

LDPE/EPM/炭黑导电复合材料的研究^{*}

王建颖 郭晓明 李艳霞 付俊 余赋生 杨宇明

(中国科学院长春应用化学研究所,长春 130022)

摘要 制备了低密度聚乙烯(LDPE)/二元乙丙橡胶(EPM)/炭黑导电复合材料。用带功能基团的表面改性剂对炭黑进行表面处理,在炭黑低填充量下即获得了导电率高、综合性能优良的导电复合材料。研究了基体树脂的结构、工艺方法、炭黑的预处理、复合材料的后处理(退火)等对LDPE/EPM/炭黑导电复合材料导电性能的影响。

关键词 低密度聚乙烯 二元乙丙橡胶 炭黑 表面处理 导电复合材料

随着电子技术的快速发展和电子产品的普及,导电高分子材料的需求与日俱增,应用范围不断扩大^[1]。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 $0.1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$,导电性能稳定持久,可以大幅度调整材料的导电性能($1 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$),因此,炭黑填充的高分子导电复合材料导电效果好,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。炭黑的粒径和表面状况会影响它在聚合物中的分散,一般要对炭黑进行预处理。对炭黑的表面处理有氧化、偶联剂^[2,3]和分散剂^[4]处理、接枝^[5]等方法。

笔者采用低密度聚乙烯(LDPE)/二元乙丙橡胶(EPM)为基体,采用带功能基团的表面改性剂对炭黑粒子进行表面改性,利用熔融共混方法制得LDPE/EPM/炭黑导电复合材料,在炭黑低填充量时获得了具有良好导电性能的导电复合材料。

1 实验部分

1.1 原材料

LDPE: PETROTHENE NA 143, 美国 EQUSTAR 化学公司;

EPM: P-0680, 吉林石化公司;

炭黑: XC-72 Vulcan, 美国 CABOT 公司;

表面改性剂: 自制。

1.2 仪器与设备

高速万能粉碎机: FW80 型, 北京市永光明医疗仪器厂;

恒温真空干燥箱: ZK-82B 型, 上海实验仪器厂;

橡塑试验密炼机: XSS-300 型, 上海轻机模具厂;

平板硫化机: QYL 型, 嘉兴市大通机械厂;

高阻仪: 6517A 型, 美国 Keithley Instruments 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JAK-840 型, 日本 JEOL 公司;

原子力显微镜(AFM): SPA 300HV 型, 日本 Seiko Instruments 公司。

1.3 试样制备

称取一定量的炭黑置于真空干燥箱中, 在 80℃ 真空干燥 15 h 后, 用 1% 的带有功能基团的表面改性剂在高速混合器中干混均匀。

按配方称取 LDPE、EPM、炭黑等在密炼机中于 160℃、转速 60 r/min 条件下密炼 10 min 出料, 在平板硫化机上压制成 0.1 mm 厚的样片。压制条件为温度 180℃, 预热 5 min, 热压 5 min, 热压压力 10 MPa。将样片按标准裁成试样。

1.4 性能测试

体积电阻率: 用高阻仪测量体积电阻率。

微观形态: 将试样剪成条状并在中间剪 2~3 个缺口, 放入液氮中冷冻, 一定时间后用镊子将其掰断, 然后用 SEM 观察断面形态。

用 AFM 观察试样的表面形貌, 探针力常数 2 N/m, 共振频率 70 kHz。

2 结果与讨论

2.1 基体树脂的影响

(1) 基体树脂的选择对导电率的影响

炭黑填充导电复合材料的电性能不仅与炭黑的种类、用量有关, 而且在很大程度上还与基体树脂的性质有关。目前的方法是将炭黑尽量分布在多相聚合物的界面上, 这样对树脂的选择就相当重要, 树脂的表面张力越低、结晶度越高, 其渗透阈值就越低。选择共混树脂时以不相容而且能形成共连续相的为佳。笔者采用 LDPE/EPM 作为共混基体, 在相同炭

^{*} 国家自然科学基金(59973022)和吉林省杰出青年基金(20030103)资助项目

黑填充量下,当 EPM 含量达到一定值时,经表面处理的炭黑填充导电复合材料能够产生渗滤,而未经表面处理的却不能。这表明,经表面处理的炭黑与基体树脂之间的相互作用使树脂产生了形态结构的变化,使得导电复合材料的渗滤阈值降低。图 1 是 EPM 含量对导电复合材料体积电阻率(ρ)的影响。由图 1 可以看出,LDPE/EPM/炭黑导电复合材料三相体系中,表面处理后炭黑在 LDPE/EPM 共混物中存在着一个共连续区域,在这个区域内,炭黑分布于一相或两相的界面处,因此,其体积电阻率较低。

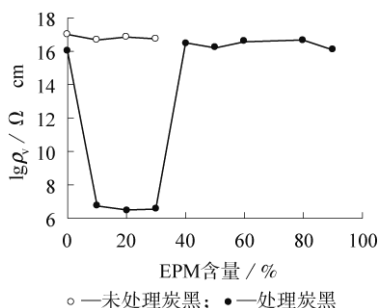
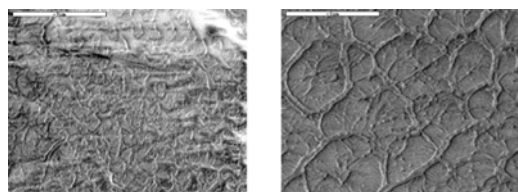


图 1 EPM 含量对导电复合材料体积电阻率的影响

(2) 基体树脂形态结构的影响

复合材料的导电性能还与基体树脂的形态结构有关。对基体树脂用 SEM 和 AFM 进行结构分析可以发现,LDPE 与 EPM 两相之间以三维网络状分布,炭黑填充其中后,炭黑粒子进入三维网络之间或两相的界面区域。对于 LDPE 与 EPM 两相而言,炭黑粒子与 EPM 相容性较好,因此,在共混过程中炭黑粒子分散在 EPM 相中,而 EPM 又作为分散相分散在 LDPE 连续相中。当炭黑粒子经过表面处理后,炭黑粒子与两相产生相互作用,炭黑粒子在 LDPE 与 EPM 达到一定配比时更容易进入两相的界面处,而表面改性剂促使了两相之间以共连续形态存在,从而在很大程度上起到了降低材料渗滤阈值的作用。图 2 为 LDPE/EPM 共混物断面的 SEM 照片。从图 2 可以看出,共混物呈现网络形貌。



a—LDPE EPM = 9/1; b—LDPE EPM = 6/4

图 2 LDPE/EPM 共混物的断面 SEM 照片

图 3 为 LDPE/EPM(8/2) 共混物表面的 AFM 相位图。从图 3 可以看出,与 SEM 形貌一样,存在两

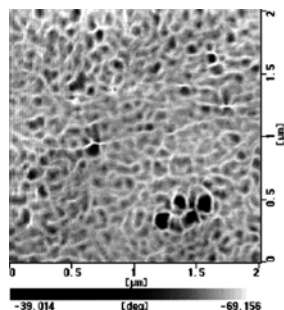


图 3 LDPE/EPM 共混物的 AFM 相位图

个清晰可辨的共连续相。相对柔软的 EPM 使相位角发生较大的滞后,表现为亮色,而相对较硬的 LDPE 则表现为暗色。由此可以判断,共混物为双连续结构,其中 EPM 相应为三维网状连续结构(见图 2b)存在于连续的 LDPE 基体中。

2.2 工艺方法对导电率的影响

复合材料的体积电阻率很高,有效混合^[6]有利于炭黑的分散,促进导电网络的形成,提高材料的导电性,但目前的加工方法都存在着一一定的缺陷,如炭黑与基体树脂混合困难;产品重复性差、力学性能损失较大;生产效率低等。如果将炭黑先均匀分布于 EPM 溶液中,蒸发溶剂后再采用熔融法加工,得到的复合材料就具有相对较低的体积电阻率。

图 4 是加工方法对复合材料体积电阻率的影响。从图 4 可以看出,采用溶剂法制备的导电复合材料在炭黑填充量较低的情况下就达到了较好的导电率,在加工方法上也比较简便,把炭黑与两相中的一相结合作为母料再与另一相共混即可,而且产品的重复性好,力学性能损失也不大,但仍存在生产效率低、溶剂回收难的问题。

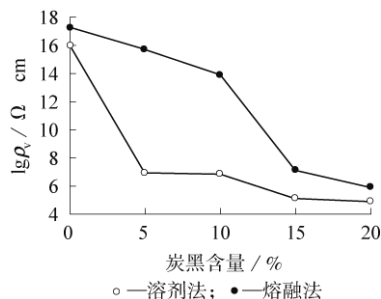


图 4 LDPE/EPM 及其炭黑填充复合材料以不同方法加工时体积电阻率随炭黑含量的变化

采用熔融共混方法添加炭黑粒子可使复合材料的体积电阻率降低,但却会破坏炭黑的结构而影响导电性,其中控制剪切时间和速度是关键技术^[7]。

2.3 炭黑预处理对导电率的影响

炭黑填充导电复合材料时,为了获得良好的导

电性且使聚合物具有综合的优良性能,一方面选择超导电炭黑,另一方面采用界面复合技术。对于界面复合通常采用氧化、偶联剂、分散剂处理炭黑粒子表面,或在炭黑表面进行接枝,以改善炭黑粒子与基体的相容性与分散性能。炭黑氧化后虽有补强作用,但导电性能也会受到影响。采用偶联处理炭黑得到的材料,当炭黑在材料中的质量比超过 10% 以上时才能表现出好的导电性。表面接枝能够改善炭黑与树脂基体间的相容性,但表面接枝处理工艺比较复杂,成本较高。笔者采用带功能基团的表面改性剂处理炭黑粒子表面。图 5 是炭黑表面处理对复合材料体积电阻率的影响。从图 5 可以看出,炭黑经过表面处理的复合材料的体积电阻率显著低于炭黑未经处理的复合材料的体积电阻率。经带功能基团表面改性剂处理过的炭黑粒子能够很好地控制炭黑填充导电材料的导电性能,从而也为设计可控导电复合材料提供了一种有效方法。

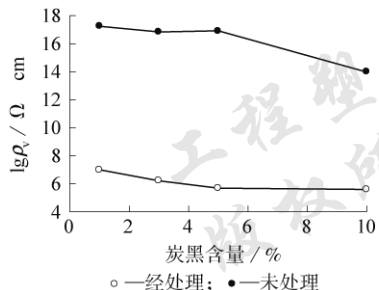
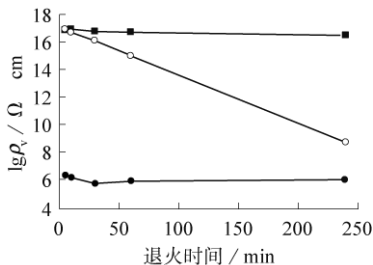


图 5 炭黑表面处理对导电复合材料体积电阻率的影响

2.4 后处理对导电率的影响

图 6 是退火时间对导电复合材料体积电阻率的影响。从图 6 可以看出,对炭黑未经处理的复合材料采用退火^[8~10]的方法进行后处理可以得到良好的导电性,而且退火时间越长体积电阻率越低,但炭黑填充量低时表现不明显,只有当炭黑填充量达到一定值能够形成导电通道时,导电复合材料的导电率才随着退火时间的延长而明显提高。对于经过表面处理的炭黑填充复合材料,退火使材料的体积电



■—3份未处理炭黑; ○—5份未处理炭黑; ●—3份经处理炭黑

图 6 退火时间对导电复合材料体积电阻率的影响

阻率降低幅度很小。其主要原因在于表面处理的炭黑与基体树脂之间的相互作用,同时也证实了表面改性剂对炭黑的表面处理起到了降低渗滤阈值的作用。

3 结论

(1) 在炭黑填充导电复合材料中,使用多种树脂共混基体比使用单一树脂基体时具有更高的导电性,这是改善材料导电性的可能途径之一。

(2) 溶剂法使炭黑与基体树脂的加工比较容易,且材料导电率的重复性、稳定性好,低填充量下即可获得综合性能良好的材料。但溶剂法也存在一些缺陷,如溶剂的选择、溶剂回收困难等。而采用带功能基团的表面改性剂处理的炭黑与基体树脂熔融共混,所得导电复合材料的综合性能与溶剂法相当。

(3) 对炭黑粒子表面进行有效的预处理及对复合材料进行后处理是获得材料优良导电性能的有效途径。

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
- Yu Gang, Zhang Minqiu, Zeng Hanmin. Carbon-black-filled polyolefine as a positive temperature coefficient material: effect of composition, processing and filler treatment. J Appl Polym Sci, 1998, 70: 559
- 王勇, 黄锐. 炭黑预处理对炭黑/HDPE 导电复合材料性能的影响. 中国塑料, 2002, 16(10): 41
- Ghosh A K, Maiti S, Adhikari B, et al. Effect of modified carbon black on the properties of natural rubber vulcanizate. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 683
- Shimomura M, Kikuchi H, Matsumoto H, et al. Attaching of poly(acrylic acid) to inorganic surface and its application to enzyme immobilization. Polym J, 1995, 27: 974
- Cembrola R J. The relationship of carbon black dispersion to electrical resistivity and vulcanizate physical properties. Polym Eng Sci, 1982, 22: 601
- 王勇, 黄锐. 炭黑复合导电高分子材料成型加工研究进展. 工程塑料应用, 2003, 31(3): 63
- Gubbels F, Jerome R, Teyssie P, et al. Selective location of carbon black in immiscible polymer blends: a useful tool to design electrical conductive composites. Macromolecules, 1994, 27: 1972
- 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
- Soares B G, Gamboa K M N, Ferreira A J B, et al. Effect of the mold temperature on the electrical properties of carbon-black-loaded polystyrene/SB block copolymer blends. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 825

STUDY ON CONDUCTIVE COMPOSITES OF LDPE/EPM/CARBON BLACK

Wang Jianying, Guo Xiaoming, Li Yanxia, Fu Jun, Yu Fusheng, Yang Yuming

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

ABSTRACT The conductive composites of LDPE/EPM/carbon black were prepared. By adding the carbon black treated by surface modifier with functional group, the conductive composites with high electrical conductivity and excellent comprehensive properties could be obtained with low carbon black content. The effect of the structure of matrix resins, processing method, pre-treatment of carbon black, post-treatment (annealing) of composites on conductive properties of LDPE/EPM/carbon black was investigated.

KEYWORDS LDPE, EPM, carbon black, surface treatment, conductive composite

兰州大庆共建全密度聚乙烯项目

大庆石化、兰州石化全密度聚乙烯项目签字仪式近日在京举行,标志着大庆石化和兰州石化乙烯改扩建主题项目全面启动。

作为国家振兴东北老工业基地的重点项目,大庆石化公司 80 万 t/a 乙烯改扩建主体工程——25 万 t/a 线型全密度聚乙烯项目采用国际领先的美国尤尼威森专利技术。该技术具有催化剂活性高、流程短、设备少,原料精度高、能耗低,产品高质且易控制等优点。项目建成后,将生产 5 大类 53 个牌号的聚乙烯产品,用于高性能磨料、容器、管材、电缆料、食品包装等生产,大庆石化的产品总量也将达 260 万 t 以上,成为中国石油最大的聚烯烃生产基地,市场竞争力和盈利能力将大幅提升,该项目将于 2006 年建成投产。(望喜)

世界 PBT 聚酯迅速扩能

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)作为一种结晶性的饱和聚酯,具有耐高温、耐湿、电绝缘性能好、耐油、耐化学腐蚀、成型快等特点,而且价格适中,相比其它工程塑料合成技术难度较低。

截至 2003 年底,世界 PBT 总生产能力为 58 万 t/a。2003 年全球 PBT 消费量约为 45 万 t(基础树脂),需求以北美为主,亚洲由于电子电器工业需求的驱动,消费量也快速增长。2003 年全球 PBT 分地区的需求量分别为:北美 14 万 t、西欧 11 万 t、日本 6.5 万 t、世界其它地区 12.2 万 t。汽车和电子电气工业消费量占全球 PBT 总消费量的 70% 左右,预计今后需求将保持年均 8% 的速度递增。

世界上 30 家 PBT 生产公司主要集中在美国、西欧、日本和韩国。全球 PBT 消费量将从 2003 年 45 万 t 增长到 2005 年 53 万 ~57 万 t。美、欧、日对 PBT 的需求仍在增长,一些新装置也在建设之中。西欧 PBT 总产能从 2000 年 20 万 t/a 增加到 2003 年 30 万 t/a。西欧 2003 年对 PBT 需求量达到 11 万 t,主要用于电子电器部件、光导纤维以及与聚碳酸酯制备掺混合金用于汽车零部件。

2004 年前,全球各大 PBT 生产商如 Ticona、杜邦、DSM、帝人、拜耳等公司将新增产能 25.5 万 t/a。Ticona 公司与 DSM 公司组建了合资企业在荷兰埃门建设 6 万 t/a PBT 装置,将于 2005 年建成。DSM 公司在当地拥有 3 万 t/a PBT 装置。Ticona 公司在美国谢尔比拥有 3 万 t/a PBT 装置。为巩固在工程塑料领域的领导地位,拜耳、杜邦联手投资 5000

万欧元成立合资企业 DuBay 公司,在德国建造世界级 PBT 工厂,初期年产量 8 万 t。新装置建在杜邦的德国 Hamm-Uentrop(乌曲普)化学工业园内,采用最新的环保和安全标准建设,该装置已于 2004 年初投产。Ticona 与帝人和 Daicel 公司(日本最大的 PBT 生产商)的合资公司 WinTech 公司在日本松山拥有 1 万 t/a PBT 装置,并又在建设 5 万 t/a PBT 装置。巴斯夫和东丽公司组建的合资企业在马来西亚关丹现有石化联合装置所在地,投资 4000 万美元建设 PBT 装置,2006 年投产时初期能力为 6 万 t/a,并可根据需要扩增至 10 万 t/a,由现有巴斯夫石化联合装置供应生产 PBT 原料的丁二醇。(钱伯章)

国产无菌包装打破利乐垄断

国产牛奶、果汁无菌枕、砖、屋顶型包装材料由温州天龙塑料企业集团公司开发成功。

该公司研制成功的无菌包装材料采用最新纸铝塑多层共挤复合技术,不需要使用密封条,产品质量达到国际同类产品水平,解决了国内无菌枕、砖、屋顶型包装材料一直被瑞典利乐公司(利乐砖、利乐枕、B 型屋顶包)控制并受利乐公司设备材料捆绑销售战略制约的问题。同时,该公司研发的纸铝塑六层共挤串联流延复合机,可生产无菌枕、砖、屋顶型包装材料用于牛奶包装,解决了以往利乐枕、砖、屋顶型包装材料在灌装时必须加密封条,灌装设备价格高(全部使用进口设备,国内设备技术无法解决)的问题。

该公司推出的无菌包装材料可用进口及国产灌装机直接灌装。用于牛奶包装经超高温杀菌,利乐枕保质期可达 45 d, B 型屋顶包达 8 个月,无菌砖达 8 个月。(王华)

最大 PP 配混造粒系统即将面世

德国科倍隆公司近日获得一张建造当今世界最大规模聚丙烯(PP)配混造粒系统的订单。该订单系统设计产量高达 55 ~60 t/h,完全可以满足当今世界级规模工厂的生产需要。据悉,该套配混造粒系统将安装在波兰最大的石化基地中。这套配混造粒系统可实现规模生产各种粘度的 PP 产品。混炼挤出机的无级变速传动装置在其中发挥了重要作用,其核心 Suprex 齿轮箱为叠合行星齿轮箱,它把定速马达的动力及速度添加至无级变速马达中。有了这种传动装置,有可能实现可变的操作螺杆速度,从而可以完成各种粘度范围内所有规格 PP 的配混造粒生产,并且低能耗高产率。该公司透露,该套系统预计将 2005 年初建成运行。(中化)