,通过对PUR/CNTs复合材料和纯PUR材料的力学性能和摩擦磨损性能进行比较发现,随着CNTs含量的增加,PUR/CNTs复合材料的摩擦系数逐渐下降,当CNTs的质量分数为9%时,在载荷为6 N条件下,摩擦系数为0.3,这比纯PUR的0.85大大降低。这说明CNTs既具有较好的润滑性能,可以降低复合材料的摩擦系数,又能提高复合材料的磨损性能。而随着CNTs含量的增加,PUR

/CNTs 复合材料的力学性能变化不大,拉伸强度较纯 PUR 增大了 10% 左右,拉伸弹性模量增大了 6%,断裂伸长率增大了 4%。

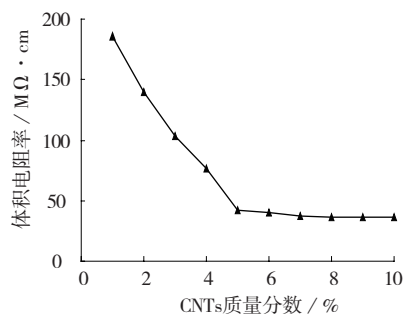


图4 磁力分散条件下不同 CNTs 含量 PUR/CNTs 复合材料的体积电阻率

3 结论

(1) 利用超声分散比磁力分散获得的 CNTs 在基体中的分散效果更好,并且随着分散时间的延长,分散效果越好;

(2) 当分散时间为 2 h、CNTs 的质量分数为 5% 时, PUR/CNTs 复合材料的电阻率趋于稳定,体积电阻率可以降到 50 MΩ·cm,比纯 PUR 的体积

电阻率下降了 6 个数量级;

(3) PUR/CNTs 复合材料的电学、摩擦磨损性能提高较大,力学性能改善较少。

参考文献

- [1] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes [J]. Science, 1997, 277 (5334): 1971-1975.
- [2] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [3] Bourdo S E, Viswanathan T. Graphite / polyaniline (GP) composites: Synthesis and characterization [J]. Carbon, 2005, 43 (14): 2983-2988.
- [4] Pan Z W, Xie S S, Chang B H, et al. Very long carbon nanotubes [J]. Nature, 1998, 394 (6694): 631-632.
- [5] 朱曾惠. 纳米技术在复合材料中的应用 [J]. 化工新型材料, 1999, 27 (10): 28-32.
- [6] Kwon Jiyun, Kim Hando. Comparison of the properties of waterborne polyurethane / multiwalled carbon nanotube and acid-treated multiwalled carbon nanotube composites prepared by in situ polymerization [J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2005, 43 (17): 3973-3985.

氧化铁颜料行业 2011 年冬遇寒流

据氧化铁行业分会理事长、上海一品颜料有限公司总经理高福君介绍,2011 年整个氧化铁颜料行业走势经历了由“牛”到“熊”的转变,上半年整个行业产销两旺,产品价格保持在较高水平。但下半年因市场需求影响,产销一路下行。

据初步统计,2011 年该行业总生产能力为 80 万 t,实际产量约为 64.5 万 t,下半年比上半年产销下降约 10%。受国内通胀、国际人民币升值的影响,氧化铁出口价格、盈利空间被不断压缩。下半年起,氧化铁出口规模收窄,加上国内房地产行业、涂料行业及相关产业发展速度放缓,对氧化铁颜料需求也有所下降。全行业产销率在 97% 左右。内销约 25.5 万 t,同比增加 4.5%;外销约 32.5 万 t,同比下降达 10%,除南美、非洲市场有较快增长外,欧洲、东南亚、北美、大洋洲、中东均呈下跌态势,其中东南亚下跌 24%,欧洲、大洋洲下跌幅度也达两位数以上。2011 年底库存与上年同比增加约 1 倍,行业面临内外市场的双重压力。

结合当前国内外经济发展态势分析,2012 年氧化铁行业将延续下行态势,上半年将是氧化铁行业的“冬天”。一是目前欧洲债权债务危机的影响仍在延续,制造业的复苏和发展尚需时日,国内外房市仍不景气,对氧化铁市场将产生直接的影响。二是受国内原材料、能源价格上涨的影响。由于钢铁行业增速放缓,氧化铁生产所需金属废边料减少,将造成原料价格上涨。煤、电等能源价格和酸、碱等化工产品价格上涨,将使产品成本不断提高。三是新增产能不断释放。

最近,在美国制造业回归的背景下,洛克伍德将在美国建设氧化铁生产企业;朗盛也在宁波投资建设新的氧化铁生产基地,国内部分企业也在实施新建、扩产项目。新的增量不断涌出,企业库存一时难以下降,国内外市场短期很难复苏,市场竞争压力将不断加剧。

虽然,2012 年氧化铁行业将遭遇“冷冬”,但大家认为,中央经济工作会议对实体经济发展予以高度关注,这为氧化铁行业和企业发展创造了良好的宏观环境。同时,氧化铁行业在综合利用、节约代用资源方面也具有其自身的优势。2011 年行业综合利用金属废边料 51.6 万 t,通过利用废酸、废碱、余热等,综合利用、节约代用资源约 18.56 亿元。加之近年企业技术创新、环境保护得以大力推进,目前我国环保标准高于国际标准,这为行业的生存发展夯实了基础。虽然欧美市场出现萎缩,但在南美和非洲市场,去年达到 56.9% 和 19.05% 的快速增长。

针对行业面临的不利局面,企业要实施“三不”应对策略。一是不怕困难迎接挑战。以优质产品和良好服务,做大内销市场,稳住国外市场,发展新兴市场。二要不乱步伐调整升级。变当前的市场压力、环境压力为加快调整、淘汰落后的有利时机,抓住企业特色,实施多品种发展。三要不断创新推动发展。进一步加强技术创新、装置革新、节能减排,通过设备装置化,控制智能化,推进低排放、低能耗、清洁生产,使氧化铁行业在创新中发展,在发展中提升形象,站上新起点,提升综合竞争力。(慧聪网)