

具有“沙袋”结构的 PP/EPDM/CB 导电复合材料的增韧机理研究*

许向彬

(煤炭科学研究总院重庆研究院, 重庆 400037)

摘要 研究了含“沙袋”结构的聚丙烯(PP)/(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)/炭黑(CB)三元导电复合材料的增韧机理。结果表明,含“沙袋”结构的导电复合材料体积电导率和缺口冲击强度同步增长的原因在于其特殊的增韧方式,在外力冲击过程中,PP基体受CB粒子的拉伸成纤以及纤维的伸长与断裂是这种特殊三元导电复合材料吸收冲击能量的主要手段之一。

关键词 高分子复合材料 导电 “沙袋”结构 增韧机理

导电高分子复合材料是将导电填料加入单一或多相聚合物中制成的一种具有导电功能的高分子材料。该材料的基本特征之一是其导电功能必须建立在导电填料含量超过体系逾渗值的基础上^[1-2]。然而,过高的无机导电填料含量(导电逾渗值通常高达10%~30%)会导致复合材料的韧性大幅下降,这种电性能与力学性能的矛盾在很大程度上限制了导电高分子复合材料的应用。笔者在以前的研究中提出通过构建特殊的“沙袋”结构分散相来同时实现炭黑(CB)填充导电高分子复合材料的高电导率和高韧性这一设想,并以CB、(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)和聚丙烯(PP)为基材,通过两步熔融共混法制备这种含“沙袋”分散相结构的三元导电复合材料^[3]。在之前的微观形态形成机理及性能研究^[3]基础上,笔者就这种特殊三元导电复合材料的增韧机理进行了深入研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CB: VXC-605, DBP 吸收值(148 ± 15) $\text{cm}^3/100\text{g}$, 美国卡博特化工有限公司;

EPDM: 3475, 美国杜邦公司;

PP: WH-T30S, 中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司;

导电银胶: 901B, 广州喜洋洋电子科技有限公司。

1.2 主要仪器、设备

场发射扫描电子显微镜(SEM): S-4700(II)型, 日本日立公司;

双辊开炼机: SK-160B型, 上海橡胶机械厂;

双螺杆挤出机: TE-35型, 南京科亚实业有限公司;

平板硫化机: XLB-D型, 无锡第一橡塑机械有限公司;

高阻测试仪: 6517A型, 美国 KEITHLEY 公司;

数字万用表: MY64型, 东莞华仪仪表制造有限公司;

冲击试验机: XJ-300A型, 吴忠试验机厂。

1.3 试样制备

首先将一定比例的CB和EPDM在双辊开炼机上于150℃熔融共混制得EPDM/CB母粒。然后将EPDM/CB母粒与PP基体在双螺杆挤出机上熔融挤出造粒得到PP/EPDM/CB三元复合材料, 挤出机各区温度分别为: I区180℃, II区190℃, III区200℃, IV区205℃, 机头210℃。将所得三元复合材料于190℃模压成型制得1.5 mm厚的复合片材。

1.4 性能测试

(1) 冲击强度

缺口冲击强度按GB/T 1843-1996测试, 测试前将试样常温放置24 h。

(2) 电学性能

当复合材料体积电导率低于 $1 \times 10^6\text{ S/m}$ 时, 采用高阻测试仪进行测试。当复合材料体积电导率高于 $1 \times 10^6\text{ S/m}$ 时, 将模压成型所得复合片材切成 $1\text{ cm} \times 7\text{ cm} \times 0.15\text{ cm}$ 的试样, 利用数字万用表进行电导率测试。为了降低电极与试样表面的接触电阻, 测试前在试样与电极的接触面涂覆导电银胶。

(3) SEM 照片

将模压成型所得的复合片材置于液氮中脆断喷

* 国家自然科学基金项目(50803056)、浙江省“十一五”高档皮塑加工技术及装备重大科技专项项目(2007C11003)

金处理后,通过 SEM 观察试样表面和板材脆断面的微观形态。为了探明三元复合材料的增韧机理,利用 SEM 对部分试样的冲击断面进行观测。由于 EPDM 和 PP 有较好的相容性,为了有效地观测相区,试样脆断面在观测前于常温二甲苯中浸渍 5 h,以选择性溶解 EPDM 分散相。

2 结果与讨论

2.1 微观形态

图 1 为含“沙袋”结构的 PP/EPDM/CB 复合材料的脆断面 SEM 照片。其中 PP、EPDM 的质量比为 80/20, CB 的体积分数为 8.3%。由图 1 可见, CB 粒子选择性分散于 EPDM 分散相中,形成了一种类似于拳击训练沙袋的硬核-软壳结构。

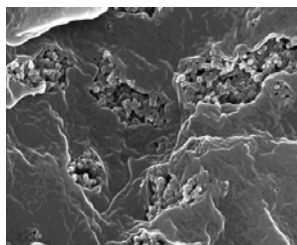


图 1 三元复合材料的脆断面 SEM 照片

Wang Xu 等^[3]对纳米 CaCO_3 填充三元复合材料的“沙袋”结构的形成及其力学性能进行了深入研究,发现“沙袋”分散相结构可大幅度提高基体树脂的冲击韧性。然而,将“沙袋”分散相结构用于解决导电高分子复合材料电导率与韧性的矛盾在已获得的文献和专利中未见报道。

2.2 体积电导率和缺口冲击强度

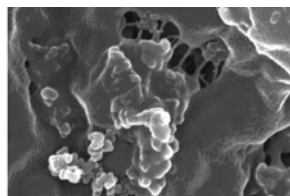
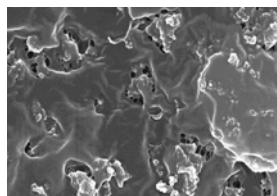
图 2 为 CB 含量对三元复合材料体积电导率和缺口冲击强度的影响,其中 PP 与 EPDM 的质量比恒定为 80/20。由图 2 可见,随着 CB 含量的增加,复合材料的体积电导率发生显著变化。当 CB 体积分数由 4.3% 提高至 7.1% 时,复合材料的体积电导率提高了约 10 个数量级,发生典型的绝缘体-导体逾渗转变^[4]。由图 2 还可发现,相比于不含 CB 的

PP/EPDM 二元共混物,随着 CB 粒子的加入,三元复合材料的缺口冲击强度出现大幅度上升。当 CB 体积分数在 0~4.3% 时,复合材料的缺口冲击强度由 10.4 kJ/m^2 增至 28.1 kJ/m^2 ,增幅达 1.7 倍。当 CB 体积分数达到 7.1% 时,三元复合材料的体积电导率达到 $2.2 \times 10^{-2} \text{ S/m}$,缺口冲击强度达到 27.0 kJ/m^2 ,具有最优异的综合性能。

长期以来,导电高分子材料的电导率与韧性之间的矛盾是制约其应用的关键因素之一。由图 2 可见,通过对分散相的形态控制可有效地同时提高电导率和韧性。这为开发高韧性导电高分子复合材料提供了新的思路。

2.3 增韧机理

为了探明这种独特的三元导电复合材料的增韧机理,笔者通过 SEM 对复合材料的冲击断面进行了观测。图 3 为三元复合材料的冲击断面 SEM 照片。其中 PP、EPDM 的质量比为 80/20, CB 的体积分数为 8.3%。由图 3 可见,经过外力冲击后, CB 聚集边缘出现大量微纤,微纤的直径为 $40 \sim 50 \text{ nm}$ (见图 3b)。由于在实验中 EPDM 相已被常温二甲苯溶去,因此可以判断,该纳米微纤为 PP 微纤。Li Zhongming 等^[5]在研究聚碳酸酯(PC)/聚乙烯(PE)不相容共混体系中也曾发现关于分散相和基体的冲击微纤现象。他们认为,虽然 PC 和 PE 相互作用力较弱,但这种弱的作用力仍可以在瞬间冲击过程中拉伸 PE 基体成纤^[5]。



(a) a—放大 20 000 倍; b—放大 60 000 倍

图 3 三元复合材料的冲击断面 SEM 照片

PP/EPDM/CB 三元导电复合材料中,虽然 CB 选择性分布于 EPDM 分散相中,但 CB 团聚体外层的 CB 粒子仍然和 PP 有一定的相互作用。在外力冲击过程中,“沙袋”结构分散相的形态演变过程由图 4 所示。在外力冲击之前, CB 粒子选择性分布于 EPDM 分散相中,见图 4a,此时,由于 CB 在 EPDM 分散相内浓度较高,部分 CB 粒子分布于分散相表层并与 PP 基体产生一定的相互作用^[2]。在外力冲击作用初期,基体 PP 开始沿受力方向变形,同时带

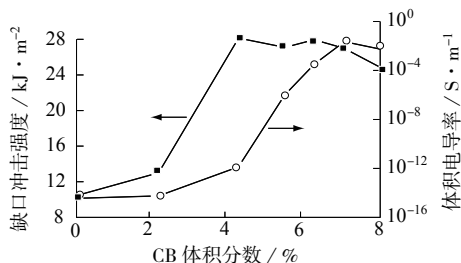


图 2 CB 含量对三元复合材料的体积电导率和缺口冲击强度的影响

动较柔软的 EPDM 分散相发生变形。而 CB 团聚体由于刚性较强, 无法随 PP 基体和 EPDM 分散相一同形变, 基本保持其团聚形态。此时, 表层 CB 粒子和 PP 基体间的相互作用力使得 PP/EPDM 界面发生拉伸扭曲, 并阻碍 PP 沿冲击方向变形, 如图 4b 所示。随着冲击过程的进一步深入, 表层 CB 粒子进一步拉伸 PP 基体, 最终形成纳米级 PP 微纤, 如图 4c 所示。

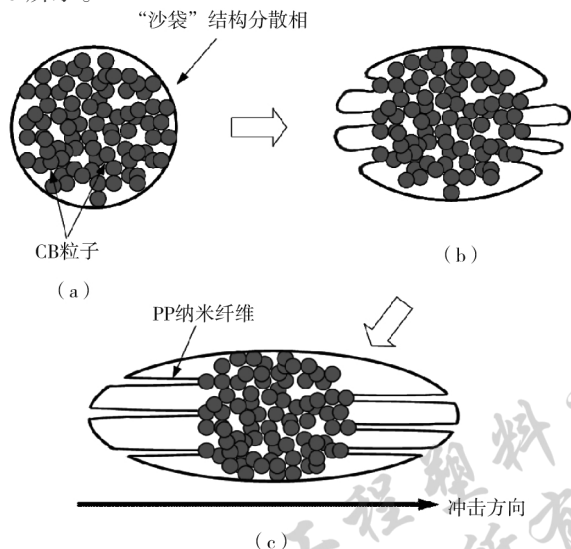


图 4 含“沙袋”结构的 PP/EPDM/CB 复合材料在

外力冲击过程中的形态演变模拟图

由此可见, 具有“沙袋”分散相结构的 PP/EPDM/CB 复合材料在外力冲击过程中的能量耗散方式主要有: ①和普通橡胶分散相相似, “沙袋”分散相可作为应力集中点诱发 PP 基体产生银纹并最终终止银纹发展, 吸收冲击能量; ②在冲击过程中, CB 团聚体外层粒子与 PP 基体的相互作用力拉动基体

形成纳米微纤, 这种微纤的伸长与断裂再次吸收大量冲击能量。

3 结论

(1) 随着 CB 含量的增加, 含“沙袋”结构分散相的 PP/EPDM/CB 导电复合材料可实现体积电导率和缺口冲击强度的同步增长。这为开发高韧性导电高分子复合材料提供了新的思路和实验依据。

(2) 在外力冲击过程中, 含“沙袋”结构分散相的 PP/EPDM/CB 导电复合材料的能量耗散除遵循传统的银纹化机理外, 还归因于 PP 基体的拉伸成纤以及纳米纤维的伸长与断裂。

参考文献

- [1] Xu Xiangbin, Li Zhongming, Shi Lei, et al. Ultralight conductive carbon-nanotube-polymer composite[J]. Small, 2007, 3 (3) : 408 - 411.
- [2] Xu Xiangbin, Li Zhongming, Yang Mingbo, et al. The role of the surface microstructure of the microfibrils in an electrically conductive microfibrillar carbon black/poly(ethylene terephthalate) /polyethylene composite[J]. Carbon, 2005, 43(7) : 1 479 - 1 487.
- [3] Wang Xu, Sun Jian, Huang Rui. Influence of the compounding route on the properties of polypropylene/nano-CaCO₃/ethylene-propylene-diene terpolymer tercomponent composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99: 2 268 - 2 272.
- [4] Sumita M, Sakata K, Hayakawa Y, et al. Double percolation effect on the electrical conductivity of conductive particles filled polymer blends[J]. Colloid and Polymer Science, 1992, 270 (2) : 134 - 139.
- [5] Li Zhongming, Qian Zhiqi, Yang Mingbo, et al. Anisotropic micro structure-impact fracture behavior relationship of polycarbonate/polyethylene blends injection-molded at different temperatures [J]. Polymer, 2005, 46(23) : 10 466 - 10 477.

TOUGHENING MECHANISM OF CONDUCTIVE PP/EPDM/CB COMPOSITE WITH “SANDBAG” STRUCTURE

Xu Xiangbin

(Chongqing Research Institute of Chinese Coal Research Institute, Chongqing 400037, China)

ABSTRACT The toughening mechanism of polypropylene(PP)/carbon black (CB)/ethylene propylene diene monomer (EPDM) ternary conductive composite with “sandbag” is analyzed. The results show that the simultaneous increase of the conductivity and notched impact strength of the ternary conductive composite with “sandbag” structure is attributed to the special toughening way. During the impact process, the extension and breaking of the PP microfibrils in-situ formed by the stretching of CB particles is one of the main methods to absorb impact energy for the special ternary conductive composite.

KEYWORDS polymer composite, conductive, “sandbag” structure, toughening mechanism

照明前灯着色 PC 面世

照明前灯着色聚碳酸酯(PC)日前在德面世。德国复合材料公司 Geba Kunststoffcompounds 生产特种着色 PC, 其专

门用于需要灰色金属抛光的汽车照明前灯。此商标为 Gelabon 的新型复合材料, 已被用于生产梅塞德斯-奔驰 C 级轿车的远光和近光大灯的透镜及车内圆顶灯。(石信)