

N990 / 聚 ϵ -己内酯复合材料的 PTC 效应

魏中军, 韩 健, 王炳喜

(福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350108)

摘 要:以辛酸亚锡为引发剂开环聚合制备了聚己内酯(PCL), 用 GPC、DSC、XRD 和 FT-IR 进行表征。将 PCL 与 N990 用炭黑以溶剂法复合制备了 PTC 复合材料, 研究其微观结构、体积膨胀和电性能。结果表明: PCL 的数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)以及分子量分布宽度(M_w/M_n)分别为 24175、38666 和 1.60, 熔点为 62℃, 结晶度为 42.48%。复合材料的渗流阈值为 35%, PTC 强度都大于 2 个数量级。N990 炭黑在复合材料中分布较均匀, 主要以聚集体的形式存在。复合材料的电阻率对数值-体积膨胀率曲线表明, 体积膨胀只是复合材料 PTC 效应的一个重要因素。

关键词:PTC 复合材料; N990; PCL

中图分类号:TB 332 **文献标识码:**A

聚 ϵ -己内酯(PCL)是一种低熔点、半结晶性和完全生物降解的聚酯, 制备方法有开环聚合、阳离子聚合、阴离子聚合或配位聚合等。PCL 的导电复合材料的研究也逐渐增多。例如, 通过控制 PCL 的结晶过程, 改变了 PCL/Ppy 导电薄膜的形态, 得到低 Ppy 含量的高导电薄膜材料^[1], 通过 PCL 和 Ppy 的接枝共聚获得 PCL/Ppy 导电复合材料^[2], 多壁碳纳米管/PCL 复合材料制备及电磁屏蔽特性研究^[3,4], PCL/CB 复合材料在正己烷、氯仿、乙醇等环境下的电阻率变化研究, 金纳米粒子/PCL 高介电常数自组装结构复合材料及 CB/PCL 导电复合材料制备等^[5~7]。但具有正温度系数(PTC)电阻特性的 PCL 复合材料的系统性研究还很少。因此, 本文采用辛酸亚锡为催化剂合成 PCL, 然后以 N990 炭黑为导电相, 采用溶剂混合法制备其复合材料, 系统研究此类复合材料的 PTC 特性和体积膨胀和电阻率曲线, 并探讨其导电机理。

1 试验

1.1 试验药品

己内酯(ϵ -CL), 阿法埃莎(天津)化学有限公司; 炭黑 N990, CANCARB 公司, 比表面积 7~

12 m²/g; 甲基硅油, 四川省自贡市中昊晨光化工研究院, 粘度为 100 mm²/s; 辛酸亚锡, 上海国药集团化学试剂有限公司; 四氢呋喃, 色谱纯, 天津市福晨化学试剂厂; 乙酸乙酯, 天津市福晨化学试剂厂。

1.2 试验仪器

高效凝胶渗透色谱仪(GPC), Agilent 1100 型, 其组成是 Waters 1515 泵, 2414 示差折光检测器, 7725i 手动进样器; XD-5A 型 X 射线粉末衍射仪, 日本岛津公司; Nicolet 5700 型傅立叶变换红外光谱仪, 美国热电公司; 差示扫描量热分析(DSC), STA449C 热分析仪, 德国 NETZSCH 公司; DT-52 数字万用表, 电阻测量范围 0~200 M Ω ; ZC36 型高阻计, 上海精密科学仪器有限公司; 膨胀测试系统, 自制。

1.3 PCL 的合成

常压下将质量比为 200:1 的 ϵ -己内酯与辛酸亚锡放入三口烧瓶中, 先预抽真空约 1 h 除净空气, 在真空环境下加热至 150℃并不断搅拌, 同时每隔一段时间观察体系粘度, 反应 7 h 后获得产物^[8~9]。

1.4 N990/PCL 复合材料的制备

将 PCL 完全溶解在乙酸乙酯中, 再加入 N990 炭黑, 在加热下充分搅拌直至溶剂大部分蒸

收稿日期:2007-12-03

基金项目:福建省青年科技人才创新项目资金资助(2002J020)

作者简介:魏中军, 男, 1979 年生, 山东聊城人, 在读硕士, 主要从事聚合物基导电复合材料的研究。

发而成为粘稠状混合物。然后将混合物在 100°C 烘箱中抽真空约 7 h, 冷却后用金相镶嵌机热压成片, 并在片状材料的正反面嵌入镀锡铜网作为测试电极。

1.5 PCL 的测试与表征

PCL 的相对分子量及其分布采用 Agilent 1100 凝胶渗透色谱仪测定, 以聚苯乙烯为标样, 四氢呋喃为流动相。红外光谱分析采用 Nicolet 5700 型傅立叶变换红外光谱仪测试, 采用稀溶液铸膜法制备薄膜样品。差示扫描量热分析 (DSC) 采用德国 NETZSCH 公司 STA449C 热分析仪, 氩气气氛, 试样从 25°C 以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 90°C 。XRD 测试采用日本岛津公司的 XD-5A 型 X 射线粉末衍射仪; 测试条件: Cu 靶 Ni 滤波, 加速电压 35 kV, 管电流 20 mA, 扫描速度为 $8^{\circ}/\text{分}$ 。

2 结果与讨论

2.1 合成产物的表征

聚合产物的红外光谱见图 1。由该图可知, 3440 cm^{-1} 处弱峰为端基 $-\text{OH}$ 的特征峰, 2945 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰, 1722 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 1188 cm^{-1} 处为 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 的伸缩振动峰, 整体上测试样品的红外谱图与 PCL 标准谱图一致^[10], 表明合成产物为 PCL。

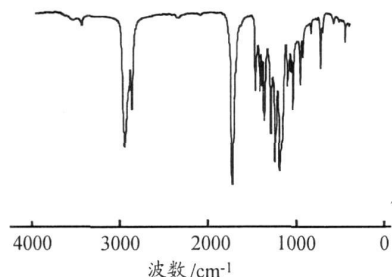


图 1 PCL 红外光谱图

PCL 的 GPC 测试结果显示, 数均分子量 (M_n)、重均分子量 (M_w) 以及分子量分布宽度 (M_n/M_w) 分别为 24175、38666 和 1.60。

聚合产物的 DSC 曲线见图 2, 从图中可知合成产物的熔点为 62°C , 与文献报道的基本一致^[11], 热焓为 59.26 J/g 。根据文献^[12]介绍, 100% 结晶 PCL 热焓数据为 139.50 J/g , 计算得到产物的结晶度为 42.48%。

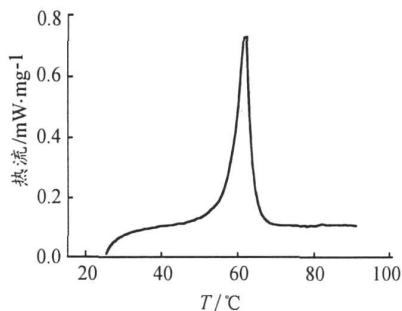


图 2 PCL 的 DSC 曲线

PCL 的 XRD 曲线见图 3, 两个较强吸收峰位置分别在 2θ 为 21.20° 、 23.60° 处, 表明产物存在结晶结构; 其中 21.20° 处为 (110) 晶面衍射峰, 23.60° 处为 (200) 晶面衍射峰^[13]; PCL 晶型为正交晶系^[14]。PCL 的 XRD 数据与 DSC 测试结果一致。

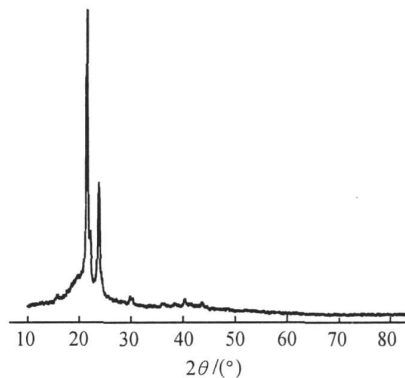


图 3 PCL 的 X 射线衍射图谱

2.2 N990/PCL 复合材料渗流曲线

图 4 是 PCL-N990 复合材料的炭黑含量与室温电阻率 (ρ) 的关系曲线 (渗流曲线)。从图中可看出, 复合材料的室温电阻率随着 N990 含量的变化出现绝缘体到半导体的转变, 其临界点即渗流阈值为 35% 左右。

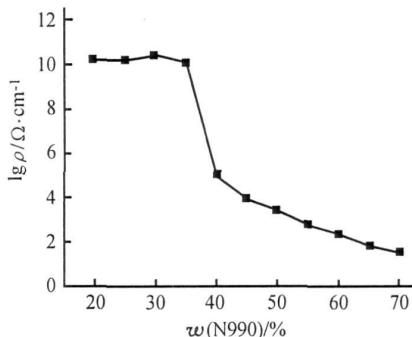


图 4 N990/PCL 复合材料的渗流曲线

PCL-N990 复合材料的渗流曲线主要与导电粒子之间的隧道效应或接触导电有关。低 N990 炭黑含量时, 粒子间的距离较大, 表现出绝缘体的

性质,但由于 PCL 含有极性基团,所以复合材料的绝缘电阻率不高。当炭黑含量增加到 35%(w)以后,部分导电粒子间的距离处于隧道效应的间距范围,因此复合材料的电阻率随着炭黑含量的增加很快地下降,然而 N990 是大粒子炭黑,很少具有葡萄串的凝聚体结构,因此增加相同含量 N990 炭黑对减小粒子间隙的贡献比凝聚体发达炭黑如 N550 小,导致渗流区域的曲线变化不太陡峭。随着炭黑含量的继续增加,复合材料进入高导电区域,粒子间的接触导电起主导作用,复合材料的电阻率随着炭黑含量的增加逐步下降。

2.3 N990/PCL 复合材料的 PTC 效应

图 5 是 N990/PCL 复合材料升温过程中的 PTC 曲线,各曲线的电阻突变温度区间基本在 48~62℃之间。复合材料的 PTC 强度的数量级介于 2.3~4.2 之间,并且随着 N990 炭黑含量从 45%~70%的增加而有所降低。而表 1 可知,N990/PCL 复合材料具有较高的 PTC 强度和较小的 NTC 强度。

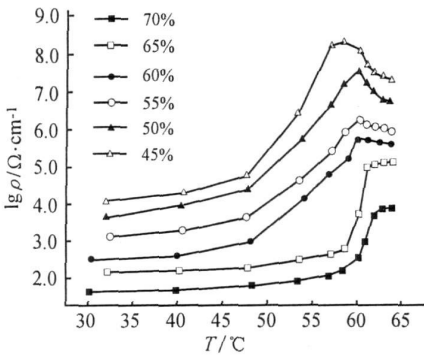


图 5 N990/PCL 复合材料升温过程中的 PTC 曲线

表 1 不同 N990 含量的 PCL 复合材料的 PTC 和 NTC 强度

N990 含量/%	PTC 强度/数量级	NTC 强度/数量级
45	4.21	0.95
50	3.95	0.81
55	3.17	0.35
60	3.30	0.19
65	2.96	0
70	2.25	0

2.4 N990/PCL 复合材料的体积膨胀曲线

图 6 是复合材料的体积膨胀曲线。由该图可

知,从 45%~70%不同炭黑含量复合材料的体积膨胀曲线整体势基本一致,但体积膨胀总量随着聚合物含量的增加而增大。因为复合材料中炭黑的热膨胀系数与聚合物相比可忽略,随着炭黑含量的减少,单位体积中聚合物基体的含量就相对增加,体积膨胀的总量也相应地增加。体积膨胀转折温度在 60℃附近,接近于纯 PCL 的熔点。

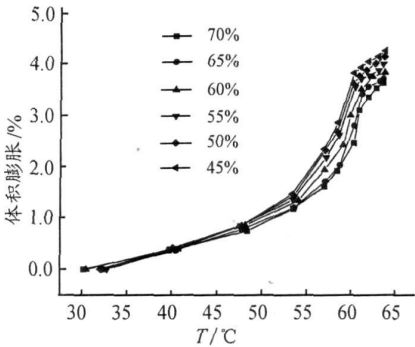


图 6 不同 N990 含量的 PCL 复合材料的体积膨胀曲线

2.5 N990/PCL 复合材料体积膨胀对 PTC 特性的影响

N990/PCL 复合材料电阻率的对数值与体积膨胀率的关系曲线比较复杂(见图 7),总体上可分为 3 个阶段:体积膨胀率小于 0.8%的低体积膨胀率阶段,复合材料电阻率的对数值随体积膨胀率变化改变较小;在体积膨胀率 1%到 3.5%之间的中等体积膨胀率阶段,存在电阻率对数值随体积膨胀率变化而急剧变化的直线区间,并且此区间随着炭黑含量的增加而移向高的体积膨胀率区域。对于体积膨胀率大于 3.5%的阶段,曲线可存在明显下降趋势,变化也比较复杂。

文献所报道聚合物复合材料的 PTC 机理主要有体积膨胀模型、隧道效应模型、微晶隧穿模型和相变模型等,然而它们都缺乏足够的试验证据。N990/PCL 复合材料的电阻率对数值-体积膨胀率曲线的复杂关系表明了体积膨胀对 PTC 效应有着密切的关联,但其作用受到复合材料的导电相含量的显著影响,因为曲线第二段的线性起点决定于炭黑含量的大小。电阻率对数值-体积膨胀率的复杂变化表明了 PTC 效应的体积膨胀模型存在很大的局限性,体积膨胀只是复合材料 PTC 效应的一个重要因素。

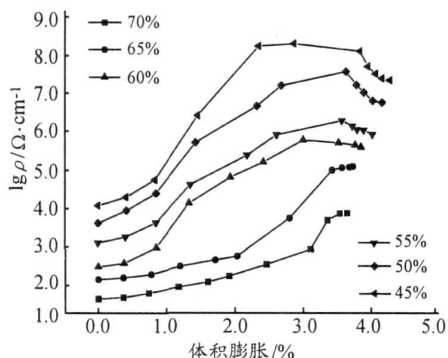


图7 不同炭黑含量的PCL复合材料体积膨胀与电阻率关系曲线

2.6 N990 炭黑/PCL 复合材料的形貌

图8是含65%N990炭黑/PCL复合材料的扫描电镜图片。由该图可以看出,N990炭黑在基体PCL中分布比较均匀,主要以聚集体的形式存在,表明采用溶剂法搅拌时剪切力偏小,难以全部打开N990炭黑的聚集体结构。N990炭黑的原生粒子清晰可见,粒子大小介于200~600 nm之间。

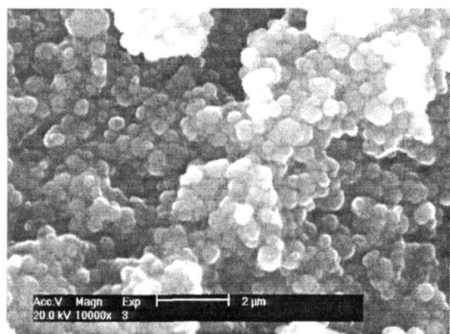


图8 含N990 65%的PCL复合材料的扫描电镜图

3 结论

(1)以辛酸亚锡为引发剂开环聚合制备了聚己内酯。GPC测试结果显示其数均分子量、重均分子量以及分子量分布宽度分别是24175、38666和1.60。

(2)合成产物的红外图谱与标准的PCL图谱一致,表明合成产物为PCL。

(3)DSC测试结果显示PCL的熔点为62℃,结晶度为42.48%;XRD曲线也证实合成产物存在结晶结构。

(4)PCL与炭黑N990复合材料的渗流阈值为35%,PTC强度都大于2个数量级;N990炭黑

在复合材料中分布较均匀,主要以聚集体的形式存在。

(5)复合材料的电阻率对数值与体积膨胀率的关系曲线比较复杂,总体上可分为三段,第一段斜率较小;第二段存在直线区间,斜率陡峭;第三段变化复杂。上述曲线表明体积膨胀只是复合材料PTC效应的一个主要因素,还存在其他重要影响因素。

参考文献:

- [1] Corres M ?, Mugica A, Carrasco P M, *et al.* Effect of crystallization on morphology-conductivity relationship in polypyrrole/poly (ϵ -caprolactone) blends[J]. *Polymer*, 2006, 47: 6759~6764.
- [2] Mecerreyes D, Stevens R, Nguyen C, *et al.* Synthesis and characterization of polypyrrole-graft-poly (ϵ -caprolactone) copolymers: new electrically conductive nanocomposites[J]. *Synthetic Metals*, 2002, 126: 173~178.
- [3] Chen E C, Wu T M. Isothermal crystallization kinetics and thermal behavior of poly (ϵ -caprolactone)/multi-walled carbon nanotube composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92: 1009~1015.
- [4] Thomassin J M, Lou X D, Pagnoulle C. Multi-walled Carbon Nanotube/Poly (ϵ -caprolactone) Nanocomposites with Exceptional Electromagnetic Interference Shielding Properties [J]. *Journal of Physical Chemistry · C*, 2007, 111: 11186~11192.
- [5] Tsubokawa N, Tsuchida M, Chen J, *et al.* A novel contamination sensor in solution: the response of the electric resistance of a composite based on crystalline polymer-grafted carbon black[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001, 79: 92~97.
- [6] Ginzburg V V, Myers K, Malowinski S. High-Dielectric-constant self-assembled nodular structures in polymer/gold nanoparticle films[J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 3901~3906.
- [7] 秦瑞丰, 朱光明, 杜宗罡, 等. 电致形状记忆聚己内酯/炭黑复合导电高分子材料的研究[J]. *中国塑料*, 2005, 19(5): 23~28.
- [8] 鲁国明, 白续铎, 汪成, 等. 聚 ϵ -己内酯本体聚合的研究[J]. *化学工程师*, 1999(4): 12~13.
- [9] 王永亮, 易国斌, 康正, 等. 聚己内酯的合成与应用进展[J]. *化学与生物工程*, 2006(3): 1~3.
- [10] Song Ying, Liu Lijian, Weng Xiaocheng, *et al.* Acid-initiated polymerization of ϵ -caprolactone un-

(下转第47页)

表 5 涂层的耐温性能

检测项目	检测结果
耐热性(100℃)	1000 h, 涂膜无变化
耐寒性(−30℃)	1000 h, 涂膜无变化
冷热交替性(−30~100℃)	10 次循环, 涂膜无变化

可见,研制的粉末涂料涂层具有优异的机械强度、耐盐水性,耐高低温性能较好,能够满足根据船舶燃油管内部防腐的使用要求。

3 结论

采用选用带功能性基团支链结构的酚醛环氧树脂和研制的复配固化剂,可以提高涂层高分子

交联密度,从而研制出满足船舶燃油管内部防腐使用要求的重防腐粉末涂料。

重防腐环氧粉末涂料的基料配比对其性能的影响很大,应严格按当量定律配比。

参考文献:

[1] 刘安昌,张道洪. 粉末涂料用环氧树脂的合成研究[J]. 化工生产与技术,2000,7(6):14~15.
[2] 赖广森. 管道防腐用环氧粉末涂料及其新进展[J]. 涂料工业,1999,(4):27~30.
[3] 鲁自界,等. 环氧粉末涂料的固化机制研究[J]. 材料开发与应用,2000,15(2):8~11.
[4] 郑亚萍,等. 环氧粉末涂料用酚类固化剂的研制[J]. 涂料工业,1999,(10):11~13.

Powder Coating for Anticorrosion Oil-pipe of Ships

MA Qing-hua, FU Da-hai, LI Ping

(Navy Equipment Technology Institute, Beijing 102442, China)

Abstract:Based on the analysis on requirements for oil-pipe anticorrosion coating, development of stressing anticorrosion epoxy-powder-coating is put forward and the influence of composition of epoxy-powder-coating on its performances is investigated. The coating with high-performance in intensity, salt-resistance, and at extreme temperature is prepared.

Keywords:Ship; Pipe; Anticorrosion; Powder coating

(上接第 34 页)

der microwave irradiation and its application in the preparation of drug controlled release system[J]. Journal of Biomaterials Science Polymer Edition, 2003,14:241~254.
[11] Amin Cao, Takashi Okamura, Chieko. Studies on syntheses and physical characterization of biodegradable aliphatic poly(butylene succinate-co-ε-caprolactone)s[J]. Polymer, 2002, 43:671~679.
[12] Lostocco M R, Murphy C A, Cameron J A, et al.

The effects of primary structure on the degradation of poly(ε-caprolactone)/poly(L-lactide) block copolymers[J]. Polymer Degradation and Stability. 1998,59:303~307.
[13] 蒋世春,姬相玲,安立佳,等. 聚己内酯在有机/无机杂化体系中的受限结晶行为[J]. 高分子学报, 2000,4:452~456.
[14] Hu H, Dorset D L. Crystal Structure of Poly(ε-caprolactone)[J]. Macromolecules. 1990, 23:4604~4607.

PTC Effect of N⁹⁹⁰ Carbon Black / PCL Composites

WEI Zhong-jun, Han jian, WANG Bing-xi

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract:Poly-ε-caprolactone(PCLs) was synthesized by ring-opening polymerization of ε-caprolactone initiated by caprylate stannous and was characterized with GPC, DSC, XRD and FT-IR respectively. PTC composite was prepared from mixing carbon black N⁹⁹⁰ and PCL and their microstructure, volume expansion and electrical properties were investigated. The results show that the number-average molecular weight(M_n), weight-average molecular weight(M_w) and polydispersity index(M_w/M_n) of PCL are 24175, 38666 and 1.60. Its melting point is 62℃ and degree of crystallization is 42.48%. The percolation threshold of the PCL composites is 35% by weight and the PTC intensity are higher than two orders of magnitude. Carbon particles are dispersed uniformly in PCL matrix, mainly in form of aggregates. Curves of the logarithm of resistivity versus volume of N⁹⁹⁰/PCL composites indicate that volume expansion is only one of important factors of PTC effect.

Keywords:PTC composites; N⁹⁹⁰; PCL