

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.10.007

OMMT 对 PE-HD/CB 导电复合材料电性能的影响^{*}

曹立阳, 季铁正, 冯玄圣, 牛帅

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129)

摘要:以炭黑 (CB) 为导电填料, 高密度聚乙烯 (PE-HD) 为基体, 有机蒙脱土 (OMMT) 为有机粒子, 通过熔融共混法分别制备了 PE-HD/CB 与 PE-HD/CB/OMMT 导电复合材料, 并研究了 OMMT 的加入对导电复合材料中 CB 分布的均一性及材料电性能的影响。研究发现, 适当 OMMT 的加入可以改善 CB 在导电复合材料中的分布状态, 在保持电性能的基础上降低导电复合材料的渗流阈值; 当 OMMT 质量分数为 3% 时, PE-HD/CB/OMMT 导电复合材料的渗流阈值为 3.7%, 与未添加 OMMT 的 PE-HD/CB 导电复合材料渗流阈值 4.0% 相比有所降低。在此基础上, 选取 PE-HD/CB 导电复合材料 (CB 质量分数为 5%) 并测定其 PTC 强度为 0.26; 后加入质量分数为 3% 的 OMMT, 测得 PE-HD/CB/OMMT 导电复合材料 (CB 质量分数为 5%) 的 PTC 强度为 0.79, 后者有所提高。

关键词: 炭黑; 高密度聚乙烯; 有机蒙脱土; 导电渗流阈值

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)10-0035-05

Effect of OMMT on Electrical Properties of PE-HD/CB Composites

Cao Liyang, Ji Tiezheng, Feng Xuansheng, Niu Shuai

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: Conductive composites based on high density polyethylene (PE-HD) and carbon black (CB) conductive fillers were prepared with melt blending. Organic montmorillonite (OMMT) organic particles were added as second filler to study their effect on dispersion uniformity of CB and electrical properties of the composites. It is found that by adding OMMT moderately, the dispersion uniformity is improved and the percolation threshold is reduced with keeping electrical properties. When the mass fraction of OMMT is 3%, the percolation threshold of PE-HD/CB/OMMT conductive composite is 3.7%, which is lower than 4.0%, the percolation threshold of PE-HD/CB conductive composite without adding organic particles. On this basis, the intensity of PTC of PE-HD/CB conductive composite (the mass fraction of CB is 5%) and PE-HD/CB/OMMT conductive composite (the mass fractions of CB and OMMT are 3% and 5% respectively) are 0.26 and 0.79 respectively.

Keywords: carbon black; high density polyethylene; organic montmorillonite; conductive percolation threshold

聚合物通常被认为是一种优良的绝缘材料。但如果在聚合物基体中加入适当的导电填料 (例如金属粉末、炭黑、碳纳米管) 且填料含量达到临界值时, 基体内部的填料颗粒相互接触形成导电网络, 从而完成由绝缘材料到半导体或导体材料的转变^[1-4]。导电填料的临界值被称为渗流阈值。传统的导电复合材料采用“单基体 + 单填料”的方式, 但由于填料在基体内部存在团聚的倾向, 导致导电复合材料的渗流阈值高^[5], 电性能差等缺点。所以如何使填料在基体中均匀分布而形成完善的导电网络, 以实现在保持或提高电性能的基础上降低导电复合材料的渗流阈值成为近年来复合型导电高分子材料的研究热点。

研究表明, 聚合物与层状硅酸盐形成的“聚合

物-层状硅酸盐”纳米复合材料可以明显改善材料的物理力学性能、热稳定性、气体阻隔性、阻燃性及导电性等^[6-11]。有机蒙脱土 (OMMT) 是最典型的片层状硅酸盐, 具有稳定且有序的晶格排列^[12], 可以均匀分散在聚合物基体中^[13]。笔者采用熔融共混法制备高密度聚乙烯 (PE-HD)/ 炭黑 (CB) 导电复合材料, 并向导电复合材料中添加适量的 OMMT, 达到减少 CB 在基体中团聚的目的, 形成更完善的导电网络, 提高材料的电性能; 重点讨论了 OMMT 的添加对于 PE-HD/CB 导电复合材料电性能的影响; 通过光学显微镜 (OM) 和扫描电子显微镜

^{*} 西北工业大学研究生创新创业种子基金 (2017197)

联系人: 曹立阳, 硕士研究生, 从事导电高分子材料方面的研究

收稿日期: 2017-08-21

(SEM) 观察添加 OMMT 前后导电复合材料的微观结构发生的变化,分析和讨论 OMMT 对于导电复合材料电性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD: 5000S, 熔体流动速率为 0.9 g/(10 min), 兰州石化分公司石油化工厂;

高结构导电 CB: XE2, 工业级, 粒径为 35 nm, 比表面积为 1000 m²/g, 吸油值为 400 mL/(100 g), 德国 Degussa 公司;

OMMT: NB901, 浙江华特化工有限公司。

1.2 主要仪器和设备

HAAKE 转矩流变仪: HAAKE PolyLab OS 型, 赛默飞世尔科技有限公司;

高精度电阻率-温度测试仪: 自制;

OM: Eclipse E400 POL 型, 日本 Nikon 公司;

SEM: VEGA3XMU/XMH 型, 捷克 Tescan 公司。

1.3 试样制备

将导电 CB 和 OMMT 置于 85℃ 真空烘箱干燥 10 h; 将一定量的预处理过的导电 CB 与 PE-HD 在 HAAKE 转矩流变仪中熔融共混, 制备 PE-HD/CB 导电复合材料。密炼参数为: 转速 60 r/min, 温度 160℃, 时间 10 min; 将一定量的导电 CB, OMMT 及 PE-HD 以相同工艺进行熔融共混, 制备 PE-HD/CB/OMMT 导电复合材料。将上述两种导电复合材料在温度 160℃、模压压力 10 MPa 及模压时间 20 min 条件下热压制成直径 30 mm、厚度 1 mm 的圆片。材料经压制之后, 将材料在 10 MPa 压力下自然冷却至室温, 结束之后进行脱模, 取出片材, 待测。

1.4 性能测试与表征

(1) 导电复合材料的电阻率-温度测试。

将试样在 75℃ 条件下退火处理 6 h, 以消除内应力的影响。升温速率为 1℃/min, 由室温逐步升温至 130℃ 后, 自然冷却至室温, 并且每 1 s 采集一次数据。体积电阻率按照式 (1) 进行计算:

$$\rho = \frac{\pi D^2 U}{4hI} \quad (1)$$

式中: ρ ——试样的体积电阻率, $\Omega \cdot \text{m}$;

U ——加于试样上的电压, V;

I ——通过试样的电流, A;

D ——试样直径, m;

h ——试样厚度, m。

(2) 导电复合材料的 PTC 强度测试。

导电复合材料的 PTC 强度按照式 (2) 进行计算:

$$E_{\text{PTC}} = \lg \frac{\rho_1}{\rho_0} \quad (2)$$

式中: E_{PTC} ——试样的 PTC 强度;

ρ_1 ——试样在升温过程中的最大体积电阻率, $\Omega \cdot \text{m}$;

ρ_0 ——试样的室温体积电阻率, $\Omega \cdot \text{m}$ 。

(3) 微观形貌分析。

将试样在液氮中浸泡, 然后在液氮中迅速脆断后对其断面进行喷金处理, 用 SEM 观察断面的微观形貌。

在试样上刮取少量样品薄片, 用 OM 观察其微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 OMMT 添加量对 PE-HD/CB 体积电阻率及微观结构的影响

为了研究 OMMT 对于 PE-HD/CB 导电复合材料渗流阈值的影响, 需要确定合适的 OMMT 添加量。室温体积电阻率直观反应材料的导电性能。将 CB 的质量分数固定为 CB 与 PE-HD 总质量的 5%, CB 与 PE-HD 的总质量为 50 g, 改变 OMMT 的添加量, 测定具有不同 OMMT 添加量的 PE-HD/CB/OMMT 导电复合材料的室温体积电阻率的大小, 结果如图 1 所示。

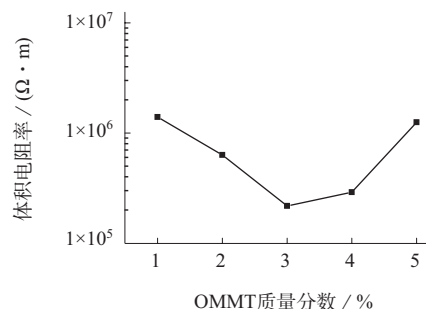


图 1 PE-HD/CB/OMMT 导电复合材料体积电阻率随 OMMT 添加量的变化曲线

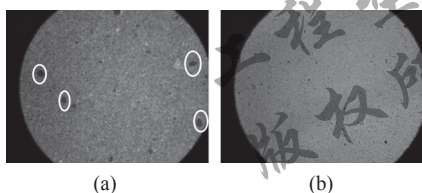
因为 OMMT 自身具有低表面能和热稳定性以及尺寸稳定性, 会使其在聚合物基体中易于均匀分布, 且 OMMT 有较强的吸附能力, 有助于 CB 颗粒插到其特有的片层状结构中, 从而对于临近的 CB 颗粒起到“桥接”作用, 使得 CB 颗粒网络构造得均匀且完整。由图 1 可以看出, 当少量添加 OMMT

时,尽管CB颗粒可以插入OMMT内部,但OMMT含量过低导致CB颗粒在材料内部局部浓度过大,CB颗粒之间的接触会受到阻碍,导致CB颗粒网络连续性差,室温体积电阻率较大。在OMMT的质量分数为3%时,导电复合材料的室温体积电阻率达到最低值,为 $2.2 \times 10^5 \Omega \cdot m$ 。这是因为适量的OMMT可在聚合物基体中更加均匀地分布,其对CB颗粒的“桥接”作用更充分,使得CB网络构造得均匀且完整。当OMMT的质量分数超过3%时,过量的OMMT会出现堆积并挤压CB占有的空间,阻塞原本规整的导电通路,使得导电复合材料的室温体积电阻率升高。

对导电复合材料微观结构的表征可更加直观地阐释上述机理。制备PE-HD/CB和PE-HD/CB/OMMT两种导电复合材料,其各组分含量列于表1。PE-HD/CB和PE-HD/CB/OMMT导电复合材料的OM照片如图2所示。

表1 PE-HD/CB和PE-HD/CB/OMMT导电复合材料的配方 g

项目	CB	PE-HD	OMMT
PE-HD/CB导电复合材料	2.5	47.5	0
PE-HD/CB/OMMT导电复合材料	2.5	47.5	1.55

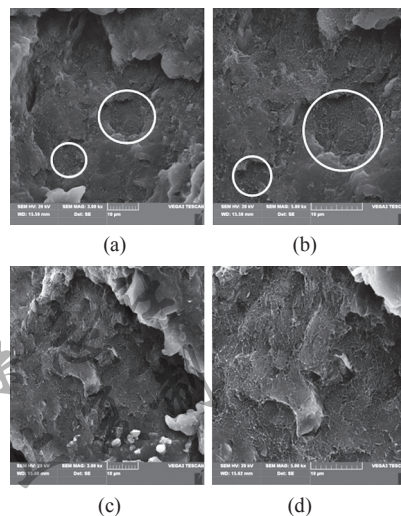


a—PE-HD/CB导电复合材料;b—PE-HD/CB/OMMT导电复合材料
图2 PE-HD/CB和PE-HD/CB/OMMT导电复合材料的OM照片

从图2a可以发现,传统的“单机体+单填料”导电复合材料存在着明显的CB团聚现象,所以解决CB在PE-HD内部的分散问题至关重要。图2b展示了在与上述组成相同的PE-HD/CB导电复合材料中添加3%的OMMT之后,PE-HD/CB/OMMT导电复合材料内部团聚现象得到了明显的改善。因为CB在PE-HD内部的存在属于一种自由的状态,没有一定的规则,但由于在高温共混和一定的添加量条件下,使得粒径微小且数量众多的CB颗粒之间相互接触吸引的概率增大,所以极易团聚,在添加适量的OMMT之后,CB的团聚状态得到了很明显的改善。

图3给出了PE-HD/CB和PE-HD/CB/OMMT导电复合材料的SEM照片,进一步展示了PE-HD/CB和PE-HD/CB/OMMT导电复合材料的内部亚微观结构。从图3a和图3b可以看到,

PE-HD/CB导电复合材料中存在大量的CB网络,但材料内部存在着明显团聚的CB,使得导电网络的连续性变差,导致材料的电性能变差。从图3c与图3d可以看到,向PE-HD/CB导电复合材料中添加质量分数为3%的OMMT之后,由于OMMT均匀分散在PE-HD内部,且OMMT的层状结构与CB颗粒相互穿插阻隔了CB粒子的团聚,使得导电网络的连续性改善,电性能得到提升。



a—PE-HD/CB导电复合材料($\times 3000$ 倍);
b—PE-HD/CB导电复合材料($\times 5000$ 倍);
c—PE-HD/CB/OMMT导电复合材料($\times 3000$ 倍);
d—PE-HD/CB/OMMT导电复合材料($\times 5000$ 倍)

图3 PE-HD/CB和PE-HD/CB/OMMT导电复合材料的SEM照片

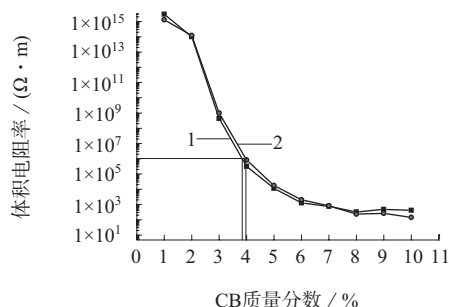
2.2 添加OMMT对PE-HD/CB导电复合材料渗流阈值的影响

导电填料的添加量较少,即质量分数较低时,材料内部的导电粒子相互离散,材料的导电性就会很差;只有在导电填料的添加量达到某一临界值时,粒子之间相互接触,材料内部的导电网络开始形成,使得导电复合材料的电阻率急剧减小,导电复合材料能够表现出优良的导电性,此时导电填料的临界质量分数被称为渗流阈值。随着导电填料添加量的继续增加,材料的体积电阻率趋于稳定。根据文献[14-15],一般认为当体积电阻率为 $10^6 \Omega \cdot m$ 左右时,导电复合材料内部导电通路的搭建被认为最完善的,根据渗流理论^[16],导电渗流阈值取值于 $10^6 \Omega \cdot m$ 附近。实验用PE-HD/CB和PE-HD/CB/OMMT导电复合材料中CB和PE-HD的用量列于表2,其中PE-HD/CB/OMMT导电复合材料中OMMT的质量分数为3%,对两种导电复合材料作渗流曲线,结果如图4所示。

表2 PE-HD/CB和PE-HD/CB/OMMT导电复合材料中CB和PE-HD的用量

材料	用量/g									
CB	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
PE-HD	49.5	49	48.5	48	47.5	47	46.5	46	45.5	45

注: OMMT 质量分数为 3%。



1—PE-HD/CB/OMMT 导电复合材料; 2—PE-HD/CB 导电复合材料
图4 PE-HD/CB和PE-HD/CB/OMMT导电复合材料的渗流曲线

在图4中对体积电阻率为 $10^6 \Omega \cdot m$ 作横截线, 得到 PE-HD/CB 导电复合材料的渗流阈值为 3.7%, PE-HD/CB/OMMT 导电复合材料的渗流阈值为 4.0%, 说明添加质量分数为 3% 的 OMMT 明显降低了导电复合材料的渗流阈值。除此之外, 经计算得到 PE-HD/CB 和 PE-HD/CB/OMMT 导电复合材料在渗流阈值处所对应的室温体积电阻率的大小分别是 $1.49 \times 10^9 \Omega \cdot m$, $1.35 \times 10^9 \Omega \cdot m$, 两室温体积电阻率相差并不大。因此, OMMT 的添加对于材料的室温体积电阻率并无太大影响, 即不影响材料本身的导电性能。

2.3 PE-HD/CB和PE-HD/CB/OMMT导电复合材料的体积电阻率-温度特性

为进一步探索添加 OMMT 对 PE-HD/CB 导电复合材料的影响, 研究 PE-HD/CB 导电复合材料与 PE-HD/CB/OMMT 导电复合材料的温度与体积电阻率之间的关系, 结果如图5、图6所示, 两种导电复合材料的组分构成见表1。

从图5和图6可以看出, 两种导电复合材料都具有正温系数 (PTC) 效应, 即温度作为自变量本身在变化, 材料的体积电阻率作为因变量会跟随产生相应变化, 呈现出先平稳上升后又迅速上升的趋势, 这个过程中在某一特定温度处, 材料的电阻率会发生突变。

从图5和图6还可以看出, 在温度为 $100 \sim 130^\circ C$ 范围内时, PE-HD/CB/OMMT 导电复合材料的体积电阻率上升得要比 PE-HD/CB 导电复合材料更加迅猛, 曲线表现得更加陡峭。可解释为:

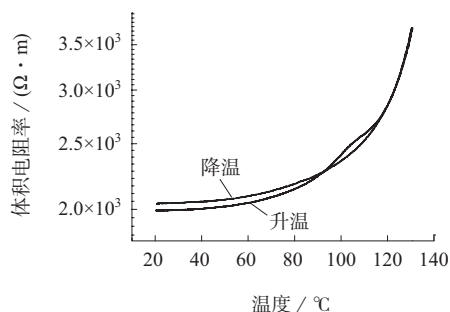


图5 PE-HD/CB导电复合材料的体积电阻率-温度曲线

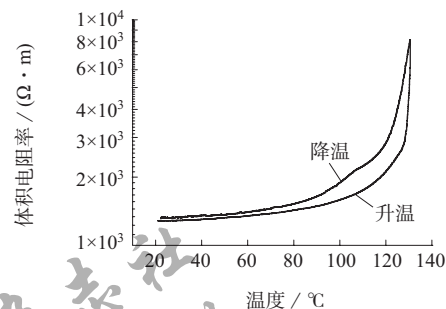


图6 PE-HD/CB/OMMT导电复合材料的体积电阻率-温度曲线
随着温度的升高, 聚合物基体的膨胀会破坏原有的导电网络, 导致体积电阻率上升。相比于 PE-HD/CB 导电复合材料, 添加 OMMT 后, PE-HD/CB/OMMT 导电复合材料具有更完善的导电网络, 但更易于受到膨胀状态聚合物基体的影响, 所以电阻率的变化更为敏感。之后自然冷却至室温, 聚合物基体的膨胀效应逐渐消失, 被破坏的导电网络慢慢重新搭建, 表现为室温体积电阻率不断减小至初始值附近。经计算得到 PE-HD/CB 导电复合材料的 PTC 强度为 0.26, 而 PE-HD/CB/OMMT 导电复合材料的 PTC 强度为 0.79。处于安全考虑, 导电复合材料一般追求较高的 PTC 强度。PE-HD/CB/OMMT 导电复合材料的 PTC 强度随着 OMMT 的添加得到一定的改善, 但两种导电复合材料的 PTC 强度都不大。

3 结论

(1) 将 CB 的质量分数固定为 CB 与 PE-HD 总质量的 5%, CB 与 PE-HD 的总质量为 50 g, 当添加 OMMT 质量分数为 3% 时, 导电复合材料的室温体积电阻率最小, 为 $2.6 \times 10^5 \Omega \cdot m$ 。表明适量添加 OMMT 可以改善 CB 在 PE-HD 基体中的分散性, 有助于形成更完善的导电网络, 提高导电复合材料的电性能。

(2) 添加 OMMT 有助于降低导电复合材料的渗流阈值。当加入质量分数为 3% 的 OMMT 后, 制

备的PE-HD/CB/OMMT导电复合材料的渗流阈值为3.7%,相比于PE-HD/CB导电复合材料的渗流阈值4.0%有所降低,对应的室温体积电阻率分别为 $1.49 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ 和 $1.35 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ 。

(3) 测试了两种导电复合材料的电阻率-温度特性,结果表明,PE-HD/CB导电复合材料的PTC强度为0.26,PE-HD/CB/OMMT导电复合材料的PTC强度为0.79,后者有所提高,但二者的PTC强度均不大。

参考文献

- [1] Sumita M, Sakata K, Hayakawa Y, et al. Double percolation effect on the electrical-conductivity of conductive particles filled polymer blends[J]. *Colloid Polym Sci*, 1992, 270(2):134-139.
- [2] 冯玄圣,季铁正,张教强,等. 溶液法制备的CB/HDPE/UHMWPE复合材料的导电性能[J]. *塑料工业*, 2016(2):101-103, 117. Feng Xuansheng, Ji Tiezheng, Zhang Jiaoqiang, et al. The electrical properties of CB/HDPE/UHMWPE composites prepared by ultrasonic solution dispersion[J]. *China Plastics Industry*, 2016(2):101-103, 117.
- [3] 张贻川,代坤,陈研慧,等. CB在两相高分子导电高分子材料中选择性分布研究进展[J]. *塑料科技*, 2008, 36(9):84-89. Zhang Yichuan, Dai Kun, Chen Yanhui, et al. Research progress on selective distribution of carbon black in two-phase conductive polymer composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2008, 36(9):84-89.
- [4] Sumita M, Sakata K, Asai S, et al. Dispersion of fillers and the electrical-conductivity of polymer blends filled with carbon-black[J]. *Polymer Bulletin*, 1991, 25(2):265-271.
- [5] Al-Saleh M H. Carbon nanotube-filled polypropylene/polyethylene blends:compatibilization and electrical properties[J]. *Polymer Bulletin*, 2016, 73(4):975-987.
- [6] Yan Dingxiang, Huang Huadong, Gao Jiefeng, et al. A conductive carbon nanotube-polymer composite based on a co-continuous blend[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B:Physics*, 2013, 52(1):167-177.
- [7] Lonjon A, Demont P, Dantras E, et al. Electrical conductivity improvement of aeronautical carbon fiber reinforced polyepoxy composites by insertion of carbon nanotubes[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358(15):1 859-1 862.
- [8] Nguyen L, Mighri F, Deyrail Y, et al. Conductive materials for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates made from PVDF, PET and co-continuous PVDF/PET filled with carbon additives[J]. *Fuel Cells*, 2010, 10(6):938-948.
- [9] Pang Huan, Chen Tao, Zhang Gangming, et al. An electrically conducting polymer/graphene composite with a very low percolation threshold[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(20):2 226-2 229.
- [10] Cui Lili, Lu Xiaofeng, Chao Danming, et al. Graphene-based composite materials with high dielectric permittivity via an in situ reduction method[J]. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 2011, 208(2):459-461.
- [11] Mao Cui, Zhu Yutian, Jiang Wei. Design of electrical conductive composites:tuning the morphology to improve the electrical properties of graphene filled immiscible polymer blends[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(10):5 281-5 286.
- [12] Pang Huan, Piao Yingying, Cui Chenghua, et al. Preparation and performance of segregated polymer composites with hybrid fillers of octadecylamine functionalized graphene and carbon nanotubes[J]. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20(11):1-8.
- [13] Sabzi M, Jiang Long, Liu Fei, et al. Graphene nanoplatelets as poly(lactic acid) modifier:linear rheological behavior and electrical conductivity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(28):8 253-8 261.
- [14] Mutlay I, Tudoran L B. Percolation behavior of electrically conductive graphene nanoplatelets/polymer nanocomposites:theory and experiment[J]. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2014, 22(5):413-433.
- [15] Via M D, King J A, Keith J M, et al. Electrical conductivity modeling of carbon black/polycarbonate, carbon nanotube/polycarbonate and exfoliated graphite nanoplatelet/polycarbonate composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(1):182-189.
- [16] Wang Liang, Bai Yang, Lu Xuefei, et al. Ultra-low percolation threshold in ferrite-metal cofired ceramics brings both high permeability and high permittivity[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(5):7 580-7 580.

(上接第23页)

- [10] Wu Ningjing, Zhang Hong, Fu Guoliang. Super-tough poly(lactide) thermoplastic vulcanizates based on modified natural rubber[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(1):78-84.
- [11] Zhang Chunmei, Wang Weiwei, Huang Yun, et al. Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by expoxidized natural rubber[J]. *Materials & Design*, 2013, 45:198-205.
- [12] Huang Yun, Zhang Chunmei, Pan Yonghao, et al. Study on the effect of dicumyl peroxide on structure and properties of poly(lactic acid)/natural rubber blend[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2013, 21(2):375-387.
- [13] Zhang Chunmei, Man Changzhen, Pan Yonghao, et al. Toughening of polylactide with natural rubber grafted with poly(butyl acrylate)[J]. *Polymer International*, 2011, 60(10):1 548-1 555.
- [14] Zhang Chunmei, Huang Yun, Luo Chunhui, et al. Enhanced ductility of polylactide materials:Reactive blending with pre-hot sheared natural rubber[J]. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20(4):doi:https://doi.org/10.1007/s10965-013-0121-9.