

铜纤维长度对 ABS/铜纤维复合材料导电性能的影响

宋加坤 吴国章

(华东理工大学材料科学与工程学院,上海 200237)

摘要 研究了在(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)/铜纤维复合材料混炼加工过程中基体粘度、剪切速率和铜纤维的原始长度对混炼后铜纤维长度的影响,并讨论了混炼后的铜纤维长度对复合材料导电性能的影响。结果表明,高剪切速率对铜纤维长度的破坏作用远远大于低基体粘度对铜纤维长度的保护作用,较长铜纤维在混炼过程中缠绕在一起不易分散均匀。研究发现,选用合适的加工工艺,原始长度较短的铜纤维在混炼后仍然可以保持一定的长度,并且由此制得的复合材料导电性能优于由原始长度较长的铜纤维制得的复合材料。

关键词 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物 铜纤维 导电聚合物复合材料 长度 加工工艺

近年来,为了防止电磁波对电子仪器的干扰,聚合物/金属纤维导电复合材料的研究和应用发展迅速^[1],其中铜纤维、不锈钢纤维、镀镍碳纤维等金属纤维应用最为广泛。除了纤维本身的电导率及含量外,影响聚合物/金属纤维复合材料导电性能的最主要因素是金属纤维的长度。有研究表明,长度越长,体系的渗流阈值越小,导电性能也就越好^[2]。

金属纤维在分散混炼阶段容易发生缠结和断裂,长度迅速减小^[3-4]。选择合适的混炼方法和加工工艺对于提高复合材料的电磁波屏蔽性能具有重要的意义。吕广宏^[5]曾研究了不同加工方法对(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)/碳纤维(CF)复合材料中CF长径比的影响,发现溶剂法可使纤维基本上保持原来的长度,而机械混炼法使纤维的长度迅速减小,密炼机混炼对纤维长度的损害程度小于开炼机混炼。范五一等^[3]的研究表明,双辊混炼使铜纤维的长度急剧下降,注射成型过程中也有可能略微降低铜纤维的长度。现有的研究报道多数讨论实验方法和加工条件对导电纤维长度的破坏作用,没有从剪切速率和基体粘度等流变参数角度考察混炼工艺对纤维长度的影响。

笔者重点研究了在ABS/铜纤维复合材料混炼加工过程中基体粘度、剪切速率和铜纤维的原始长度对混炼后铜纤维长度的影响,并讨论了混炼后的铜纤维长度对复合材料导电性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

ABS: HI140, 宁波 LG 甬兴化工有限公司;

铜纤维: 直径 30 μm , 河北安平春天金属丝网厂;

四氢呋喃: 分析纯, 上海菲达工贸有限公司和桥

分公司。

1.2 主要设备、仪器

双辊开炼机: SK-160B 型, 上海电器成套厂;

压力成型机: HPC-(D) 型, 上海西玛伟力橡塑机械有限公司;

皮安表: Keithley 6487 型, 美国 Keithley 公司;

直流数字电压表: PZ158 型, 上海乾峰电子仪器有限公司;

显微镜: XS-402 型, 南京新兴光学仪器有限公司;

高阻仪: ZC36 型, 上海精密科学仪器有限公司;

转矩流变仪: RS600 型, 德国 Thermo Hakke 公司。

1.3 试样制备

将 ABS 干燥之后与长度分别为 5、10 mm 的铜纤维(体积分数为 5%) 在开炼机上熔融混炼 7 min, 通过改变辊距和温度调节剪切速率和基体粘度。然后经压制成型、裁切制得 ABS/铜纤维复合材料试样。

1.4 性能测试

(1) 铜纤维长度的测量

取 ABS/铜纤维复合材料 5 g 盛于锥形瓶中, 加入四氢呋喃将 ABS 溶解。将去除树脂的铜纤维清洗、干燥之后用读数显微镜随机测量 200 根铜纤维的长度。

(2) 复合材料体积电阻率的测试

当体积电阻率小于 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 时, 用直流数字电压表和皮安表采用四电极法进行测试; 当体积电阻率大于 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 时, 用高阻仪进行测试。

(3) 基体粘度测试

在转矩流变仪中测量 ABS 粘度随温度和剪切速率的变化。

2 结果与讨论

2.1 基体粘度对混炼后铜纤维长度分布及复合材料体积电阻率的影响

图 1 示出当铜纤维原始长度为 5 mm、剪切速率为 52 s^{-1} 时, 基体粘度对混炼后铜纤维长度分布的影响。其中纵坐标频数表示为出现在某一长度分布范围内的铜纤维根数与测量的全部铜纤维根数的比率(下同)。从图 1 可以看出, 当基体粘度为 $857\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时, 混炼 7 min 得到的铜纤维长度主要分布在 $1.5\sim4.0\text{ mm}$ 之间, 分布跨度较宽, 在此分布区间内, 频数基本相同; 而当基体粘度为 $414\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时, 混炼 7 min 得到的铜纤维长度主要分布在 $3.0\sim4.5\text{ mm}$ 之间, 分布跨度较窄, 在 $3.5\sim4.0\text{ mm}$ 之间的频数远大于基体粘度为 $857\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时的频数。这说明降低基体粘度可使绝大部分铜纤维在混炼后仍能保持较长的长度。而在高基体粘度下, 铜纤维受到了强烈的剪切作用, 致使大部分铜纤维在混炼后的长度变短。实际上, 可以通过改变混炼温度来调节基体粘度, 从而避免纤维遭受强剪切而变短。C. Yuan 等^[6] 用镀镍 CF 填充 ABS 制备电磁屏蔽材料时, 发现在 220°C 下混炼后的 CF 长度明显大于 200°C 下混炼后的 CF。

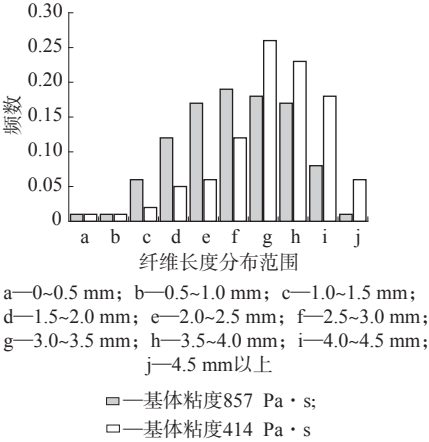


图 1 基体粘度对混炼后铜纤维长度分布的影响

表 1 为不同基体粘度下 ABS/铜纤维复合材料的体积电阻率。由表 1 可见, 降低基体粘度有利于提高铜纤维的平均长度, 促使铜纤维互相搭接形成导电通路, 复合材料的体积电阻率随之降低。当基体粘度从 $857\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 降低到 $414\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时, 复合材料的体积电阻率降低了 2 个数量级。

表 1 不同基体粘度下 ABS/铜纤维复合材料的体积电阻率

基体粘度 / $\text{Pa}\cdot\text{s}$	铜纤维平均长度 / mm	体积电阻率 / $\Omega\cdot\text{cm}$
857	2.812	5.80×10^{-1}
414	3.360	1.01×10^{-3}

2.2 剪切速率对混炼后铜纤维长度分布及复合材料体积电阻率的影响

图 2 示出当铜纤维原始长度为 10 mm, 混炼温度为 165°C 时, 剪切速率对混炼后铜纤维长度分布的影响。由图 2 可以看出, 当剪切速率为 104 s^{-1} 时, 混炼后的铜纤维长度主要分布在 2.0 mm 以下, 大多集中在 $0.5\sim1.0\text{ mm}$ 之间; 而当剪切速率为 52 s^{-1} 时, 混炼后的铜纤维长度主要分布在 $3.0\sim6.0\text{ mm}$ 之间。这表明降低剪切速率可提高混炼后的铜纤维长度。李超勤等^[7] 的研究表明, 在低剪切速率下, 剪切速率的大小对 ABS 的粘度有着非常大的影响。

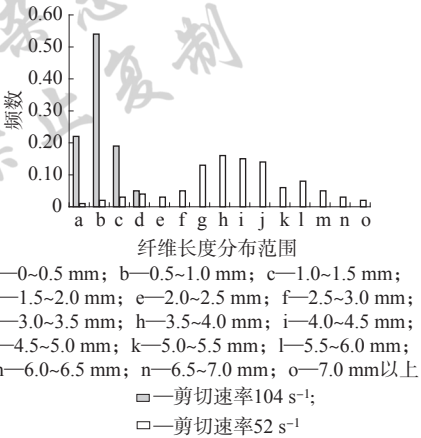


图 2 剪切速率对混炼后铜纤维长度分布的影响

表 2 为 ABS 在不同混炼温度和剪切速率下的粘度。由表 2 可见, ABS 在低剪切速率下的粘度要远远高于在高剪切速率下的粘度。虽然提高剪切速率可以使 ABS 粘度降低, 而低粘度有利于使铜纤维保持较长的长度, 但高剪切速率对铜纤维长度的破坏作用远远大于低基体粘度对铜纤维长度的保护作用。所以在 52 s^{-1} 剪切速率下混炼后的铜纤维长度远远大于在 104 s^{-1} 剪切速率下的铜纤维长度。

表 2 ABS 在不同混炼温度和剪切速率下的粘度 $\text{Pa}\cdot\text{s}$

剪切速率 / s^{-1}	温度 / $^\circ\text{C}$	
	165	185
52	857	414
104	292	184

表 3 为不同剪切速率下 ABS/铜纤维复合材料的体积电阻率。由表 3 可以看出, 在 104 s^{-1} 的剪切速率下, 尽管基体粘度较低, 但混炼后的铜纤维平均长度过短, 没有形成导电网络, 复合材料的体积电阻

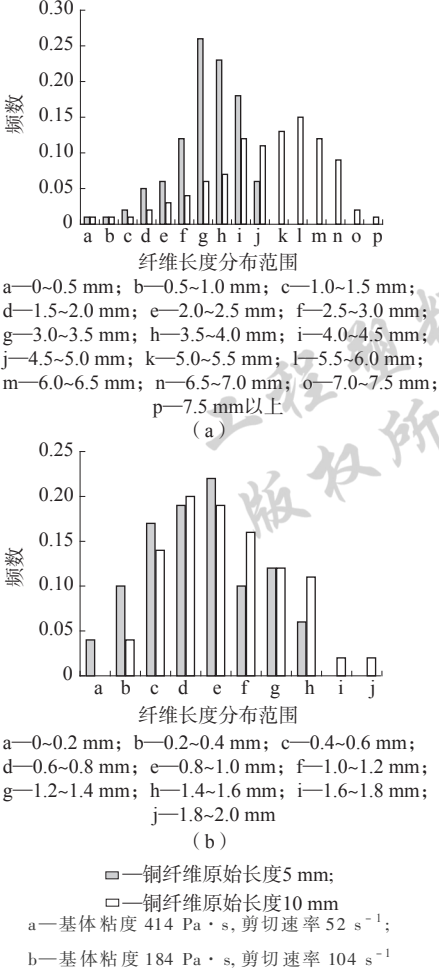
率极大; 在 52 s^{-1} 的剪切速率下, 混炼后的铜纤维平均长度较长, 复合材料的体积电阻率较低, 具有较好的导电性能。

表 3 不同剪切速率下 ABS/铜纤维复合材料的体积电阻率

剪切速率 / s^{-1}	基体粘度 / $\text{Pa} \cdot \text{s}$	铜纤维平均长度 / mm	体积电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$
104	292	0.801	3.72×10^{14}
52	857	4.125	2.40×10^{-1}

2.3 铜纤维原始长度对混炼后铜纤维长度分布及复合材料体积电阻率的影响

图 3 为铜纤维原始长度对混炼后铜纤维长度分布的影响。



由图 3a 可以看出, 当剪切速率为 52 s^{-1} 、基体粘度为 $414\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时, 原始长度为 5 mm 的铜纤维混炼 7 min 后其长度主要分布在 $2.0 \sim 4.5\text{ mm}$ 之间, 而原始长度为 10 mm 的铜纤维混炼 7 min 后有 50% 以上的长度分布在 $5.0 \sim 7.0\text{ mm}$ 之间。而由图 3b 可以看出, 当剪切速率为 104 s^{-1} 、基体粘度为 $184\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时, 两种铜纤维在混炼后的长度分布基

本相同, 且长度都小于 2.0 mm 。这表明在较低的剪切速率下, 大部分原始长度较长的铜纤维在混炼后仍能保持较长的长度。而当剪切速率较高时, 铜纤维在混炼后的长度急剧减小, 铜纤维原始长度对混炼后铜纤维长度分布的影响已不显著。

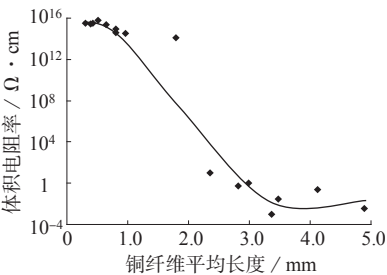
表 4 为不同剪切速率下铜纤维的原始长度对 ABS/铜纤维复合材料体积电阻率的影响。由表 4 可以看出, 在高剪切速率下, 不同原始长度的铜纤维在混炼后的平均长度均较短, 其对复合材料的导电性能没有明显的改善效果。而在低剪切速率下, 原始长度为 10 mm 的铜纤维在混炼后保持了较长的平均长度, 但复合材料的导电性能有所下降。这说明在低剪切速率下, 铜纤维的原始长度并非越长越好。在保证铜纤维混炼后具有一定长度的前提下, 应选用原始长度为 5 mm 的铜纤维。

表 4 不同剪切速率下铜纤维的原始长度对 ABS/铜纤维复合材料体积电阻率的影响

原始长度 / mm	剪切速率 / s^{-1}	基体粘度 / $\text{Pa} \cdot \text{s}$	混炼后的平均长度 / mm	体积电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$
5	104	184	0.809	8.23×10^{14}
10	104	184	0.969	3.19×10^{14}
5	52	414	3.360	1.01×10^{-3}
10	52	414	4.887	3.69×10^{-3}

2.4 混炼后的铜纤维长度对复合材料体积电阻率的影响

为了探讨较长原始长度的铜纤维在混炼后虽能保持较长的平均长度, 但却降低了复合材料导电性能的原因, 笔者研究了混炼后的铜纤维长度对复合材料体积电阻率的影响, 结果如图 4 所示。



由图 4 可以看出, 混炼后的铜纤维长度对复合材料的体积电阻率有着非常大的影响, 当混炼后的铜纤维平均长度在 $1.0 \sim 3.4\text{ mm}$ 之间时, 复合材料的体积电阻率迅速下降, 这说明当混炼后铜纤维的平均长度低于 3.4 mm 时, 随着铜纤维平均长度的增加, 铜纤维逐渐在 ABS 基体中形成了良好的导电网络, 使得复合材料的体积电阻率逐渐降低。当铜纤维平均长度为 3.4 mm 时, 材料体积电阻率达到

最低。继续增大铜纤维的平均长度,复合材料体积电阻率反而有所提高。这是因为铜纤维的长度过长时,较长的铜纤维缠绕在一起不易形成均匀分散的导电网络,因此原始长度为 10 mm 的铜纤维在混炼后虽能保持较大的平均长度,却降低了复合材料的导电性能。

3 结论

(1) 混炼过程中剪切速率和 ABS 基体的粘度对铜纤维长度分布及 ABS/铜纤维复合材料体积电阻率有着显著的影响,高剪切速率对铜纤维长度的破坏作用远远大于低基体粘度对铜纤维长度的保护作用。较低的剪切速率和较低的基体粘度可使铜纤维在混炼后保持较长的平均长度,从而降低了复合材料的体积电阻率,提高了复合材料的导电性能。

(2) 在低剪切速率下,铜纤维的原始长度并非越长越好,较长铜纤维在混炼过程中缠绕在一起不易形成均匀分散的导电网络。选用合适的加工工艺,原始长度为 5 mm 的铜纤维在混炼后能够保持一定的平均长度,由其制得的复合材料的导电性能

要优于由原始长度为 10 mm 的铜纤维制得的复合材料。

参考文献

- [1] 梁韶华. 导电高分子材料在电磁屏蔽的效能分析[J]. 钦州学院学报, 2006, 21(6): 54-58.
- [2] 刘金世, 薛庆忠. 导电高分子复合材料的有效电导率模型[J]. 石油大学学报, 2005, 29(1): 140-143.
- [3] 范五一, 黄锐, 蔡碧华. 铜纤维长径比的分布对复合材料性能的影响[J]. 现代塑料加工应用, 1996, 8(3): 7-11.
- [4] Guo Rong, Azaiez J, Bellehumeur C. Rheology of fiber filled polymer melts: role of fiber-fiber interactions and polymer-fiber coupling[J]. Polymer Engineering and Science, 2005, 45(3): 386-399.
- [5] 吕广宏. CF/ABS 树脂复合材料制备工艺对导电性能的影响及对屏蔽性能的理论预测[J]. 复合材料学报, 1996, 13(2): 1-6.
- [6] Huang Chiyuan, Pai Juifen. Studies on processing parameters and thermal stability of ENCF/ABS composites for EMI shielding[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 63(1): 115-123.
- [7] 李超勤, 刘波, 张明连. ABS 流变性能的对比较研究[J]. 现代塑料加工应用, 2000, 12(4): 12-14.

EFFECT OF LENGTH OF COPPER FIBER ON CONDUCTIVE PROPERTY OF ABS/COPPER FIBER COMPOSITE

Song Jiakun, Wu Guozhang

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT The effects of viscosity of matrix, shear rate and initial fiber length on the length of copper fiber after mixing during the processing of ABS/copper fiber composite were studied, and the influence of the length of copper fiber after mixing on the conductive property of composite was discussed. The results indicated that the destructive effect of high shear rate on copper fiber length was much larger than the protective effect of low viscosity, and copper fiber with long initial length enwound during mixing and it was difficult to disperse in the matrix. The research found that copper fiber with short initial length could maintain long length after mixing when choosing an appropriate processing technique, and the conductive property of the composite made by short copper fiber was better than that of composite made by long copper fiber.

KEYWORDS ABS, copper fiber, conductive polymer composite, length, processing technique

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填写《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____ 邮政编码 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ E-mail: _____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031