

PE-HD/CNTs/CB 复合材料的导电行为研究

莫翔友 季铁正 李 博 宋文超 李 佳

(西北工业大学理学院, 西安 710129)

摘要 用溶液超声分散法制备了高密度聚乙烯/碳纳米管/炭黑(PE-HD/CNTs/CB)导电复合材料,研究了CNTs与CB的比例以及两者的总含量对复合材料导电行为的影响。结果表明,CNTs与CB以不同比例混合的试样其渗流阈值较PE-HD/CNTs高,比PE-HD/CB的低,CNTs与CB在材料内部可能形成了共同的导电网络;当其总质量分数为15%(CNTs:CB=1:5)时试样的正电阻温度系数(PTC)强度为4.75,CNTs与CB的比例或者总含量过高和过低都使PTC强度下降;将CNTs加入到PE-HD/CB体系中可降低材料的NTC效应。

关键词 高密度聚乙烯 碳纳米管 炭黑 导电率 负温度效应

碳纳米管(CNTs)自20世纪90年代被发现至今已近20年^[1],其独特的一维管状结构,优异的电、光学性能使其在填料与聚合物复合方面有了较多的研究^[2],并且在纳米电子元件、电极材料、抗静电剂和储氢材料方面展示出良好的应用前景^[3]。在导电聚合物复合材料方面,CNTs与传统的导电填料炭黑(CB)在微观结构上有较大的差异,但都显示出渗流现象和正电阻温度系数(PTC)效应^[4-5],因此二者在作为聚合物PTC材料的填料方面引起了关注。He X. J.等^[5]采用溶液法制备了高密度聚乙烯(PE-HD)/CNTs复合材料,其PTC强度(高温时峰值电阻率与室温电阻率之比的对数)^[6]变化幅度高达4个数量级,Li Qi^[6]用熔融混合法在PE-HD/CB体系中引入少量的纳米石墨纤维,得到材料的PTC强度主要在2~6之间。

PTC强度较高的材料可广泛用于制作自控温电热器件、过热保护元件、感温元件等^[7]。而与PTC效应相对的为负电阻温度系数(NTC)效应,通常未交联的聚合物PTC材料会出现NTC效应,而NTC效应在很大程度上又限制了PTC材料的应用。至今有关表征NTC效应强弱的方法报道较少。导电聚合物材料体系中不同结构填料如何影响材料的阻温特性是PTC材料研究的重点之一。笔者通过溶液超声分散法制备了PE-HD/CNTs/CB导电聚合物复合材料,重点研究了填料的结构、含量与阻温特性的关系。

1 实验部分

1.1 原材料

CNTs: L-60100,直径60~100 nm,长度5~15 μm ,深圳纳米港有限公司;

CB: 粒径95 nm,德国Degussa公司;

PE-HD: Lupolen 5261Z,熔融温度134℃,德国BASF公司;

邻二氯苯(DCB): 市售。

1.2 设备、仪器

超声波细胞粉碎仪: JY92-IIN型,650 W,宁波新芝生物科技股份有限公司;

高精度电阻率-温度特性测试仪: RT109A型^[7],自制。

1.3 试样制备

将CNTs、CB在超声波作用下分散到DCB中,得到CNTs/CB/DCB分散液;将PE-HD颗粒置于DCB溶液中,加热至130℃搅拌至其溶解,得到PE-HD/DCB溶液。将CNTs/CB/DCB分散液与PE-HD/DCB溶液混合^[8],得到PE-HD/CNTs/CB的悬浮液。在超声波粉碎仪中再次分散20 min,抽滤烘干后粉碎成颗粒状,将其热压成型为直径30 mm、厚度1 mm的圆片试样。填料总质量分数均为15%的3种试样,CNTs与CB的比例为1:2,1:5,1:9,分别记为1[#]、2[#]、3[#]试样。

1.4 阻温性能测试

试样阻温特性在高精度电阻率-温度特性测试仪上进行,采样速率1次/s,从室温升至140℃,升温速率为1℃/min。

2 结果与讨论

2.1 PE-HD/CNTs/CB复合材料的室温电性能

PE-HD/CNTs/CB材料可以看作PE-HD/CB中引入了CNTs填料,由于CNTs与CB结构上差别较大,因此可将PE-HD/CNTs/CB、PE-HD/CB与PE-HD/CNTs试样进行对比,研究不同填料结构对导

电复合材料的渗流特性和阻温特性的影响。

图 1 所示 PE-HD/CNTs、PE-HD/CB 以及 PE-HD/CNTs/CB 复合材料的渗流曲线。从图 1 可以发现, 与 PE-HD/CB 试样相比, 引入 CNTs 后复合材料的渗流转变区域都较低。其中 1[#] 试样在填料质量分数大于 9% 后, 体积电阻率趋于稳定, 在 $10^1 \sim 10^2 \Omega \cdot m$ 范围内。而 PE-HD/CNTs 与 PE-HD/CB 达到该体积电阻率范围时的填料质量分数分别为 7.5% 与 20%, 此时体积电阻率并没有随含量的增加而发生明显下降, 可推测此含量以上的复合材料导电网络在室温下已经基本完善。而 2[#] 试样在总质量分数为 10% ~20% 的范围内体积电阻率呈现线性下降, 并未趋于稳定。

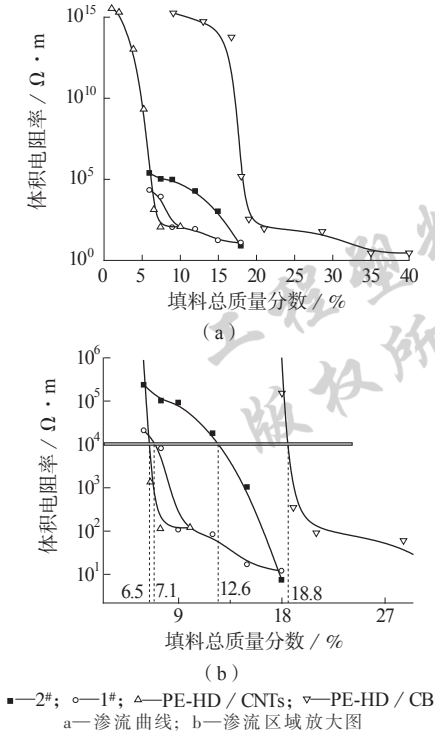


图 1 4 种复合材料的渗流曲线

以 CNTs、CNTs:CB(1:2)、CNTs:CB(1:5)、CB 为填料的试样室温体积电阻率降至 $10^4 \Omega \cdot m$ 时总质量分数分别为 6.5%、7.1%、12.6%、18.8%。各试样在该含量下进入了导电复合材料的渗流区域。PE-HD/CNTs/CB 的体积电阻率处于 PE-HD/CNTs 与 PE-HD/CB 之间, 推测 CNTs 与 CB 在 PE-HD 内部形成了共同的导电网络。

2.2 PE-HD/CNTs/CB 复合材料的阻温特性

(1) CNTs 与 CB 比例对试样阻温特性的影响

3 种试样的阻温特性如图 2 所示。从图 2 可以发现, 室温下 1[#] 试样的电阻率最低($5.05 \times 10^1 \Omega \cdot$

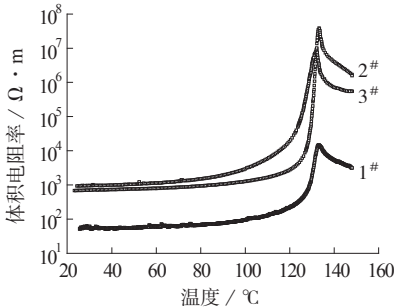


图 2 3 种试样的阻温特性

m), 随着 CB 比例的增大, 试样的室温体积电阻率变大, 但 2[#] 与 3[#] 试样相差并不大。从图 1 可以发现, 填料质量分数 15% 的 PE-HD/CB 试样室温体积电阻率仍然高达 $4.16 \times 10^{13} \Omega \cdot m$, 而质量分数约为 2% 的 PE-HD/CNTs 试样的室温体积电阻率亦高达 $10^{15} \Omega \cdot m$, 将 CB 与 CNTs 复合到材料内部后, 室温体积电阻率急剧下降, 可知在室温下 CNTs 与 CB 之间形成互相完善的导电网络。该导电网络在 135℃ 下亦呈现出良好的 PTC 效应, 1[#] 试样有较低的室温体积电阻率, PTC 强度也较低为 2.42, 而 2[#] 与 3[#] 试样的 PTC 强度分别为 4.75 与 4.03。其原因是 CB 颗粒结构形成的导电网络在高温下更容易受到 PE-HD 基体的体积膨胀效应而破坏, 而 CNTs 具有极高的长径比, 其比例较大时 PE-HD 基体难以将 CNTs 之间的缠结完全破坏, 因此体积电阻率升高程度相对较小。

CB 在填料组分中比例增大 (CNTs 与 CB 比例由 1:5 变为 1:9 时) 试样的 PTC 强度并未升高, 反而降至 4.03。说明 PTC 强度并非单纯地随 CB 比例增大而升高。CB 超过一定比例后, 高温下剧烈的热运动又提供了 CB 另外一种传送电流的可能。

(2) PTC 强度与填料总含量的关系

当 CNTs:CB(1:5) 时, PE-HD/CNTs/CB 复合材料具有较高的 PTC 强度, 填料总含量不同时, 复合材料的电性能 [如室温体积电阻率 (ρ_{RT})、峰值体积电阻率 (ρ_{max}) (如图 2 中 135℃ 附近的体积电阻率) 以及 PTC 强度 $I = \lg(\rho_{max} / \rho_{RT})$], 见表 1。

表 1 PE-HD/CNTs/CB 复合材料的电性能与填料总含量关系

项目	填料总质量分数/%					
	6	7.5	9	12	15	18
$\rho_{RT} / \Omega \cdot m^{-1}$	2.33×10^5	1.01×10^5	9.07×10^4	1.19×10^4	1.02×10^3	1.30×10^1
$\rho_{max} / \Omega \cdot m^{-1}$	7.43×10^8	2.81×10^8	2.55×10^9	5.62×10^8	5.75×10^7	4.22×10^4
I	3.50	3.44	4.45	4.67	4.75	3.49

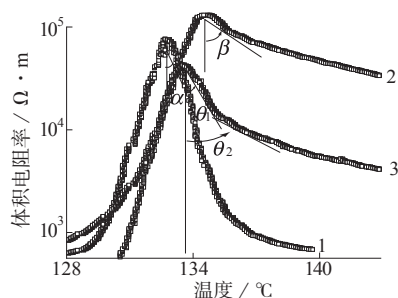
从表 1 可看到, 填料总质量分数小于 15% 时, PE-HD/CNTs/CB 复合材料的体积电阻率峰值保持在 $10^7 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{m}$, 表明热能对 PE-HD 作用后能够大量破坏 PE-HD/CNTs/CB 试样室温下的导电网络, 但是当其总质量分数达到 18% 时, 峰值电阻率为 $4.22 \times 10^4 \Omega \cdot \text{m}$, 说明此时试样仍存在较好的导电通道, 热膨胀作用并未将该导电通道断开, 推测该通道主要为长径比较高的 CNTs 所形成的接触导电。填料总质量分数在 6% ~ 18% 时, PE-HD/CNTs/CB 复合材料的 PTC 强度均在 3 以上。PTC 强度随填料含量的增大先呈现上升趋势, 在质量分数为 15% 时, PTC 强度达到最大 (4.75) 后开始下降。其原因是总质量分数为 15% 的试样不仅室温电阻率较低, 在熔点温度附近时 PE-HD 还可以将 CNTs 与 CB 共同形成的导电网络断开, 其破坏程度与含量稍低的试样相当, 因此有较大的电阻率变化和较高的 PTC 强度; 而导电网络同等破坏程度下, 填料含量稍低的试样由于室温电阻率较高, 所得到的 PTC 强度要弱一些; 在总质量分数达到 18% 后, 试样内部的导电网络比较完善, 并且有较多的接触导电存在, PE-HD 难以将该种导电网络完全破坏, 因此 PTC 强度又突然下降。

因此, 渗流区域含量是 PTC 材料较佳的含量, 该含量可使材料具有较低的室温电阻率, 同时在高温下又有较大的电阻率变化范围。

(3) NTC 效应

升温过程中, 导电材料在 PE-HD 的熔点 (134 °C 附近) 电阻率达到最大值, 超过该温度后, PE-HD 的分子链发生整链迁移, 试样内部的热运动大幅度增加, 这将对导电填料有较为明显的作用。在分子链极易运动的 PE-HD 基体中, CNTs 与 CB 2 种导电填料可以形成新的导电网络, 电阻率急剧下降, 产生了 NTC 效应 (如图 2 的 133 ~ 140 °C 部分)。但是 CB 与 CNTs 结构上的差异使得 PE-HD 基体对其作用也有较大不同, 图 3 比较了 PE-HD/CB、PE-HD/CNTs 以及 2[#] 试样的 NTC 效应。

体积电阻率随温度突然下降的速率可由图 3 中 α 、 β 、 θ 的正切值表示, 即温度的变化与电阻率变化之比, 该正切值越小, 说明 NTC 效应越强烈。曲线 1 所形成的 NTC 角度为 α , 曲线 2 为 β , $\alpha < \beta$ 表明 CNTs 的 NTC 效应较 CB 要低。而 2[#] 试样在开始阶段 θ_1 接近于 α , 继续升温后 θ_2 接近于 β , 这表明 PE-HD/CNTs/CB 试样 NTC 的效应开始时由 CB 主



1—PE-HD/CB; 2—PE-HD/CNTs; 3—2[#] 试样

图 3 不同填料复合材料 NTC 的效应

导, 而后阶段则与 CNTs 有关。

电阻率随温度下降的程度由电阻率下降的数量级与 PTC 强度之比 $K = I_{\text{NTC}} / I_{\text{PTC}}$ 表示, 其中 $K_{\text{CB}} = 96.15\%$, $K_{\text{CNTs}} = 25.61\%$, $K_{2\#} = 29.52\%$ 。由此可知, 引入 CNTs 后, 复合材料的体积电阻率下降程度减小, 即 NTC 效应减弱。

NTC 效应主要是热运动导致填料间形成了新的导电网络, 以上不同现象可由 CNTs 与 CB 结构上的区别来解释, 比较明显的区别是长径比不同, 长径比较高的 CNTs 在 PE-HD 熔体中热运动响应会相对慢一些, 因此经过 PE-HD 熔点温度后其电阻率不会迅速下降, 并且形成新的导电网络通道有限, 因此下降到一定程度后趋于稳定值。在避免 NTC 效应时, 与 CB 相比 CNTs 具有较大的优势。

3 结论

(1) 在制得的 PE-HD/CNTs/CB 导电复合材料中, CNTs:CB=1:2 的试样在填料总质量分数大于 9% 后室温体积电阻率趋于稳定为 $10^1 \sim 10^2 \Omega \cdot \text{m}$ 。以 CNTs 与 CB 不同比例混合的试样其渗流阈值较 PE-HD/CNTs 高, 而比 PE-HD/CB 的低, 推测 CNTs 与 CB 在 PE-HD 内部形成了共同的导电网络。

(2) CNTs 与 CB 的比例以及总含量对试样阻温性能有较大的影响。制备的填料总质量分数为 6% ~ 18% 的试样中, 以 CNTs:CB=1:5 比例试样的 PTC 强度最高, 均在 3 以上; 复合材料的 PTC 强度随填料总含量增加而先升高, 填料总质量分数为 15% 时 PTC 强度达到最高 4.75, 当质量分数达到 18% 后其导电网络比较完善, 材料的 PTC 强度急剧下降。

(3) PE-HD/CNTs 复合材料的 NTC 效应较 PE-HD/CB 复合材料的弱。在 PE-HD/CB 中加入 CNTs 可使复合材料的 NTC 效应明显下降。

参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature,

- 1991, 354(11): 56-58.
- [2] Spitalsky Z. Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35: 357-401.
- [3] Zhou Chongwu, Kong Jing. Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes[J]. Science, 2000, 290: 1552-1555.
- [4] Narkis M, Ram A, Stein Z. Resistivity behavior of filled electrically conductive crosslinked polyethylene[J]. J Appl Polym Sci, 1984, 29(1): 639-645.
- [5] He X J, Cheng Huiming. Positive temperature coefficient effect in multiwalled carbon nanotube/high-density polyethylene composites [J]. Applied Physics Letter, 2005, 86: 1-3.
- [6] Li Qi. Positive temperature coefficient characteristic and structure of graphite nanofibers reinforced high density polyethylene/carbon black nanocomposites [J]. Composites: Part B, 2009, 40: 218-224.
- [7] 季铁正, 孔德鹏, 焦剑. 一种测试导电高分子复合材料阻温特性的装置: 中国, 101140251[P]. 2008-03-12.
- [8] 季铁正, 孔德鹏, 刘文亮. 一种碳纳米管/聚合物导电复合材料的制备方法: 中国, 10018895.1[P]. 2008-05-07.

THE STUDY ON CONDUCTIVE BEHAVIOR OF PE-HD/CNTs/CB COMPOSITES

Mo Xiangyou, Ji Tiezheng, Li Bo, Song Wenchao, Li Jia

(School of Nature and Applied Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

ABSTRACT High density polyethylene(PE-HD) conductive composites filled with carbon nanotubes(CNTs) and carbon black(CB) were prepared by solution blending method with ultrasonic. The effect of the proportion of CNTs and CB, the filler content on the conductivity of the composites was investigated. The datas indicated that a common conductive network formed by CNTs and CB. Positive temperature coefficient(PTC) intensity would reduce if the filler content or the proportion was too high or too low. When the fillers content was 15% and the proportion of CNTs and CB was 1:5, the PTC intensity of the sample reached the peak(4.75). CNTs were beneficial to reduce the negative temperature coefficient(NTC) of composite materials PE-HD/CB.

KEYWORDS carbon nanotube, carbon black, conductivity, negative temperature coefficient

优惠销售 2000~2010 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000~2010 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 11 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析,应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 280 元/套, 单册价格如下:

《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 371 页, 50 元/册;

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 45 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 40 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 35 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 30 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 25 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇, 正文 337 页, 20 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 190 元/盒。

本光盘除收录上述 11 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2200 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>