

石墨烯/热塑性聚氨酯导电复合材料的制备及压阻特性研究

史国玉 周之期 杨 杰 孙 浩 乔文豪 刘 军*

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘 要 采用硅烷偶联剂 KH550 对石墨烯进行接枝改性, 采用溶液共混法制备改性石墨烯/热塑性聚氨酯 (TPU) 导电复合材料, 并对复合材料的微观结构、电学性能及压阻特性进行测量和分析。研究表明: 硅烷偶联剂 KH550 成功接枝至石墨烯的表面, 分散性较好, 复合材料的渗流阈值在石墨烯添加量为 5% (wt, 质量分数) 附近, 在石墨烯添加量为 7% (wt, 质量分数), 压力为 1.0 MPa 条件下, 石墨烯/热塑性聚氨酯复合材料的均一化电阻为 1.55, 循环 5 次后的电阻为 390 Ω , 具有较好的压阻重复性。

关键词 石墨烯, 热塑性聚氨酯, 压阻特性

Preparation and piezoresistive property of graphene/TPU conductive composite

Shi Guoyu Zhou Zhiqi Yang Jie Sun Hao Qiao Wenhao Liu Jun

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013)

Abstract graphene was modified by KH550, the conductive graphene/TPU composite thin films were prepared by solution mixing method. The microstructure, electrical properties and piezoresistive characteristics of the film were measured and analyzed. The results showed that silane coupling agent was successfully grafted onto the surface of graphene. The modified graphene can be uniformly dispersed into the TPU matrix. The percolation threshold of the composite was near 5wt%. When the graphene mass content was 7wt%, under the pressure of 1.0 MPa, the uniform resistance of composite was 1.55, the resistance was of composites 390 Ω after being circulated for 5 times. And composites showed good piezoresistive repeatability.

Key words graphene, thermoplastic polyurethane, piezoresistive property

随着现代化进程的加快, 高分子导电复合材料被广泛应用到柔性传感器上, 这种柔性传感器不仅具有传统传感器的特性, 而且具有良好的柔韧性、质量轻、易加工、耐腐蚀和适应温度范围广等优点, 能够适应复杂的工作环境。因此, 柔性传感器被广泛应用于接触式测量、无损检测、机器人和生物力学等领域^[1-3]。其中比较热门的有力敏复合材料。而作为力敏复合材料的压阻复合材料近年来研究较广泛。

压阻复合材料兼具导电填料电学性能和聚合物基体的力学性能。传统压阻复合材料的导电相材料, 选材上一般为碳系或金属系。常见的金属系填料为铁、镍、银和金, 铁和镍稳定性较低, 易在空气中氧化, 降低导电性能, 故不宜做导电填料, 金、银虽导

电性好, 但价格昂贵, 且考虑到其粉末的密度远大于非金属, 使复合材料在加工过程中易分层, 不利于形成链式结构, 从而导致复合材料的力学性能和电学性能大打折扣, 故金属系导电填料使用范围非常有限。与金属填料相比, 碳系填料化学性能稳定、适用性强以及大部分价格低廉, 对高分子基体有补强作用, 可提高复合材料的耐候性和耐磨性, 并且可根据不同的导电性能选择不同的碳系填料。石墨烯作为碳系填料的一种, 具有完美的晶体结构, 优良的导电性、导热性以及机械强度等特性, 使其在高分子材料、传感器等领域具有广泛的应用前景^[4-6]。

热塑性聚氨酯弹性体 (TPU) 是具有微相分离的嵌段共聚物, 其特殊的微观相态和分子结构使得聚合物表现出机械强度高、弹性好、抗冲击、耐蠕变、

作者简介: 史国玉 (1992-), 男, 硕士, 从事复合材料压阻性能研究。

联系人: 刘军, 教授, 从事智能陶瓷及复合材料的制备与性能研究。

耐油和耐低温等优异的综合性能^[7-9]。TPU 已广泛应用于工业和日常生活中,如胶粘剂、涂料和生物学等复合材料领域^[10]。Shin 等^[11]采用 TPU 与碳纳米管阵列复合,制备出压阻性能十分优异的压阻弹性体。研究发现试样可以在应变 40% 的循环测试条件下依然表现出不错的重复性。Hou 等^[12]采用溶液共混法制备了呈现正压阻效应的十八胺改性石墨烯导电复合材料,其渗流阈值为 0.63 vol%。鉴于石墨烯优异的导电性能和热塑性聚氨酯优良的力学性能。本研究以导电石墨烯为填料,采用溶液共混法辅以超声分散将石墨烯均匀分散至热塑性聚氨酯中,并对其电学性能及其在 0~1.0 MPa 范围内的压阻性能进行了探究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

热塑性聚氨酯(Bayer 365E),德国拜耳公司;导电型石墨烯(SE1231),常州第六元素材料科技有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯)、无水乙醇、去离子水,国药集团上海化学试剂有限公司; γ -氨丙基三乙氧基硅烷(硅烷偶联剂 KH550),南京辰工有机硅材料公司。

超声波清洗机(YFT-1048S 型),苏州英菲腾超声科技有限公司;恒速搅拌器(S212 型),上海梅颖浦仪器制造有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;磁力加热搅拌器(HJ-4 型),金坛市白塔新宝实验仪器厂;场发射扫描电子显微镜(FESEM, Nova NanoSEM 450 型),美国 FEI 公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet NEXUS 470 型),美国 Perkin Elmer 公司;激光拉曼光谱仪(DXR 型),美国 ThermoFisher 公司;压阻测试平台,实验室组装[由加载装置:数显精细陶瓷试验机(SGW 型),湘潭湘仪仪器有限公司、精密电阻测试装置:精密直流低电阻测试仪(HPS2510 型),常州海尔帕电子公司两部分组成]。

1.2 样品的制备

1.2.1 石墨烯的表面修饰

取称 0.1 g 石墨烯放入 50 g 去离子水和 40 g 无水乙醇的混合液中,采用超声波清洗机(YFT-1048S 型,苏州英菲腾超声科技有限公司)超声分散 30 min,然后称取 10 g 无水乙醇稀释的 0.3 g KH550 加入至混合液中,采用恒速搅拌器(S212 型,上海梅颖浦仪器制造有限公司)室温条件下搅拌 24 h,最后用无水乙醇、去离子水反复冲洗至中性,采用真空干

燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)90℃干燥,即制得表面修饰的石墨烯,备用。

1.2.2 石墨烯/热塑性聚氨酯复合材料的制备

分别称取 2% (wt, 质量分数,以热塑性聚氨酯的质量为基准,下同)、4%、5%、6%、7%、8%、10%、15% 的石墨烯分散至溶剂 DMF 中,采用恒速搅拌器(S212 型,上海梅颖浦仪器制造有限公司)室温条件下搅拌 30 min,然后采用超声波清洗机(YFT-1048S 型,苏州英菲腾超声科技有限公司)超声分散 2 h,得到分散均匀的石墨烯悬浮液。称取 5 g 热塑性聚氨酯颗粒分散至 DMF 溶剂中,待热塑性聚氨酯颗粒完全消失,即形成均匀热塑性聚氨酯的分散液。将上述方法得到的 2 种分散液混合均匀,再采用超声波清洗机(YFT-1048S 型,苏州英菲腾超声科技有限公司)超声分散 2 h,最后再采用磁力加热搅拌器(HJ-4 型,金坛市白塔新宝实验仪器厂)搅拌 30 min,得到具有一定黏度且分散均匀的石墨烯/热塑性聚氨酯复合液,浓度为 15%。对该复合液抽真空 30 min 去除气泡,然后倒入模具中,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)80℃干燥 12 h,待溶剂完全挥发后取出,即制得石墨烯/热塑性聚氨酯复合材料(以下简称复合材料),将复合材料裁剪成固定形状(10 mm × 10 mm × 0.1 mm),待测。

1.3 样品的测试

采用场发射扫描电镜(FESEM, Nova Nano SEM 450 型,美国 FEI 公司)对石墨烯/热塑性聚氨酯复合材料的形貌进行观察。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet NEXUS 470 型,美国 Perkin Elmer 公司)分析改性前后石墨烯官能团和结构的变化。采用激光拉曼光谱仪(DXR 型,美国 ThermoFisher 公司)对样品进行拉曼光谱分析。采用压阻测试平台[实验室自制,由数显示精细陶瓷试验机(SGW 型,湘潭湘仪仪器有限公司)和精密直流低电阻测试仪(HPS2510 型,常州海尔帕电子公司)两部分组成]对复合材料的压阻特性进行测试,课题组自编程序将两者数据同步采集至电脑上。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯的 FT-IR 分析

石墨烯改性后的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,改性后的石墨烯在 2850 cm⁻¹ 和 2920 cm⁻¹ 处附近有明显的吸收峰,这是由 KH550 上的—CH₂—和—CH—的伸缩振动产生的;1100 cm⁻¹ 处出现

Si—O—Si 的特征吸收峰,是由 KH550 上的部分烷氧基在改性过程中水解缩合形成的;这些都表明功能化试剂 KH550 的有机官能团成功接枝至石墨烯的表面,在 3400cm^{-1} 左右,分子间氢键 O—H 的伸缩振动峰,是羟基特征吸收峰,经 KH550 改性后该吸收峰明显减弱,一方面表明部分石墨烯被还原,另一方面部分羟基在改性石墨烯的过程中会进行偶联键合。

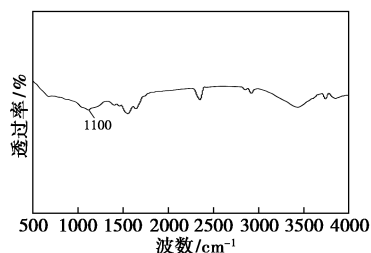


图 1 石墨烯改性后的 FT-IR 谱图

2.2 石墨烯的拉曼光谱分析

石墨烯的拉曼光谱图见图 2。从图可以看出,石墨烯的拉曼光谱特征峰出现在 1350cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 处,即 D 峰和 G 峰,D 峰强度代表的是 C 原子的晶格缺陷,其由晶格振动离开布里渊区中心所形成的特征峰,G 峰是由 sp^2 碳原子的面内振动引起的,反映了石墨烯结构的有序度, $I(\text{D})/I(\text{G})$ 是表征石墨烯缺陷密度的重要指标, $I(\text{D})/I(\text{G})$ 比值越大,表示石墨烯缺陷越多,经 KH550 改性后石墨烯的 $I(\text{D})/I(\text{G})$ 由 1.17(见谱线 a)增大至 1.40(见谱线 b),改性后的石墨烯无序度增加,G 峰强度有所减少。研究结果表明,部分 sp^2 杂化碳原子与 KH550 发生反应后转化为 sp^3 杂化碳原子,即 KH550 在石墨烯表面形成了新的共价键,成功接枝至石墨烯的表面。

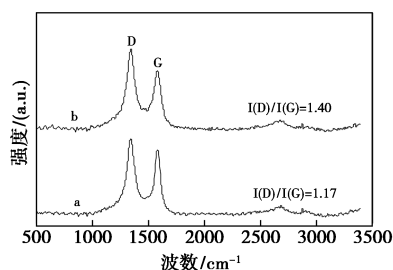


图 2 石墨烯的拉曼光谱图
[(a)改性前;(b)改性后]

2.3 石墨烯的分散性分析

石墨烯改性前后在 DMF 中的分散图见图 3。从图可以看出,未改性的石墨烯,在 DMF 溶液中产生的沉淀溶液呈透明状(见图中 a),改性后的石墨

烯经超声分散放置 1 周后,依然是均匀的悬浊液(见图中 b)。研究结果说明,经 KH550 改性的石墨烯能较好分散在 DMF 溶液中。

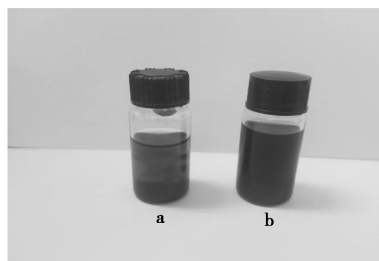


图 3 石墨烯改性前后在 DMF 中的分散图
[(a)改性前;(b)改性后]

2.4 复合材料的 FESEM 分析

石墨烯添加量为 7% 条件下,制得的复合材料的 FESEM 图见图 4。从图可以看出,在石墨烯添加量为 7% 条件下,制得的石墨烯/热塑性聚氨酯复合材料的断面无明显气孔,虽然未观察到石墨烯片层明显存在,但断面产生了比较明显的褶皱。这可能是因为经过超声分散后石墨烯片层非常薄,通常只有几层,甚至是单层,片层非常柔韧,与热塑性聚氨酯基体粘附在一起,因此复合材料形成了褶皱结构的断面^[13]。

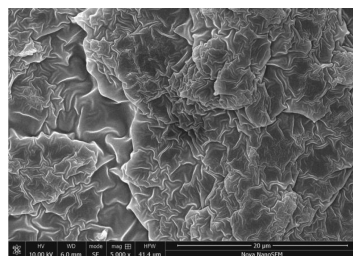


图 4 复合材料的 FESEM 图

2.5 复合材料的电学性能分析

复合材料体积电阻率曲线见图 5。从图可以看出,随着石墨烯添加量的增大,复合材料的电阻率呈逐步下降态势,在石墨烯添加量为 5% 左右条件下,复合材料的电阻率出现渗流阈值,并有导电渗流现象^[14],复合材料的电阻出现了几个数量级的降低,随后趋于稳定,在石墨烯添加量为 3% 条件下,低于渗流阈值,此时石墨烯分散在热塑性聚氨酯基体中,导电相石墨烯之间的间隙较大,复合材料的体积电阻率较高,其值为 $1.5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{m}$;随着石墨烯添加量的增加,石墨烯粒子间的间距变小,导电粒子之间产生电子跃迁,复合材料开始发生从绝缘体向导体的转变,在石墨烯的添加量为 5% 条件下,复合材料的体积电阻率开始迅速下降,此时电阻率为 $2.0 \times$

$10^6 \Omega \cdot \text{m}$, 在石墨烯添加量超过 5% 条件下, 石墨烯粒子间相互接触形成连续的导电链, 复合材料内由石墨烯搭建的导电网络基本形成, 在石墨烯的添加量为 7% 条件下, 复合材料的体积电阻率为 $3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{m}$, 在石墨烯添加量超过 8% 条件下, 导电网络趋于完善, 继续添加石墨烯不再对复合材料体积电阻率的降低产生明显贡献, 材料的体积电阻率也趋于稳定^[15]。

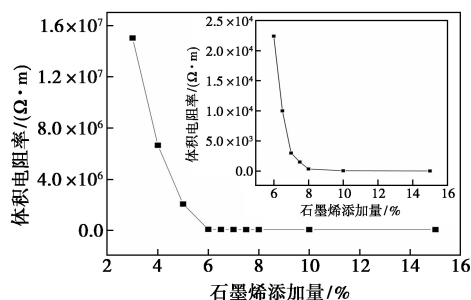


图5 复合材料的体积电阻率曲线图

2.6 复合材料的压阻性能分析

在不同压力条件下, 对复合材料均一化电阻 (R/R_0 , R_0 为复合材料的初始电阻, R 为特定压力值下的电阻) 进行测试。不同压力对复合材料均一化电阻的影响见图 6。从图可以看出, 复合材料的均一化电阻随着压力的增大而增加, 在石墨烯添加量为 5%、6%、7% 条件下, 复合材料的均一化电阻在 1.5~2.0 范围内, 表现出较好的压阻敏感度, 这是因复合材料的内部导电网络在外压力作用下产生破坏, 且在石墨烯添加量为 5% 条件下, 复合材料的内部导电网络初步形成, 在外压力作用下复合材料的内部导电网络易破坏, 而在石墨烯的添加量为 6% 和 7% 条件下, 复合材料内部导电网络已趋于完善, 在石墨烯添加量为 7%, 压力为 1.0 MPa 条件下, 复合材料的均一化电阻为 1.55。

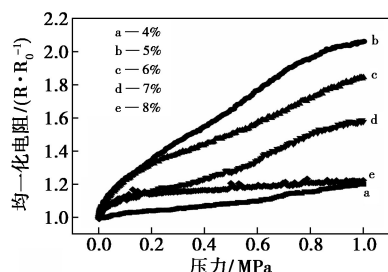


图6 不同压力对复合材料均一化电阻的影响

在石墨烯添加量为 7% 条件下, 复合材料循环 5 次的压阻曲线见图 7。从图可以看出, 随着压力和循环次数的增加, 复合材料的压阻敏感度呈稳步上升态势, 在石墨烯添加量为 7%, 压力为 1.0 MPa, 循

环 5 次条件下, 复合材料的电阻为 390 Ω 。这由两个因素决定的, 一是随着压力和循环次数的增加, 复合材料的内部残余压缩应力会基本趋于稳定; 二是由于在石墨烯添加量为 5% 条件下, 复合材料内部的导电网络已初步形成, 受力时导电网络易破坏, 且卸载后恢复困难, 而石墨烯的添加量大于渗流阈值条件下, 复合材料的导电网络趋于完成, 受力时导电网络不易被破坏, 且卸载后容易恢复。

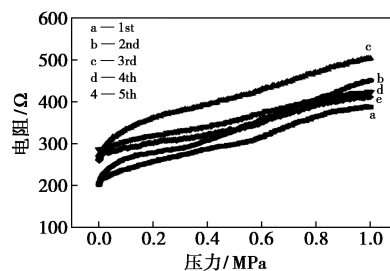


图7 复合材料循环 5 次的压阻曲线图

3 结论

采用溶液共混法制备了以石墨烯为导电相, 热塑性聚氨酯为基体的石墨烯/热塑性聚氨酯复合材料。研究结果表明, (1) 成功将 KH550 接枝至石墨烯表面, 改性后的石墨烯能较好分散在 DMF 溶液中; (2) 石墨烯/热塑性聚氨酯复合材料的渗流阈值在石墨烯添加量为 5% 附近, 保证了复合材料具有良好的力学性能; (3) 复合材料在渗流阈值附近的均一化电阻 (R/R_0) 在 1.5~2.0 范围内, 在石墨烯添加量为 7%, 压力为 1.0 MPa 条件下, 石墨烯/热塑性聚氨酯复合材料的均一化电阻为 1.55, 体积电阻率为 $3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{m}$, 循环 5 次后的电阻为 390 Ω , 具有较好的压阻重复性。

石墨烯/热塑性聚氨酯复合材料作为柔性传感器材料, 在接触式测量、无损检测、机器人和生物力学等领域具有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] 王钰. 导电橡胶柔性传感器压力/温度特性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [2] 陈祥林, 丁天怀, 黄毅平. 新型接近式柔性电涡流阵列传感器系统[J]. 机械工程学报, 2006, 42(8): 150-153.
- [3] Périé T, Brosse A C, Tencé-Girault S, et al. Mechanical and electrical properties of multi walled carbon nanotube/ABC block terpolymer composites[J]. Carbon, 2012, 50(8): 2918-2928.
- [4] 黄英. 基于压力敏感导电橡胶的柔性多维阵列触觉传感器研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2008.

(下转第 72 页)