

TPU/GO-ODA 复合材料的结构与导电性能

杨会歌, 朱婷, 代坤, 闫政, 张丽, 牛明军, 陈金周
(郑州大学, 郑州 450001)

摘要: **目的** 以十八烷基胺(ODA)修饰的氧化石墨烯(GO-ODA)和热塑性聚氨酯(TPU)为主要材料, 制备具有良好导电性能的复合材料。**方法** 采用溶液浇注法与热压工艺制备热塑性聚氨酯/功能化石墨烯(TPU/GO-ODA)复合材料, 考察 GO-ODA 的结构和导电性能, 分析 GO-ODA 对 TPU/GO-ODA 复合材料的导电性能、拉伸-电阻敏感性的影响。**结果** GO-ODA 的导电性能明显优于 GO; 所制备的 TPU/GO-ODA 复合材料具有良好的导电性能, 且它的拉伸-电阻敏感行为可重复性良好。**结论** TPU/GO-ODA 具有良好的导电性能、应变响应能力和可重复性。

关键词: 氧化石墨烯; 十八烷基胺; 热塑性聚氨酯; 导电性; 拉伸-电阻敏感性

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)13-0046-05

Structure and Conductivity of TPU/GO-ODA Composites

YANG Hui-ge, ZHU Ting, DAI Kun, YAN Zheng, ZHANG Li, NIU Ming-jun, CHEN Jin-zhou
(Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare the composites with good conductivity by taking the graphene oxide modified by octadecylamine (ODA) (GO-ODA) and thermoplastic polyurethane (TPU) as the main materials. The thermoplastic polyurethane/functionalized graphene (TPU/GO-ODA) composites were prepared by solution casting and hot pressing process. The structure and conductivity of GO-ODA were investigated and the effects of GO-ODA on the conductivity and tension-resistance sensitivity of TPU/GO-ODA composites were analyzed. The results showed that the conductivity of GO-ODA was obviously superior to GO; the TPU/GO-ODA composites prepared were of good conductivity, and their tension-resistance sensing behaviors were of good repeatability. TPU/GO-ODA has good conductivity, strain response capacity and repeatability.

KEY WORDS: graphene oxide; octadecylamine; thermoplastic polyurethane; conductivity; tensile-resistance sensitivity

随着科学技术的发展,人们开始在传统技术中引入更多的智能化技术,以满足对产品功能与智能化的需求,如压电、光电等智能化材料与技术的应用,使传统的产品可以实现智能化^[1-2]。石墨烯^[3]具有独特的二维结构,是已知的电导率最高的材料,其作为导电组分可广泛用于聚合物基导电复合材料。热塑性聚氨酯(TPU)是一种极性较强的热塑性弹性体,可以通过其结构与组成设计,实现其性能的变化^[4],且它与碳系材料具有良好的亲和力,能够制备三维网状结构和较优力学性能的复合材料^[5-6],TPU 基导电复合材料的研究和应用愈加受到人们的关注。石墨烯与 TPU 等极

性聚合物的相容性不良,因此在复合时易团聚。氧化石墨烯(GO)是石墨烯的前驱体,其表面性质决定了它与 TPU 的相容性较好,但其导电性不良,使得 TPU 基石墨烯导电性复合材料的制备和应用面临一些困难。

为了改善 GO 的导电性及其与 TPU 的相容性,同时改善 TPU/石墨烯的导电性,文中采用十八烷基胺(ODA)作为一种修饰剂,对 GO 进行功能化修饰,同时设计一种“修饰与 GO 还原同步”的工艺来制备导电性较好的功能化石墨烯(GO-ODA),进而对 TPU/GO-ODA 复合材料的导电性和拉伸-电阻敏感性能(以下简称“拉-电”)进行初步的考察,以期为制

收稿日期: 2017-04-21

基金项目: 国家自然科学基金(21374106)

作者简介: 杨会歌(1984—),女,博士,郑州大学讲师,主要研究方向为功能材料。

备具有导电性的功能化石墨烯提供科学依据,并为进一步制备相容性及导电性能良好的 TPU/石墨烯拉-电材料提供技术支撑。

1 实验

1.1 原料

主要原料: 氧化石墨烯(GO), 厚度为 0.55~1.2 nm, 层数为 1~5 层, 颜色为琥珀色, 北京岛津科技有限公司; N, N, -二甲基甲酰胺(DMF), 正丁醇, 分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 十八烷基胺(ODA), 阿拉丁工业公司; 氯化亚砷(SOCl_2), 分析纯, 天津市登科化学试剂有限公司; 热塑性聚氨酯(TPU), 聚酯型 4495A, 台湾金伦企业股份有限公司。

1.2 方法

1) 功能化石墨烯的制备。首先将 100 mg 冷冻干燥的氧化石墨烯溶解到 20 mL DMF 中, 用超声细胞破碎仪超声处理 1 h。随后滴入 0.5 mL SOCl_2 , 并在 70 °C 下水浴加热, 冷凝回流 12 h。然后在 60 °C 下减压蒸馏, 除去多余的 SOCl_2 之后用正丁醇过滤洗涤, 并加入 550 mg ODA, 用适量正丁醇做溶剂, 在 120 °C 下油浴加热, 冷凝回流 48 h。最后将反应产物用正丁醇抽滤并洗涤数次, 在 60 °C 真空烘箱中烘干得到 GO-ODA, 备用。

2) 复合材料的制备。分别将 GO 与 GO-ODA 分散到 DMF 中, 超声 3 h, 随后将 TPU 加入分散液中, 常温下磁力搅拌 2 h, 最后将混合液烘干, 得到含有不同质量分数填料的 TPU/GO 和 TPU/GO-ODA 复合材料, 备用。

3) 热还原复合材料的制备。将制得的复合材料用 FM-11 型真空压膜机(北京富友马科技有限责任公司)于 210 °C 下热压成形, 预热 10 min, 4 MPa 下模压 30 min, 得到约 0.65 mm 厚的复合膜, 备用。

1.3 性能表征

1) 红外光谱。在室温下, 用 Nicolet.iS50-ART (Thermo Fisher 公司) 在 500~4000 cm^{-1} 波数范围内扫描记录红外吸收光谱。

2) 差示扫描量热法。取样品 8~9 mg, 在 N_2 气氛下, 以 10 °C/min 的升温速率, 采用 Q2000 差示扫描量热仪(TA 公司)进行测试。实验中, 先将样品升温到 200 °C, 记录其熔融曲线, 并在 200 °C 恒温 5 min 以消除热历史, 再将样品降温到 -50 °C 并继续升温至 100 °C 记录其玻璃化转变曲线。

3) 导电性能。先将 GO 和 GO-ODA 的 DMF 溶液抽滤, 并在 70 °C 真空烘干得到薄膜状样品, 在室温下, 用 ST2253 型数字式四探针测试仪(苏州晶格电子有限公司)测量样品的体积电阻率。将复合膜裁

剪成尺寸为 20 mm×4 mm×0.65 mm 的试样, 在室温下, 用 TH2683 绝缘电阻测试仪(常州同惠电子公司)测量样品的体积电阻率。

4) 电阻-拉伸敏感行为。试样的原始标距为 12 mm, 2 个铜电极之间的距离为 10 mm。电极与试样接触部分涂覆有导电银胶, 以保证样品表面和电极的更好接触。在室温下, 用 UTM2203 型单轴拉伸测试仪(深圳三思纵横科技股份有限公司)施加载荷, 并用 TH2683 绝缘电阻测试仪实时监测电阻随应变的变化行为。其中, 拉伸速率为 0.5 mm/min, 应变为 10%。

5) 广角 X 射线衍射与小角 X 射线散射。在上海同步辐射光源实验室 BL16B1 线站对 TPU 及其复合材料分别进行广角 X 射线衍射(WAXD)、小角 X 射线散射(SAXS)测试。X 射线波长为 0.124 nm, 采用 Mar165CCD 探测器采集 WAXD 与 SAXS 图像的信息。

2 结果与讨论

2.1 GO-ODA 表征与分析

2.1.1 GO-ODA 的化学结构

GO-ODA 的反应机理是 ODA 上的伯胺与 GO 环氧官能团在回流过程中发生亲核取代^[7]。GO, ODA 与 GO-ODA 的红外光谱见图 1。由图 1 可知 GO-ODA 曲线在 2920 和 2849 cm^{-1} 处出现了 C—H 伸缩振动峰, 表明经亲核取代反应后, 十八烷基链接枝在 GO 层面上; 在 1664 cm^{-1} 处出现一个新峰, 可能是仲酰胺的羰基峰和芳烃环中 C=C 振动峰的重叠峰, 表明 ODA 的伯胺与羧基基团发生反应。上述讨论的结果与文献报道基本一致^[8]。除此之外, 相对于 GO, GO-ODA 曲线上的 3000~3500 cm^{-1} 处醇羟基的振动峰以及 1405 cm^{-1} 处氢氧键的振动峰明显减弱, 说明 120 °C 的回流热处理, 使得 GO 得到了部分还原。

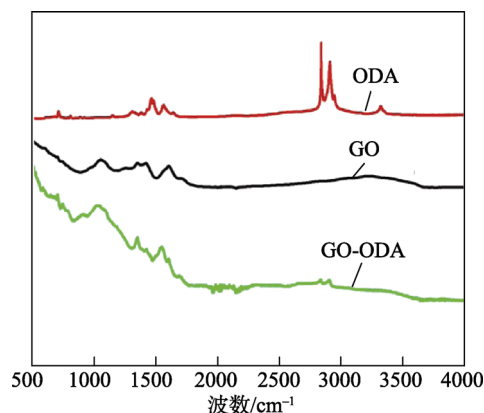


图1 ODA, GO 和 GO-ODA 的红外光谱

Fig.1 FT-IR spectra of ODA, GO, GO-ODA

2.1.2 GO-ODA 的导电性能

用四探针测试仪测定 GO 和 GO-ODA 电导率。

未经修饰处理的 GO 的电导率为 1.00×10^{-7} S/cm, 与未经修饰处理的 GO 相比, 经功能化处理后的 GO-ODA 电导率提高了 5~6 个数量级, 达到 0.177 S/cm。这是因为在功能化修饰的同时, 经过 120 °C 回流 48 h 后, GO 发生了一定的还原, 部分 GO 的 π 网络得到修复, 有部分还原为石墨烯, 而石墨烯自身具有良好的导电性能, 可以为电子转移提供渗出路, 进而增强了电子的传输能力, 从而使 GO-ODA 的电导率大幅度提高。

2.2 TPU/GO-ODA 复合材料的结构及性能表征

2.2.1 导电性能

不同 GO-ODA 含量的 TPU/GO-ODA 复合材料的电导率经检测可知, TPU/GO-ODA 薄膜经 210 °C 真空热压成形, GO-ODA 质量分数在较低质量分数下 (0%, 0.5%, 1.0%), 未检测出导电性能。当质量分数为 2.0% 时, TPU/GO-ODA 薄膜电导率达到了 4.42×10^{-5} S/cm, 较 GO-ODA 质量分数为 1.5% 的薄膜的电导率 (3.20×10^{-7} S/cm) 显著提高, 与纯 TPU 的电导率相比 (一般在 1×10^{-12} S/cm) [9], 提高了 7 个数量级。继续增加至 GO-ODA 的质量分数为 3.0%, 薄膜的电导率虽有所增加, 但并不明显 (5.54×10^{-4} S/cm), 且 GO-ODA 在 TPU 中团聚的几率加大。GO-ODA 经过前期的 120 °C 回流, 以及与 TPU 复合后的热压, 使得 GO 还原程度较高, 所制备的复合材料中的石墨烯在基体中产生了良好的导电网络, TPU/GO-ODA 复合材料所表现的导电性显著改善 [10]。未经热压还原的 TPU/GO-ODA 薄膜, 该效应不明显, 属于绝缘材料, 在文中实验的条件下未能检测出导电性能。

2.2.2 拉-电性能

由导电性能的结果可知, 当 GO-ODA 质量分数为 2.0% 时, 经热压后的 TPU/GO-ODA 表现出良好的导电性能。复合材料的拉伸敏感响应强度可表示为 R/R_0 (循环加载过程中, 试样的电阻 R 与试样的初始电阻 R_0 之比)。应变值设定为 10% 时, R/R_0 和应力分别随应变变化的第 1 个周期见图 2a, R/R_0 和应变分别随时间的变化曲线见图 2b。在卸载后, 应变没有 100% 回复, 主要有 2 个原因: 进行试验时, 设定在卸载过程中, 当应力达到 0, 即认为完成 1 个拉伸-卸载周期, 继而进行下 1 个拉伸-卸载周期; 由于 TPU 具有一定的黏弹性, 当作用在其上的应力恢复到 0 时, 其需要一定时间才能恢复到初始应变, 即“滞后”。由图 2 可知, 在加载过程中, R/R_0 随着应变的增加而增加, 这是由于石墨烯网络部分断裂以及填料间距增大。卸载时则相反, 两者都与应变引起的导电通路和隧道距离改变有关。经过 10 次循环, TPU/GO-ODA 的最大响应强度和循环终点响应强度基本稳定, 这表

明所制备的 TPU/GO-ODA 复合材料的拉敏效应重复性和稳定性良好。当施加在试样上的应力作用消失后, R/R_0 恢复到初始值, 导电网络也可以重新恢复到初始状态 [11]。这归因于石墨烯复合材料独有的二维结构, 使外界应力更易传递到石墨烯, 同时, 聚合物中分散均匀的石墨烯在经历循环外力下, 导电网络的稳定结构可重复, 从而使复合材料的导电性能实现了良好的重复性和稳定性 [12]。

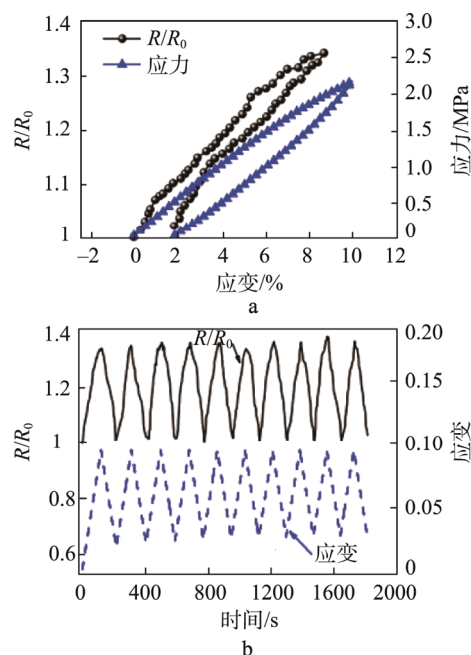


图2 TPU/GO-ODA 的电阻应变行为曲线
Fig.2 Resistance-strain behavior of TPU/GO-ODA

2.2.3 WAXD 和 SAXS 结果分析

石墨烯在 TPU 中的分散可以用 WAXD 来表征, TPU 及其填料的质量分数为 2.0% 时, 复合材料的 WAXD 曲线见图 3。纯 TPU 在 2θ 为 $15^\circ \sim 25^\circ$ 范围内呈现 1 个大宽峰, 峰值约为 20.3° , 这表明 TPU 类聚合物表现出低结晶性能 [13]。在 TPU 中加入质量分数为 2.0% 的 GO 或 GO-ODA 后, 复合材料在最高峰附近出现了小峰, 这可能是填料的加入或高温热处理促进了 TPU 硬段的微晶形成 [14]。此外, TPU/GO 复合材料在 2θ 为 24° 附近出现了 1 个微小的峰, 这可能是由于石墨烯片层在复合材料中的团聚所造成的 [15]。相应的 TPU/GO-ODA 则没有这种情况出现, 说明经 ODA 修饰后, 石墨烯在 TPU 的分散性得到了一定程度的提高。

TPU, TPU/GO 和 TPU/GO-ODA (GO 和 GO-ODA 的质量分数均为 2.0%) 的一维电子密度函数曲线见图 4, 通过 Stroble [16] 方法可以定量计算出晶体的长周期及片晶厚度, 见表 1。一般而言, 晶体的长周期和片晶厚度越大, 说明晶体结构越完善。由表 1 可知, 加入填料后, TPU 的晶体长周期和片晶厚度均有所增大, 说明石墨烯对 TPU 结晶有促进作用。TPU/GO-ODA

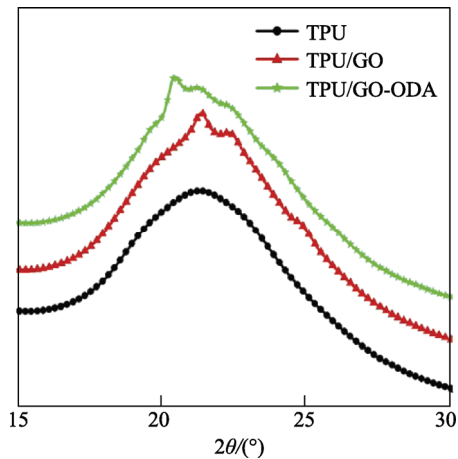


图 3 TPU, TPU/GO 和 TPU/GO-ODA 的一维广角 X 射线散射图

Fig.3 1D-WAXS cures of TPU, TPU/GO and TPU/GO-ODA

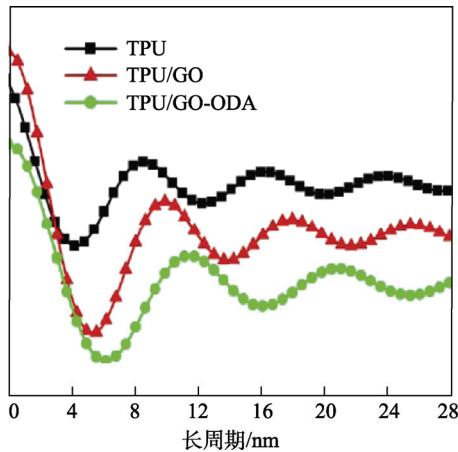


图 4 TPU, TPU/GO 和 TPU/GO-ODA 的一维电子密度函数曲线

Fig.4 One-dimensional correlation function $K(Z)$ curves of different fillers

表 1 TPU, TPU/GO 和 TPU/GO-ODA 长周期和片晶厚度
Tab.1 The long period and lamellar thickness of TPU, TPU/GO and TPU/GO-ODA

材料	长周期/nm	片层厚度/nm
TPU	9.1	3.61
TPU/GO	10.56	4.68
TPU/GO-ODA	12.21	5.4

的晶体长周期与片晶厚度增加的幅度较大,这可能是因为 GO-ODA 的还原程度更高,所含石墨烯片层较多,其诱导 TPU 结晶的能力更强。

3 结语

GO 接枝 ODA 的修饰,不仅提高了其热稳定性,而且还能使部分 GO 得到还原,使 GO 的电导率得到大幅度的提高。将质量分数为 2.0%的 GO 和

GO-ODA 分别与 TPU 复合后,TPU/GO-ODA 表现出良好的导电性能,且具有良好的应变响应能力和可重复性,GO 和 GO-ODA 对 TPU 具有一定的诱导结晶能力,提高了晶体的长周期、片晶厚度,完善了晶体结构,该材料在拉-电传感器和智能结构等方面有良好的应用前景。

参考文献:

[1] 樊美娟. 智能包装的概念及分类[J]. 印刷质量与标准化, 2012, 20(2): 10—14.
FAN Mei-juan. The Concept and Classification of Intelligent Packaging[J]. Printing Quality & Standardization, 2012, 20(2): 10—14.

[2] 李慧, 张军. 各向异性导电胶膜的导电粒子电性能研究[J]. 郑州大学学报, 2011, 32(5): 52—55.
LI Hui, ZHANG Jun. Analysis of Conductive Particle Electric Characteristics for Anisotropic Conductive Adhesive Film[J]. Journal of Zhengzhou University, 2011, 32(5): 52—55.

[3] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. Science, 2004(6): 666—669.

[4] NGUYEN D A, LEE Y R, RAGHU A V, et al. Morphological and Physical Properties of a Thermoplastic Polyurethane Reinforced with Functionalized Graphene Sheet[J]. Polymer international, 2009, 58(4): 412—417.

[5] ZHANG R, BAXENDALE M, PEIJS T. Universal Resistivity-strain Dependence of Carbon Nanotube/polymer Composites[J]. Physical Review B, 2007(19): 5433.

[6] SHANG S, ZENG W, TAO X M. High Stretchable MWNTs/polyurethane Conductive Nanocomposites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(20): 7274—7280.

[7] NIYOGI S, BEKYAROVA E, ITKIS M E, et al. Solution Properties of Graphite and Graphene[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(24): 7720—7721.

[8] BISSESSUR R, LIU P K Y, WHITE W, et al. Encapsulation of Polyanilines into Graphite Oxide[J]. Langmuir, 2006, 22(4): 1729—1734.

[9] SHIN H J, KIM K K, BENAYAD A, et al. Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance[J]. Advance Functional Material, 2009(19): 1987—1992.

[10] LIU K, CHEN L, CHEN Y, et al. Preparation of Polyester/reduced Graphene Oxide Composites via Suit Melt Polycondensation and Simultaneous Thermo-reduction of Graphene Oxide[J]. Journal of Material Chemistry, 2011, 21(24): 8612—8617.

[11] ZHENG S D, HUANG S L, REN D Q, et al. Preparation and Characterization of Isotactic Polypropylene/

- high-density Polyethylene/carbon Black Conductive Films with Strain-sensing Behavior[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014(17): 686.
- [12] 侯毅, 王东瑞, 张波, 等. 导电石墨烯/热塑性聚氨酯的制备及其压阻性能研究[J]. 绝缘材料, 2012, 45(6): 1—4.
- HOU Yi, WANG Dong-rui, ZHANG Bo, et al. Preparation and Piezo Resistive Properties Study of Conductive Graphene/Thermoplastic Polyurethane Composites[J]. Insulating Materials, 2012, 45(6): 1—4.
- [13] MENES O, CANO M, BENEDITO E, et al. The Effect of Ultra-thin Graphite on the Morphology and Physical Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomer Composites[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(13): 1595—1601.
- [14] HESKETH T R, VANBOGART J W C, COOPER S L. Different Scanning Calorimetry Analysis of Morphological Changes in Segmented Elastomers[J]. Polymer Engineering and Science, 1980, 20(3): 190—197.
- [15] ZHAO J, WANG X, ZHOU W, et al. Graphene-reinforced Biodegradable Poly(Ethylene Succinate) Nanocomposites Prepared by in Suit Polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(5): 3212—3220.
- [16] WANG Z, ZHENG G Q, WANG B, et al. Suppressing the Skin-core Structure in Injection-molded HDPE Parts via the Combination of Pre-shear and UHMWPE[J]. Rsc Advance, 2015(5): 483—491.

《纳米材料》特色栏目征稿函

纳米技术作为一种最具有市场应用潜力的新兴科学技术,其潜在的重要性毋庸置疑,纳米技术正成为各国科技界所关注的焦点。在国内,许多科研院所、高等院校也组织科研力量,开展纳米技术的研究工作,并取得了一定的研究成果,纳米技术基础理论研究和新材料开发等应用研究都得到了快速的发展,并且在各领域均得到了广泛的应用。在包装领域,纳米材料也得到了诸多应用。

鉴于此,本刊拟围绕“纳米材料”这一主线,作系列的专项报道。本刊编辑部特邀请纳米材料领域的专家为本栏目撰写稿件,以期进一步提升本刊的学术质量和影响力。稿件以研究论文为主,也可为综述性研究,请通过网站投稿,编辑部将快速处理并优先发表。

编辑部电话: 023-68792294 网址: www.packjour.com

《包装工程》编辑部