

PS/PA6/CB 共混体系导电性能研究^{*}

赵 超 许忠斌 冯连芳

(浙江大学聚合反应工程国家重点实验室,杭州 310027)

摘要 在哈克流变仪中将炭黑(CB)与聚苯乙烯(PS)、尼龙6(PA6)共混,研究了CB在PS/PA6/CB共混体系中的分散情况及CB含量和PS与PA6的质量比对PS/PA6/CB共混体系导电性能、微观形态的影响。结果表明,CB在PS/PA6/CB共混体系中只分散在PA6中;PS/PA6/CB共混体系的导电性能随着CB含量的增加而增强,CB的体积分数在20%~40%时,PS/PA6/CB共混体系的电导率增幅明显;PS、PA6两相的微观尺寸随CB含量增加而变小;PS/PA6/CB共混体系中PS与PA6质量比约为80/20时,PS/PA6/CB共混体系的导电性能最好。

关键词 炭黑 聚苯乙烯 尼龙6 导电性能

在高聚物共混体系中加入炭黑(CB)制备导电材料是近年来高聚物共混领域中的研究热点之一^[1~3]。用CB填充单一高聚物制备导电材料时往往需要大量的CB,以致于增加材料的熔体粘度并降低材料的力学性能。而使用多元高聚物共混体系可降低导电材料中CB的含量^[4]。多元高聚物共混体系的相分离和CB选择性地分散到某一相中的特性,使得在CB含量较低的情况下可获得导电性能优良的材料,从而避免由于CB含量过多而造成的上述材料性能缺陷。研究CB填充多元高聚物共混体系最基础的问题就是CB在多元高聚物共混体系中的分散情况及其对共混体系导电性、微观形态的影响。

J. Feng等^[5]研究了CB在聚偏氟乙烯/高密度聚乙烯(HDPE)/CB共混体系中的分散情况,发现CB主要分散在HDPE中。F. Gubbles等^[6]研究了CB在聚乙烯(PE)/聚苯乙烯(PS)/CB、PE/CB共混体系中的分散性,发现它在PE/CB共混体系中的渗透极限约为5%(质量分数),由于CB在PE/PS/CB共混体系中选择性地分散到PE中,所以在PE与PS质量比为45/55时PS的稀释作用把CB的渗透极限降低到2%(质量分数)。Y. P. J. Mamunya^[7]考察了CB在PE/聚甲醛(POM)/CB共混体系中的分散情况,发现CB选择地分散在PE、POM两相界面处。

由于PS与尼龙6(PA6)的分子极性差别很大,所以笔者研究CB在PS/PA6/CB共混体系中的分散情况时主要考察了各组分高聚物的极性差别对CB分散性的影响。以往对CB填充高聚物共混体系的研究往往停留在CB的分散状况对共混体系导电性能的影响,而没有考虑共混体系中两种高聚物组分以何种配比才更有利于在CB含量不变的情况

下使共混体系获得较高的导电性能,笔者在这方面也做了一些研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6: 1013B, 日本宇部公司;

PS: GPPS 158K, 扬子巴斯夫公司;

CB: HCB-A, 杭州瑞科化工有限公司。

1.2 主要仪器、设备

哈克流变仪: HBI System 90型, 德国Haake公司;

压机: GT-7014-A502型, 高铁检测仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FSEM): SIRION-100型, 荷兰Philips公司;

透射电子显微镜(TEM): JEM-200EX型, 日本Jeol公司。

1.3 试样制备

先将PA6在80℃真空干燥12 h, 然后按不同比例将PA6、PS、CB混合, 采用哈克流变仪在230℃、螺杆转速100 r/min下共混10 min, 再将共混物料加入直径2 cm、厚3 mm的自制钢板口模中, 在压机温度200℃下压制3 min, 然后在模具两侧盖上铜网, 重新在200℃下压制3 min, 制成试样。

1.4 性能表征

导电性能: 将试样接到万用表中形成导电通路, 读取电阻值并计算电导率。

相形态: 将试样在甲酸或四氢呋喃中浸泡10 d, 分别刻蚀共混体系中的PA6或PS, 将剩余试

^{*} 国家自然科学基金资助项目(20276060)

收稿日期: 2005-11-14

样断面进行喷金处理, 用 FSEM 观察断面的形貌。或将试样切成薄片用 TEM 观察相形态。

2 结果与讨论

2.1 CB 含量对 PS/PA6/CB 共混体系导电性能的影响

图 1 示出 PS 与 PA6 质量比为 50/50 时 CB 含量对 PS/PA6/CB 共混体系电导率(σ)的影响。由图 1 可看出, PS/PA6/CB 共混体系的导电性能随着 CB 含量的增加而增强。当 CB 体积分数为 20% ~ 40% 时, PS/PA6/CB 共混体系的电导率增幅明显, 这是因为 CB 含量在这一范围时 PS/PA6/CB 共混体系中逐渐形成较为完善的导电通路所致。而当 CB 体积分数小于 20% 时, PS/PA6/CB 共混体系基本不导电, 其原因在于 CB 含量过小, 在共混体系中 CB 粒子相距较远, 没能形成导电通路; 当 CB 体积分数大于 40% 时, 导电通路已相当完善, CB 含量接近饱和, 故共混体系的电导率随 CB 含量的增加而增强的效果不明显。

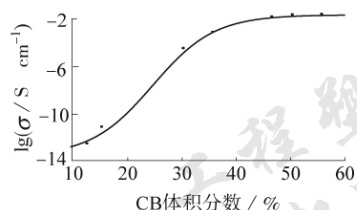


图 1 CB 含量对 PS/PA6/CB 共混体系电导率(σ)的影响

2.2 CB 在 PS/PA6/CB 共混体系中的分散情况

判断 CB 在 PS/PA6/CB 共混体系中的分散情况, 主要有电镜表征和曲线形状比较两种方法。笔者采用前者来表征 CB 在共混体系中的分散情况。图 2 是 PS 与 PA6 质量比为 50/50、CB 体积分数为 30.4% 时共混体系的 TEM 照片。图 2 表明, 共混体系呈两相结构, CB 在 PS/PA6/CB 共混体系中主要分散在一相中, 而在另一相中未出现。可通过 FSEM 照片来判断 CB 是分散到 PS 相还是分散到 PA6 相中。图 3 为 PS/PA6/CB 共混体系的断面 FSEM 照片。图 3a 表明, 当共混体系中 PA6 被刻蚀后在 PS 断面上未出现 CB 粒子。图 3b 表明, 当共混体系中 PS 被刻蚀后在 PA6 断面上有 CB 粒子。因此可以断定 CB 在共混体系中分散在 PA6 中而不分散到 PS 中。其原因在于所用的 CB 表面为极性, 它与非极性 PS 间的亲和力小于它与极性 PA6 间的亲和力。

图 4 为 PS 与 PA6 质量比为 50/50、CB 含量不同时共混体系的 TEM 照片。图 4 再次证明了 CB 在

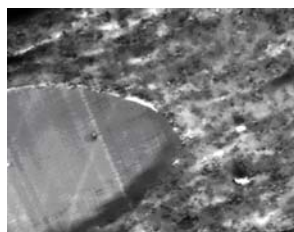
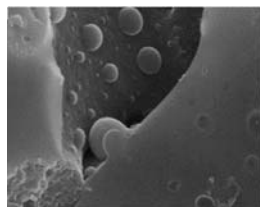
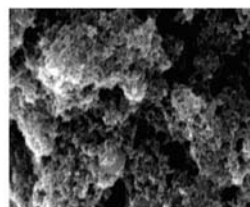


图 2 PS/PA6/CB 共混体系的 TEM 照片



(a)



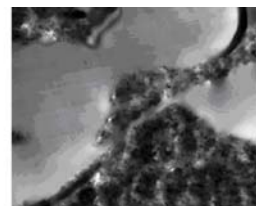
(b)

a—刻蚀 PA6; b—刻蚀 PS

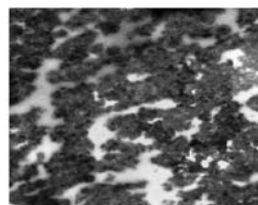
图 3 PS/PA6/CB 共混体系断面的 FSEM 照片



(a)



(b)



(c)

a—体积分数 12.7%; b—体积分数 42.2%; c—体积分数 55.9%

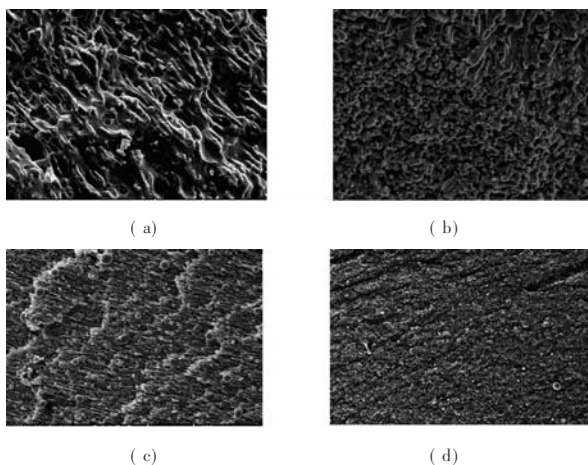
图 4 不同 CB 含量时 PS/PA6/CB 共混体系的 TEM 照片

PS/PA6/CB 共混体系中分散的选择性很强。当 CB 的体积分数为 55.9% 时它仍只分散在 PA6 中。由此可见 CB 与 PS、PA6 之间的亲和力差别很大。

2.3 CB 含量对共混体系微观形态的影响

将 PS 与 PA6 质量比为 50/50 的 PS/PA6/CB 共混体系中的 PA6 刻蚀, 观察其微观尺寸随 CB 含量的变化情况, 结果如图 5 所示。图 5 表明, 随着 CB 含量的增多, PS 相的微观尺寸减小。将共混体系中的 PS 刻蚀, PA6 相的微观尺寸也随着 CB 含量的增加而减小。

分析其原因, 这是由于在 PS/PA6/CB 共混体系中 CB 分散到 PA6 相中, 降低了 PA6 表面自由能, CB 含量越多, PA6 表面自由能降低越明显, 而表面自由能的降低有利于 PS 与 PA6 更好地混合, 最终



a—体积分数 12.7%; b—体积分数 30.4%;
c—体积分数 42.2%; d—体积分数 55.9%

图5 不同CB含量时PS/PA6/CB共混体系(刻蚀PA6)断面的FSEM照片

导致共混体系中PS、PA6两相尺寸均减小。

PS、PA6两相尺寸的减小还有另一种解释,即在PS/PA6体系中加入CB后,整个体系的粘度变大,从而减缓了PS与PA6相间的界面结合速度,最终使PS、PA6两相尺寸减小。

2.4 PS与PA6质量比对共混体系导电性能的影响

固定CB体积分数为30.4%,考察PS与PA6质量比对共混体系电导率(σ)的影响,结果如图6所示。由图6可知,PS/PA6/CB共混体系的电导率随着PS与PA6质量比增加而先增大后减小。

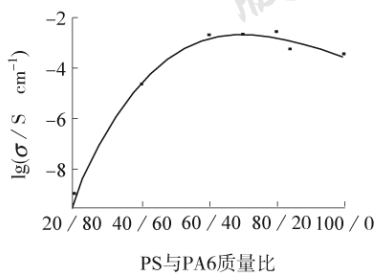


图6 PS与PA6质量比对PS/PA6/CB共混体系电导率(σ)的影响

这是因为当PS与PA6质量比很小,即PA6用量相对PS用量很多时,PA6在该体系中呈连续状态,此时等量的CB分散到较多的PA6中,使PA6中CB密度很低,加之PA6本身的渗流阈值很大^[3],所以此时PS/PA6/CB共混体系的导电性能很差。随着PS与PA6质量比增加,等量的CB分散到相对少量的PA6中,CB在PA6中的密度增大(接近并超过PA6的渗流阈值),PS/PA6/CB共混体系的导电性能增强。当PS与PA6质量比达到80/20时,CB在PA6中的密度进一步增大,虽然此时PA6在PS/

PA6/CB共混体系中不再是连续相,但由于CB填充使PA6分散相之间的距离足够小(CB包裹在PA6表面增大了PA6分散相体积),以致PA6分散相中的CB粒子间的距离足够小,使电子能够跃迁分散相之间的高聚物隧道结^[8],从而保证体系仍然具有导电通路,所以PS/PA6/CB共混体系的电导率仍会继续增加。但是当PS与PA6质量比继续增加时,CB在PA6中逐渐达到饱和,多余的CB均匀地分散到PS中,这样就降低了PA6富集CB的效果,使得共混体系的导电性能降低。当共混体系中只有PS和CB时,CB全分散到PS中,PA6富集CB的作用消失,CB的密度低于PS的渗流阈值,PS/PA6/CB共混体系的导电性能降到最低点。

3 结论

PS/PA6/CB共混体系的导电性能随着CB含量的增加而增强,CB在共混体系中的体积分数为20%~40%时其电导率增幅很大;而当CB体积分数小于20%时,共混体系基本不导电;当CB体积分数大于40%时,共混体系的电导率随CB含量增加而增大的效果不明显。CB与PS、PA6之间的亲和力差别很大,CB在PS/PA6/CB共混体系中分散在PA6中而不分散到PS中。随着CB在PS/PA6/CB共混体系中含量的增加,PS、PA6两相的尺寸明显减小。PS与PA6质量比约为80/20时PS/PA6/CB共混体系的导电性能最好。

参考文献

- 1 窦强,赵石林,王旭,等.PVDF/炭黑导电复合材料研究.工程塑料应用,1998,26(11):7
- 2 万影.炭黑-丁腈橡胶涂层复合材料的导电性能.高分子材料科学与工程,1999,15:150
- 3 Jan C H. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. Advances in Polymer Technology, 2002, 21: 299
- 4 Tchoudakov R, Breuer O, Narkis M, et al. Conductive Polymer blends with low carbon black loading: Polypropylene / polyamide. Polym Eng Sci, 1996, 36: 1336
- 5 Feng J, Chan C M. Carbon black-filled immiscible blends of poly(vinylidene fluoride) and high density polyethylene: Electrical properties. Polym Eng Sci, 1998, 38: 1649
- 6 Gubbels F, Blacher S, Vanlathem E, et al. Design of electrical conductive composites: Key role of the morphology on the electrical properties of carbon black filled polymer blends. Macromolecules, 1995, 28: 1559
- 7 Mamunya Y P J. Morphology and percolation conductivity of polymer blends containing carbon black. Macromol Sci Phys, 1999, 38(B): 615
- 8 代坤.复合型导电橡胶的研究进展.广东橡胶, 2004(8):4

STUDY ON CONDUCTIVITY OF PS/PA6/CB BLEND

Zhao Chao, Xu Zhongbin, Feng Lianfang

(State Key Laboratory of Polymer Reaction Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

ABSTRACT Polystyrene (PS) , nylon 6(PA6) and carbon black (CB) are blended in Haake blender. The dispersion of CB in PS/PA6/CB blend and the effects of content of CB and mass ratio of PS to PA6 on the conductivity and morphology of PS/PA6/CB blend are studied. The results show that CB is dispersed in PA6 phase in PS/PA6/CB blend; the conductivity of PS/PA6/CB blend gets better with CB content increasing, especially when the volume fraction of CB is 20% – 40%; the microcosmic sizes of PS and PA6 phases turn small when CB content increases; the conductivity of PS/PA6/CB blend is the best when the mass ratio of PS to PA6 is about 80/20.

KEYWORDS carbon black, polystyrene, nylon 6, conductivity

欢迎订阅 《工程塑料应用》及合订本光盘
《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》及合订本光盘、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 21 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA) 千种表。2006 年定价 8.0 元/期, 全年 96 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2005 年底共 33 卷 193 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。该套合订本光盘共 4 张, 可分盘检索也可跨盘检索, 全套光盘优惠售价 500 元。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 3 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2006 年定价 8.0 元/期, 全年 48 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2005 年底共 14 卷 47 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。该合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	96	108(两本)
合计	164		745.8	800(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999	4	3.5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	
2005	6	7.5	45	93
2006	6	8	48	
合计	53		282	240(优惠)

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐 号: 1602001209014424079