

SBS 改性 PP 基导电复合材料

张陆旻 戴千策

(华东理工大学聚合物加工研究室,上海 200237)

摘要 采用(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SBS)改性聚丙烯(PP)为基体,炭黑(CB)为导电填料制备了导电复合材料。研究了导电复合材料的电性能及力学性能;同时探讨了CB在PP/SBS基体中富集的相关影响因素。结果表明,在基体中加入质量分数为20%的SBS可以大幅提高同等CB含量下导电复合材料的电导率,增加材料的韧性;在CB质量分数仅为10%的情况下富集效果更为明显。

关键词 聚丙烯 (苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物 炭黑 导电 富集 增韧

炭黑(CB)是天然的半导体材料,其体积电阻率为 $0.1 \sim 1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 。它不仅价格低廉、原料易得、导电性能持久稳定,而且可以大幅度调整复合材料的体积电阻率($1 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)。因此CB是目前应用最广、用量最大和研究最充分的一种导电填料。

以CB填充聚合物制备导电材料,可以赋予复合材料持久稳定的导电性,其体积电阻率可在较大范围内调节。这类导电复合材料还具有一定的耐腐蚀性,目前已作为抗静电材料和电磁波屏蔽材料被广泛应用于电子、能源、化工、宇航等领域。

将CB直接填充聚烯烃制备导电复合材料^[1~4]在过去的几十年中已成为聚烯烃功能化的常用方法,具有工艺简便、成本低廉、制品易成型加工等优点。但是该制备工艺存在一个明显的缺点,即为了使材料达到较低的体积电阻率就必须填充较高含量的CB,这势必会增加材料的脆性,此时若添加弹性体组分则能显著改善复合材料的冲击性能,同时又可以利用CB在两种基体相中的不均匀分布影响材料的导电性^[5,6]。笔者主要研究内容就是致力于解决导电性和韧性这对矛盾。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯(PP):Y1600,中国石化上海石油化工股份有限公司;

(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SBS):YH-792,岳阳石化总厂合成橡胶厂;

CB:XC72, Cabot Corp;

抗氧剂:Irgafos168, IrnoksA1010, 瑞士汽巴精化公司。

1.2 实验设备

0.25MN半自动压力成型机:YX-25型,上海西玛伟力橡塑机械有限公司;

开放式炼塑机:SK-160B型,上海橡胶机械厂;
单螺杆注塑机:TTI-80型,广东东华机械有限公司;

双螺杆挤出机:GE2.8.30-41 N102型,卢森堡MAPRE公司;

冲击试验机:XJU-22型,承德试验机有限责任公司;

电子万能试验机:SANS CMT4204型,深圳市新三思试验设备有限公司;

数字型欧姆表:SD-2002型,上海乾峰电子仪器有限公司。

1.3 试样制备

将PP和SBS按配比混合均匀,用双螺杆挤出机挤出造粒,然后加入计量好的CB进行第二次挤出造粒。用注塑机将粒料注塑成CB填充PP/SBS复合材料试样。采用同法制得纯PP试样和PP/CB复合材料试样。

另取一部分CB填充PP/SBS复合材料粒料在双辊开炼机上塑化后模压成型,裁剪成合适尺寸,制得电阻率测试试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试;

弯曲性能按GB/T 9341-2000测试;

冲击性能按GB/T 1043-1993测试;

体积电阻率按ASTM D 4496-87测试。

2 结果与讨论

2.1 SBS对复合材料导电性能的影响

将质量分数15%的CB添加到不同配比的PP/SBS共混体系中,制得CB填充PP/SBS导电复合材料,其导电性能如图1所示。由图1可见,在基体中

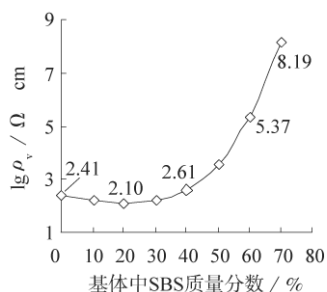


图1 CB填充PP/SBS共混体系的体积电阻率

SBS的质量分数小于等于20%范围内,复合材料的体积电阻率 ρ 随着共混体系中SBS含量的增加而减小,当PP/SBS质量比为80/20时其体积电阻率下降至最低点,仅为PP/CB复合材料的49%,而后又随SBS含量的增加而上升。

如何解释这一实验现象涉及CB究竟富集在哪一相中,现就这一问题进行探讨。

在PP/SBS共混体系中,当SBS含量较低时,SBS作为分散相在连续相PP中形成“海岛结构”。此时SBS粒子必然被大量的PP相所包覆,若CB富集在SBS相中,富集于SBS内的CB电子不可能越过SBS微粒间的PP层所形成的势垒产生导电通路,也就不可能形成如图1所示的材料体积电阻率发展趋势。相反,如果CB富集在PP相中,当SBS作为分散相并且含量较低时,PP相中的CB能够均匀地分散且在单位体积中的分布密度增大,从而更易于产生导电通路,使此时的复合材料表现出优良的导电性能,因此推论在PP/SBS共混体系中CB富集在PP相中。

在PP/SBS共混体系中随SBS含量的持续升高, R_v (PP与SBS的体积比)值不断减小,当 $R_v < 1$ 后,PP连续相的形态受到破坏甚至逐渐由聚集相转变为分散相时,富集在PP相中的CB由于PP相形态的变化,使得粒子间形成导电通路的难度逐渐增大,外在表现为材料的体积电阻率随PP/SBS共混体系中SBS含量的增加而上升。

关于CB在两相共混体系中的富集情况,曾有人^[7]用两液相界面上粉末的润湿行为(见图2)来进

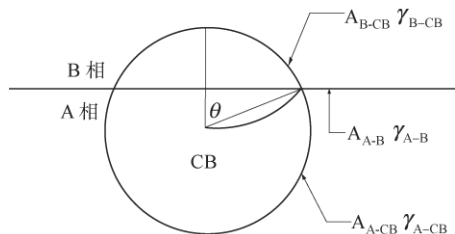


图2 A/B界面上的CB润湿示意图

行理论解释。

润湿系数可用(1)式定义:

$$\omega_a = \frac{\gamma_{A-B} - \gamma_{A-CB}}{\gamma_{A-B}} \quad (1)$$

上式为杨氏方程式, γ_{A-B} 表示A相与B相界面的张力,从而可表明:当 $\omega_a > 1$ 时,CB粒子分布在A相中;当 $-1 < \omega_a < 1$ 时,CB粒子分布在界面上;当 $\omega_a < -1$ 时,CB粒子分布在B相中。

在加工过程中使用的熔融混合温度为190℃,该温度下各组分的表面张力 γ 如表1^[8,9]所示。

表1 各组分表面张力(190℃)

组分	γ	$\gamma^{(1)} / 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	$\gamma^{(2)} / 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$
PP	19.9	19.5	0.4
SBS	24.3	23.1	1.2
CB	55.0	51.0 ~ 49.0	4.0 ~ 6.0

注:1) $\gamma^{(1)}$ 为弥散分量;2) $\gamma^{(2)}$ 为极性分量。

其界面张力可用(2)式计算,以此计算所得的界面张力见表2。

$$\gamma_{-2} = \gamma + \gamma - 4 \left(\frac{\gamma_d \gamma_d^d}{\gamma_d + \gamma_d^d} + \frac{\gamma_p \gamma_p^p}{\gamma_p + \gamma_p^p} \right) \quad (2)$$

表2 界面张力(190℃)

1相	2相	$\gamma_{1-2} / 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$
PP	CB	17.0 ~ 17.6
SBS	CB	12.0 ~ 12.5
PP	SBS	0.7

设A相为PP,B相为SBS,将表2中的各项数据代入杨氏方程,可得:

$$\text{润湿系数 } \omega_a = -7.29 \sim -7.14$$

利用润湿理论分析得到CB应分布在B相(即SBS相)中。

而推论结果和界面润湿的计算结果正好相反。这说明在填料与基体共混过程中,除界面张力外,还存在其它影响CB选择性分布的因素。

在190℃的加工温度下,PP已经达到了熔融温度,相内的粘度很低,分子链具有较大的柔顺性和活动性,CB粒子很容易进入其中。而SBS在该温度下相内粘度高,分子链的运动受到了很大的限制,阻止了填料向相内的扩散。因此尽管SBS/CB界面的张力较PP/CB小,同样会导致CB粒子优先进入PP相中。Wu Guozhang^[10]、I. Rigoberto等^[11]都曾提到过:在CB粒子选择性扩散过程中,树脂粘度或者分子链的柔顺性、运动能力往往比界面张力产生的影响更大。

CB在基体中的富集情况由于受到表面能、聚合物粘度和填料粒径等诸多因素的影响,很难找到一

个通用的规律。从平衡状态的观点看,界面能是影响共混体系中 CB 粒子分布的重要因素之一,CB 一般倾向于进入两相结合后界面能水平较低的那个基体相^[12];但从加工速度的观点来考察,基体的粘性、分子链的柔顺性、运动性是造成 CB 聚集的原因。当两种聚合物的粘度相差不大,界面能就是决定共混物基体中 CB 不均匀分布的主要因素^[17];当两种聚合物的粘度相差太大时,粘度又成了决定 CB 不均匀分布的主要因素。

2.2 SBS 对复合材料力学性能的影响

当 SBS 在 PP 中的质量分数为 20% 时,复合材料的富集效果最为突出。表 3 列出纯 PP 及 PP/CB、CB 填充 PP/SBS 复合材料的力学性能对比。

表 3 纯 PP 及 PP/CB、CB 填充 PP/SBS 复合材料的力学性能

项 目	纯 PP	PP/CB	CB 填充 PP/SBS
拉伸强度 /MPa	33	30	21
拉伸弹性模量 /MPa	1 716	2 337	1 156
断裂伸长率 /%	572	6.2	25
弯曲强度 /MPa	37	49	26
弯曲弹性模量 /MPa	1 032	1 818	1 009
缺口冲击强度 /J · m ⁻¹	21	25	122

注:CB 质量分数为 15%。

由表 3 可见,仅在 PP 中填充 CB 时,由于导电 CB 的增强作用,材料的拉伸弹性模量、弯曲弹性模量和弯曲强度都有一定程度的提高。同时因为添加的导电 CB 原生粒子为纳米级,具有一定的增韧效果,所以复合材料的缺口冲击强度也略有提高,但是由于填充量较大,增韧效果不显著。总的来说,直接用 CB 填充 PP 制备的导电复合材料的缺口冲击强度还相当低,并且断裂伸长率仅为 6.2%,材料的脆性十分明显。

在 PP 中加入增韧橡胶 SBS 后,复合材料的缺口冲击强度有了大幅度提高,为 PP/CB 的 4.9 倍,同时其断裂伸长率较之 PP/CB 也有较大提高,材料的特性由脆性向韧性转变。当然 SBS 的加入不可避免地降低了复合材料的其它强度及模量,不过由于同时加入的 CB 具有协同作用,在一定程度上减小了强度和模量的降幅。

2.3 不同含量的 CB 对导电材料富集状况的影响

用填充 CB 的方法制备导电复合材料,对每种基体都存在一个渗透阈值^[4]。在阈值范围内或远离阈值的区域,复合材料的富集效应具有显著的差异性。现选取 CB 质量分数分别为 10% (略低于 CB 在 PP 中的渗透阈值)、15% (阈值范围内)、20% (高于渗透阈值) 三个点,比较了不同 CB 含量时的富集

效果,结果如图 3 所示。由图 3 可见,CB 质量分数为 20% 时,复合材料体积电阻率的最大值与最小值相差 2 个数量级,基体 PP/SBS 的质量比为 80/20 时,体积电阻率为 PP/CB 的 57%;当 CB 质量分数 15% 时,其体积电阻率的最大值与最小值相差 7 个数量级以上,基体 PP/SBS 的质量比为 80/20 时,体积电阻率为 PP/CB 的 49%;而当 CB 的质量分数为 10% 时,PP/CB 体系的体积电阻率在 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,采用 PP/SBS 质量比为 80/20 的基体后,材料的体积电阻率大幅下降至 $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$,降幅达 6 个数量级以上,但是基体 PP/SBS 的质量比达到 60/40 后,体积电阻率又升至 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

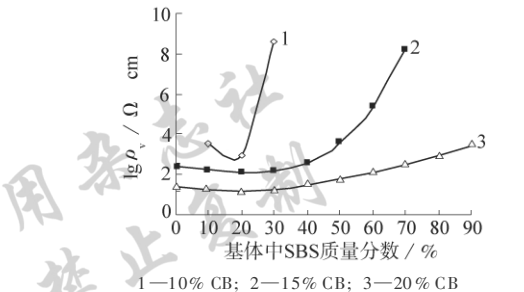


图 3 不同含量 CB 填充 PP/SBS 体系的体积电阻率 (当体积电阻率超过 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 时,无法测得具体数值,图中不再标明)

这是因为 CB 含量在渗透阈值附近时,CB 含量的微小变化都将引起材料导电性能的大幅跃迁。图 3 的 3 条曲线中,CB 质量分数为 10% 时, C_p (CB 在 PP 相中的含量) 正好在 PP 的阈值点 C_i (CB 在 PP 相中达到渗透阈值时的含量) 以下,即在纯 PP 基体中 CB 含量刚好未能达到形成导电通路的程度,所以材料表现出绝缘性。由于在 PP/SBS 共混体系中 CB 粒子优先进入 PP 相,当在 PP 中加入少量 SBS 后,使得 C_p 上升,恰好达到 C_i 以上,足以在 PP 相内形成导电通路,同时又因为基体中 PP 占了绝大部分,具有相当完整的连续结构,其结果使复合材料表现出导体特征,体积电阻率急剧下降。SBS 含量进一步增加时,虽然 CB 在 PP 相中可以形成导电通路,但是 PP 相本身结构受到破坏,相对于整个复合材料而言同样不能形成完整的导电通路,材料再次表现出绝缘特性。

CB 与 PP、SBS 的混合仅仅是优先选择进入的关系,并非完全不存在于 SBS 相中。当 CB 与基体混合时,大部分 CB 粒子优先进入 PP 相达到较高的含量,还有一部分 CB 粒子进入了 SBS 相,只是在该相中的含量较低。但是在 CB 含量较高(如图 3 中

的曲线 3) 时进入 SBS 相的 CB 含量 C_1 同样也可以达到渗透阈值 C_2 [CB 在 SBS 相中达到渗透阈值时的含量 ($C_2 > C_1$)]。当 $R_v = 1$ 时, 随 SBS 含量的增加, C_p 增加, 同时由于 SBS 含量较小, 对 PP 相结构破坏不严重, 综合结果使复合材料的体积电阻率下降。但是该 CB 含量下 PP 相中的导电通路已经存在, 所以体积电阻率下降不明显。当 R_v 略大于 1 时, 进一步增加 SBS 含量, 虽然 C_p 仍有增加, 但是 PP 相结构受破坏占据主导因素, 使得材料的体积电阻率有所上升。继续增加 SBS 含量直至 $R_v < 1$ 后, SBS 成为连续相, 由于添加的 CB 较多, 使得 $C_s > C_2$, 即 SBS 相中也存在导电通路, 只是 $C_s < C_p$, 所以复合材料的体积电阻率会进一步增大, 但又不至于表现出绝缘特性。当 CB 含量适中(大于等于 C_1 , 但又不是很大) 时, 富集情况介于上述两种情况之间。

图 3 的 3 条曲线表明, 复合材料的导电性都在 PP/SBS 的质量比为 80/20 时达到最优值。这说明 PP/SBS 基体在该比值下连续相内富集的 CB 含量和结构的连续性达到最优化。

3 结论

利用 CB 在不同基体中具有选择性分布这一特性, 采用质量分数为 20% 的 SBS 改性 PP, 然后在 PP/SBS 基体中再填充 CB, 制得导电复合材料。这种工艺不仅可以实现质量分数为 10% 的 CB 填充即可达到导体范围的体积电阻率, 而且可以使导电复合材料的缺口冲击强度比 PP/CB 复合材料提高 4.9 倍。当 CB 在 PP 相中的含量为 CB 在 PP 相中的渗透含量附近时, CB 含量越小, 富集效果越明显。

CONDUCTIVE COMPOSITE BASED ON SBS MODIFIED PP

Zhang Lumin, Dai Gance

(Polymer Processing Lab, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT Conductive composite based on SBS modified PP is prepared. The electrical performance and mechanical property of the composite are studied. The influence of different carbon black content to enrichment effect of the composite is also discussed. The results show that 20% SBS in PP/SBS blends highly improves the conductivity and tenacity of composite on the condition of the same carbon black content, and the enrichment effect is more obvious at 10% carbon black content.

KEYWORDS polypropylene, SBS, carbon black, conduction, enrichment, toughening

神马集团攻克 PVC 残留物超标难题

神马集团旗下氯碱公司聚氯乙烯厂最近攻克 PVC 树脂残留氯乙烯长期超标的技术难题, 将 PVC 树脂一级品率由 60% 提高到 95%, 创历史最好水平。

残留氯乙烯超标是影响 PVC 树脂质量指标的一个重要因素。长期以来由于该公司聚氯乙烯厂的脱除树脂残留氯

参考文献

- [1] 张清华, 陈大俊. 炭黑填充聚丙烯复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3): 213-215.
- [2] 林静, 李福刚. 炭黑-聚丙烯复合型导电高分子材料的电热性能研究[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 1997, 24(4): 89-92.
- [3] 董晓武, 李长江. 炭黑(碳纤维)-聚丙烯复合型导电高分子材料的电学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 1992, 8(6): 89-92.
- [4] Miyasaka K, Watanabe K, Jojima E, et al. Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content[J]. Journal of Materials Science, 1982, 77: 1610-1616.
- [5] 刘勇刚, 刘素琴, 李晓刚, 等. PP/SEBS 基导电复合材料的研制[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(1): 15-18.
- [6] Veenstra H, Van Lent B J J, Van Dam J, et al. Co-continuous morphologies in polymer blends with SEBS block copolymers[J]. Polymer, 1999, 40: 6661-6672.
- [7] Masao Sumita, Kazuya Sakata, Shigeo Asai, et al. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black[J]. Polymer Bulletin, 1991, 25: 265-271.
- [8] Wu Souheng. Polymer Interface and Adhesion[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1982: 68, 89.
- [9] 程传焯. 表面物理化学[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1995: 89.
- [10] Wu Guozhang, Shigeo Asai, Masao Sumita, et al. Entropy penalty-induced self-assembly in carbon black or carbon fiber filled polymer blends[J]. Macromolecules, 2002, 35: 945-951.
- [11] Rigoberto I, Alfredo M, Luis F, et al. Influence of the blend viscosity and interface energies on the preferential location of CB and conductivity of BR/EPDM blends[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2003, 76(4): 969-978.
- [12] 胡福增, 陈国荣, 杜永娟. 材料表面[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2001: 97.

乙烯的主要设备气提塔能力小, 致使生产的 PVC 树脂中残留氯乙烯含量偏高, 严重制约了 PVC 树脂一级品率的提高。2006 年 8 月该公司完成 5 万 t/a 的安全性技改扩规项目后, 一座新的 10 万 t/a 气提塔投入运行, 经反复调试, 最终确定了各项指标控制的佳操作范围, 一举将 PVC 树脂一级品率提高了 35%。(化工报)