

PET/PE/CB 导电母料的研制

王执中 王仲文

(浙江七色鹿色母粒有限公司,诸暨 311822)

摘要 采用分离喂料技术在聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/聚乙烯(PE)共混物中加入导电炭黑(CB),通过布斯往复式脉动挤出机熔融共混、挤出造粒,制备了综合性能较好的纤维级 PET/PE/CB 导电母料。研究发现,以 PET/PE 不相容共混物代替 PET 作母料的基体树脂,能以较低的 CB 用量获得较好的导电性能;CB 的质量分数为 15% 时,母料的体积电阻率随 PET 用量的增加呈先减小后增大的趋势,在 PET 与 PE 的质量比为 60/40 时,母料的体积电阻率最低。

关键词 导电性 母料 PET PE 共混物 炭黑

一般情况下炭黑(CB)填充导电母料的体积电阻率随 CB 用量的增加而降低,但 CB 用量的增加会使导电母料的表现粘度增加而影响母料的分散流动性能,易引起材料力学性能的大幅度降低。

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)导电母料不但用于片材包装领域,而且广泛应用于 PET 纺丝,故除重点保证母料的导电性外,还必须兼顾它的可纺性,在不影响导电性的前提下应尽量降低 CB 的用量。笔者采用分离喂料技术,以 PET/聚乙烯(PE)共混物作为导电母料的基体树脂,研制出导电性、可纺性和力学性能均衡的导电母料。

1 实验部分

1.1 原材料

PET 切片:纤维级, $[\eta] = 100 \text{ cm}^3/\text{g}$, 中国石化仪征化纤股份有限公司;

PE 切片:密度 0.96 g/cm^3 , 中国石化燕山石化公司;

导电 CB(简称 CB):XC72(粒径 46 nm), C305(粒径 87 nm), 美国卡博特公司;

分散剂:市售。

1.2 仪器、设备

高速搅拌机:张家港市轻工机械厂有限公司;

布斯往复式脉动挤出机:SWL-70 型,长径比为 36, 江阴市新达塑料机械有限公司;

高阻计:上海第六仪表厂;

电子单纤强力仪:承德市金建检测仪器有限公司;

真空烘箱:WMS-08 型,马剑电热烘箱厂。

1.3 试样制备

将 PET 切片和 PE 切片在真空度为 0.09 MPa 的真空烘箱中烘干;将 CB 置于高速搅拌机中于温

度为 $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下边搅拌边将分散剂以喷雾形式喷入 CB 中。然后用分离喂料技术,分别将 CB 加入到熔融状态的 PET 及 PET/PE 共混物中,经挤出切粒制成 PET/CB、PET/PE/CB 导电母料。并制成性能测试用标准试样。

1.4 性能测试

体积电阻率按 ISO 3915-1981 测试,室温 23°C , 升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

溶解性试验:采用苯酚的四氯乙烷溶液(质量比为 50/50)作为 PET 的溶剂,二甲苯作为 PE 的溶剂。然后将配比为 80/20/15 的 PET/PE/CB 母料分别加入不同溶剂中,溶解 18 h 后观察结果。

纤维力学性能:分别将 PET/CB、PET/PE/CB 母料在小纺丝机上制成初生纤维。用电子单纤强力仪测试纤维的力学性能。

2 结果与分析

2.1 CB 品级及用量对 PET/PE/CB 导电母料导电性能的影响

图 1 示出 CB 品级及用量对 PET/PE/CB 导电母料导电性能的影响。由图 1 可知,在相同的体积电阻率下,XC72 CB 的用量低于 XC305 CB 的用量。当然对 CB 的选用要根据具体要求而定,对 CB 品级的性能评判需根据其导电性、分散性、加工性,以及所制备材料的冲击强度、弯曲强度、表面糙度等特性来平衡比较。

CB 的结构性越高(结构性系用邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的吸收值来表征,当 DBP 吸收值 $> 1.2 \text{ mL/g}$ 时为高结构性),达到所要求导电性能的用量就越低。基体树脂、添加剂和加工成型条件等因素

也会对导电性产生影响^[1]。低表面积 of CB 在分散性和加工性上占有较大优势。

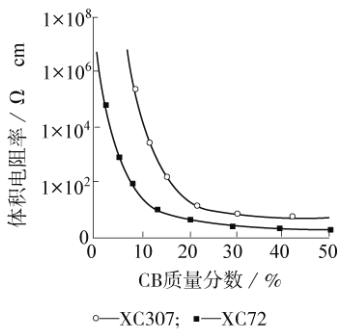


图 1 CB 的品级及用量对 PET/PE/CB 导电母料导电性能的影响

从图 1 还可看出, 2 条曲线的走势相似, CB 用量低时, 体积电阻率随 CB 用量的增加而显著降低; 当 CB 用量达到某一临界值后, 继续增加 CB 用量, 其体积电阻率降低得不明显。确定 CB 的适宜用量为 15%。

2.2 CB 在 PET/PE/CB 导电母料中的分散状态

当 CB 加入 PET/PE 共混物中时, 高温和机械剪切的作用使 CB 无规则均匀分布在共混物熔体中, 当共混物从熔融状态冷却成玻璃态的过程中, PE 结晶, 将 CB 粒子推到晶界区, 致使晶界区里 CB 粒子更加集中。在非晶区内, 熔体在冷却过程也存在体积收缩, 但收缩率很小, CB 在非晶区内冷却前后的分布状态变化不大。因此 PE 的结晶过程使原来在熔体中呈无规则均匀分布的 CB 粒子变成了主要分布在晶界区和非晶区^[1]。图 2 是 PET/PE/CB 导电母料熔融混合及 PE 重新结晶后 CB 的分布示意图。

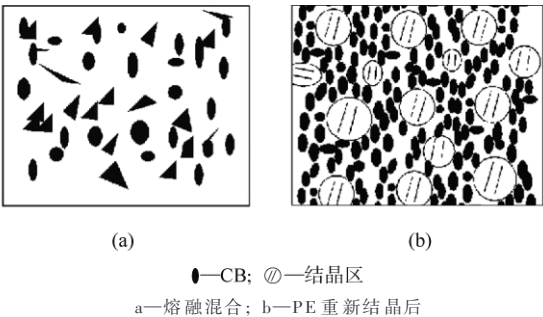


图 2 CB 在 PET/PE/CB 导电母料中的分布示意图

由图 2 可知, 对于 PET/PE/CB 体系, CB 粒子在晶界区、非晶区、晶区呈梯度分布^[2,3]。随 CB 粒子用量的增加, 粒子在晶界区的汇集浓度增加, 该区域内开始形成连续的导电网络。进一步增加 CB 用量, 晶界区 CB 粒子增多而形成导电网络, 同时随着非晶区 CB 粒子间距的变小, 参与形成导电网络的概率增大^[3]。

PET/PE 共混物属不相容体系, 界面作用使 CB 有选择地分布在其中一相或二相界面^[1,3]。笔者通过溶解性试验来确认 CB 的分布状态。PET/PE/CB 母料在苯酚混合溶剂中溶解掉 PET 后, 溶剂颜色未发生变化; 而将母料放入二甲苯溶剂中溶解掉 PE 后则溶剂完全变成黑色。这表明在 PET/PE 共混物内 CB 包容在 PE 相中。

2.3 PET/PE 共混物组成比例对母料体积电阻率的影响

固定 CB 的质量分数为 15%, 考察 PET/PE 共混物组成比例对母料体积电阻率的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 PET/PE 共混物组成比例对母料体积电阻率的影响

项 目	PET 与 PE 的质量比					
	0 100	20 80	40 60	60 40	80 20	100 0
体积电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	8.3×10^7	4.5×10^7	5.2×10^6	2.6×10^2	1.2×10^3	1.6×10^3

从表 1 可知, 当 PET 与 PE 的质量比小于 60 : 40 时, 母料的体积电阻率随着 PET 用量的增加而下降; 当 PET 与 PE 的质量比增加到 60 : 40 时, 母料的体积电阻率下降了 5 个数量级; 继续增加 PET 的用量时母料的体积电阻率会稍有上升。这种现象可以用体积排除效应来解释^[3]: 如上所述, 在 PET/PE/CB 共混物中 CB 包容在 PE 相中, 当加入少量 PET 时, PE 仍呈连续相, PET 以海岛相形式分散在 PE 相中并占据一部分 PE 相的体积, 从而使可以提供 CB 分散的 PE 相比比例减少, 直接导致 CB 在 PE 相中的相对含量的增加, 粒子间距变小, 有利于导电网络的形成。但当 PET 与 PE 的质量比增加到 60 : 40 以后, PET 相则开始产生相对的连续相^[4], 致使可以包容 CB 分散的 PE 相变得不连续, 使 CB 导电网络遭到部分破坏, 致使母料的体积电阻率有所上升。

2.4 不同组成初生纤维的性能比较

在相同的实验条件下, 分别将不同 CB 含量的 PET/CB、PET/PE/CB 母料用小纺丝机制成初生纤维, 并对初生纤维的力学性能进行测试, 结果如表 2 所示。从表 2 可见, 对于 PET/PE/CB 纤维, CB 在较低的质量分数(8%) 下便可达到与 PET/CB 和 PE /

表 2 3 种初生纤维的性能比较

纤维组成	体积电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	CB 质量 分数 / %	断裂强度 / $\text{CN} \cdot \text{dtex}^{-1}$	断裂伸长 率 / %
PET/CB	8.3×10^5	15	0.36	3.72
PE/CB	7.6×10^5	20	0.28	4.10
PET/PE/CB	8.6×10^5	8	0.74	6.35

CB 相近的体积电阻率,且力学性能优于 PET/CB 及 PE/CB。

2.5 PET/PE/CB 导电母料制备工艺对纤维性能的影响

适合于制备导电复合材料的设备有密炼机、双螺杆挤出机、单螺杆挤出机、布斯往复式脉动挤出机、法雷尔(连续混炼)挤出机等。使用布斯挤出机分离喂料技术,将 CB 加入到熔融的 PET/PE 共混物中制备的 PET/PE/CB 导电母料比双螺杆挤出机高速搅拌生产的导电母料的综合性能要好。2 种母料制备的初生纤维的性能比较见表 3。

表 3 2 种母料制备的初生纤维的性能比较

母料挤出工艺	体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	断裂强度/ $\text{CN} \cdot \text{dtex}^{-1}$	断裂伸长率/%
布斯挤出机分离喂料	8.6×10^5	0.74	6.35
双螺杆挤出机高速搅拌	8.0×10^5	0.68	6.12

3 结论

(1) 用 PET/PE 共混物代替单一 PET 作母料的

基体树脂,能以较低的 CB 用量获得较好的导电性能。

(2) 在 PET/PE/CB 共混物中,CB 分散在 PE 相中。在导电炭黑的质量分数为 15% 时,随 PET 相在 PET/PE 共混物中比例的增大,母料的体积电阻率先减小后增大,当 PET 与 PE 的质量比为 60/40 时,母料的体积电阻率最低。

(3) 导电母料的制备工艺影响初生纤维的性能,使用布斯往复式脉动挤出机分离喂料工艺制备的母料性能较双螺杆挤出机高速搅拌工艺好。

参考文献

1 喻宝龙,张宏放,莫志深.结晶聚合物中间层理论与实验佐证.功能高分子学报,1997(1):13
2 范五一.炭黑填充复合材料结晶性能的研究.高分子材料科学与工程,1994(6):146
3 雀部博之著.导电高分子材料.曹镛,叶成,朱道本译.北京:科学出版社,1989.
4 汤浩,陈欣方,罗方霞.复合型导电高分子材料 PTC 效应的研究与应用.高分子材料科学与工程,1996,12(3):6

DEVELOPMENT OF PET/PE/CB CONDUCTIVE MASTER BATCH

Wang Zhizhong, Wang Zhongwen

(Zhejiang Qiselu Master Batch Co. Ltd., Zhuji 311822, China)

ABSTRACT Carbon black(CB) was added into poly(ethylene terephthalate)/polyethylene(PET/PE) blend by discretely feeding technology and fiber grade PET/PE/CB conductive master batch with good combined properties was prepared in reciprocating pulsation extruder. The results showed that the blend at low CB content had good conductivity when using PET/PE instead of PET as the matrix; the volume resistivity of the master batch decreased at first and then increased with increase of PET content when CB content was 15%, and the volume resistivity was the lowest when the mass ratio of PET to PE was 60/40.

KEYWORDS conductivity, master batch, poly(ethylene terephthalate), polyethylene, blend, carbon black

北京星贝达化工材料有限公司

美国大湖化学公司指定经销商: 十溴联苯醚、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙、聚酯,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯(无卤阻燃 PC 用)系列阻燃剂; 抗氧剂: 1010、168、DSTP、330、GP-45(245)、TBM6(300)。

湖南嘉星铋业公司专售商: 三氧化二铋、铋酸钠(塑料用)、硫化铋(粉/块)、铋锭。

阿托菲纳(阿科玛)指定经销商: 核-壳增韧剂 MBS(E-920, C223)/ACR(D440, D320)和三元共聚增韧剂(聚酯或尼龙专用)(AX8900, LOTADER4700, LOTADER3210), EMA, EBA 等。

本公司还销售: POE、乙丙胶、SBS、SEBS、EAA、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

总公司地址: 北京上地信息路 1 号国科创业园 1-802(100085) 电话: 010-82895069 82895074
http://www.starbetter.com E-mail: sales@starbetter.com, info@starbetter.com
广州办事处: 东圃商业大厦 A-802(510660) 电话: 020-82580538 82580439
上海湖盟化工公司: 中山北路 2918 号 1-1415 (200063) 电话: 021-62164991 51272622