

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.01.001

聚丁烯-1/炭黑导电复合材料的制备及性能^{*}

陈侃, 乔辉, 丁筠, 刘维松
(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 研究了不同类型的炭黑及复配炭黑对聚丁烯-1 (PB-1) 基导电复合材料性能的影响。结果表明, 复配炭黑 (高导炭黑 A 与超导炭黑 B 配比为 6/2) 以 8% 含量填充时, 所制备 PB-1 基导电复合材料的性能最佳, 体积电阻率为 $42.2 \Omega \cdot \text{cm}$, 拉伸强度为 26.7 MPa, 断裂伸长率为 213.0%。热失重分析表明, 复配炭黑能够提高 PB-1 的热稳定性能, 当含量为 8% 时初始分解温度较 PB-1 树脂可提高 30.9℃。

关键词: 聚丁烯-1; 复配炭黑; 体积电阻率; 力学性能; 热稳定性能

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)01-0001-05

Preparation and Property of Polybutene-1/Carbon Black Conductive Composite

Chen Kan, Qiao Hui, Ding Yun, Liu Weisong

(Department of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effects of carbon black (CB) types and compound CB on the properties of polybutene-1 (PB-1) / CB conductive composite were studied. The results showed that when the content of compound CB (the ratio of the carbon black A and B was 6/2) was 8%, the performance of the conductive composite was the best, whose volume resistivity and tensile strength as well as elongation at break were $42.2 \Omega \cdot \text{cm}$, 26.7 MPa, 213.0% respectively. Moreover, thermogravimetric analysis showed that compound CB could improve the thermal stability of the composite, and when the content of compound CB was 8%, the initial decomposition temperature could be increased by 30.9℃.

Keywords: polybutene-1; compound carbon black; volume resistivity; mechanical property; thermal stability

我国 1-丁烯资源丰富,但其分配极不合理,75%以上作为燃料直接燃烧,只有极少量用于共聚物的 α -烯烃使用^[1-3]。聚丁烯-1 (PB-1) 作为 1-丁烯的重要化工合成产品之一,其中 80% 以上用于管道材料领域,而在其它领域的应用较少,因此研究开发 PB-1 在不同领域的应用具有重要意义^[4-6]。目前电力电缆用半导体屏蔽料主要是交联聚乙烯,其物理力学性能好、电气性能优良,但交联工艺苛刻、技术落后、产品品质不高^[7-9],因此我国半导体屏蔽料主要依靠进口,这对我国电力事业的发展极为不利。PB-1 具有突出的抗蠕变性及耐环境应力开裂性^[10-11],易于加工成型,开发其在半导体屏蔽料中的应用,既可拓宽 PB-1 的应用领域又可提高我国电力电缆的市场竞争力。笔者使用复配炭黑的方法成功制备了符合电力电缆用半导体屏蔽料指标的 PB-1 基导电复合材料。

1 实验部分

1.1 原材料

PB-1: 等规度为 98%, 山东东方宏业化工有限

公司;

高导炭黑 A: VXC68, 卡博特化工 (天津) 有限公司;

超导炭黑 B: B 型, 北京爱格富科技发展有限公司;

导电炭黑 C: ZY6800, 曲靖众一股份有限公司;
抗氧剂: 225, 北京极易化工有限公司。

1.2 主要仪器设备

双辊开炼机: SK-160B 型, 上胶机械厂;

平板硫化机: XH-406 型, 锡华精密检测仪器有限公司;

数字式四探针测试仪: SX1934 型, 苏州华仪电讯科技有限公司;

静电计: 6517B 型, 美国 Keithley Instruments 公司;

电子万能拉力机: CMT4204 型, 美特斯工业系

^{*} 国家科技支撑计划项目 (2011BAE26B05)

联系人: 丁筠, 讲师, 主要从事聚合物功能改性材料、色母粒研究

收稿日期: 2015-10-18

统(中国)有限公司;

透射电子显微镜(TEM):H-800型,日本日立公司;

热失重(TG)分析仪:TGAQ500型,美国TA Instruments公司。

1.3 试样制备

将PB-1、炭黑、抗氧剂在双辊开炼机上熔融共混,100℃下混炼12 min。将混炼好的样品在平板硫化机上180℃模压15 min成型,室温放置72 h后测试性能。

1.4 性能测试

体积电阻率测试:使用四探针测试仪及静电计对样品进行测试,样品厚度为2 mm,直径为70 mm;

拉伸性能测试:按GB/T 1040-2006标准,拉伸速率为20 mm/min,引伸距25 mm;

TG分析:温度30~650℃,升温速率20℃/min,N₂流速50 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 炭黑的性能与形态

炭黑填充材料的导电性能与炭黑的特性密切相关,一般采用N₂吸附量来表征炭黑的比表面积,吸油值(DBP)表征炭黑聚集体的结构,pH值表征炭黑表面含氧官能团^[12-13]。实验所选用炭黑的基本性能如表1所示。由表1可知,超导炭黑B的比表面积最大、聚集体结构最高、表面含氧官能团最少,因此导电性能最好。

表1 炭黑的基本性能

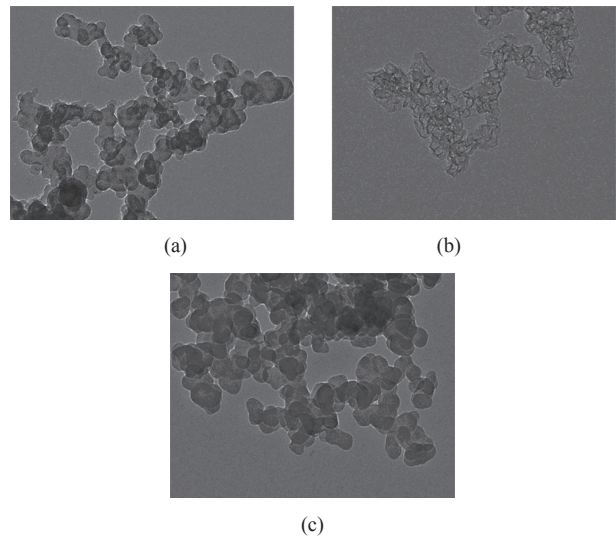
炭黑种类	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	吸油值/[cm ³ ·(100 g) ⁻¹]	pH值
高导炭黑A	68	123	
超导炭黑B	> 800	450	7~9
导电炭黑C	85	125	

图1为实验选用炭黑的微观形态,可以看出高导炭黑A为典型的炭黑粒子链状聚集体;导电炭黑C易于团聚有明显的重叠阴影区域,链状结构少;超导炭黑B粒径小、形状不规则、具有空壳结构、表观密度较小,相同添加量时能够在树脂基体中形成密集分布,更容易形成导电通道^[14-16]。

2.2 炭黑对复合材料性能的影响

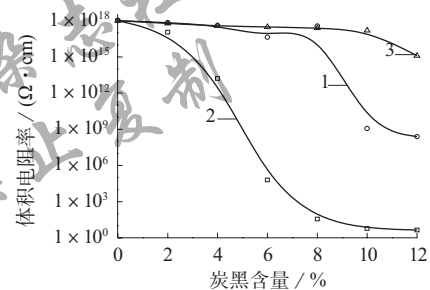
选用三种炭黑分别以不同含量(质量分数,下同)填充PB-1,研究复合材料导电性能及拉伸性能的变化,结果见图2、图3。

由图2可知,超导炭黑B在含量为4%时首先进入渗滤区,在含量为8%时材料内部形成大量导



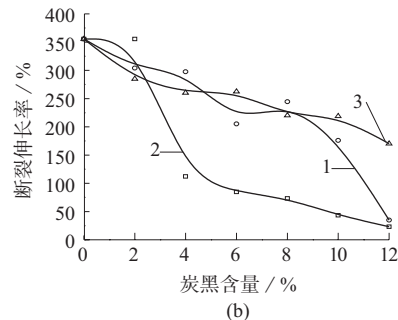
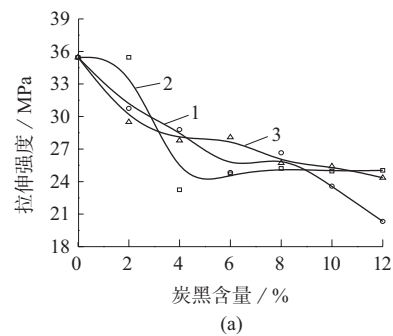
a—高导炭黑A;b—超导炭黑B;c—导电炭黑C

图1 炭黑的形态



1—高导炭黑A;2—超导炭黑B;3—导电炭黑C

图2 炭黑对复合材料体积电阻率的影响



1—高导炭黑A;2—超导炭黑B;3—导电炭黑C

a—拉伸强度;b—断裂伸长率

图3 炭黑对复合材料拉伸性能的影响

电网络,导电性能明显提高,其体积电阻率已经降到 $36 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

由图 3 可知,随着炭黑含量的增加,复合材料的拉伸性能呈下降趋势,尤其是超导炭黑 B 含量为 4% 时,复合材料的断裂伸长率迅速下降至 112.0%,较未添加时下降了 68.5%。这主要是由于超导炭黑 B 为不规则的空壳结构,在树脂中分散时结构松散、空隙较多,受拉伸载荷时不能有效地传递应力,容易发生断裂。

根据 JB/T 10738-2007 额定电压 35 kV 及以下挤包绝缘电缆用半导体屏蔽料的要求:20℃时材料的体积电阻率小于 $100 \Omega \cdot \text{cm}$,拉伸强度大于 10 MPa,断裂伸长率大于 200%。通过以上分析可知,超导炭黑 B 含量为 8% 时所制备复合材料的体积电阻率小于 $100 \Omega \cdot \text{cm}$,但断裂伸长率只有 73.3%;而高导炭黑 A 含量为 8% 时所制备复合材料的拉伸性能良好,但体积电阻率远大于 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 。因此,利用超导炭黑 B 与高导炭黑 A 复配的方式,调控复合材料的体积电阻率与拉伸性能,有望使其达到半导体屏蔽料的要求。

2.3 复配炭黑 (A/B) 对复合材料性能的影响

选用复配炭黑 (A/B) 的总含量为 8%,高导炭黑 A 与超导炭黑 B 的配比分别为 0/8,2/6,4/4,6/2,8/0,其对复合材料体积电阻率的影响如图 4 所示。

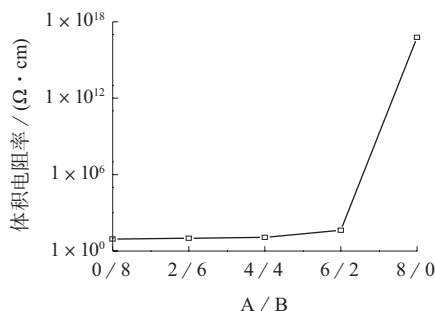


图4 复配炭黑对复合材料体积电阻率的影响

由图 4 可知,当复配炭黑中高导炭黑 A 的含量超过 6% 时,复合材料的体积电阻率迅速增加;含量小于 6% 时复合材料的体积电阻率基本保持不变。这主要是由于超导炭黑 B 对复合材料导电性能的调节起主导作用,与高导炭黑 A 相互作用后,能够实现自由电子在炭黑表面的跃迁并在基体中形成导电通道,仍可保持良好的导电性能。在复配炭黑 (A/B) 配比为 6/2 时,其体积电阻率为 $42.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

图 5 示出复配炭黑对复合材料拉伸性能的影响。

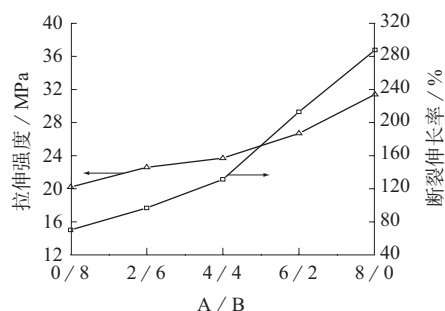
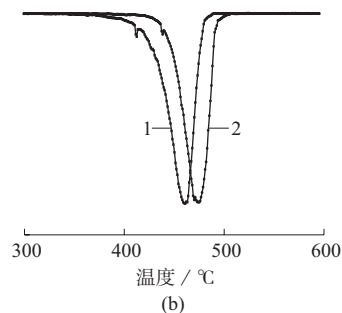
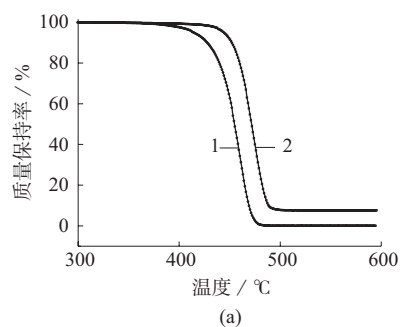


图5 复配炭黑对复合材料拉伸性能的影响

由图 5 可知,随复配炭黑中高导炭黑 A 含量的增加,复合材料的拉伸性能呈逐步增大的趋势,在复配炭黑 (A/B) 配比为 6/2 时,复合材料的拉伸强度为 26.7 MPa,断裂伸长率为 213%。

由以上分析可知,在高导炭黑 A 与超导炭黑 B 配比为 6/2 时,复合材料的体积电阻率及拉伸性能均可满足半导体屏蔽料的要求。

半导体屏蔽层作用于电缆的导电芯与绝缘层之间,具有一定的热缓冲作用,因此研究材料的热稳定性具有重要意义。实验针对复配炭黑 (A/B) 含量为 8%、配比为 6/2 的体系进行了 TG 分析,并与 PB-1 树脂进行比较,结果见图 6,表 2 为 TG 分析的相关参数。



1—PB-1; 2—复合材料

a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图6 PB-1 及复合材料的 TG 分析

表2 PB-1及复合材料的TG数据¹⁾

样品	$T_{-0.05}/^{\circ}\text{C}$	$T_{-0.5}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	残炭率/%
PB-1	413.5	454.6	460.0	0.06
复合材料	444.4	471.5	474.0	7.59

注: 1) $T_{-0.05}$ 为失重率 5% 的温度, 即初始分解温度; $T_{-0.5}$ 为失重率 50% 的温度, 即半寿温度; T_{max} 为最大失重速率温度。

从图 6 可以看出, PB-1 中加入复配炭黑后 TG 曲线向高温方向移动, 结合表 2 数据可知, 与 PB-1 相比复合材料的初始分解温度、半寿温度、最大失重速率温度均增加, 尤其是初始分解温度提高了 30.9℃。可见复配炭黑的加入提高了 PB-1 的热稳定性能, 这主要是由于炭黑表面是稠环芳烃结构, 耐热性能优异, 同时炭黑具有高结构可吸附分子链并阻碍分子链的热运动, 因此可有效提升材料的热稳定性能^[17]。

3 结论

(1) 超导炭黑 B 的比表面积最大, 具有高结构, 表面含氧官能团少, 其形态为空壳状链式导电结构, 能够显著改善 PB-1 的导电性能。

(2) 采用高导炭黑 A 与超导炭黑 B 配比为 6/2, 总含量为 8% 时, 所制备复合材料的体积电阻率为 42.2 $\Omega \cdot \text{cm}$, 拉伸强度为 26.7 MPa, 断裂伸长率为 213.0%, 达到半导体屏蔽料的指标要求。

(3) 复配炭黑可使 PB-1 的初始分解温度提高 30.9℃, 有效延缓 PB-1 的热降解, 提升材料的热稳定性能。

参考文献

- [1] 牛磊, 范娟娟, 殷喜丰, 等. 聚丁烯-1 的应用及研究进展 [J]. 合成树脂及塑料, 2010, 27(2): 79-83.
Niu Lei, Fan Juanjuan, Yin Xifeng, et al. Progress of research on and application of poly(1-butene)[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2010, 27(2): 79-83.
- [2] 刘维松, 乔辉, 史翎, 等. 高温硅油在膨胀型阻燃聚丁烯-1 中的应用 [J]. 塑料, 2015, 44(1): 1-4.
Liu Weisong, Qiao Hui, Shi Ling, et al. Application of high temperature silicone oil in intumescent flame retardant polybutylene-1[J]. Plastics, 2015, 44(1): 1-4.
- [3] 高德忠, 胡玉安, 孔德林, 等. 丁烯资源及应用 [J]. 当代化工, 2004, 33(3): 129-133.
Gao Dezhong, Hu Yuan, Kong Delin, et al. Butene and application[J]. Contemporary Chemical Industry, 2004, 33(3): 129-133.
- [4] 李建绪, 陈振斌, 黄安平, 等. 高等规聚 1-丁烯的应用及研究进展 [J]. 石化技术与应用, 2014, 32(6): 457-460.
- [5] 王秀慧, 王亚丽, 高飞, 等. 聚丁烯-1 技术研究进展及其特性分析 [J]. 塑料工业, 2011, 39(8): 15-17.
Wang Xiuhui, Wang Yali, Gao Fei, et al. The technology process and characteristic analysis of polybutene-1[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(8): 15-17.
- [6] 张杨. 聚丁烯-1 的性能研究与应用探讨 [J]. 河南化工, 2010, 27(5): 37.
Zhang Yang. Study on propertyies and application of polybutene-1[J]. He Nan Chemical Industry, 2010, 27(5): 37.
- [7] 伍佩芳, 梁艺津. 电缆用半导体屏蔽料组分的选择 [J]. 合成树脂及塑料, 1996, 13(1): 62-64.
Wu Peifang, Liang Yijin. Selection of compositions of semiconductive shieldings for power cable[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 1996, 13(1): 62-64.
- [8] Nikolajevic S V, Drea R. Effect of water on aging of XLPE cable insulation[J]. Electric Power Systems Research, 2001, 60(1): 9-15.
- [9] 甄建. 我国 XLPE 电缆料及基础树脂的发展概况 [J]. 合成树脂及塑料, 2003, 20(6): 43-46.
Zhen Jian. The development of cable compounds of crosslinked Polyethylene and its basic resin in China[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2003, 20(6): 43-46.
- [10] 黄佃平, 江云涛, 胡红旗, 等. i-PB/PP 共混体系力学性能和结晶性能的研究 [J]. 塑料, 2008, 37(2): 33-36.
Huang Dianping, Jiang Yuntao, Hu Hongqi, et al. Mechanics and crystallization properties on i-PB / PP blends[J]. Plastics, 2008, 37(2): 33-36.
- [11] 张文学, 贾军纪, 黄安平, 等. 聚丁烯-1 生产状况及应用 [J]. 化工新型材料, 2014, 42(3): 191-193.
Zhang Wenxue, Jia Junji, Huang Anping, et al. Manufacturing status and application of polybutene-1[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(3): 191-193.
- [12] 邓毅. 导电炭黑在塑料中的应用 [J]. 中国塑料, 2001, 15(4): 7-9.
Deng Yi. Application of conductive carbon black in plastics[J]. China Plastics, 2001, 15(4): 7-9.
- [13] 齐兴国, 丁乃秀, 何美玲, 等. 炭黑填充聚乙烯导电复合材料的性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2006, 34(7): 21-24.
Qi Xingguo, Ding Naixiu, He Meiling, et al. Study on conductive composites of PE / carbon black[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(7): 21-24.
- [14] 王道宏, 张继炎, 王日杰, 等. 炭黑的 pH 值与氧含量、表面酸性含氧基团含量的规律性 [J]. 天津大学学报, 2004, 37(1): 10-14.
Wang Daohong, Zhang Jiyan, Wang Rijie, et al. Relationship between pH and contents of oxygen and surface oxygenous acid group of carbon black[J]. Journal of Tianjin University, 2004, 37(1): 10-14.

Li Jianxu, Chen Zhenbin, Huang Anping, et al. Application

- [15] Probst N, Grivei E. Structure and electrical properties of carbon black[J]. Carbon, 2002, 40(2):201-205.
- [16] 李莹,王仕峰,张勇,等. 不同炭黑对聚丙烯/炭黑复合材料导电性能的影响[J]. 中国塑料, 2004, 18(10):63-66.
- Li Ying, Wang Shifeng, Zhang Yong, et al. Effect of different types of carbon black on electrical properties of polypropylene / carbon black composites[J]. China Plastics, 2004, 18(10):63-66.
- [17] 徐慧,史翎,乔辉,等. 炭黑填充聚丁烯复合材料导电性能的探讨[J]. 塑料, 2013, 42(5):45-48.
- Xu Hui, Shi Ling, Qiao Hui, et al. Discussion on conductivity of carbon black filled polybutylene composite[J]. Plastics, 2013, 42(5):45-48.

塑料业专家李德群荣膺中国工程院院士

12月7日,中国工程院公布2015年中国工程院院士增选结果,华中科技大学材料科学与工程学院李德群教授当选中国工程院院士。

李德群现任华中科技大学教授,博士生导师,材料学院学位审议委员会主任,材料成形与模具技术国家重点实验室学术委员会副主任,中国模具工业协会技术委员会副主任。此次选为机械与运载工程学部院士。

据悉,李德群长期从事塑料注射成型模拟和模具CAD/CAE/CAM的教学和科研工作,承担国家重点攻关和国家自然科学基金项目多项,系统地开展了塑料注射过程计算机模拟技术的研究,取得了显著的工程应用效果。

他在国内率先开展塑料注射成型的模拟研究,创建模拟表面模型,并将成形建模研究从宏观流场深化到介观结构,实现了塑料产品性能的定量预测,拓展并深化研究领域,将成形工艺理论成果应用于注射机智能化。近年来,他致力于塑料注射成型过程集成系统和智能型塑料注射机的研发。

2005年,李德群将目光投到成型装备智能制造方向上。在成形模拟的基础上,将工艺参数自动设置、自适应注射等智能技术应用到注射机上,提出了在线反演的注射速度平滑优化、工艺曲线的二级闭环控制等方法,成功开发出智能型注射机。经国家权威机构测试,所开发的智能型注射机能耗低于我国及欧洲最高能耗标准,响应时间、位置精度等关键指标均达到国际先进水平,显著提高了注塑产品的重复精度、良品比例和生产自动化程度。目前,智能型注射机不仅在国内推广应用,还远销海外。2012年,塑料注射机智能技术及应用成果获教育部技术发明一等奖。(华中大新闻网)

预计中国煤化工技术领域投资将超过1000亿美元

2015年12月1日,霍尼韦尔宣布鲁西化工集团股份有限公司采用霍尼韦尔过程控制技术和自动化设备将煤转化为塑料生产所需的关键化学原料。

此外,鲁西还将采用霍尼韦尔UOP先进的甲醇制烯烃(MTO)工艺技术,用以将气化煤中提取的甲醇转化为乙烯和丙烯。该项目位于山东聊城,年产乙烯/丙烯29.3万t。生产装置的运营管理模式由霍尼韦尔过程控制业务的全套自动化控制技术提供支持。

全球乙烯和丙烯需求量以每年4%~5%的速度增长。传统上,这些化学制品主要以原油为原料。然而对于原油贫乏地区,MTO技术能够允许转而利用天然气或煤等当地储备丰富的资源来生产塑料的关键原料,且通常价格更为经

济。

“将煤中提取的甲醇进一步转化为塑料原料的技术在中国已经得到很好地验证,预计下一个五年中,中国在煤化工技术领域的投资将超过1000亿美元。”霍尼韦尔UOP中国区总经理黄志明表示:“中国已有8家企业采用了UOP先进的MTO技术,产能总计近320万t/a。”

霍尼韦尔过程控制部(HPS)为该项目提供的解决方案包括Experion®过程知识系统(PKS)和安全管理系统,它包含有专利的UOP运营模块,能够有效改善运营效率。

“UOP工艺技术以及HPS自动化和控制的结合能够帮助鲁西在整个投产到峰值运营的项目周期内最大化投资回报。”HPS副总裁,大中华区总经理王春文表示:“随着竞争的日益激烈,如何在最大化生产的同时降低运营成本对生产商来说至关重要。”

霍尼韦尔UOP先进的甲醇制烯烃工艺结合了UOP/海德鲁甲醇制烯烃技术和道达尔/UOP烯烃裂解技术,可以显著提高产量和进料的使用效率。该工艺将从煤或天然气等低成本原料中提取的甲醇转化成乙烯和丙烯。除了更低的运营成本、快速高效的项目启动以及高度的运营可靠性,UOP MTO技术的关键在于其专利催化剂,实现丙烯和乙烯生产比例的灵活调节,帮助业主更好应对市场需求的变化。

(环聚网)

塑料和陶瓷复合材料3D打印定制医疗导管

发表在《Nature Communications》上的一篇论文指出,美国东北大学的研究人员开发出了一种新的方法可以为早产的婴儿或其它重要的医疗设备3D打印定制的导管。

据介绍,这种3D打印技术使用一种混合了塑料和陶瓷的复合材料,并借助磁场来帮助产品成型。所打印的导管以及其他医疗设备,与传统的同类产品相比,强度更高、质量更轻,而且能够量身定制,更利于帮助病人康复。

研究人员表示,该3D打印技术最独特、最具革命的部分是它能够使用磁铁精确地安排陶瓷纤维,从而实现对于材料力学性能的总体控制。而这种对于陶瓷纤维分布的精细控制能够带来巨大优势:每个拐角、曲线和材料孔都能够充分持久地实现其精确的医疗功能。通过精确控制微小的陶瓷纤维,医务人员可以确保材料尽可能地轻、无创性,同时确保其耐久性。这种陶瓷纤维材料是通过磁铁和氧化铁来控制的。研究人员一开始通过为这些陶瓷纤维敷上轻微的氧化铁来对其进行磁化。这种工艺早已被FDA批准可以用于医疗目的。

(中塑在线)