

# 高分子基导电复合材料气敏响应机理研究

李莉维<sup>\*</sup>, 罗延龄<sup>\*</sup>, 牛 莉

(陕西师范大学 化学与材料科学学院, 西安 710062)

**摘要:** 高分子基气敏导电材料是近年来发展起来的一种新型功能高分子复合材料。本文介绍了以炭黑(CB)为导电填充剂的复合传感材料的气敏响应机理的体积膨胀模型、结晶模型和氢键模型, 并讨论了逾渗阈值、CB及聚合物微观结构与性能、以及CB与聚合物和溶剂三者之间相互作用等因素对该类材料气敏响应性的影响。

**关键词:** 聚合物; 炭黑; 导电复合材料; 气敏特性; 响应机理

聚合物基导电材料包括本征型(ICPC)和填充型(LCPC)两种, ICPC型导电复合材料用作气敏材料的研究起步较早, 而使用LCPC型导电复合材料的研究发展较晚。自1992年Lundberg等<sup>[1]</sup>最早提出将LCPC导电复合材料用作气敏材料以来, LCPC的研究得到很快发展。Partridge等<sup>[2]</sup>对ICPC和LCPC用作气敏材料的响应行为作了对比研究, 发现LCPC的灵敏度较ICPC高1~2个数量级, 同时也具有较好的选择性。

高分子基气敏导电材料是由绝缘的聚合物基体和一定量的导电填料通过复合加工制备而成的。所采用的导电填料有碳类如炭黑(CB)<sup>[3]</sup>、碳纤维<sup>[4]</sup>和石墨<sup>[5]</sup>; 金属类如金属粉末、箔片、丝条或金属镀层的玻璃纤维、玻璃珠等和金属氧化物(氧化锡)等, 其中以炭黑作填充材料的研究较多, 也有由聚合物接枝改性的炭黑和无机氧化物凝胶杂合而成的无机-有机杂合材料作为气敏传感材料的报道。高分子基气敏导电材料具有价格低廉、成型工艺简单、对有机溶剂蒸气响应快、灵敏度高、稳定性好和重现性好等优点, 在化工生产、食品行业、环境检测等方面有着非常广泛的应用前景。

许多研究发现, 当温度上升到聚合物基体材料的熔点附近时, 高分子基导电复合材料的电阻会突然发生几个数量级的巨变, 出现PTC(正温度效应)现象<sup>[6~10]</sup>。近来研究证明, 当其处于某些溶剂蒸气环境中时, 其电阻也会急剧地增加, 产生类似于升温过程中的PTC现象的PVC(正蒸气系数)效应, 即随着时间延长或溶剂蒸气浓度的不断增加, 体系的电阻增大。这是由于当聚合物基体处于某些溶剂蒸气环境中时, 基体因吸附溶剂蒸气而导致部分溶解或溶胀, 从而使材料的电阻突然发生4~6个数量级的巨变。利用炭黑接枝聚合物在基体聚合物的良溶剂中吸收良溶剂的蒸汽, 从而使炭黑粒子间隙发生变化, 进一步使电阻发生改变的原理, 制得的电阻型气敏传感器, 可用于石油化工等领域各种溶剂及聚合物结晶结构变化的检测。而当材料重新回到空气中, 由于溶剂的解吸附, 材料电阻值又恢复到初始值。因此, 导电复合材料对溶剂蒸气的吸附与解吸附是造成聚合物基体膨胀, 从而引起材料电阻巨变而产生气敏响应行为的根本原因。高分子基气敏导电材料的响应行为主要表现在PVC和NVC(负蒸气系数, 即随着时间的延长或溶剂蒸气浓度不断增加, 体系电阻减小)效应。目前, 对PVC现象的研究比较多, 而对于NVC现象的研究还不够深入。以CB为导电填料的高分子复合材料的响应机理是以逾渗理论为基础而初步发展起来的, 主要有体积膨胀模型、结晶模型和氢键模型。

本文对目前比较流行的几种聚合物/炭黑复合传感材料的气敏响应机理做一综合评论, 并探讨了影响这种响应行为的一些内在本质因素, 如逾渗阈值、CB及聚合物微观结构与性能、以及CB与聚合物和溶剂分子三者之间相互作用等因素对该类材料气敏响应性的影响。

作者简介: 李莉维, 女, 23岁, 硕士生, 从事高分子导电复合材料的制备、修饰与表征。

<sup>\*</sup>联系人: E-mail: luoyl0401@yahoo.com.cn; ly10401a@163.com.

# 1 体积膨胀模型

多数高分子基导电复合材料在吸收有机溶剂蒸气后表现出正蒸气系数(PVC)效应,电阻比原来增大了 $10^4 \sim 10^6$ 倍,这是由于体系吸收良有机溶剂蒸气后基体体积膨胀所导致的。当CB含量处于或较高于逾渗阈值时,材料吸附溶剂气体后,聚合物溶胀,基体体积膨胀。由于基体黏度略微下降,使得聚合物与CB粒子之间更容易迁移,拉大了CB粒子间距,使得CB长程相关性减弱,CB体积分数下降到逾渗阈值以下,原来所形成的导电通道被破坏,材料电阻值增大。气体解吸附后,基体体积收缩,CB粒子重新团聚,导电网络恢复,电阻值又恢复到原来的大小。这种体积膨胀模型可以解释许多实验现象。

## 1.1 由扩散效应产生的膨胀

从分子水平来理解实验产生的现象是非常有意义的。小分子在聚合物膜中的扩散或分配系数 $K$ 可以方便地使用重量分析技术进行测定;它强烈地受无定形聚合物基体状态的影响。有机物蒸气分压越大,温度越高,膜的面积越小, $K$ 越大;而被分析物摩尔质量 $M_w$ 越大, $K$ 越小。

Lonergan等<sup>[11]</sup>采用17种聚合物设计了一种简单的、低功率的具有广泛响应性的气敏传感器阵列。通过阵列中不同聚合物对检测体系表现出的不同气-固分配系数,从而在有机溶剂蒸气中可逆溶胀,产生体积膨胀,表现出不同的电阻响应信号,可用来区分或识别气体和气体混合物。Tillman等<sup>[12]</sup>研究了I-PEI-CB(线性聚乙烯亚胺/炭黑)复合材料对甲醇和乙酸蒸气的响应行为,以 $P/P_0$ (气体分压)同时对 $\Delta R_{\max}/R_b$ (最大相对微分电阻变化)与 $\Delta h_{\max}/h_b$ (最大相对厚度变化)作图,发现 $\Delta R_{\max}/R_b$ 随 $P/P_0$ 的变化比 $\Delta h_{\max}/h_b$ 大得多。这里 $R_b$ 是材料在空气中的初始电阻值, $\Delta R_{\max}$ 是材料在有机溶剂蒸气中的最大电阻改变值, $h_b$ 是复合材料暴露之前的膜厚度, $\Delta h_{\max}$ 是暴露后的膜最大厚度改变值。这说明复合材料薄膜厚度微小的改变引起了相对初始电阻值较大的改变,这种现象可用扩散效应来解释。室温下CB粒子均匀分散在高聚物基体中,形成导电通道,材料处于导电状态。当材料处于有机溶剂蒸气中,由于有机溶剂蒸气向复合材料中扩散、渗透,高分子基体体积膨胀,体积分数增大;而CB粒子间距拉大,体积分数减少,其所形成的导电网络被破坏,使材料电阻增大,产生灵敏的气敏响应行为。可以用 $K$ 来表示有机物在高聚物中的分配系数

$$dK = [A]_p / [A]_v \quad (1)$$

$[A]_p$ 是扩散进高聚物中的有机物浓度, $[A]_v$ 是吸附平衡后有机物在蒸气中的浓度。因此,以吸附为基础的化学敏气体检测器的响应性可由3个明显的物理过程来描述。

(1)聚合物吸附的被分析物量可以用微分分配系数 $dK$ 表示;

(2)聚合物吸附被分析物气体后膨胀,其微分膨胀度用 $S_{h,A}$ 表示,

$$S_{h,A} = \{ \partial(\Delta h/h) \} / \{ \partial[A]_p \} \quad (2)$$

(3)聚合物暴露在气体中的相对微分电阻改变,用 $S_{R,h}$ 表示,

$$S_{R,h} = \{ \partial(\Delta R_{\max}/R_b) \} / \{ \partial(\Delta h/h) \} \quad (3)$$

因此气相被分析物浓度的微变化而产生的最大微分电阻响应表示为:

$$d(\Delta R_{\max}/R_b) = S_{h,A} S_{R,h} dK d[A] = S_{R,A} dP_A \quad (4)$$

$\Delta R_{\max}/R_b$ 与 $P_A$ 有关, $P_A = P/P_0$ 。随有机溶剂蒸气分压或浓度的增加,复合材料吸附作用而增强,材料电阻值随之增加。在低浓度时,材料电阻的变化与气体分压变化呈线性关系;而当有机蒸气浓度或分压增加到一定值时,就会引起材料电阻非线性地增加,产生PVC效应。Dong等<sup>[13]</sup>讨论了CB/PMMA非结晶型聚合物复合材料对各种有机溶剂在低蒸气压下的响应性,发现当溶剂蒸气分压为(1.6~6.2)%时,材料的灵敏度变化不大;当分压达到9.3%时,材料的灵敏度迅速增大,响应速度也大大加快,如CB/PMMA在苯中300s可达到最大值。陈等<sup>[14]</sup>采用乳液聚合法制备了WPU/CB的复合材料,研究了温度和蒸气压对气敏性能的影响,发现温度升高,响应速率提高,但最大响应强度降低; $P/P_0$ 升高,响应强度增大。Briglin等<sup>[15]</sup>探讨了CB/聚合物的空间瞬时效应和几何优化作用,得到分配系数

$$K = (10^6 \rho R T m) / (M_w \Delta f_{\text{polymer}} P_{\text{atm}})$$

(5)

$R$  是理想气体常数,  $\rho$  是聚合物密度,  $T$  是温度,  $m$  是被分析物在空气中的  $\Delta f$  (聚合物频率改变) 对  $C$  (有机溶剂的浓度) 作图的斜率,  $M_w$  是被分析物摩尔质量,  $P_{\text{atm}}$  是大气压。温度越高,  $M_w$  越小,  $\rho$  越大,  $K$  越大。膜的面积对  $K$  有影响。面积越小,  $K$  越大, 在同一时间内进入聚合物中的有机物分子越多, 聚合物体积改变越大, 材料电阻变化 ( $\Delta R_{\text{max}}/R_b$ ) 越大, 即材料灵敏度越高。而 Zee 等<sup>[16]</sup> 和 Patel 等<sup>[17]</sup> 认为, 增大传感器 (阵列) 面积并不总是提高其响应性能或对溶剂分子识别的精确度, 某些情况下可能会产生相反的作用。

按照上述分析, 在熔点以下随着温度升高, 溶剂的饱和蒸气压增大, 气体浓度增大, 分子运动加剧, 基体对溶剂气体的吸附作用增加, 材料的响应速度加快, 灵敏度提高。Dong 等<sup>[18]</sup> 用原位聚合法制得 PMMA / CB 复合材料, 其对 THF 的响应速度随着温度升高而加快, 但响应灵敏度降低。Chen 等<sup>[19]</sup> 通过  $\gamma$  辐射将 PE 接枝到 CB 表面, 发现热处理可以提高材料的溶剂蒸气响应性, 经  $\gamma$  射线辐射处理过的材料的响应性稍有降低, 但稳定性和重现性都有相当的提高。

1.2 相似相容产生的膨胀效应

与溶剂蒸气相互接触的导电复合材料的电阻变化不仅与溶剂分子的扩散渗透行为有关, 而且是溶剂溶解聚合物相能力的结果。相似相容原理是一种最简单最通用的解释溶胀膨胀效应的理论基础。日本学者 Tsubokawa<sup>[20~23]</sup> 在研究 PEI / PEI-*g*-CB、PEO / CB、PEO-*b*-PE / CB 等导电复合材料的气敏 / 湿敏响应行为中发现, 在聚合物良溶剂蒸气氛围中, 复合材料电阻急剧增大; 而在基体聚合物的非良溶剂中电阻几乎不变或变化很小, 并认为这是由于溶剂与聚合物基体结构上的相似性, 使得良溶剂蒸气易于溶解或溶胀聚合物基体, 造成导电通道断裂所致。如极性的 PEI 与 PEI(*c*)-*g*-CB (PEI(*c*) 表示结晶型的 PEI) 敏感材料对极性溶剂甲醇、乙醇、水等有较好的响应性, 其电阻会剧烈升高 2 个数量级以上, 而在非极性甲苯或环己烷蒸汽中电阻几乎不变。这一结果可用于检测 PEI 结晶结构的微小变化, 也可用于化工系统中作为湿度和酒精蒸汽的气体传感器。将 PCL、PEA 和 PE 分别接枝 CB, 研究其对有机溶剂气体的响应性, 发现 PCL / CB 和 PEA / CB 对 THF、乙酸乙酯及甲醇产生良好的响应行为, 而对正己烷几乎不响应; 而非极性基体 PE / CB 复合薄膜对甲苯、石油醚、正己烷有很好的响应性, 对极性大的溶剂如水、甲醇等气体几乎没有响应性。李军荣<sup>[24]</sup> 采用原位聚合的方法制备了乙炔炭黑填充非晶型聚苯乙烯 (PS) / CB 导电复合材料, 发现该材料对甲醇、乙醇等极性高的溶剂几乎不响应; 而对低极性或非极性溶剂如四氢呋喃 (THF)、丁酮、CHCl<sub>3</sub>、CCl<sub>4</sub> 等, 由于极性相近而使 PS 膨胀, 炭黑粒子间距增大, CB 形成的导电网络被切断, 材料的电阻增大, 其响应度可在较短的时间升高到原来的 10<sup>3</sup> ~ 10<sup>6</sup> 倍, 有较高的稳定性和重复性。这方面文献较多, 不多赘述。

1.3 溶度参数相近产生的响应特性

Feller 等<sup>[25]</sup> 用 Flory-Huggins 理论的相互作用参数  $X_{12}$  概念描述了聚合物与溶剂分子之间的相互作用,  $X_{12} = V_1^0 (\delta_1 - \delta_2) / RT$ ,  $V_1^0$  是溶剂摩尔体积,  $T$  是温度 (K),  $R$  为气体常数,  $\delta_1$ 、 $\delta_2$  分别是有机溶剂和聚合物的溶度参数 (J<sup>1/2</sup>·cm<sup>-3/2</sup>)。  $\delta_1$  与  $\delta_2$  越接近或  $X_{12}$  越小 (一般可以  $X_{12} < 1/2$  作为界定) 甚至等于零, 聚合物与有机溶剂相容性越好; 反之, 不能很好地相互溶解或溶胀。通过研究聚 (酰胺 12-四氢呋喃) 嵌段共聚物 (EEA) / CB、聚丙烯 (PP) / CB、聚乙烯交联丙烯酸乙酯 (PEBAX) / CB 对三氯甲烷、甲苯、甲醇和乙醇的响应性可以发现, 三氯甲烷, 甲苯对以上复合材料均有较好的选择性响应特性, 而对甲醇和乙醇的响应性远不及前两种溶剂。这可以用表 1 中相互作用参数  $X_{12}$  概念得到成功的解释。

表 1 不同聚合物 / 溶剂体系相互作用参数

| $X_{12}$ | 甲苯    | 氯仿    | 乙醇   | 甲醇   |
|----------|-------|-------|------|------|
| EEA      | 0.014 | 0.166 | 2.25 | 2.96 |
| PP       | 0.056 | 0.095 | 2    | 2.68 |
| PEBAX    | 0.064 | 0.022 | 1.04 | 1.72 |

董先明等<sup>[13]</sup>等研究认为在饱和溶剂蒸气中,可以利用聚合物与溶剂的溶度参数的相似性作为预测复合材料响应性的标准,而在低的溶剂蒸气浓度(不饱和有机溶剂蒸气)下,这一结论不再适用。若将溶度参数分解为非极性成分  $\Delta\delta$ , 极性成分  $\Delta\delta$  和氢键成分  $\Delta\delta$  的溶度参数,则发现较小的氢键部分溶度参数变化就可使最大相对微分电阻产生较大改变。也就是说,相似的形成氢键的能力对于复合材料产生高的响应能力起着关键的作用。

Freundlich 吸附等温线是一种最通用的描述活性炭吸附特性的表达式,平衡态时吸附剂表面填充的被吸附物量  $Q_e$  与被吸附物的平衡浓度  $C_e$  关系为:  $Q_e = KC_e^{1/n}$ ,  $K$ 、 $1/n$  均为常数,分别代表吸附能力和强度。 $n$  越大,表明在整个浓度范围内均有良好的吸附性; $n$  越小,表明在高浓度下,有很强的吸附性;而在低浓度下的吸附能力很弱。文献<sup>[13]</sup>在研究低蒸气浓度下炭黑填充的无定形聚合物 PBMA (聚甲基丙烯酸丁酯)/CB 复合材料传感器对有机蒸气的响应性时,采用吸附能力  $K$  和强度  $1/n$  对响应能力与强度进行了表征。发现  $Q_e$  与  $(R_{\max} - R_0)/R_0$  成正比, Freundlich 参数可以作为指纹参数用来识别未知溶剂蒸气和评价传感材料的工作效能。这进一步为我们研究和开发新型传感材料奠定了理论基础。

#### 1.4 电荷-电荷排斥产生的次级相互作用

Tillman 等<sup>[12]</sup>发现,无论在低或高炭黑含量下,1-PEI-CB 复合材料对甲醇和乙酸蒸气的响应行为均随被吸附物质吸附量不同而差异较大。当  $P/P_0 < 0.01$  时,两者的  $\Delta R_{\max}/R_b$  相差不大;当  $P/P_0 \geq 0.01$  时,复合材料堆甲醇的  $\Delta R_{\max}/R_b$  随  $P/P_0$  的增大变化不大;而在乙酸中,每吸附单位醋酸,微分膨胀度  $S_{h,A}$ 、相对微分电阻改变  $S_{R,h}$  迅速增大,两者的灵敏度相差很大。如当  $P/P_0 = 0.010$  时,对甲醇的  $\Delta R_{\max}/R_b \approx 0.006$ ,而对乙酸的  $\Delta R_{\max}/R_b \approx 15$ ,两者相差 2500 倍。通过正丁胺和 1-PEI 分别对 HCl 作滴定实验发现,在 1-PEI 中存在质子推迟现象。也就是说,1-PEI-CB 吸收乙酸后,由于乙酸上的质子转移到 PEI 分子的  $-NH_2$  上,从而使 1-PEI 骨架带有正电荷,正电荷之间的相互排斥而产生的次级相互作用,使聚合物基体产生更高的溶胀膨胀行为。因此,带正电荷的聚合物结构单元之间的电荷-电荷诱导的相互排斥作用使基体的体积发生膨胀,使低炭黑填充量的导电薄膜对醋酸的总检测灵敏度提高,从而降低了材料的逾渗阈值。Covington 等<sup>[26]</sup>利用乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物和聚(9-乙烯基咔唑)3 种聚合物作为基体,填充炭黑粒子制备了一种新颖的化学 FET(场效应晶体管)传感器阵列,发现这 3 种聚合物/炭黑气敏复合材料的极限电压响应突变与有机物的浓度成线形关系,并表现出对甲苯蒸气高的选择性,这可能除与聚合物本体相溶性改变有关外,还和聚合物与溶剂之间的电荷转移效应有关。

以上理论分析从不同角度对影响体积膨胀效应的因素作了分析,实际上微观结构和形貌分布对被分析物的扩散、渗透、溶胀行为也有较重要影响。Chen 等<sup>[27]</sup>在同一填料下,由不同相对分子质量的结晶齐聚物基体获得了对同一溶剂蒸气具有不同响应行为的 (PEO)/PEO-g-CB、PE-b-PEO/PE-b-PEO-g-CB 传感器材料。通过扫描电子显微镜(SEM)研究断面微观结构形貌发现,这种响应行为的差异是由于材料吸收溶剂蒸气前后内部微观结构变化而引起的,即由原来致密的无孔结构(阻止气体扩散)变为膨胀了的“蜂窝”状疏松多孔结构;而其无孔的表面结构没有变化,性质较稳定,整个结构变得十分像“面包”一样。

## 2 结晶模型

体积膨胀模型可以成功地解释无定型聚合物/CB 复合材料产生的气敏响应行为。但随着高分子链结构对称性提高,规整性越好,越容易结晶。由于分子间作用力增大,溶剂分子很难进入结晶区,只能向非结晶区扩散。所以,随着聚合物结晶度的提高,扩散性下降, $K$  值变小。但许多研究发现,结晶型的聚合物/炭黑导电复合材料仍能表现出强烈的气敏或湿敏响应性能,上述的扩散效应等不再适用。实际上,结晶型聚合物/炭黑复合材料的电阻变化主要依赖于聚合物链的膨(溶)胀和炭黑粒子运动双重作用。当复合材料粘性下降时,这两个过程更剧烈;且当温度升高或聚合物在良溶剂中溶解时会发生这一现象。实验研究表明,在聚合物熔点以上,结晶性聚合物接枝炭黑失去对良溶剂蒸汽的响应性,而无定形聚酯接枝炭黑复合材料的电阻对良溶剂蒸气亦几乎不响应。因此,炭黑表面接枝聚合物的结晶结构对溶剂蒸气中电阻的提高起着重要作用。由此可用来检测结晶聚合物结晶结构的轻微改变,并将结晶聚合物接枝炭

黑复合材料作为一种新颖的气体传感器。

日本 Tsubokawa 研究小组<sup>[18, 18, 21, 28~31]</sup>较早提出了结晶模型来解释掺有炭黑的晶型或半晶型的导电高分子复合材料的气敏响应性。他们认为除了基体晶区部分的溶胀或溶解效应外, 聚合物基体的结晶度也是影响材料对有机溶剂蒸气响应敏感性的一个主要因素。材料吸收气体后, 基体结晶相的流动是电阻变化的关键。在填充CB的聚合物复合材料中存在3个相区: 结晶相、无定形相和CB相。CB仅分散在连续的无定形相中, 由于CB的聚集而成为导电部分, 结晶相是不导电部分。吸收气体前, 无定形区是连续相, 结晶相是不连续的, 当CB的含量处在阈值或以上时, CB聚集形成导电通道。吸收气体后, 晶区的基体溶解, 体积膨胀, 聚合物链可自由移动, 将CB包裹住, 使得部分连续的CB粒子分离, 导电通道被切断, 导致材料的电阻增大。同时, 溶解的晶相又形成新的无定形区, 基体的黏度下降, CB运动加快, CB粒子间距增大, 向新形成的无定形区移动, 这也使得材料的电阻增加。当材料解吸附气体后, 聚合物基体重新形成新的结晶相而收缩, 包裹住CB粒子部分被释放出来, CB的间距重新减小, 形成新的导电通道, 材料的电阻减小, 恢复到初始值。

结晶模型认为聚合物基体的结晶度是影响材料响应性的一个主要因素, 而温度、聚合物的分子结构、分子量、溶剂和应力等均会对结晶相的转变有影响。Chen等<sup>[27]</sup>研究了3组不同分子量的聚合物 PEO10 ( $M_w = 1000$ )-PEO ( $M_w = 10,000$ ), PE4 ( $M_w = 460$ )-LDPE ( $M_w = 30,000$ ), PE-*b*-PEO5 ( $M_w = 575$ )-PE-*b*-PEO15 ( $M_w = 1750$ ) 分别接枝CB的复合材料对气体敏感性的影响, 结果发现分子量越大, 对气体的敏感性越高, 而响应速度减小。而我们采用溶液分散工艺制得 PEG/PEG-*g*-CB 复合材料, 发现其对 THF、CHCl<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> 等气体的响应敏感度随着分子量的增加而下降<sup>[33]</sup>, 并认为这是由于高的分子量破坏了分子的规整性排列, 结晶度降低所致。

由于CB粒子很难渗透到聚合物结晶区域, 故CB粒子在晶区边缘有较高的浓度, 这使得结晶型高分子基气敏导电复合材料比非结晶型高分子基气敏导电材料有更低的逾渗值。结晶模型理论结合了基体的结晶溶解和CB粒子运动的双重作用, 能很好地解释了基体为晶型或半晶型类的导电高分子复合材料的气敏响应性。不过从本质上来说, 结晶模型并未摆脱膨胀模型的思想。

### 3 氢键模型

体积膨胀模型从基体吸收有机溶剂后高聚物的溶胀或溶解角度出发, 成功地解释了无定型聚合物/CB复合材料的PVC性能。结晶模型考虑了基体的晶相溶解和CB粒子运动的双重作用, 很好地解释了基体为晶型或半晶型的导电高分子复合材料的气敏响应行为。一般地, CB/聚合物导电复合材料发生体积膨胀时, 体积分数下降的百分率很小(只有几个百分点), 所以突变值应在逾渗阈值附近。但当CB含量超过阈值含量时也有很大的响应, 这时, 聚合物基体膨胀理论及结晶模型就无法解释; 并且对某些聚合物/CB导电复合材料中产生的NVC现象也不能很好地予以解释; 氢键模型则圆满地解释了这些现象的产生。

由于未改性的CB制备的高分子复合材料逾渗值一般大于20%, 灵敏度低, 重现性差。故许多研究采用改性的CB制备此类传感材料。通常是对CB进行接枝改性<sup>[13, 33~35]</sup>, 以便在其表面引入极性—OH、—COOH, 再通过其与高聚物基体中的反应活性官能团如—COOH、—OH、—CONH<sub>2</sub>、—O—或—NH<sub>2</sub>等形成氢键, 使炭黑粒子间距加大, 室温电阻率一般较高。当这种复合材料处在某些有机溶剂中时, 形成的氢键被破坏; 覆盖在CB粒子上的聚合物基体在一定程度上有所降低, 分离的CB粒子的间距缩小, 导致聚合物的电阻下降; 当解吸附时, 高聚物和CB之间重新形成氢键, 材料电阻恢复到初始值。

Chen等<sup>[39]</sup>制得了WPU(水性聚氨酯)/CB导电复合材料, 有很低的逾渗值(0.7~0.95 wt%), 对各种有机溶剂均产生响应行为; 当CB=0.5%(wt)时, 出现NVC效应。当复合材料暴露在丙酮等极性溶剂蒸气中时, 聚氨酯中存在的一COOH和醚键与CB粒子间形成的氢键被WPU和溶剂分子间形成的更强作用的氢键所代替而破坏, 由于隧道效应而导致聚合物的电阻下降; 当解吸附时, WPU和CB之间重新形成氢键, 材料的电阻又增大。而处于非极性溶剂中, 不可能形成氢键, 几乎没有NVC现象。

Tsubokawa 等<sup>[37, 38]</sup> 在研究聚合物接枝炭黑/金属氧化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  等)凝胶复合材料对有机溶剂蒸气的响应行为时发现同样现象。在干燥空气条件下,接枝聚合物的羰基与氧化铝凝胶中的残余羟基或硅醇基间氢键的形成,使炭黑粒子间距离拉大,复合材料具有较高电阻率。当将其置于水、甲酸、三氯甲烷等极性有机溶剂蒸气中时,由于炭黑表面接枝聚合物吸收溶剂蒸气,氢键受到破坏而造成应力松弛,炭黑粒子间距离缩短,相互聚集形成导电通道,材料的电阻降低,出现 NVC 现象。而当复合材料再转入干燥空气中或置于纯正己烷、二乙醚中时,溶剂从复合材料中解吸,氢键结构得以恢复,材料的电阻值又增大,恢复到原来的初始值。可见,接枝聚合物链的羰基与氧化铝凝胶基体中剩余羟基间形成的氢键对溶液中溶剂蒸气和溶质存在下的复合材料电阻下降起着重要作用。

氢键模型考虑了 CB、基体和溶剂分子三者之间的相互作用,成功地解释了在低 CB 相对含量下高分子基气敏导电复合材料产生的 NVC 效应。事实上,在许多这样的研究体系中,气敏行为不仅仅受扩散、渗透、溶胀这些物理过程影响,可能 CB、聚合物和溶剂分子之间的相互作用以及由此而产生的物理性能与微观结构变化对该类材料气敏响应行为有重要影响。Feller 等<sup>[39]</sup> 在研究加工条件对 PEBAX(酰胺 12-四氢呋喃共聚物)-CB、EEA(乙烯-丙烯酸乙酯共聚物)-CB 导电聚合物复合材料(CPC)响应灵敏性的影响时发现,由聚合物链和导电粒子共同作用而产生的不均匀相行为,使导电聚合物表现出对温度、机械应力或化学物质浓度变化的传感性能。而且由于炭黑粒子的阻碍及 CB 与 EEA 之间的相互作用而产生的甲苯分子对 EEA 链增塑作用的下降,阻碍了甲苯在气敏导电材料中的迁移,使其在 EEA/CB 中的扩散能力低于 EEA 中 2 倍。这些研究进一步证明,不仅加工参数、填料分散行为以及大分子/粒子相互作用,而且 CPC 特殊的形貌结构是产生 CPC 电响应行为的内在本质因素。Shevade 等<sup>[40]</sup> 通过对 PVPh(聚 4-乙烯基苯酚)/CB、EC(乙烯基赛璐珞)/CB、PEO(聚氧化乙烯)聚合物/CB 气敏传感材料中萘环半径分布的计算,分析了材料吸收气体前后微观结构的改变;并通过对被分析物和复合材料相互作用能的预测分析了传感器的响应性能,从而建立了一个分子模型,获得了这些复合材料与甲醇、甲苯、氨和肼之间的相互作用能。其中 PEO 对氨、甲苯和肼,而 PVPh 对有机溶剂甲醇有最强相互作用,甲醇与 PEO、PVPh 间强的氢键的形成对其有重要影响;而作为相互作用能、体积膨胀以及分配系数函数的传感器的响应性也最大。

## 4 展望

以 CB 为导电填充物制备高分子基气敏导电复合材料是研究得最为活跃的领域。由于这种材料具有较高的响应度( $\Delta R_{\max}/R_b = 10^4 \sim 10^6$ ),快速的响应速度,良好的重现性等优点,成为目前聚合物气敏材料研究的热点之一;其响应行为受多种因素所控制,可以用体积膨胀模型、结晶模型和氢键模型等予以归纳概括。当炭黑粒子连接或粒子距离变短时(小于 0.35nm),一般考虑电子导电;当炭黑粒子在复合材料中分离或炭黑团聚体被薄层聚合物膜分隔开时,必须考虑隧道机理。很清楚,在高炭黑含量下,由于炭黑导电网络形成,导电机理主要为电子导电,并遵守欧姆定律。当由于吸收溶剂蒸汽,导电网络被溶解的结晶聚合物切断时,电阻大幅度提高,表现为 PVC 效应。而在低炭黑含量下,由于几乎无导电网络,CB 粒子被隔离开,复合材料初始电阻非常高。导电机理只可能是隧道导电,且不遵守欧姆定律。在溶剂蒸气复合材料中电阻急剧下降,产生 NVC 现象。此时,复合材料电阻率由最靠近的粒子或团聚体间的最大距离来决定。

不同的聚合物种类及其相对分子质量、交联和共聚等结构变化将会影响高分子基气敏材料的响应选择性,而 CB 粒子尺寸、分散性及其含量,不同有机溶剂种类和浓度以及温度、制备技术、聚合物基体和炭黑粒子与溶剂分子之间的相互作用等都会对材料的响应灵敏度、回复性能等产生较重要的影响。目前,对于这类复合材料的响应机理较多的是依据气敏特性和导电性能之间的关系进行分析,而从微观结构上探讨不够。如果能弄清高分子基气敏材料响应性能与微观结构变化之间的关系,将会大大促进该类材料的应用进程。

## 参考文献:

- [ 1 ] Lundberg B, Sundqvist B. J Appl Phys, 1986, 60 (3): 1074~1080.
- [ 2 ] Partridge A C, Jansen M L, Arnold M W. Mater Sci Eng, C, 2000, 12 (1-2): 37~42.
- [ 3 ] Bann H G, Guther B, Meyer U. Nanostruct Mater, 1999, 12 (1-4): 531~534.
- [ 4 ] Vilcakousna J, Saha P, Kresalek V, et al. Synth Met, 2000, 113 (1-2): 83~87.
- [ 5 ] Xiao P, Xiao M, Gong K. Polymer, 2001, 42 (11): 4813~4816.
- [ 6 ] 宣兆龙, 易建政, 杜仕国 等. 现代化工, 1999, 19 (10): 20~23.
- [ 7 ] 黄英, 李郁忠. 塑料科技, 2001, 141 (1): 4~8.
- [ 8 ] 余刚, 章明秋, 曾汉民. 高分子材料科学与工程, 1998, 14 (3): 5~7.
- [ 9 ] 益小芬, 沈烈, 潘颐. 材料研究学报, 2000, 14 (1): 47~50.
- [ 10 ] Jing X, Zhao W, Lan L. J Mater Sci Lett, 2000, 19 (5): 377~379.
- [ 11 ] Lonergan M C, Severin E J, Doleman B J, et al. Chem Mater, 1996, 8 (9): 2298~2312.
- [ 12 ] Tillman E S, Lewis N. Sens Actuators B, 2003, 96 (1-2): 329~342.
- [ 13 ] Dong X M, Fu R W, Zhang M Q, et al. Carbon, 2004, 42 (12-13): 2551~2559.
- [ 14 ] Chen S G, Hu J W, Zhang M Q, et al. Sens Actuators B, 2005, 105 (2): 187~193.
- [ 15 ] Briglin S M, Freund M S, Tokumaru P, et al. Sens Actuators B, 2002, 82 (1): 54~74.
- [ 16 ] Zee F, Judy J W. Sens Actuators B, 2001, 72 (2): 120~128.
- [ 17 ] Patel S V, Jenkins M W, Hughes R C, et al. Anal Chem, 2000, 72 (7): 1532~1542.
- [ 18 ] Dong X M, Fu F W, Zhang M Q, et al. Carbon, 2003, 41 (2): 371-374.
- [ 19 ] Chen J, Iwata H, Tsubokawa N, et al. Polymer, 2002, 43 (8): 2201~2206.
- [ 20 ] Tsubokawa N, Yoshikawa S, Maruyama K, et al. Polym Bull, 1997, 39 (2): 217~224.
- [ 21 ] Chen J H, Tsubokawa N. Polym J, 2000, 32 (9): 729~736.
- [ 22 ] Chen J, Tsubokawa N. Polym Adv Technol, 2000, 11 (3): 101~107.
- [ 23 ] Tsubokawa N, Yukio S, Okazaki M, et al. Polym Bull, 1999, 42 (4): 425~431.
- [ 24 ] Li J R, Xu J R, Zhang M Q, et al. Carbon, 2003, 41 (1-2): 2353~2360.
- [ 25 ] Feller F J, Grohers Y. Sens Actuators B, 2004, 97 (2-3): 231~242.
- [ 26 ] Covington J A, Garder J W, Briand D, et al. Sens Actuators B, 2001, 77 (1-2): 155~162.
- [ 27 ] Chen J, Tsubokawa N, Maekawa Y, et al. Carbon, 2002, 40 (9): 1602~1605.
- [ 28 ] Tsubokawa N, Tsuchida M, Chen J, et al. Sens Actuators B, 2001, 79 (2-3): 92~97.
- [ 29 ] Okazaki M, Maruyama K, Tsuchida M, et al. Polym J, 1999, 31 (8): 672~676.
- [ 30 ] Chen J, Maekawa Y, Yoshida M, et al. Polym J, 2002, 34 (1): 30~30.
- [ 31 ] Tsubokawa N, Hosoya M, Kurumada J. React Funct Polym, 1995, 27 (1): 75~81.
- [ 32 ] 罗延龄. 功能高分子学报, 2004, 17 (3): 462~467.
- [ 33 ] 罗延龄. 现代塑料加工应用, 2001, 13 (6): 37~41.
- [ 34 ] 罗延龄. 现代化工, 2002, 22 (11): 8~12.
- [ 35 ] 罗延龄. 化工新型材料, 2001, 29 (12): 23~27.
- [ 36 ] Chen S G, Hu J W, Zhang M W, et al. Carbon, 2004, 42 (3): 645~651.
- [ 37 ] Fujiki K, Ogasawara T, Tsubokawa N. J Mater Sci, 1998, 33 (7): 1871~1879.
- [ 38 ] Tsubokawa N, Ogasawara T, Inaba J, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37 (18): 3591-3597.
- [ 39 ] Feller J F, Langevin D, Marais S. Synth Met, 2004, 144 (1): 81~88.
- [ 40 ] Shevade A V, Ryan M A, Homer M L, et al. Sens Actuators B, 2003, 93(1-3): 84~91.

## Advances in Gas Sensitive Responsive Mechanism of Polymer Based Conductive Composites

LI Li-wei, LUO Yan-ling<sup>\*</sup>, NIU Li

(*College of Chemistry and Materials Science, Shanxi Normal University, Xi'an 710062, China*)

**Abstract:** The polymer based conductive composites has developed as a novel functional composite material recently. The gas sensitive responsive mechanism of polymer based conductive composites doped with carbon black (CB) are discussed in the present paper, such as volume expanding model, crystalline model and hydrogen-bond model. At the same time, we discuss the influence of various factors, such as percolation value, structure and properties of CB and polymers, and interaction among CB, polymer and organic odor etc on gas sensitive responsiveness of the composites.

**Key words:** Polymer; Carbon black; Electro-conductive composite; Gas characteristic; Sensitive mechanism