

炭黑填充聚乙烯导电复合材料的性能研究

齐兴国 丁乃秀 何美玲 黄兆阁 李 伟 刘光烨

(青岛科技大学新材料研究重点实验室,青岛 266042)

摘要 研究了炭黑填充聚乙烯导电复合材料的性能及增容剂对其性能的影响。结果表明,炭黑填充聚乙烯导电复合材料具有明显的渗滤效应,当炭黑含量为 12% 时,复合材料具有较好的导电性能;增容剂(乙烯/辛烯)共聚物(POE)和马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH)的加入对复合材料的导电性能没有造成太大的影响,却较好地改善了其冲击强度,加入 POE 还能有效地改善复合材料的加工性能,并在一定用量范围内提高其热变形温度。

关键词 高密度聚乙烯 炭黑 导电复合材料 增容剂

复合型导电高分子材料是高分子材料与导电物质通过分散复合、层压复合及形成表面导电膜等方式构成的一种功能高分子材料。其中分散复合型导电高分子材料通常是填充导电粒子或导电纤维,如炭黑、碳纤维、金属粉、金属纤维、金属化玻璃纤维等。炭黑是目前应用最广、用量最大的导电填料,其体积电阻率为 $0.1 \sim 10.0 \Omega \cdot \text{cm}$,导电性能稳定持久,可以大幅度提高材料的导电性能($1 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$),因此炭黑填充导电高分子材料的导电效果好,被广泛应用于抗静电和导电材料、自控温发热材料、压敏导电胶、电磁波屏蔽等领域^[1,2]。但炭黑加入到高分子材料中之后对其力学性能和加工性能有着显著的影响。因此在设计导电高分子复合材料的性能时必须在导电性能、力学性能、加工性能三者之间选择一个合适的平衡点^[3]。笔者采用线性低密度聚乙烯(LLDPE)为基体树脂,将其与经表面处理的导电炭黑共混制得炭黑母粒,然后将母粒与高密度聚乙烯(HDPE)熔融共混制得导电复合材料,并添加增容剂以改善复合材料的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

HDPE: DMD 7006A, 齐鲁石化有限公司;

LLDPE: 7042, 齐鲁石化有限公司;

(乙烯/辛烯)共聚物(POE): 8108, 美国杜邦公司;

马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH): 自制;

导电炭黑: HG-4, 淄博临淄华光化工厂;

无水乙醇: 分析纯, 烟台三和化学试剂有限公司;

钛酸酯偶联剂: NDZ-101, 南京曙光化工厂。

1.2 主要设备及仪器

平行双螺杆挤出机: KS-20 型, 昆山科信橡塑

机械有限公司;

全电脑注塑机: JM128MKIII-C 型, 震雄机器厂有限公司;

加硫成型机: GT-7014-A10C 型, 高铁科技股份有限公司;

双辊开炼机: XSK-160 型, 上海橡胶机械一厂;

热变形、维卡软化点温度测定仪: XRW-300 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

高阻计: ZC46A 型, 上海第六电表厂;

摆锤式冲击试验机: XCJ-50 型, 承德宝华仪器有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪: XNR-400 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机: RGL-20A 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司;

炭黑分散检测仪: 台湾晔中公司。

1.3 试样制备

将炭黑在高速混合机中于 50℃ 预混 15 min, 然后加入一定量的溶于无水乙醇的钛酸酯偶联剂, 升温至 100℃, 混合 40 min 后出料, 室温下停放 24 h 以挥发掉多余的溶剂。

将经表面处理的炭黑与 LLDPE 按一定比例混合, 在双螺杆挤出机中挤出造粒得炭黑母粒。

将炭黑母粒与 HDPE 按不同比例(炭黑的质量分数依次为 3%、6%、8%、10%、12%、15%)混合, 加入一定量的增容剂 POE 或 PE-g-MAH, 混合均匀后用双螺杆挤出机挤出造粒。所得粒料用注塑机注射成力学性能测试试样; 将粒料在双辊开炼机上于 130℃ 塑炼 15 min, 拉片出料后剪裁、叠加, 在加硫成

型机上于 150℃、5 MPa 下压制 10 min, 在室温、10 MPa 下快速冷却制得电性能测试试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试;

热变形温度按 GB/T 1634-1989 测试;

MFR 按 GB 3682-2000 测试;

电性能用高阻计测试。

2 结果与讨论

2.1 炭黑填充聚乙烯导电复合材料的性能

(1) 导电性能

通常炭黑含量较低时, 复合材料的电阻率变化很小, 随着炭黑含量的增加, 复合材料的电阻率下降, 但电阻率的下降与炭黑含量并不成正比, 而是有一个狭窄的突变区域, 在此区域内炭黑含量的细微变化均会导致电阻率的显著变化, 这种现象通常称为“渗滤”现象^[4]。炭黑含量的临界值通常称为“渗滤阈值”, 炭黑含量小于此值时复合材料的电阻率很大, 而高于此值时电阻率迅速下降。

图 1 示出炭黑含量对复合材料表面电阻率(ρ_s)的影响。由图 1 可以看出, 当炭黑含量小于 3% 时, 随着炭黑含量的增加, 复合材料的表面电阻率略有下降, 但数量级都大于 12。从曲线上看, 这一段比较平坦, 复合材料仍然表现为绝缘性质, 电阻率的下降只是由于炭黑的掺杂作用引起的, 复合材料还没有形成导电通路。当炭黑含量由 3% 增加至 12% 时, 复合材料的表面电阻率降低了近 10 个数量级, 这是因为随着炭黑含量的增加, 炭黑粒子之间的距离逐渐减小, 可能出现粒子相互接触的情况, 当炭黑粒子可以相互接触或足够接近时, 通过隧道效应或电子跃迁形成连续的导电通路或导电网络, 因而表面电阻率急剧下降。当炭黑含量超过 12% (高于渗滤区) 后导电通路变得密集, 复合材料由于炭黑粒子相互接触而导电, 形成了完整的导电通路, 此时随

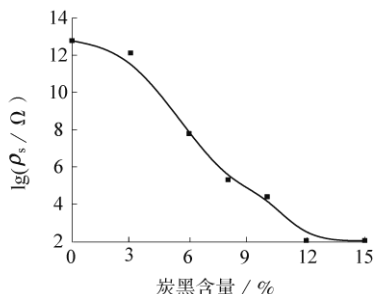


图 1 炭黑含量对复合材料表面电阻率(ρ_s)的影响

着炭黑含量的增加, 复合材料的表面电阻率不再有明显的变化。

图 2 为炭黑填充聚乙烯导电复合材料中的炭黑分散照片(白点为炭黑粒子)。由图 2 可以看到, 当复合材料中炭黑含量为 3% 时, 炭黑粒子在树脂基体中的分散比较孤立, 相邻的粒子之间距离很大, 电子在复合材料中移动时仍会遇到绝缘的聚合物基体, 难以形成良好的导电网络, 因此导电性较差; 而当炭黑含量为 12% 时, 炭黑粒子间的距离变得很小而呈接触状态, 可以形成理想的导电网络, 因此导电性得以迅速提高, 但同时可以看到, 炭黑粒子在树脂基体中有轻微的团聚现象, 说明炭黑粒子没有得到较好的分散。



a—炭黑含量 3%; b—炭黑含量 12%

图 2 炭黑在复合材料中的分散照片

(2) 力学性能

图 3 示出炭黑含量对导电复合材料拉伸强度和冲击强度的影响。由图 3 可以看出, 随着炭黑含量的增加, 复合材料的拉伸强度提高, 冲击强度降低。这是因为在复合材料中炭黑粒子被基体分割和均匀包裹, 且粒子之间的空隙全部被基体充满, 当施加张力时这些基体区段被拉开, 表现为材料的拉伸强度提高; 另一方面炭黑作为具有表面活性的粒子与若干大分子链相接触, 使大分子链的相对滑移变得困难, 且相对基体 HDPE 和 LLDPE 来说炭黑填料为高模量的硬性材料, 会导致复合材料的脆性增加, 冲击强度显著下降。

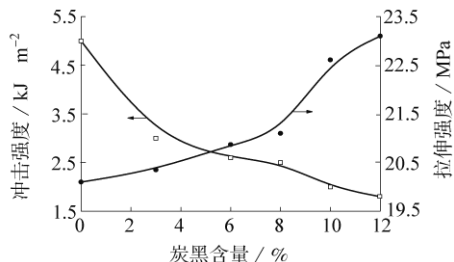


图 3 炭黑含量对导电复合材料拉伸强度和冲击强度的影响

(3) 流动性能及热性能

图 4 示出炭黑含量对导电复合材料 MFR 和热变形温度的影响。由图 4 可以看出, 随着炭黑含量

的增加,复合材料的流动性能越来越差。这是因为随着炭黑含量的增加,在剪切分散过程中炭黑粒子趋于团聚而形成较大颗粒,在剪切流动时颗粒间相互碰撞及摩擦产生流动阻力,使分子链的运动能力减弱,体系的粘流活化能增大,粘度增大,导致复合材料的流动性降低。当复合材料中炭黑含量为12%时,MFR下降到0.4 g/10 min,严重影响到复合材料的加工流动性。为了改善这种情况,应该在保证复合材料导电性能的前提下尽量减少炭黑的用量或加入某些其它助剂。复合材料的热变形温度也随着炭黑含量的增加而降低,这主要是由于炭黑含量的增加使复合材料中LLDPE含量增加造成的,因为LLDPE的玻璃化转变温度要比HDPE低许多。

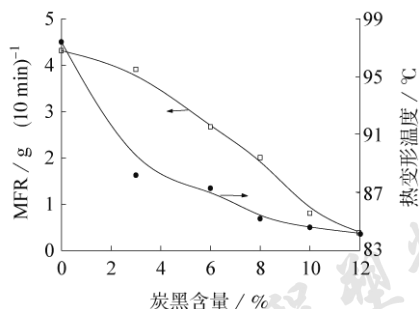


图4 炭黑含量对导电复合材料 MFR 和热变形温度的影响

2.2 增容剂对炭黑填充聚乙烯导电复合材料性能的影响

随着炭黑含量的增大,炭黑与基体树脂的相容性变差,炭黑在体系中分散不均匀而极易呈聚集状态,产生应力集中,导致复合材料的力学性能下降,所以有必要选用合适的增容剂来改善复合材料的力学性能。笔者研究了 POE 和 PE-g-MAH 对 12% 炭黑填充聚乙烯导电复合材料性能的影响。

(1) 导电性能

图5示出增容剂用量对导电复合材料表面电阻率(ρ_s)的影响。由图5可以看出,随着增容剂用量的增加,复合材料的表面电阻率增幅不是很大,说明

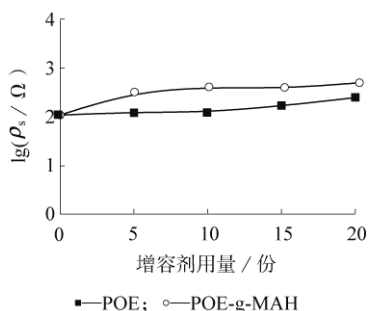


图5 增容剂用量对导电复合材料表面电阻率(ρ_s)的影响

增容剂的用量在一定范围内不会对复合材料的导电性能造成太大影响。

(2) 力学性能

图6示出增容剂用量对导电复合材料拉伸强度和冲击强度的影响。由图6可以看出,POE的加入使复合材料的拉伸强度降低,这是由POE本身的强度较低引起的;PE-g-MAH的加入也使得复合材料的拉伸强度降低,这可能是因为加入PE-g-MAH后各组分间的界面张力降低所致。在导电复合材料中加入两种增容剂后其冲击强度均大幅度提高,其中POE的改性效果明显好于PE-g-MAH,当POE用量为20份时复合材料的冲击强度由未加入增容剂时的1.8 kJ/m²增大至19.5 kJ/m²,而PE-g-MAH用量为20份时,复合材料的冲击强度仅为11.75 kJ/m²。由图6还可看出,POE用量高于15份、PE-g-MAH用量高于10份时对复合材料冲击性能的贡献已不是很大,为了不影响复合材料的导电性能,POE和PE-g-MAH用量不宜过大,POE的用量以10~15份为宜;PE-g-MAH的用量以5~10份为宜。

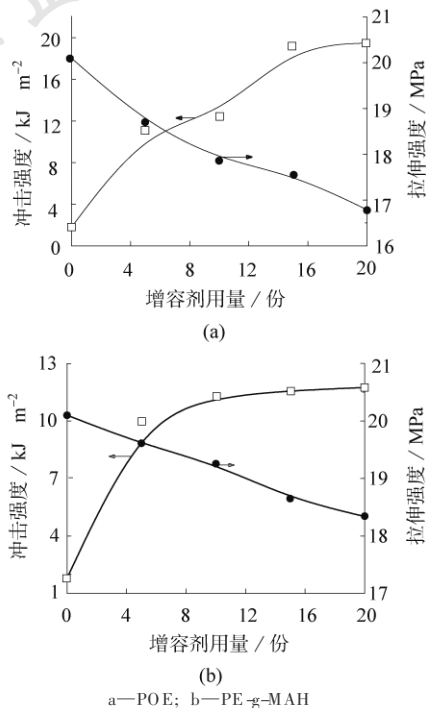


图6 增容剂用量对导电复合材料拉伸强度和冲击强度的影响

(3) 流动性能及热性能

图7示出增容剂用量对导电复合材料MFR和热变形温度的影响。由图7可以看出,当POE用量较少时,随着POE用量的增加,复合材料的MFR提高;而PE-g-MAH的加入却使复合材料的MFR下

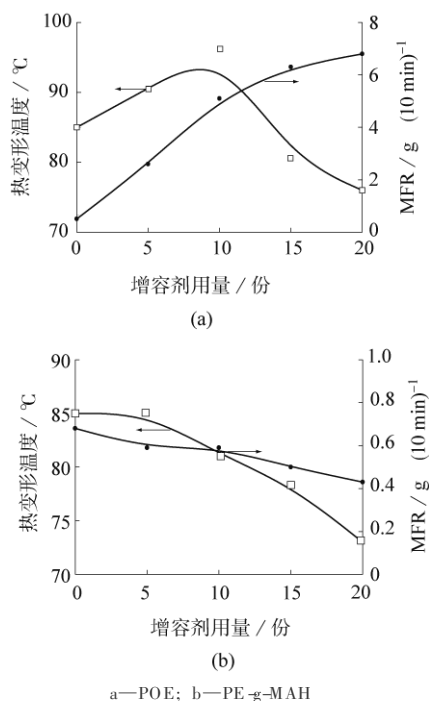


图 7 增容剂用量对导电复合材料 MFR 和热变形温度的影响

降。这是因为 POE 的加入改变了聚乙烯的结晶形态和结构, POE 起到增韧润滑的作用, 使聚乙烯更易流动, 从而使复合材料的 MFR 提高; 而 PE-g-MAH 则能增大炭黑粒子与基体间的结合力, 使其分子链更容易缠结, 从而使复合材料的流动性能下降。从图 7 还可看出, 随着 POE 用量的增加, 复合材料的热变形温度先升高后降低; 而随 PE-g-MAH 用量

的增加, 复合材料的热变形温度一直呈下降趋势。这说明 POE 的加入能有效地改善复合材料的加工性能并在一定用量范围内能够提高材料的热变形温度, POE 的改性效果优于 PE-g-MAH。

3 结论

(1) 炭黑填充聚乙烯导电复合材料具有明显的渗滤效应, 当炭黑含量为 12% 时, 复合材料具有较好的导电性能。

(2) 炭黑的加入降低了导电复合材料的冲击强度, 当复合材料中炭黑含量为 12% 时, MFR 下降到 0.4 g/10 min, 对复合材料的加工成型不利。

(3) POE 和 PE-g-MAH 的加入均较好地改善了导电复合材料的冲击性能, POE 的加入还能有效地改善导电复合材料的加工性能, 并在一定用量范围内能提高其热变形温度。POE 的用量以 10 ~15 份为宜, PE-g-MAH 的用量以 5 ~10 份为宜。POE 的改性效果优于 PE-g-MAH。

参考文献

- 黄兴. 炭黑填充型导电塑料的研究与应用现状. 中国塑料, 2000, 14(12): 17
- 王建颖, 郭晓明, 李艳霞, 等. LDPE/EPM/炭黑导电复合材料的研究. 工程塑料应用, 2004, 32(7): 15
- 张宇光, 李霞. 热塑性弹性体增韧聚丙烯的研究. 哈尔滨理工大学学报, 2003, 8(2): 83
- 杨小利, 王钧, 付杰, 等. 导电复合材料的研究. 玻璃钢/复合材料, 1997(5): 28

STUDY ON CONDUCTIVE COMPOSITES OF PE/CARBON BLACK

Qi Xingguo, Ding Naixiu, He Meiling, Huang Zhaohe, Li Wei, Liu Guangye

(Key Laboratory of Advanced Materials, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

ABSTRACT The properties of high density polyethylene (HDPE) /carbon black conductive composites and the effects of POE and PE-g-MAH on the properties of the composites were studied. The results showed that the composites exhibited percolation threshold effect obviously and the composites had preferable conductive property when carbon black content was 12%. The addition of POE and PE-g-MAH compatilizers made the toughness of conductive composites improved obviously and the electrical conductivity changed slightly. The processability of the conductive composites was improved by adding POE and the heat distortion temperature was increased when POE content was in a certain range.

KEYWORDS high density polyethylene, carbon black, conductive composite, compatilizer

2006 年工程塑料市场增幅预计为 15% ~18%

中国工程塑料市场今年的增长率将高于 2005 年, 预计增幅为 15% ~18%。电子电气行业仍将是主要应用领域; 汽车、建筑、高档包装材料、体育健身器材和医疗器械行业应用将大幅增长; 玩具行业由于聚氯乙烯 (PVC) 使用受到限制, 有可能转为使用工程塑料, 将成为新兴领域。

2006 年中国工程塑料领域的尼龙 (PA) 消费量预计为 26 万 t, 其中 PA6 占 65%、PA66 占 27%、长碳链 PA 和耐高

温 PA 占 8%; 随着光盘、建材和包装市场的快速发展, 预计 2006 年聚碳酸酯消费量在 82 万 t 左右; 预计 2006 年聚甲醛的消费量超过 22 万 t, 消费领域主要集中在电子电气和日用消费品方面, 其中电子电气约占 45%、日用消费品占 20%、汽车工业占 15%、机械占 8%、其它占 12%; 随着汽车电器国产化程度的提高, 聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 在汽车上的应用会有较大幅度增长, 预计 PBT 的消费增长率会超过 15%。

(塑料加工中心)