

碳系填充型导电聚氨酯弹性体性能研究

李 覃 李 斌* 李帅臻 赵梁成

(昆明理工大学化学工程学院,昆明 650500)

摘 要 以预聚体法制备了导电聚氨酯弹性体,分析了乙炔炭黑、超导炭黑、多壁碳纳米管和纳米石墨 4 种导电填料以不同含量在复合材料中的内部结构形态,并研究了复合材料的体积电阻率、力学性能及热稳定性。通过分析添加量与体积电阻率的关系得到 4 种复合材料的渗透阈值,对比分析了复合材料的硬度、拉伸强度和扯断伸长率,采用热重分析仪对热分解过程进行研究和探讨。结果表明:导电填料粒径越小,比表面积越大,可在较低含量时达到渗透阈值。添加多壁碳纳米管的复合材料,其力学性能得到有效提高。在最大失重阶段的热分解上,超导炭黑填充型材料分解温度为 $435\pm 3^{\circ}\text{C}$,较其他复合材料高 20°C 左右,具有较好的高温热稳定性。

关键词 碳系填料,聚氨酯弹性体,复合材料,力学性能,热稳定性

Study on property of carbon filled conductive polyurethane elastomer

Li Qin Li Bin Li Shuaizhen Zhao Liangcheng

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650500)

Abstract Conductive polyurethane elastomers were prepared by the prepolymer method. The internal structure and morphology of acetylene black, superconducting carbon black, carbon nanotubes, nano-graphite fillers with different contents in composites were analyzed, and studied the volume resistivity, mechanical properties and thermal stability of them. The percolation thresholds of 4 kinds of composites were obtained by analyzing the relationship between the add amount and volume resistivity. The hardness, tensile strength, elongation at break of composites were compared and analyzed. Thermal gravimetric analyzer (TGA) was used to study and discuss the thermal decomposition process. The results indicated that the smaller the conductive filler particle size was, the greater the specific surface area was, and the percolation threshold can be reached at lower levels. The mechanical properties of composites with carbon nanotubes were improved effectively. The decomposition temperature of superconducting carbon black filled composites was $455\pm 3^{\circ}\text{C}$, which was about 20°C higher than other composites and had better thermal stability at high temperature.

Key words carbon filler, polyurethane elastomer, composite, mechanical property, thermal stability

复合型导电高分子材料既能保持材料的柔韧性,又同时具有压阻效应、温敏效应,可实现半导体、无机陶瓷材料传感器难以达到的性能^[1],特别是由此制备的柔性传感器在电子皮肤、医疗保健、运动器材、纺织品和环境监测等领域有较大的应用前景^[2-6]。采用预聚体法,在基体物质中加入具有导电性的填料,通过物理或化学方法使制得的聚氨酯弹性体具备导电功能,导电填料包括碳系填料、金属填料金属、金属氧化物、金属盐和导电高分子等^[7]。与传统金属填料相比,碳系填料具有品种多、质量轻、

电导率高、来源广和耐腐蚀等独特优势^[8],填料的添加量、种类、分散度和制备工艺等因素都会影响复合材料的相关特性。

研究人员发现^[9-11],将不同种类的导电炭黑单独或复合填充至硅橡胶或聚氨酯中,会影响碳系填料/聚合物的压阻特性、热稳定性和拉敏特性等性能。杨绪迎等^[12]将乙炔炭黑(牌号 250G)、炭黑 N234 和炭黑 N293 分别加入硅橡胶中,发现乙炔炭黑填充硅橡胶的体积电阻率明显高于其他两种填料填充的硅橡胶,填料含量的多少,直接影响复合材料

基金项目:国家自然科学基金(51167008)

作者简介:李覃(1990-),女,硕士,主要从事高分子材料的研究。

联系人:李斌(1965-),男,博士,教授,主要从事过程测量与控制、柔性传感器研究。

的体积电阻率、硬度及拉伸强度。Pötschke 等^[13]利用碳纳米管(CNTs)类似纤维、高长径比的结构填充聚合物,达到增强热塑聚氨酯机械性能的目的。

鉴于此,本研究在制备导电聚氨酯弹性体的基础上,通过超声分散^[14-15]填料,对比分析不同导电填料及含量对导电聚氨酯弹性体力学性能、热稳定性的影响,为导电聚氨酯弹性体进一步的应用提供依据。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚四氢呋喃(相对分子量 2000,工业级),巴斯夫(中国)有限公司;2,4 甲苯二异氰酸脂(2-4 TDI,分析纯),山东西亚化学工业有限公司;3,3'-二氯-4,4'-二氨基-二苯基甲烷(MOCA,分析纯),苏州市湘园特种精细化工有限公司;甲苯(分析纯),北京化工厂;乙炔导电炭黑(CB)、多壁碳纳米管(MWCNTs),北京博宇高科新材料技术有限公司;超导炭黑(EC-300J),日本狮王株式会社;纳米石墨,北京德科岛金科技有限公司。4 种导电填料基本性质见表 1。

表 1 4 种导电填料的基本性质

	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	碳含量/ %	粒径/ nm	pH
CB	80	99.9	10~30	6.00~8.00
EC-300J	800	99.9	10~15	8.00~10.00
MWCNTs	>200	>95.0	10~20	—
纳米石墨	180	99.9	35	7.00~7.65

数字多用表(VC9807A+型),深圳市胜利高电子科技有限公司;数显式电子推拉计力计(SH 型,机架为 SLJ-B 型螺旋机架),温州山度仪器有限公司;多路电阻测试仪(AT5110 型),常州安柏精密仪器有限公司;精密增力电动搅拌器(JJ-1 型),常州国华电器有限公司;真空干燥箱(DZF-6020 型),上海博迅实业有限公司医疗设备厂;循环水多用真空泵(SHZ-D(Ⅲ)型),巩义市予华仪器有限公司;四探针电阻率测定仪(ST2253 型),苏州晶格电子有限公司;扫描电子显微镜(SEM,VEGA-3SBH 型),捷克 Tescan 公司;超声波处理器(FS-250 型),上海生析超声仪器有限公司;同步热分析仪(TG,STA449F3 型),METZSCH 公司;力学实验机(AG-X-100KN 型),日本岛津公司。

1.2 试样的制备

将聚四氢呋喃在真空干燥箱中 125℃ 真空脱水 2h,在真空条件下缓慢降温到 85℃,脱离真空,与计量好的 2-4 TDI 混合,在 80℃ 下搅拌反应 1.5h 形成预聚体,用二正丁胺法测定—NCO 值,备用。把计量好的碳系填料超声分散 30min 后,过滤分散过的水悬浮体系并烘干,掺到预聚体中,抽真空搅拌,搅拌均匀后脱泡备用。掺入计量好的 MOCA,搅拌均匀,脱泡。在 125℃ 下硫化 1h,然后在 80℃ 条件下硫化 8h,得到碳系填料填充型导电聚氨酯弹性体。

实验制备 4 组(每组 6 个)试样:A 组、B 组、C 组分别填充 CB、EC-300J、MWCNTs,用量为 $m(\text{CB、EC-300J、MWCNTs})/m(\text{聚氨酯}) = 4\%, 5\%, 6\%, 7\%, 8\%, 9\%$ 。D 组填充纳米石墨,用量为 $m(\text{纳米石墨})/m(\text{聚氨酯}) = 38\%, 39\%, 40\%, 41\%, 42\%, 43\%$ 。

1.3 性能测试

采用四探针电阻率测定仪进行电学性能测试;采用 SEM 对样品测试;采用 TG 对样品进行分析,氮气流速 20mL/min,升温速率 10℃/min;按照 GB/T 528—2009,采用力学实验机测试样品的力学性能,测试温度 25℃,拉伸速度 100mm/min。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

根据导电理论^[16-19],炭黑粒子存在链枝结构或纤维结构,其在基体中的分散性直接关系到复合材料的导电性能,为改善炭黑在基体中易发生团聚的现象,这里采用超声分散方法使导电填料均匀分散到基体材料中。

4 种导电填料在聚氨酯弹性体中的 SEM 图见图 1。由图可见,CB 在聚氨酯弹性体中以点点接触方式形成导电网络,分布均匀,聚氨酯弹性体内部组织连续。EC-300J 在聚氨酯弹性体中排列密集,导电网络极易形成且相对更加稳定。MWCNTs 在聚氨酯弹性体中以线线搭桥方式形成导电网络,大长径比及多孔的 MWCNTs 发生缠绕和卷曲,构成聚氨酯弹性体的支撑骨架,形成导电通路。纳米石墨独立作为导电填料,在聚氨酯弹性体中仍存在小部分团聚,这是因为纳米石墨表面为弱极性,与极性聚氨酯之间的相容度较低。

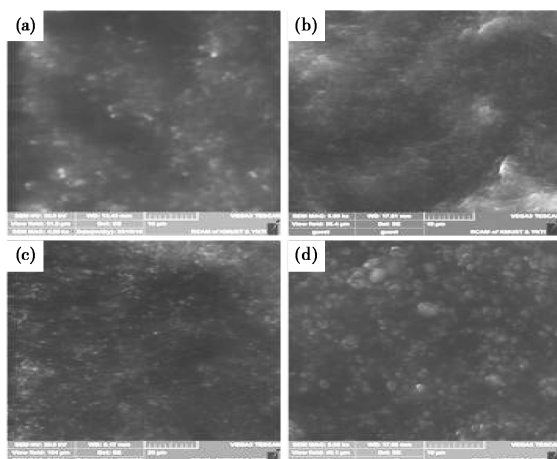


图 1 CB(a)、EC-300J(b)、MWCNTs(c)和纳米石墨(d)在聚氨酯弹性体中的 SEM 图

2.2 体积电阻率分析

由于纳米石墨平均粒径较大并且显层状结构,导电性低于其他 3 种导电填料,故从 38% 开始添加,其横坐标为箭头指示方向(下同)。4 种导电填料含量对聚氨酯弹性体体积电阻率的影响见图 2。

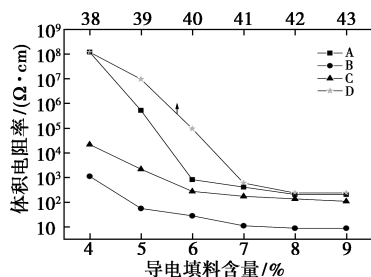


图 2 4 种导电填料含量对聚氨酯弹性体体积电阻率的影响

由图可知:(1)聚氨酯弹性体的体积电阻率随导电填料含量增加,呈角度不同的 L 型曲线关系,当质量分数达到一定值时,其体积电阻率均产生明显突变。A、D 试样相对 B、C 试样下降趋势非常明显, A 试样导电填料含量为 4%, D 试样导电填料含量为 38% 时,二者体积电阻率均为 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。其后,随着导电填料含量增加, A 试样填料含量为 6%, D 试样填料含量为 41% 时,二者体积电阻率下降约 5 个数量级,此时出现渗滤阈值,即 A 试样和 D 试样的渗滤阈值分别为 6% 和 41%。后半部分体积电阻率随着导电填料含量的增加无明显变化,表明聚氨酯弹性体中的碳系填料已经形成了较好的导电通路。(2)EC-300J 含量由 5% 增加到 9% 时,体积电阻率下降相对较缓,其渗滤阈值为 5%。(3)MWCNTs 在 6%~9% 时,随着 MWCNTs 含量增加,聚氨酯弹性体的体积电阻率基本稳定,而在 4%~6% 时,

聚氨酯弹性体的体积电阻率急剧下降,渗滤阈值为 6%。

2.3 力学性能分析

导电填料种类和含量对聚氨酯弹性体力学性能的影响见图 3。由图 3(a)可见,随导电填料含量增加,仅 D 试样的硬度比聚氨酯弹性体硬度提高了 4° ,其余试样仅提高 $1 \sim 2^\circ$,由此可见,碳系填料不能有效控制聚氨酯弹性体的硬度,可通过控制聚氨酯弹性体软、硬段或扩链交联剂^[20-21]等因素达到控制复合材料硬度的目的。

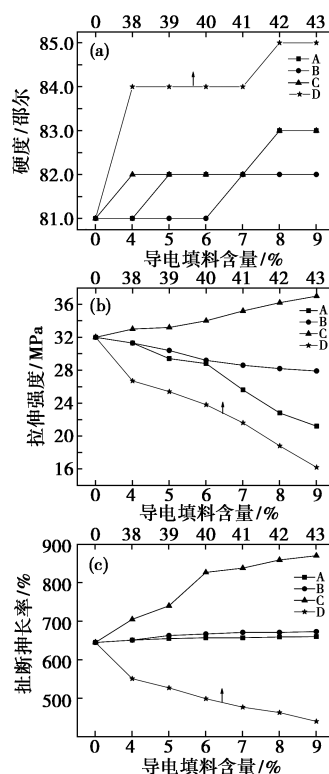


图 3 4 种导电填料含量对聚氨酯弹性体力学性能的影响 [(a)硬度;(b)拉伸强度;(c)扯断伸长率]

由图 3(b)可见,随着导电填料含量逐步增加, A、B 和 D 试样的拉伸强度呈不同趋势的降低, D 试样中导电填料含量由 41% 增至 43% 时,其拉伸强度由 32MPa 降低至 16.2MPa,降低约 50%。C 试样中导电填料含量为 9% 时,聚氨酯弹性体的拉伸强度为 37MPa,其拉伸强度提高了 16%, MWCNTs 是 4 种碳系填料中唯一可以使聚氨酯弹性体拉伸强度增强的导电填料。

由图 3(c)可见,未添加任何导电填料时,聚氨酯弹性体的扯断伸长率为 670%, CB、EC-300J 的添加对其扯断伸长率影响甚微, C、D 试样则表现出相反的特性,其中 MWCNTs 含量为 9% 时,聚氨酯弹性体的扯断伸长率为 895%,提高 33.5%,原因在于

MWCNTs与聚氨酯弹性体共同形成以MWCNTs为节点的交联结构,使得一部分负载施加在MWCNTs之上,有利于外力的消耗,从而使得聚氨酯弹性体可以充分利用MWCNTs的弹性模量与高断裂强度。当纳米石墨含量达到43%时,D试样的扯断伸长率为465%,比最初降低了205%,大量纳米石墨的添加使得聚氨酯弹性体本身的自补强性降低,从而使其力学性能下降。

2.4 热重分析

采用同步热分析仪对所制样品进行热重分析,4种导电填料含量对聚氨酯弹性体热性能的影响见图4。图5为其最大失重阶段对应的分解温度。

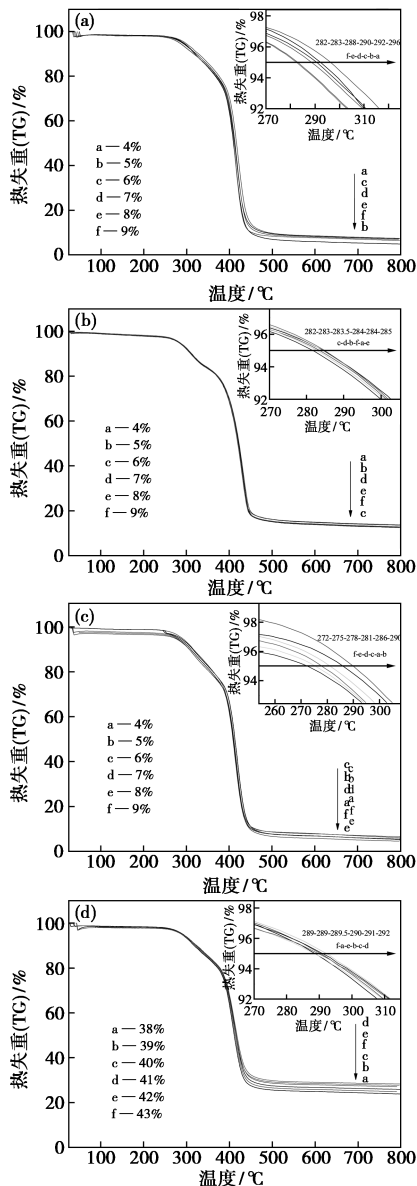


图4 4种导电填料含量对聚氨酯弹性体热性能的影响
(插图为局部放大图)

[(a)A试样;(b)B试样;(c)C试样;(d)D试样]

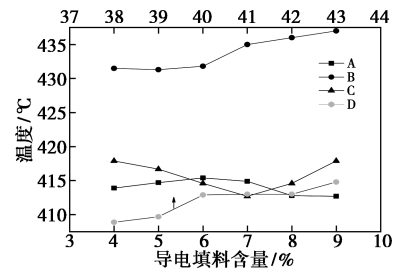


图5 4种导电填料含量对聚氨酯弹性体最大分解速率下温度的影响

由图4可见,热失重率为5%时,A试样分解温度为282~296℃,且随CB填料含量增加,聚氨酯弹性体的分解温度逐渐降低。C试样的分解温度为272~290℃,随MWCNTs填料含量增加,聚氨酯弹性体的分解温度先升高后降低,添加量为5%时,分解温度达到极值290℃。B、D试样的分解温度分别集中在 $284 \pm 2^\circ\text{C}$ 和 $290 \pm 2^\circ\text{C}$,二者相差约6℃,其初始分解温度大小与导电填料含量的变化无明显关联。

由图5可知,A试样中导电填料含量为6%时,耐热最高温为415.4℃。C试样中导电填料含量为7%时,耐热最低温为412.7℃。同时可以看出,B试样的最快分解温度在导电填料含量相同的前提下,比A和C试样均高20℃左右,为 $435 \pm 3^\circ\text{C}$ 。因此,EC-300J添加聚氨酯弹性体的高温热稳定性最好,且与纳米石墨一致,随着导电填料含量的增加,聚氨酯弹性体的高温热稳定性也相应提高。这除了EC-300J本身良好的导热性外,还与其在聚氨酯弹性体中的密集排列有关,相互作用较大,一定程度上提高了B试样的热稳定性。

3 结论

当聚氨酯弹性体用于制备柔性触觉传感器时,其各项性能与填料种类和含量密切相关。聚氨酯弹性体中填料的分散程度、渗滤阈值、力学性能及其热稳定性是评判传感器能否有效发挥作用的重要指标,具体表现为:

(1)采用超声分散后,4种导电填料均能较均匀地分散于聚氨酯弹性体中,SEM分析表明,EC-300J因其自身的结构特点,在聚氨酯弹性体中的分散性最好。

(2)不同种类的导电填料,其渗滤阈值不同:导电填料含量在渗滤区附近,导电填料含量最少时,其导电性最好;导电填料粒径越小,其比表面积越大,渗滤阈值则越小。CB、MWCNTs渗滤阈值为6%,

EC-300J 渗滤阈值为 5%, 纳米石墨渗滤阈值为 41%。

(3) 碳系填料的添加不能有效调节聚氨酯弹性体的硬度。MWCNTs 填充型聚氨酯弹性体, 拉伸强度提高了 16%, 扯断伸长率提高了 33.5%, 是 4 种导电填料中唯一能有效改善聚氨酯弹性体力学性能的填料。

(4) 5% 质量损失时, CB 填充型聚氨酯弹性体随着导电填料含量的增加, 分解温度逐渐下降; MWCNTs 填充型聚氨酯弹性体随着导电填料含量的增加, 初始分解温度先升高后降低, 最高分解温度为 290℃。EC-300J 填充型聚氨酯弹性体最大分解速度出现在 $435 \pm 3^\circ\text{C}$, 相较其他 3 种导电填料, 有着较好的高温热稳定性。

参考文献

- [1] 唐璐, 解旭东, 王瑾. 先进传感器材料及其应用研究[J]. 中国西部科技, 2011, 10(7): 50-51.
- [2] 段建瑞, 李斌, 李帅臻. 常用新型柔性传感器的研究进展[J]. 传感器与微系统, 2015, 34(11): 1-4.
- [3] 赵兴, 黄英, 仇怀利, 等. 用于复合式柔性触觉传感器的导电复合材料研究[J]. 功能材料, 2010, 41(2): 189-192.
- [4] 潘小山, 范维, 周子冠, 等. 柔性温度传感器研究进展[J]. 传感器与微系统, 2017, 36(10): 1-3.
- [5] 曹建国, 周建辉, 缪存孝, 等. 电子皮肤触觉传感器研究进展与发展趋势[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2017, 49(1): 1-13.
- [6] Nag A, Mukhopadhyay S C, Kosel J. Wearable flexible sensors: a review[J]. IEEE Sensors Journal, 2017, 17(13): 3949-3960.
- [7] 霍小平. 复合导电高分子材料的改性及应用研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2016, 25(6): 57-61.
- [8] 曾敏, 伍江涛, 冯猛, 等. 碳系填料在聚合物基导电复合材料中

的应用[J]. 橡胶工业, 2010, 57(6): 378-382.

- [9] 李帅臻, 李斌, 段建瑞, 等. 碳纳米管/炭黑填充型导电聚氨酯弹性体的制备及其性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(10): 52-54.
- [10] 黄英, 黄钰, 高峰, 等. 填充炭黑对柔性触觉传感器用导电硅橡胶性能的影响[J]. 功能材料, 2010, 41(2): 225-227, 231.
- [11] 刘顺华, 李鹏, 杜纪柱, 等. 炭黑填充复合型硅橡胶屏蔽性能及拉敏特性研究[J]. 大连理工大学学报, 2006, 46(2): 207-211.
- [12] 杨绪迎, 吴文彪. 炭黑填充型导电硅橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2007, 54(11): 677-678.
- [13] Pötschke P, Häußler L, Pegel S, et al. Thermoplastic polyurethane filled with carbon nanotubes for electrical dissipative and conductive applications[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2014, 60(9): 432-437.
- [14] 李清静, 陈建, 孙文龙, 等. 炭黑分散性质的研究[J]. 中国材料科技与设备, 2011(1): 35-37.
- [15] Gyl'misaryan T G, Kapustin V M. Disperse systems as main feedstock for carbon black production[J]. Petroleum Chemistry, 2016, 56(7): 580-586.
- [16] 叶明泉, 贺丽丽, 韩爱军. 填充复合型导电高分子材料导电机理及导电性能影响因素研究概况[J]. 化工新型材料, 2008, 36(11): 13-15.
- [17] McLachlan D. Electrical resistivity of composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(8): 2187-2202.
- [18] Stauffer D, Aharony A. Introduction to percolation theory [M]. Physics Today, Taylor & Francis, 1994, 20(10): 192.
- [19] Ezquerro T A, Kulesza M, Cruz C S, et al. Charge transport in polyethylene-graphite composite materials[J]. Advanced Materials, 1990, 2(12): 597-600.
- [20] 赵长才, 鲁国林. 扩链剂对聚氨酯弹性体力学性能的影响[J]. 化学推进剂与高分子材料, 1999(6): 11-14.
- [21] 赵洪祥, 蒋玉湘, 赵天宝, 等. 硬段微区结构与聚氨酯弹性体力学性能及耐热性的相关性[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(6): 100-104.

收稿日期: 2018-01-04

(上接第 67 页)

- [8] 卜倩倩, 张树江, 杨逢春, 等. 不对称聚酰亚胺的结构设计、合成及其可溶性[J]. 化工新型材料, 2011, 39(4): 14-17.
- [9] Gu J W, Li N, Tian L D, et al. High thermal conductivity graphite nanoplatelet/UHMWPE nanocomposites [J]. RSC Advances, 2015, 5(46): 36334-36339.
- [10] Zhang L B, Wang J Q, Wang H G, et al. Preparation, mechanical and thermal properties of functionalized graphene/polyimide nanocomposites[J]. Composites A (Applied Science Manufacture), 2012, 43(9): 1537-1545.
- [11] Aditya K, Lukka T Y, Arthanareeswaran G, et al. Impact of graphene oxide embedded polyethersulfone membranes for the effective treatment of distillery effluent[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286: 528-537.
- [12] Deitzel J M, Kleinmeyer J, Harris D, et al. The effect of pro-

cessing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles[J]. Polymer, 2001, 42(1): 261-272.

- [13] Ha H W, Choudhury A, Kamal T, et al. Effect of chemical modification of graphene on mechanical, electrical, and thermal properties of polyimide/graphene nanocomposites [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(9): 4623-4630.
- [14] Gu J W, Li N, Tian L D, et al. High thermal conductivity graphite nanoplatelet/UHMWPE nanocomposites [J]. RSC Advances, 2015, 5(46): 36334-36339.
- [15] Hung C H, Leung W W F. Filtration of nano-aerosol using nanofiber filter under low peclet number and transitional flow regime[J]. Separation Purification Technology, 2011, 79(1): 34-42.

收稿日期: 2018-01-17

修稿日期: 2019-02-20