

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.08.006

PE-UHMW/GNPs 导电复合材料的制备和表征

谷敬凯, 季铁正, 张教强, 李萍, 刘欢, 陈婷

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129)

摘要: 采用超声溶液分散法制备出超高分子量聚乙烯/石墨烯 (PE-UHMW/GNPs) 导电复合材料, 研究了该材料的导电渗流行为和阻-温特性。研究发现, PE-UHMW/GNPs 导电复合材料的导电渗流阈值为 3.8%, 即当导电填料在体系中的质量分数达到 3.8% 时, 材料内部逐渐形成较为完善的导电网络, 从而实现其导电特性。研究和探讨了 PE-UHMW/GNPs 导电复合材料的正温度系数 (PTC) 效应和负温度系数 (NTC) 效应。研究发现, PE-UHMW/GNPs 导电复合材料的 PTC 效应会随着 GNPs 含量的增加逐渐增强, 当导电填料 GNPs 的添加量达到 3.8% 时, 通过阻-温曲线可以观察到, PE-UHMW/GNPs 导电复合材料具有最大的 PTC 强度和相对较低的室温体积电阻率。场发射扫描电子显微镜分析结果表明, GNPs 和 PE-UHMW 之间的相互作用会随着热循环次数的不同而发生变化, 最终会影响到材料的 PTC 效应。

关键词: 石墨烯微片; 超高分子量聚乙烯; 正温度系数效应; 重复性; 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(2014)08-0026-05

Preparation and Characterization of PE-UHMW/Graphene Nanoplatelets Conductive Composites

Gu Jingkai, Ji Tiezheng, Zhang Jiaoqiang, Li Ping, Liu Huan, Chen Ting

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

Abstract: Ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW)/graphene nanoplatelets (GNPs) conductive composites with a segregated structure was fabricated using ethanol-assisted dispersion. A percolation threshold of 3.8% was achieved because the conductive network was formed to realise electrical conductivity. The positive temperature coefficient (PTC) and negative temperature coefficient (NTC) effects of PE-UHMW/GNPs conductive composites was investigated. The results show that PTC behavior enhance with increasing GNPs content but this is not always the case. The maximum PTC effect is observed in PE-UHMW/GNPs conductive composites (GNPs is 3.8%) with relatively low room temperature resistivity and relatively high PTC intensity. The structure characteristic of PE-UHMW/GNPs conductive composites examined by field emission scanning electron microscopy reveal that the slight interaction between GNPs and PE-UHMW matrix may be changed by thermal cycles, and this can explain why thermal cycles could increase PTC and NTC intensity.

Keywords: graphene nanoplatelets; PE-UHMW; PTC effect; reproducibility; conductive percolation threshold

以热塑性聚合物为基体, 炭黑、碳纳米管、石墨烯以及碳纤维等为导电填料制备而成的导电复合材料 (CPC)^[1], 由于其具有质地柔软、可挠曲、易加工成型、制造成本较低、室温电阻率低、可以在较低的温度下使用等优点, 而被广泛用作传感器、电磁屏蔽材料以及抗静电材料等^[2-3]。

石墨烯微片 (GNPs) 是指由几层相互平行的碳原子层紧密地堆叠而成, 具有二维蜂窝状片层结构。将其加入到聚合物基体中, 只需要要很少的添加量, 就能使所得的导电复合材料具有相对较高的电导率。然而, GNPs 具有二维层状结构^[4], 比表面积较大, 这使得它在聚合物基体中很难分散均匀, 并且因为其表面作用力较大从而导致团聚现象的出现。笔

者通过超声溶液分散法, 缓解了 GNPs 的团聚现象, 之后快速蒸发脱除溶剂, 使 GNPs 均匀分布在聚合物机体表面, 从而形成一种特殊的包层结构。而具备这种结构的导电复合材料, 其渗流阈值将得到一定程度的降低^[5]。

在导电复合材料中, 通常存在两种不同的阻-温现象: 正温度系数 (PTC) 效应, 即材料的电阻会随着温度的升高而增大, 存在特定的温度突变^[6]和负温度系数 (NTC) 效应。笔者重点讨论了超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 材料的 PTC 效应与 GNPs

联系人: 谷敬凯, 研究生, 主要从事导电高分子复合材料的制备和研究

收稿日期: 2014-06-05

含量之间的关系;通过场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察热循环前后,复合材料的微观结构所发生的变化;分析和讨论了热循环作用对材料 PTC 效应可重复性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-UHMW : GUR 4120, 化学纯, 德国 Ticona 公司;

GNPs : KNG-150, 粒径 $1 \sim 20 \mu\text{m}$, 工业级, 厦门 Knano 公司;

无水乙醇: 分析纯, 安徽安特生物化学有限公司;

丙酮: 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 主要仪器和设备

超声波细胞粉碎仪: JY92-IIN 型, 宁波新芝生物科技股份有限公司;

真空干燥箱: DZF-6020 型, 上海一恒科学仪器有限公司;

压力成型机: SL-45 型, 上海第一橡胶机械厂;

高精度电阻-温度测试仪: RT109A 型, 自制;

FESEM : VEGA 3 XMU/XMH 型, 捷克 Tescan 公司。

1.3 PE-UHMW/GNPs 导电复合材料的制备

首先将 GNPs 和 PE-UHMW 粉末用乙醇浸泡, 并用超声波细胞粉碎仪超声分散 15 个周期, 约 0.5 h, 形成分布均匀的悬浊液。抽滤并真空干燥 1 h 脱出乙醇溶剂, 使得 GNPs 均匀地附着在 PE-UHMW 颗粒表面。最后将所得试样在 180°C , 10 MPa 下模压成型, 之后恒压冷却至室温, 得直径为 30 mm、厚度为 2 mm 的圆片状试样, 用于阻-温行为和导电性能的测试。实验中, 用于研究的 PE-UHMW/GNPs 导电复合材料试样中, 所含导电填料 GNPs 的质量分数依次为 3.0%, 3.1%, 3.2%, 3.4%, 3.5%, 3.6%, 3.8%, 4.0%, 4.2%, 4.5%, 5.0%。

1.4 测试和表征

(1) 导电性和阻-温行为测试。

试样在阻-温性测试前, 需要在 80°C 的条件下退火处理 8 h, 以消除试样在热压成型和热循环过程中所产生的内应力。试样的阻-温行为测试是通过高精度阻-温测试仪来进行的。试样在测试环境下, 由室温逐渐升到 140°C , 升温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$, 在此过程中不断测量试样的电阻, 每秒钟采集一次。

(2) 导电复合材料形貌分析。

为了分析导电填料 GNPs 在 PE-UHMW 中的分布状况, 采用 FESEM 对 PE-UHMW/GNPs 导电复合材料进行形貌观察。测试试样需提前在液氮中浸泡 1 h, 快速脆断后对试样断面做喷金处理, 以便进行 FESEM 表征测试。

2 结果与讨论

2.1 导电复合材料的渗流阈值与形貌观察

图 1 为 PE-UHMW/GNPs 导电复合材料的体积电阻率与 GNPs 含量之间的关系曲线。由图 1 可知, 随着体系中 GNPs 含量的增加, PE-UHMW/GNPs 导电复合材料的体积电阻率逐渐减小, 当 GNPs 质量分数达到 3.8% 时, PE-UHMW/GNPs 导电复合材料的体积电阻率减小至 $10^3 \Omega \cdot \text{m}$, 而其质量分数为 3.2% 时, 导电复合材料的体积电阻率为 $10^9 \Omega \cdot \text{m}$, 以此看来材料电阻率随着石墨烯含量的少量增加明显降低。体积电阻率的这种明显变化, 是因为当 GNPs 质量分数达到 3.5%, 贯通整个体系的 GNPs 网络结构开始逐步形成, PE-UHMW/GNPs 导电复合材料的体积电阻率发生突变, 因而导电复合材料的渗流阈值应当在 3.5% 附近。另外, 当 GNPs 的质量分数达到 4.0% 时, 由于材料内部的导电网络已经较为完善, 因而继续增加导电填料的含量对于导电复合材料电阻的影响变得很微弱。

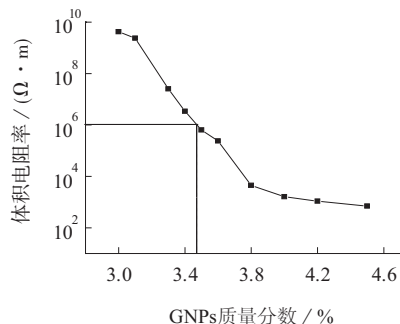
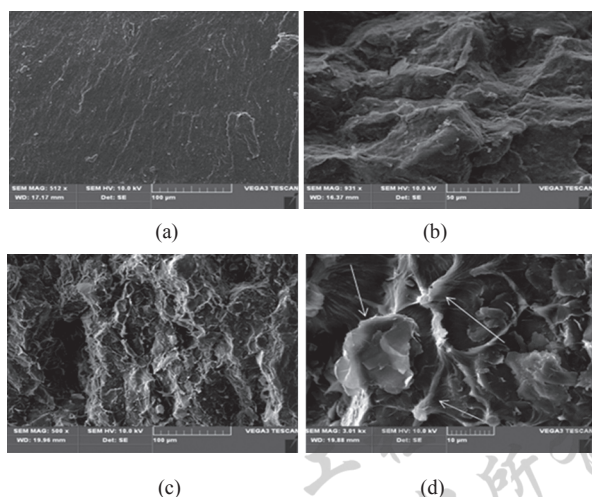


图 1 PE-UHMW/GNPs 导电复合材料的渗流曲线

图 2 为 PE-UHMW/GNPs 导电复合材料在 GNPs 不同含量时的断面形貌。通过对不同含量的 GNPs (0, 2.5%, 4.0%) 导电复合材料的对比, 可以看出含有不同含量 GNPs 的导电复合材料在 FESEM 下的形貌结构和导电填料 GNPs 在其中的分布状况存在明显差异。图 2a 为不含 GNPs 的 PE-UHMW, 断面形貌光滑平整; 图 2b 为含有 2.5% GNPs 的 PE-UHMW/GNPs 导电复合材料, 与图 2a 相比, 其断裂面形貌变得较为粗糙。同时 GNPs 分布较为离散, 所形成的导电网络并不连续, 与图 2c 对比总体上看, 材料内部导电网络并不完整。

图 2c 为含有 4.0% GNP 的 PE-UHMW /GNPs 导电复合材料。从图 2c 可以明显看出,GNPs 已经均匀地分布在 PE-UHMW 中,并已形成较为完整的导电网络。图 2d 为含有 4.0% GNP 的 PE-UHMW /GNPs 导电复合材料在更高放大倍数下的 FESEM 图片。从图 2d 可以清楚看到,GNPs 在 PE-UHMW 导电复合材料内部形成了相当完善的导电网络,并且在某些局部位置过量的 GNP 出现了团聚现象,而这在图 2b 中却并没有出现。因而在 PE-UHMW /GNPs 导电复合材料中 GNP 必然存在一个最佳添加量。



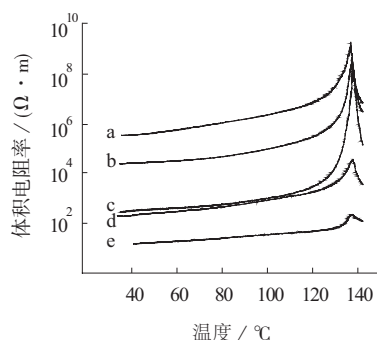
GNPs 含量: a—0; b—2.5%; c—4.0%($\times 500$); d—4.0%($\times 5000$)

图 2 PE-UHMW /GNPs 导电复合材料的断面形貌

2.2 GNP 含量对导电复合材料阻-温行为的影响

图 3 为 PE-UHMW /GNPs 导电复合材料在 GNP 不同含量时的阻-温曲线。不同含量 GNP 的 PE-UHMW /GNPs 导电复合材料几乎具有相似的阻-温曲线,在聚合物基体熔点附近不同配比的试样体积电阻率都有一个明显的突变峰;当温度低于 110℃ 时,试样电阻随温度的升高都表现为线性增加,并且电阻增大幅度不是很大。另一方面图 3 还显示,PE-UHMW /GNPs 导电复合材料的室温电阻随着 GNP 含量的增加而逐渐降低。这是因为,在导电复合材料的离散结构中,当 GNP 含量相对较低时,无法建立起较为完整的导电网络,因而含有低含量 GNP 的 PE-UHMW /GNPs 导电复合材料表现为较高的室温电阻率。另外导电复合材料的 PTC 效应会随着 GNP 含量的增加而得到改善,但这种改善现象并不是特别明显。表 1 为不同含量 GNP 的 PE-UHMW /GNPs 复合材料的 PTC 和 NTC 强度,也在一定程度上说明了 GNP 含量对于

PE-UHMW /GNPs 导电复合材料电性能的影响。



a—3.4%; b—3.6%; c—3.8%; d—4.0%; e—4.2%

图 3 导电复合材料在 GNP 不同含量时的阻-温曲线

表 1 不同含量 GNP 的 PE-UHMW /GNPs 导电复合材料的相对 PTC 和 NTC 强度

项目	GNPs 质量分数 /%				
	3.4	3.6	3.8	4.0	4.2
相对 PTC 强度	3.7	4.2	5.8	2.3	1.2
相对 NTC 强度	2.4	2.6	3.9	1.0	0.4

图 4 为 PE-UHMW /GNPs 各试样的室温电阻率、升温过程中的峰值电阻率以及相应的 PTC 强度与 GNP 含量之间的关系。从图 4 可以看到,导电复合材料的室温电阻率随着 GNP 含量的增大,呈现一种递降的趋势。这是因为在低含量 GNP 的 PE-UHMW /GNPs 导电复合材料试样中,其内部导电网络不完整,无法实现材料的导电行为。另外,从图中还可以看到,PE-UHMW /GNPs 导电复合材料的峰值电阻率随着 GNP 含量的增大呈现一种下降的趋势,当 GNP 质量分数为 3.8% 时,峰值电阻率递降的趋势骤然加快。而相应的各试样的 PTC 强度随着 GNP 含量的变化趋势呈现一种先增后降的趋势,并且当 GNP 质量分数为 3.8% 时,其 PTC 强度达到最大值。结合峰值电阻和 PTC 强度与 GNP 含量的关系,可以发现当 GNP 质量分数为 3.8% 时,该试样在升温的过程中,具有最大的峰值电阻和相对较低的室温电阻,PTC 强度达到最大值(相比于室温低阻,其峰值电阻率提高了 5.8 个数量级)。这是因为当 GNP 质量分数为 3.8% 时,PE-UHMW /GNPs 导电复合材料的导电网络已经相当完善,因而可以使它具有相对低的室温电阻率。随着温度的升高,聚合物基体的分子链开始松动,当温度接近聚合物熔点时,聚合物分子链之间发生相对滑动,聚合物熔融并开始流动,导电网络已不能确保电子在试样内部稳定的流动,从而导致相对较高的峰值电阻。这样才使得含有 3.8% GNP 试样具有最高的 PTC 强度。另外,随着 GNP 的百分含量继续增加,当其

达到 4.2%, 试样的室温电阻率逐渐趋于平缓, 这是因为 PE-UHMW/GNPs 导电复合材料中 GNPs 的含量已经相当高, 导电复合材料的导电网络已经很完善, 继续增大体系中 GNPs 含量, 对于导电网络的构建已经意义不大, 反而在一定程度上促使了 NTC 效应的产生。

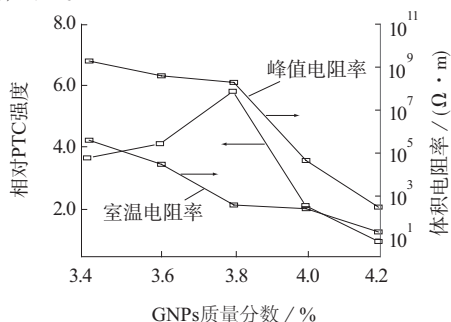


图4 复合材料的体积电阻率、相对 PTC 强度与 GNPs 含量的关系

从实验中可以看出, PE-UHMW/GNPs 导电复合材料存在着一个最佳的 GNPs 添加量, 使得材料体系内部形成较为完善的导电网络, 具有较高的 PTC 强度, 继续增加 GNPs 的添加量对于材料 PTC 强度的提高已经意义不大, 反而是材料的峰值电阻率降低, 使得材料的 PTC 效应恶化。因此, 通过调节 GNP/PE-UHMW 复合材料中导电填料 GNPs 的百分含量, 使得材料的 PTC 强度和室温电阻率之间达到平衡是切实可行的。

2.3 热循环作用对 PE-UHMW/GNPs 导电复合材料电性能的影响

为了分析 PE-UHMW/GNPs 导电复合材料 PTC 效应的可重复性, 实验中选定 PTC 效应最为显著的含有 3.8% GNPs 的试样进行热循环测试, 测试所得阻-温曲线如图 5 所示。对试样设定一个程序升温 and 降温的热循环过程, 在此过程中, 不断检测试样电阻随温度的变化状况。从图 5 可以看到, PE-UHMW/GNPs 导电复合材料的 PTC 效应表现出很好的可重复性。经过三次热循环, 分别测得每次循环过程中的 PTC 强度为 5.7、5.9 和 6.5。第一次热循环材料的 PTC 曲线与第二次热循环材料的 PTC 曲线几乎重合, 室温电阻率和 PTC 强度经过两次热循环后, 变化不大。这是因为通过超声分散, GNPs 通过乙醇可以很均匀地依附到 PE-UHMW 颗粒表面, 有效地避免了导电填料在制备过程中的团聚现象, 从而使形成的导电网络在阻-温测试的热循环过程中更加完善稳定。从图 5 还可以看出, 随着热循环次数的增多, GNPs 和 PE-UHMW 之间所形成

的网络最终会发生疲劳断裂, 使材料的有效导电网络遭到破坏, 从而导致材料的室温电阻率和峰值电阻率增大, 但峰值电阻率增大的幅度明显大于其室温电阻率, 因此经过多次热循环过程, PE-UHMW/GNPs 导电复合材料的 PTC 效应得到明显的改善。这一点可以通过 SEM 测试, 从材料的微观结构上得到证实, 并通过对其它比例的具有 PTC 效应的试样进行测试, 发现其 PTC 效应曲线具有相似重复性。

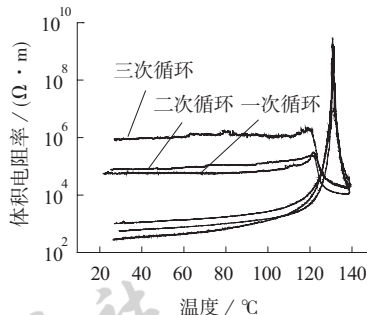


图5 复合材料的阻-温热循环曲线

图 6 为含有 3.8% GNPs 的 PE-UHMW/GNPs 导电复合材料试样, 经过三次热循环后, 不同放大倍数的 FESEM 照片。从该试样的表观形貌来看, 经过三次热循环后, 试样的导电网络虽然整体上还比较完整, 但某些部位, 在热循环过程中已经损伤, 这也在结构上解释了经过热循环后材料的 PTC 效应曲线重复性变差的原因。

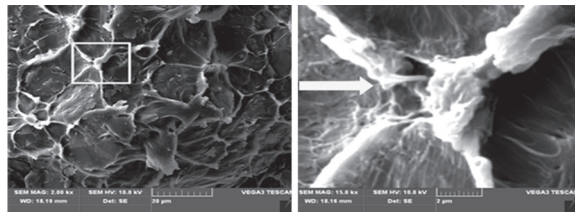


图6 PE-UHMW/GNPs 导电复合材料的微观形貌

3 结论

(1) 通过超声溶剂分散法制备的具有隔离结构的 PE-UHMW/GNPs 导电复合材料, 在其内部形成更加完整稳定的有效导电网络结构, 同时由于采用了具有二维纳米结构的 GNPs 作为导电填料, 因而大幅度地降低了材料的渗流阈值。

(2) 当 GNPs 质量分数为 3.8% 时, PE-UHMW/GNPs 导电复合材料具有最高的峰值电阻率和相对较低的室温电阻率, 因而 PTC 强度达到最大值 5.8, 材料表现出明显的 PTC 效应。经过多次热循环后 PE-UHMW/GNPs 导电复合材料仍然具有很好的 PTC 效应, 甚至得到一定程度的提高, 总体来看所得 PE-UHMW/GNPs 导电复合材料的 PTC 效

应表现出较好的重复性。

参考文献

- [1] Feller J F, Linossier I, Levesque G. Conductive polymer composites (CPCs): comparison of electrical properties of poly (ethylene-co-ethyl acrylate)-carbon black with poly (butylene terephthalate) / poly (ethylene-co-ethyl acrylate)-carbon black[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2002, 13(10-12):714-724.
- [2] Qi Haisong, Mäder E, Liu Jianwen. Unique water sensors based on carbon nanotube-cellulose composites[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2013, 185(1): 225-230.
- [3] Ramanujam B T S, Mahale R Y, Radhakrishnan S. Polyethersulfone-expanded graphite nanocomposites: Charge transport and impedance characteristics[J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(14):2 111-2 116.
- [4] Dreyer D R, Ruoff R S, Bielawski C W. From conception to realization: An historical account of graphene and some perspectives for its future[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(49):9 336-9 344.
- [5] Hu Hongliang, Zhang Guo, Xiao Liguang, et al. Preparation and electrical conductivity of graphene / ultrahigh molecular weight polyethylene composites with a segregated structure[J]. *Carbon*, 2012, 50(12):4 596-4 599.
- [6] Yu Gang, Zhang Mengqi, Zeng Hong. Carbon-black-filled polyolefine as a positive temperature coefficient material: effect of composition, processing, and filler treatment[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 70(3):559-566.

塑料制品监管条例严格,英国 Leaffield 从中受益

为节约资源、保护环境,真正实现经济、环境、资源三大效益相统一,近年来全球各国相继纷纷出台各式限塑令及更为严格的塑料制品监管条例。对于此,很多塑料制品生产商表示,过高的门槛打碎了他们进入国际市场的美梦。

然而,严格的监管条例却让英国一家名为 Leaffield Environmental (简称 Leaffield) 的塑料制品公司从中受益。坐落于威尔特郡的 Leaffield 是英国大型可再生垃圾箱生产商,多年来一直专注于可再生塑料制品的研发和生产。

“英国乃至全球现行的更为严格的环境监管条例带动了高质量、可再生塑料垃圾箱的市场需求,为我们带来了源源不断的产品订单。” Leaffield 总经理 Phil Maddox 说道。

据悉,该公司生产的垃圾箱及其它塑料制品一律采用可再生材料,经特殊滚塑工艺加工而成,在教育、医疗、零售、基础设施建设等领域应用广泛。“很多生产商抱怨更为严格的塑料制品监管条例让他们在国际竞争中频频受挫,使他们的产品全球化目标更加举步维艰。但我们却不以为然。这反而为 Leaffield 进军国际市场提供了良机。” Maddox 补充道。

当前,Leaffield 正积极与英国外贸投资署展开密切合作,希望在其帮助下成功叩开中东、北美、非洲等海外塑料制品市场大门。

(工程塑料网)

高成本令马来西亚塑料行业陷入困境

2013 年,马来西亚塑料行业产值达 179.4 亿林吉特(1 林吉特兑 1.9485 元人民币),比 2012 年增加 4.5%。其中直接出口收入增加 6.5%,从 2012 年时的 100.5 亿林吉特增至 2013 年的 107.1 亿林吉特,主要是受到欧盟和日本等主要市场复苏的刺激。出口占到该国塑料行业总产值的 60%。2014 年第 1 季度,马来西亚塑料行业产值同比增长 13%,达 46.2 亿林吉特,出口收入增长 17%,达 28.9 亿林吉特。

然而, Lim 指出:“这些看上去振奋人心的指标,其实是塑料产品生产成本上涨导致的。今年以来,马来西亚出台了最低工资标准,其中,马来西亚大部分地区的最低工资标准

为 900 林吉特,沙巴州等少数地区的最低工资标准为 800 林吉特,标准的出台直接导致该国塑料行业的劳动力成本增加了 40%,进而导致塑料制造成本增加 10%。”

Lim 表示:“最低工资政策的实施,给塑料行业带来了负面影响。特别是对中小型塑料生产企业来说,不仅劳动力成本大幅上涨,而且电价、运输、原料、包装等方面的成本也受到政策的间接影响而上涨,导致其生产总成本增加了 10%。”

更麻烦的是,马来西亚的大部分塑料生产企业无法把增加的成本全部“转嫁”给客户,因为马来西亚 60% 的塑料产品用于出口。由于外国客户对价格很敏感,因此马来西亚塑料出口商很难上调产品价格。此外,多数塑料生产企业的客户“多元化”——客户分别是电气和电子、食品与饮料、制药、汽车等领域的跨国企业,这意味着如果想涨价,谈判过程会很漫长。

塑料制造者协会 2014 年 5 月向马来西亚国家工资协商委员会提交申请,要求其重新评估最低工资政策。Lim 说:“目前,塑料制造者协会的许多成员,遭受了利润下降甚至亏损等打击。如果局面不能及时扭转,一些公司可能最终被迫停产,这将不可避免地导致其员工失业,有悖于政府出台最低工资标准的初衷。”该协会建议马来西亚政府考虑最低工资标准对企业的影响,以及最低工资标准继续调整的可行性。Lim 表示,目前大多数中小型企业已受到最低工资标准政策的“打击”,如果每年都上调最低工资标准,越来越多的中小型企业会倒闭,最终影响马来西亚的经济。

但该协会也建议,现有的最低工资标准应该覆盖更多地区,不同行业的最低工资标准应该不同。Lim 表示:“现有最低工资标准是‘一刀切’的标准,还有值得商榷之处。不同行业的最低工资标准应该根据具体情况来确定,农村和城市的最低工资标准也应该有区别。要想完善最低工资标准的政策,马来西亚政府应该深入研究,了解不同地区的生活成本、不同行业的具体情况,确定更合理的最低工资标准。”

(工程塑料网)