

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.07.022

复合型导电高分子泡沫的研究进展^{*}

赵帅国¹,谷辉伟²,屈莹莹¹,代坤¹,郑国强¹,刘春太¹

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 橡塑模具国家工程研究中心, 郑州 450001; 2. 郑州大学生物工程系, 郑州 450001)

摘要: 综述了以热固性高分子和热塑性高分子为基体的复合型导电泡沫的制备方法, 主要包括化学发泡法、物理发泡法和导电填料浸渍泡沫法等。总结了复合型导电高分子泡沫对温度等外场的响应行为, 并对材料的应用前景进行了展望。

关键词: 高分子复合材料; 导电泡沫; 电磁屏蔽

中图分类号: TQ320.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)07-0089-04

Research Progress on Conductive Polymer Composites Foam

Zhao Shuaiguo¹, Gu Huiwei², Qu Yingying¹, Dai Kun¹, Zheng Guoqiang¹, Liu Chuntai¹

(1. School of Material Science and Engineering, National Engineering Research Center for Plastic Mould, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Biological Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Methods for preparing conductive polymer composites foams whose matrices were thermoplastics or thermosets were reviewed, mainly including chemical foaming method, physical foaming method and conductive filler impregnating foam method, etc. The response of the resistivity of these conductive polymer composites foams to thermal fields was introduced. The potential application of these conductive polymer composites foams were also summarized.

Keywords: polymer composite; conductive foam; electromagnetic interference

导电高分子复合材料(CPCs)由导电填料与高分子材料复合制备而成, CPCs具有导电性能优良且可调、化学稳定性好、成本低等优点, 现已广泛应用于电子器件、传感器、分子导线等领域。CPCs中受到广泛关注的一类是复合型导电高分子泡沫, 它不仅具有上述优点, 且质量更轻、比强度高、可吸收和缓冲冲击载荷, 是理想的静电保护(ESD)和电磁屏蔽(EMI)材料, 其在航空航天、汽车等领域的应用不仅可以节省材料和能量、降低成本, 且可使操作更加灵活方便。然而由于泡沫中微孔的存在阻碍了体系中导电网络的构建, 因此CPCs泡沫制备比较困难^[1-5]。近来, CPCs泡沫在制备、性能研究方面均有较大的进展, 笔者以CPCs泡沫基体类型为出发点, 即从热塑性高分子和热固性高分子基体方面对CPCs泡沫的制备和研究进展进行了总结, 并对其在温度等外场中的响应行为进行了概括。

1 以热塑性高分子为基体的复合型导电高分子泡沫

热塑性高分子为基体的CPCs泡沫的制备方法较多, 近期研究中采用的主要方法有: 将导电填料和高分子基体熔融混合或在溶液混合物中加入化学发泡剂的化学发泡法; 利用压缩气体的物理发泡法; 将本征型聚合物单体通过气相沉积法(VDP)分散到泡沫基体中后氧化聚合法等。

Y. L. Yang等^[5]将碳纳米纤维(CNFs)超声分散到含

发泡剂偶氮二异丁腈(AIBN)的聚苯乙烯(PS)/甲苯溶液中, 再把溶液喷洒到模板上, 然后进行干燥、热压缩处理, 熔融态的AIBN在热压过程中分解产生氮气, 制备了逾渗值为5%(质量分数)的PS/CNFs泡沫。他们发现含15% CNFs的泡沫在8.2~12.4 GHz范围内的电磁屏蔽效果(SE)基本不变, 略大于19 dB。Y. L. Yang等^[6]还利用相似方法制备了PS/碳纳米管(CNTs)泡沫。他们发现导电填料含量相同时, PS/CNTs泡沫的SE更高, 对此他们用公式(1)进行了解释:

$$\delta = (2/f\mu\sigma)^{1/2} \quad (1)$$

式中: δ 表示入射电磁波能量减为最初的1/e时电磁波的透入深度; f 表示入射电磁波的频率; μ 表示材料的磁透率; σ 表示材料的电导率。

CNT的长径比大于CNF, 对于同一PS基体, PS/CNTs的SE更大。

A. Fletcher等^[7]在碳氟化合物(FKM)中加入多壁碳纳米管(MWNTs)、固化剂、发泡剂制备了逾渗值约为2%(质

^{*} 中国博士后科学基金项目(20110491003)

联系人: 代坤, 主要研究方向为导电高分子复合材料的结构设计、制备及性能

收稿日期: 2012-04-11

量分数)的FKM/MWNTs泡沫。他们发现在8.2~12.2 GHz频率范围内,含12% MWNTs的泡沫的SE为46 dB,比发泡前的50 dB仅减少8%,但材料质量节省约30%,且由于材料的SE随其厚度的增加而增加,其对应关系是9.4 dB/mm,因此可知获得SE为50 dB的泡沫材料,仍然可以节省约23%的材料质量,这对其作为ESD垫圈、EMI材料具有重要意义。

H. Bai等^[8]通过冷冻干燥法制备了以冰晶为模板的聚乙烯醇(PVA)-FeCl₃泡沫,然后将聚吡咯(PPy)单体分散到PVA-FeCl₃中,在FeCl₃作用下氧化聚合,制备了PVA/PPy泡沫。他们研究发现含20% PPy(质量分数)的导电泡沫的电导率接近0.1 S/cm,密度为0.07 g/cm³,拉伸强度和断裂伸长率分别为(2.0±0.2) MPa和(4.0±0.5)%,并且易于成型加工,他们认为该方法也适用于其它芳香族高分子和水溶性高分子体系,并用此法制备了聚乙二醇(PEG)/PPy和聚3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT)/PVA泡沫加以验证。

C. A. L. Colard等^[9]将硅胶加入炭黑(CB)分散液中,后加入油相月桂酸乙烯(PVL)和AIBN,乳化后通过冷冻干燥法制备了以冰晶为模板的可以作为化学传感器材料的PVL/CB/硅泡沫。

X. Y. Wang等^[10]通过机械搅拌将PVA溶解在饱和的FeCl₃溶液中,再用显微注射器缓慢加入PPy单体,直接聚合制备了PVA/PPy泡沫,发现泡沫薄膜与PVA/PPy薄膜相比,其光电流从0.41 A/cm²增加到2.91 A/cm²,断路电压从0.034 V增加到0.054 V,短路电流从1.03 A/cm²增加到5.76 A/cm²,可将其作为电极材料使用。

M. Antunes等^[11]在发泡剂偶氮二甲酰胺(ADC)的作用下通过双螺杆挤出机熔融共混制备了聚丙烯(PP)/CNFs泡沫。他们得到导电泡沫的逾渗值为5.0%(体积分数),低于发泡前的6.0%,他们认为这是由于发泡后泡孔的生成使CNFs在泡孔棱处聚集,纤维间距离减小,即体系导电网络在较低含量便可形成。

高俊刚等^[12]以石墨层间化合物为膨胀剂,采用原位聚合合法,利用热膨胀技术制备了聚苯胺(PANI)/石墨泡沫。随着膨胀剂含量增大,泡沫材料电导率增大,他们认为这是石墨含量增加和PANI分散度增高共同作用的结果。

J. C. Costa等^[13]在低密度聚乙烯(PE-LD)中加入抗静电剂、发泡剂异丁烷、成核剂等,通过单螺杆挤出机熔融共混,制备了具有低表面电阻和短静态电荷衰减时间的抗静电CPCs泡沫。

M. R. Thompson等^[14]制备了一系列短切碳纤维(cCF)及CB填充烯烃聚合物(COC)的泡沫,相应导电填料体积含量分别为10% cCF(COC/cCF10),3% CB(COC/

CB3),10% cCF和1% CB(COC/cCF10-CB1),10% cCF和3% CB(COC/cCF10-CB3)。他们发现发泡后,泡沫材料COC/cCF10, COC/cCF10-CB1的电导率下降, COC/CB3, COC/cCF10-CB3的电导率增大。并对导电填料填充COC后电导率变化的原因进行了分析。在复合材料中,cCF由于泡孔的存在被隔离在泡孔的棱之间,相互间接形成导电网络比较困难,即体系很难导电, COC/cCF10-CB1体系与其类似。而在cCF体系中加入3% CB后, cCF和CB共同参与构建了导电网络,这使材料的电导率增大。这种材料与COC/CB3相比具有更好的加工性能,可用注塑工艺成型,具有更好的工业化应用前景。

利用气体溶解度在聚合物熔体中与压力成正比的关系,一些研究者选择对环境无害的CO₂作为发泡剂,在压力作用下使CO₂在试样中达到饱和,然后降低压力,产生微孔,从而制备CPCs泡沫^[15-17],这是一种典型的物理发泡方法。R. Rizvi等^[16]用双螺杆挤出机熔融共混聚乙烯(PE)和MWNTs,然后压缩成型得到PE/MWNTs复合材料,采用这种发泡法制备了PE/MWNTs泡沫。含5.0%(质量分数)MWNTs的复合材料发泡前电导率为2.0×10⁻⁷ S/cm,发泡后为6.1×10⁻⁸ S/cm。他们通过透射电子显微镜观察发现泡沫中气孔的尺寸在100 μm左右,而材料中MWNTs间距离小于1 μm,由此认为发泡过程对材料电导率影响较小。H. B. Zhang等^[17]将石墨烯和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)先溶液共混后熔融共混,用这种发泡法制备了逾渗值为体积分数0.6%的PMMA/石墨烯泡沫。他们得到的含0.6%石墨烯的导电泡沫的电导率约为3.8×10⁻⁵ S/m,已满足抗静电材料的使用要求;含1.8%石墨烯的导电泡沫的电导率约为3.11 S/m, SE为19 dB,与其它研究结果相比,SE略微偏低,但导电填料含量明显降低。

2 以热固性高分子为基体的复合型导电高分子泡沫

聚氨酯泡沫(PUF)具有密度小、耐冲击性好、比强度高等优点^[18],聚氨酯(PUR)已经被研究者广泛用来制备热固性高分子为基体的CPCs泡沫。以PUR为基体的CPCs泡沫的制备方法有:在聚合物与导电填料的混合过程中加入发泡剂的方法、将PUF浸渍在导电填料中的方法等。

D. X. Yan等^[19]将CNTs在乙醇溶液中超声分散后与聚醚多元醇混合,并于30℃超声4 h除去乙醇,然后加入发泡剂蒸馏水等,再加入异氰酸酯,机械搅拌后将溶液倒入密闭模具,在100℃烘箱中固化发泡成型,制备了逾渗值为质量分数1.2%的硬质PUR/CNTs泡沫。他们发现在PUR中加入2.0% CNTs后,复合泡沫的力学性能明显提高:压缩强度从3.7 MPa增加到4.8 MPa,增加31%;压缩弹性模量从85.9 MPa增加到112.7 MPa,增加31%;储能模量室温下提

高近 50%。热重分析发现,含 0.5% CNTs 的 CPCs 泡沫质量减少 50% 时的对应温度也从 450℃ 上升至 490℃。

X. B. Xu 等^[20]以蒸馏水为发泡剂,通过浇铸法制备了密度为 0.05 g/cm³、导电率为 4.3×10^{-5} S/cm、失重率为 96.2% 的超轻型硬质 MWNTs 泡沫。他们发现材料密度约为 0.03 g/cm³ 时,导电泡沫由导体转变为绝缘体,当密度低于此数值时,导电泡沫的电导率下降了近 8 个数量级,即所谓的“密度逾渗”现象。体系密度较高时,泡孔为圆形,泡孔架和泡孔壁一起构建了导电网络,体系表现为较高的电导率;随着密度下降,体系气孔增大,气孔的形状变为多边形,CNTs 分散不均匀,泡孔壁中导电填料分布大幅减少,材料的导电通道主要由泡孔架结点形成,导电网络从三维结构逐渐转变为二维结构,电性能逐渐下降;当体系密度进一步降低时,泡孔架也不能形成导电网络,材料变为绝缘体。

K. M. You 等^[21]以环戊烷和蒸馏水为发泡剂,将 MWNTs、聚醚多元醇、二甲苯二异氰酸酯(MDI)等在溶液中混合搅拌后倒入无盖模具中室温固化发泡成型,制备了 PUR/MWNTs 泡沫。通常情况下,PUF 是一种通用绝热泡沫,加入导电填料后,其导热率一般会上升。他们发现当泡沫含 0.01 g CNT 时,其导热率反而降至 0.023 W/(m·K),即使 MWNTs 含量增加到 0.5 g,其导热率仍低于纯 PUF 的 0.024 W/(m·K),他们认为这是由于 MWNTs 含量较低时,MWNTs 的吸热作用所致。

S. Brady 等^[22]将 PUF 浸泡在含 PPy 单体的溶液中,然后加入 FeCl₃ 溶液,得到了 PUR/PPy 泡沫。他们发现当压缩载荷为 0.813 N/cm² 时,导电泡沫的压力电阻行为具有很好的可重复性,并且 PPy 分散于整个 PUR 基体中,导电泡沫柔软、可压缩,对力的响应为三维方向。基于这些优点,他们将这种材料做成一种可穿戴的传感器,检测了人体的呼吸情况,得到了人体呼吸强度和速率的变化规律。

L. Verdolotti 等^[23]将 LiCl 粉末添加到聚酯多元醇中,然后加入 MDI,搅拌后将溶液倒入铝制模具中室温发泡固化成型,制备了 CPCs 泡沫。当 LiCl 的质量分数从 1% 增加到 2.5%,CPCs 泡沫的导电率增加了 6 个数量级,他们认为这可能是因为 LiCl 电离成 Li⁺ 和 Cl⁻,然后在高分子链段的帮助下离子顺着高分子网络方向移动,形成了电荷流。

石墨具有高导热性能、化学稳定性好、独特层状结构等优点,由其制备得到的纳米石墨微片(GN)、膨胀石墨^[24]是研究者常用的热固性 CPCs 泡沫的导电填料。A. R. Shafieizadegan-Esfahani 等^[25]先将干燥的 GN 粉末与室温硫化的硅橡胶(SR)混合配制成 SR/GN 溶液,再将相同体积、形状的金属丝网型 PUF、厚泡孔壁型 PUF 分别浸渍到上述溶液中,制备了 CPCs 泡沫。相对于金属丝网型泡沫,

厚泡孔壁型泡沫因其壁厚,SR/GN 在泡孔中更易聚集、交联,有利于 GN 形成导电网络,导电率较高。D. Q. Chen 等^[26]把聚酯多元醇、MDI、导电填料、催化剂等在溶液中共混,然后倒入 50℃ 的模具中固化发泡 24 h,制备了 PUR/CB 和 PUR/GN 泡沫。相对于逾渗值为质量分数 15% 的 PUR/CB 泡沫,PUR/GN 泡沫逾渗值为 12%,并具有更好的电学性能和力学性能。D. Q. Chen 等^[27]还利用相同的方法制备了逾渗值约为质量分数 5% 的 PUR/膨胀石墨粉末泡沫。

3 复合型导电高分子泡沫对外场的响应行为

研究 CPCs 泡沫在温度、应力、频率等外场中的响应行为是导电高分子泡沫应用的基础。近来,CPCs 泡沫对温度场的响应行为研究较为集中,其响应行为主要表现为正温度电阻系数效应(PTC)和负温度电阻系数效应(NTC)^[28]。

Z. D. Xiang 等^[29]将 CNTs 在丙酮中超声分散后与聚醚多元醇混合,升温至 80℃ 除去丙酮,然后先加入发泡剂蒸馏水等,再加入甲苯二异氰酸酯(TDI),机械搅拌后将溶液倒入密闭模具,在 100℃ 烘箱中固化发泡成型,制备了 PUR/CNTs 泡沫。密度为 0.2 g/cm³ 的导电泡沫从 20℃ 升高到 100℃ 的过程中,其体积电阻率从 $4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 降至 $8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$,表现出反常的 NTC 现象。密度为 0.3 g/cm³ 的导电泡沫的 NTC 行为在升温循环测试中表现出良好的可重复性。他们认为该泡沫材料的 NTC 现象是由泡孔内 CO₂ 受热膨胀,导致气体压力增大,挤压泡孔壁并使其变薄,进而使泡孔壁内 CNTs 间距离减小,同时 CNTs 由弯曲倾向伸直,从而更易形成导电网络所致;降温时,由于基体为弹性材料,CO₂ 压力减小,基体逐渐恢复到原始形态结构,从而实现可重复性。龚启春等^[30]发现通过原位聚合法得到的硬质 PUR/CNTs 泡沫,在 25~160℃ 的循环升温测试中,含质量分数 1.0% CNTs 的 CPCs 泡沫具有稳定的 NTC 效应。

司春雷等^[31]研究发现,CB 填充 PE-LD/乙烯-乙酸乙烯酯(EVAC)泡沫随温度升高表现出 PTC 现象,他们认为这是由于升温后材料发生相分离、热膨胀导致了体系的导电网络破坏。但是 D. X. Yan 等^[19]研究发现硬质 PUR/CNTs 导电泡沫随温度升高,仅表现出较弱的 PTC 现象。他们认为这是因为 CNTs 与基体间有较强的相互作用,温度升高时,CNTs 运动受到约束的原因。

V. Eswaraiah 等^[32]制备了逾渗值为质量分数 0.5% 的聚偏二氯乙烯(PVDC)/功能化石墨烯泡沫。他们研究发现石墨烯含量一定时,导电泡沫在 1~8 GHz 和 8~12 GHz 频率范围内 SE 几乎不变,但在 1~8 GHz 内其 SE 相对较小,这与公式(1)相吻合。S. P. Mahapatra 等^[33]发现由 CB 填充硫化的微孔三元乙丙橡胶(EPDM)得到的 CPCs 泡沫在 8.0~12.5 GHz 范围内 SE 先增加后减小。

Y. B. Wang 等^[34]将 PUF 浸渍到 36.2% (质量分数) 的碘 (I_2) / 甲醇溶液中或者将其放置于 70℃ 的含 37.1% I_2 晶体的干燥器中,后将 PPy 单体分散到含 I_2 的 PUF 中并氧化聚合,制备了 CPCs 泡沫。他们研究发现导电泡沫受压缩时的应力应变行为主要包括:高分子骨架弹性弯曲对应的线弹性区;泡孔结构破坏对应的应力屈服和应力稳定区;泡孔破坏后高分子骨架相互接触受压时抵抗变形对应的应力继续增大区。当 PPy- I_2 浓度在一定值以上时,导电泡沫的应力应变曲线在屈服点之前存在一个平缓的区域,他们认为这个区域是由复合材料分布不均造成的局部材料先屈服导致。

4 结语

CPCs 经发泡后密度可明显降低,在保证 CPCs 导电性能优良、化学稳定性好等优点的同时,降低了材料成本,节省了能源。为了降低 CPCs 泡沫的逾渗值和密度,改善其力学性能、加工性能、电学性能,研究者开展了广泛的研究工作,采用选取新型导电填料如石墨烯、提高导电填料的分散度、使用多组分体系等方法制备了多种低逾渗值、超轻型导电泡沫,并对材料的逾渗行为、EMI 性能、热稳定性、温度电阻行为等进行了深入的探讨,这对 CPCs 泡沫在抗静电、EMI、传感器件等领域的应用具有重要指导意义。尽管如此,由于导电填料的加入往往会影响泡沫材料中导电通路的构建和材料的发泡行为,因此如何制备导电性能优良且稳定的轻质 CPCs 泡沫仍需进一步探索。

参考文献

- [1] 贺丽丽,等.材料导报,2008,22(8):294-296.
- [2] 李继新,等.塑料,2007,36(4):8-12.
- [3] 张诚,等.浙江工业大学学报,2010,38(1):1-6.
- [4] Heng Liping, et al.Chem Phys Chem,2008,9(16):1559-1563.
- [5] Yang Yonglai, et al.Advanced Materials,2005,17(16):1999-2003.
- [6] Yang Yonglai, et al.Nano Letters,2005,5(11):2131-2134.
- [7] Fletcher A, et al.Composites Science and Technology,2010,70(6):953-958.
- [8] Bai Hua, et al.Polymer,2007,48(18):5259-5267.
- [9] Colard C A L, et al.Advanced Materials,2009,21(28):2894-2898.
- [10] Wang Xinyi, et al.Chinese Chemical Letters,2010,21(7):884-887.
- [11] Antunes M, et al.Carbon,2011,49(2):708-717.
- [12] 高俊刚,等.非金属矿,2009,32(1):48-50.
- [13] Costa J C, et al.Journal of Applied Polymer Science,2009,112(3):1595-1600.
- [14] Thompson M R, et al.Journal of Applied Polymer Science,2010,115(2):646-654.
- [15] Price A D, et al.Synthetic Metals,2010,160(17-18):1832-1837.
- [16] Rizvi R, et al.Synthesis and characterization of novel low density polyethylene-multiwall carbon nanotube porous composites [C]//Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems.Ellicot, MD: Smart Materials and Structures, 2009:1-10.
- [17] Zhang Haobin, et al.ACS Applied Materials and Interfaces,2011,3(3):918-924.
- [18] 陈丹青,等.材料导报,2009,23(5):21-22,34.
- [19] Yan Dingxiang, et al.Journal of Applied Polymer Science,2011,120(5):3014-3019.
- [20] Xu Xiangbin, et al.Small,2007,3(3):408-411.
- [21] You K M, et al.Journal of Materials Science,2011,46(21):6850-6855.
- [22] Brady S, et al.Sensors and Actuators A: Physical,2005,119(2):398-404.
- [23] Verdolotti L, et al.Polymer Engineering and Science,2011,51(6):1137-1144.
- [24] 陈星运,等.化工新型材料,2010,38(10):12-14,64.
- [25] Shafieizadegan-Esfahani A R, et al.Polymer Composites,2012,33(3):397-403.
- [26] Chen Danqing, et al.Composites Part A—Applied Science and Manufacturing,2010,41(11):1636-1638.
- [27] Chen Danqing, et al.Journal of Reinforced Plastics and Composites,2011,30(9):757-761.
- [28] 李继新,等.吉林大学学报,2008,46(1):105-108.
- [29] Xiang Zhidong, et al.Macromolecular Materials and Engineering,2009,294(2):91-95.
- [30] 龚启春,等.高分子材料科学与工程,2012,28(2):53-56.
- [31] 司春雷,等.塑料,2008,37(1):51-55.
- [32] Eswaraiah V, et al.Macromolecular Materials and Engineering,2011,296(10):894-898.
- [33] Mahapatra S P, et al.Polymer Composites,2005,29(5):465-472.
- [34] Wang Yanbing, et al.Chemistry of Materials,2008,20(7):2574-2582.

亨斯迈完成其英国专业聚醚胺的提产

亨斯迈公司表示相关部门已完成此前公布的扩建工作,即扩建其位于英国拉内利的专业胺生产厂,可使聚醚胺、二甘醇胺中介体及吗啉的生产提高 50% 以上。除了拉内利,亨斯迈在得克萨斯州内奇斯港及 Conroe,以及新加坡裕廊岛

都设有工厂。该公司还计划在沙特阿拉伯朱拜勒新建一座工厂。

聚醚胺主要应用于环氧复合材料及施工,而二甘醇胺中介体可应用于气体处理及电子工业,吗啉则可用作水处理中的防锈剂、橡胶促进剂及荧光增白剂。(工程塑料网)