

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.04.025

聚合物/镀镍碳纤维导电复合材料的研究进展

陈彤¹, 薛平¹, 贾明印¹, 韩宇²

[1. 北京化工大学塑料所, 北京 100029; 2. 星宇盈辉(北京)科技有限公司, 北京 100124]

摘要: 综述了聚合物/镀镍碳纤维(NiCF)导电复合材料的优点及其导电机理, 介绍了该种导电复合材料的几种制备方法, 包括单螺杆挤出机法、双螺杆挤出机法、密炼机法和 Brabender 塑化仪法, 并详细地分析和总结了影响聚合物/NiCF 导电复合材料导电性的 NiCF 长度、表面改性与分散、填充量以及加工工艺等因素。

关键词: 镀镍碳纤维; 复合材料; 导电性; 电磁屏蔽性

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)04-0114-04

Research Development of Polymer/Nickel-Coated Carbon Fiber Conductive Composites

Chen Tong¹, Xue Ping¹, Jia Mingyin¹, Han Yu²

(1. Institute of Plastic Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Beijing Xingyuehui Technology Co. Ltd., Beijing 100124, China)

Abstract: The advantages and conductive mechanism of polymer/nickel-coated carbon fiber conductive composites were reviewed. The several preparation methods of the kind of conductive composites were introduced, which include single-screw extruder, twin-screw extruder, mixer method and Brabender plasti-corder. The effects such as the length, surface treatment and dispersion, addition amounts of the nickel-coated carbon fiber and processing technology on the conductivity of the conductive composites were discussed and summarized.

Keywords: nickel-coated carbon fiber; composite; conductivity; electromagnetic interference

导电塑料可分为复合型和结构型两大类, 且广泛应用于防静电材料、半导体等领域, 复合型又可分为表层导电型和填充型两大类^[1]。结构型导电塑料是高分子聚合物本身或经混杂后具有导电性能的塑料, 但由于其可加工性能差等原因, 该材料的应用较少。表层导电型导电塑料是利用电镀或化学镀等对塑料制品表层涂敷导电涂料等方法在塑料制品表面形成很薄的金属层, 从而获得导电性。但是, 该种导电塑料具有易剥离和脱层等缺点, 且该种表面处理方法对形状复杂的塑料制品有很大的局限性^[2]。填充型导电复合材料是由具有较好电绝缘性的合成树脂和具有良好导电性的填料及其它添加剂所组成^[3]。与表层导电型导电塑料相比, 填充型导电复合材料具有能一次性成型、能设计成各种复杂形状、易加工成型及成本低等优势。因此, 填充型导电复合材料比其它两类导电材料有显著的优越性。

对于填充型导电复合材料, 导电填料起到重要的作用。导电填料可分为金属类、金属氧化物类、碳素类、导电高分子类、无机盐类及复合型导电填料等, 形态多为纤维或粉末^[2]。在填充量相同的情况下, 与粉末状导电填料相比, 纤维具有长径比大、接触面积大和彼此更容易搭接等优点, 所以纤维状填料更易形成导电网络而获得较佳的导电性, 故纤维填充型导电复合材料是目前最主要和应用领域最广泛的导电塑

料^[3]。另外, 与其它纤维相比, 碳纤维具有模量高、强度大、导电性好、耐高温及良好的抗疲劳性能等优点, 且由碳纤维制备的导电性复合材料具有力学性能好、一次成型等优势^[4]。而镀镍碳纤维(NiCF)导电复合材料除具有碳纤维导电复合材料的特性外, 还大大提高了复合材料的导电性^[5]。

目前, 国内导电塑料的屏蔽效能一般在 50~60 dB 以下, 难于应用在电磁屏蔽性能要求较高的领域, 所以国内电磁屏蔽效能较高的屏蔽复合材料主要来源于进口, 且价格高, 很难满足电子产品低成本的要求。因此, 由于与其它导电塑料相比, NiCF 导电复合材料具有高导电性和良好的力学性能, 它已成为国内外研究与开发的一种重要的导电塑料。

1 纤维填充型导电复合材料的导电机理

纤维填充型导电复合材料的导电机理通常从两方面进行研究, 即导电通路如何形成和形成导电通路后如何导电。

1.1 导电通路的形成

对导电通路的形成主要是研究在给定的加工条件下加入高分子聚合物基体中的导电纤维如何达到电接触进而在

联系人: 薛平, 博导, 研究员, 主要研究成型技术与设备、环保型聚合物基塑料复合材料系列成型技术及设备

收稿日期: 2014-01-16

整体上自发地形成导电通道这一宏观组织结构的过程^[6]。导电纤维的长径比和含量是影响导电通路形成的主要因素。当导电纤维含量达到一定值,且纤维长度适宜时,导电纤维在聚合物基体中形成导电网络,体现为材料的电阻率突然下降^[7]。其中,导电纤维的临界体积分数称为临界渗滤阈值。

1.2 导电理论

关于导电通路形成后如何导电的问题,主要研究的是导电网络(导电通路)形成后载流子迁移的微观过程^[8]。由于聚合物基体中导电纤维含量的增加,会有一些纤维互相搭接或相互距离特别小,甚至小到纳米级,就会形成导电网络,即导电通道,导电纤维中的电子通过导电网络迁移产生导电现象。

2 导电复合材料的制备方法

纤维填充导电聚合物复合材料的制备方法通常要满足两个条件:(1)使导电纤维与基体树脂尽量混合均匀;(2)尽量减小设备对导电纤维的剪切作用。目前,该复合材料主要应用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、密炼机和 Brabender 塑化仪等方法进行制备。

2.1 单螺杆挤出机

何芳等^[4]采用单螺杆挤出机法将(丙烯酸-丁二烯-苯乙烯)塑料(ABS)粒料从主料口加入,NiCF 从侧料口加入,熔融混合制得 ABS/NiCF 原料,然后将原料热压成型。张贵恩等^[9]采用单螺杆挤出机包覆造粒机组制备不同纤维含量的 ABS/聚碳酸酯(PC)/NiCF 复合材料,之后切粒成 4~6 mm 的粒料,最终经注塑机注射成型。史航^[8]采用单螺杆挤出机电缆包覆工艺成功制备了不同 NiCF 含量的 ABS/PC/NiCF 复合型导电塑料,并对其导电性和电磁屏蔽性进行了研究。

单螺杆挤出机主要通过上述两种方法制备 NiCF 填充型导电复合材料,即侧喂料共挤出法和电缆包覆法。电缆包覆法中,NiCF 在成型前不受剪切作用。而在侧喂料共挤出法中,NiCF 在制备复合材料过程中会受到一定的剪切作用,但与传统方法相比,剪切作用已大大减小,且与电缆包覆法相比,该方法更有利于纤维在树脂基体中分散。

2.2 双螺杆挤出机

方鲲鹏等^[10]采用侧喂料共挤出技术制备 NiCF 填充型热塑性复合材料,在主喂料口将体积分数为 55%~99% 的热塑性塑料加入双螺杆挤出机,在侧喂料口将体积分数为 0.1%~45% 的 NiCF 加入挤出机,通过控制混搅速度为 20~1400 r/min、螺杆转速 30~200 r/min、加工区温度 120~380℃,使得 NiCF 在热塑性塑料中形成三维网络状结构。Huang Chi-yuan 等^[11]采用双螺杆挤出机制备 ABS/NiCF 复合材料,控制挤出机 4 段温度均为 240℃,螺杆转速

为 100 r/min,先将基体树脂 ABS 加入挤出机中,随后加入 NiCF,最终熔融混合得到 ABS/NiCF 复合材料。

上述内容主要介绍了两种双螺杆挤出机制备 NiCF 填充型导电复合材料的方法,即传统方法和侧喂料共挤出法。与侧喂料共挤出法相比,传统方法中 NiCF 在基体树脂中分散效果很好,但对 NiCF 剪切过强,导致在制得的复合材料中纤维过短,甚至可能无法形成导电网络,最终致使复合材料没有导电性。

2.3 密炼机

潘祥江等^[12]将含有 100 份聚氯乙烯(PVC)树脂、1~5 份热稳定剂、30~70 份增塑剂、0.5~2 份润滑剂和 0.1~4 份加工助剂的 PVC 预混料、多壁碳纳米管和 NiCF 在密炼机中密炼,密炼温度为 130~170℃,密炼时间为 6~10 min,即制得具有电磁屏蔽性的 PVC 复合材料。唐萍等^[13]采用密炼机制备了 ABS/NiCF 复合材料,按比例将 NiCF 和 ABS 加入密炼机中混合,密炼温度 220℃,转速 20 r/min,时间 7~8 min,即得到 ABS/NiCF 复合材料,之后热压成型。

密炼机与挤出机相比,对 NiCF 剪切强度低,但混合效果略差,且一般采用热压成型,生产效率低。

2.4 Brabender 塑化仪

Lu Guanghong 等^[14]采用 Brabender 混合法制备 ABS/NiCF 导电塑料,将长度为 5 mm 的 NiCF 与基体树脂 ABS 在 Brabender 塑化仪中混合 3 min,温度为 210℃,然后热压成型。Huang Chi-yuan 等^[15]采用 Brabender 塑化仪混合制备 ABS/PC/NiCF 复合材料,将一定长度的 NiCF 和 ABS/PC 基体树脂在 Brabender 塑化仪中混合,转速为 20 r/min,温度为 240~260℃,即得到 ABS/PC/NiCF 复合材料,之后热压成型。

Brabender 塑化仪与螺杆挤出机相比,Brabender 塑化仪对 NiCF 的剪切作用小,混合较均匀,但属于间歇性工作,效率低。

除了以上介绍的关于制备 NiCF 填充型导电复合材料的方法以外,陆玲^[7]采用凝胶/结晶法制备了超分子量聚乙烯(PE-UHMW)/NiCF 导电复合材料;金振良^[16]采用将 NiCF 导电填料层填充到塑料基材层的方法制备了导电塑料。但是这些技术方法不是很成熟,且不适于批量生产,所以没有得到广泛的应用。

3 导电性能的影响因素

3.1 NiCF 填充量

方鲲鹏等^[5]制备具有不同 NiCF 填充量的 ABS/PC/NiCF 导电复合材料,研究 NiCF 含量对复合材料电磁屏蔽效能的影响。结果表明,NiCF 填充量不同,复合材料的导电性不同,当 NiCF 体积分数分别为 10%、25% 时,屏蔽效能分别

为30~40 dB,60~70 dB。闫丽丽等^[17]将体积分数为2.5%,5%,7.5%,10%的NiCF作为导电填料制备环氧树脂(EP)/NiCF复合材料。结果表明,复合材料的屏蔽效能随NiCF添加量的增加而升高。当NiCF的体积分数为2.5%,5%时,由于导电网络还没有形成,复合材料的电阻率很大,继续添加NiCF,导电网络初步形成,复合材料的电阻率有所降低,NiCF体积分数为7.5%的复合材料的电阻率为 $1.8 \Omega \cdot \text{m}$;当NiCF的体积分数达到10%时,复合材料的导电网络已经搭接完好,材料的电阻率急剧降低,只有 $3.14 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ 。

NiCF填充量与复合材料的导电性密切相关。增加NiCF含量可改善导电性,且屏蔽效能随着填充量的增加而增加^[18]。这一现象与导电网络的形成有关,当填充量低于临界值时,由于导电网络还没有形成,复合材料不具有导电性;当填充量高于临界值时,形成导电网络,且随填充量的进一步增加,导电网络趋于完好,复合材料导电性大幅度提高。

3.2 NiCF长度

何芳等^[4]研究了NiCF的长度对导电性和电磁屏蔽性的影响。结果表明,当NiCF长度为2~4 mm时,其能在很短的时间内均匀分散;当NiCF长度为4~6 mm时,其极易缠结、团聚,并形成直径为3~5 mm的纤维球,最终严重影响复合材料的成型及电磁屏蔽效能,所以NiCF长度以2~4 mm为宜。Huang Chi-yuan等^[11]采用不同的工艺制备含有不同纤维长度的ABS/NiCF导电复合材料。研究表明,当纤维长度在临界长度(200 μm)以下时,通过增加纤维含量不能增加拉伸强度,且导电纤维不能形成导电网络。在这种情况下,复合材料的屏蔽性是0 dB。但是,当纤维长度在临界长度(200 μm)之上时,导电复合材料最大的屏蔽值可达47 dB。

NiCF长度影响导电网络的形成,因而影响复合材料的导电性。当NiCF过短时,纤维之间距离过大,不能相互搭接,无法形成导电网络,此时导电复合材料不具有导电性。

3.3 表面改性分散

熊成等^[19]采用硅烷偶联剂KH-560对NiCF进行偶联处理。结果显示,偶联处理后,镍镀层表面平整,羟基等表面活性基团增加,表面涂覆的KH-560膜层完整,树脂/NiCF界面的浸润性得到改善。EP/NiCF的界面处没有气泡产生,断点两侧的脱粘现象减轻,单丝饱和断点数由46增加到65;EP/NiCF的界面剪切强度由 $(34.87 \pm 2.23)\text{MPa}$ 提高到 $(72.51 \pm 3.77)\text{MPa}$ 。史航^[8]采用某种纤维处理液对NiCF表面进行处理,并对比了处理前后纤维与基体树脂的结合情况及纤维在基体中的分散情况。结果表明,NiCF经处理液处理后,能够在PC/ABS基体中分散均匀,且促进了NiCF和PC/ABS基体的界面结合性。

经偶联剂等相关试剂处理过的NiCF在基体树脂中能够分散均匀,且与基体树脂的界面结合性增强。这有利于提高复合材料的力学性能和导电性能。

3.4 加工工艺

何芳等^[4]分别采用单螺杆挤出和溶液混料两种工艺制备ABS/NiCF复合材料。研究表明,在0.03~1.2 GHz频率范围内,单螺杆挤出工艺制得复合材料电磁屏蔽效能较低,为40~55 dB;而溶液混料法制备的复合材料的电磁屏蔽效能较高,均在70 dB以上。由此可知,溶液混料法更有利于减少材料制备过程中对NiCF的损伤,从而获得电磁屏蔽效能较高的复合材料。Huang Chi-yuan等^[11]分别采用双螺杆挤出机和Brabender塑化仪混合制备ABS/NiCF复合材料。结果表明,由双螺杆挤出机混合得到的复合材料的纤维长度在临界长度(200 μm)以下,不能形成导电网络,复合材料的屏蔽性是0 dB。当用Brabender混合复合材料时,纤维长度在临界长度(200 μm)之上,导电复合材料最大的屏蔽值是47 dB。马少康^[20]研究了注塑压力和保压压力对NiCF填充复合材料导电性的影响。结果表明,随注塑压力的增大,复合材料的电阻率增大,即导电性变差;在相同注塑压力下,随保压压力的增大,电阻率下降,即复合材料的导电性能得到改善。

除了上述内容介绍的制备工艺及加工工艺参数对NiCF填充复合材料导电性能的影响外,Tzeng Shinn-Shyong等^[21]还研究了碳纤维镀层技术对ABS/NiCF复合材料导电性的影响,但相对于制备工艺及加工工艺参数,这并不是主要的影响因素。制备工艺或工艺参数不同,则复合材料导电性不同,其根本原因在于制备工艺和工艺参数与导电纤维的长度或含量密切相关,从而影响导电网络的形成或完整性,最终影响复合材料的导电性能。

4 结语

目前NiCF与聚合物复合制备导电复合材料的关键是如何提高导电性和电磁屏蔽效能,而其导电性和电磁屏蔽性与制备方法、纤维填充量、纤维长度、分散程度和加工工艺等密切相关。随着科学技术的迅速发展,导电复合材料将会在更高水平上满足不同领域的应用要求。未来聚合物/纤维导电复合材料的研究方向是以降低导电纤维添加量、提高纤维长度、改善纤维分散程度及提高导电性等为主要研究及开发方向。

参考文献

- [1] 陈勇,等.弹性体,2008,18(2):75-81.
Chen Yong, et al. China Elastomerics, 2008, 18(2):75-81.
- [2] 周秀芹.化工时刊,2006,20(1):62-64.

- Zhou Xiuqin. Chemical Industry Times, 2006, 20 (1):62-64.
- [3] 方鲲, 等. 化工新型材料, 2006, 34(1):5-7.
Fang Kun, et al. New Chemical Materials, 2006, 34(2):5-7.
- [4] 何芳, 等. 工程塑料应用, 2007, 35(5):21-24.
He Fang, et al. Engineering Plastics Application, 2007, 35(5):21-24.
- [5] 方鲲, 等. 安全与电磁兼容, 2009(6):64-66.
Fang Kun, et al. Safety and EMC, 2009(6):64-66.
- [6] 成永峰. 填充型导电高分子材料加工及其性能的研究 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2012.
Cheng Yongfeng. Research on process and properties of conductive filled polymer[D]. Zhengzhou:Henan University of Technology, 2012.
- [7] 陆玲. 镀镍碳纤维填充聚乙烯导电复合材料的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
Lu Ling. Study on NiCF filled polyethylene conductive composites[D]. Dalian :Dalian University of Technology, 2010.
- [8] 史航. 复合型导电塑料的制备及性能 [D]. 天津: 天津大学, 2011.
Shi Hang. Preparation and properties of compound conductive plastics[D]. Tianjin :Tianjin University, 2011.
- [9] 张贵恩, 等. 材料开发与应用, 2013, 28 (1):36-38.
Zhang Guen, et al. Development and Application of Materials, 2013, 28 (1):36-38.
- [10] 方鲲, 等. 一种导电塑料及其加工方法、加工装置: 中国, 1772798A[P].2006-05-07.
Fang Kun, et al. A conductive plastic and its processing method, processing apparatus:CN, 1772798A[P].2006-05-07.
- [11] Huang Chi-yuan, et al. Eur Polym J, 1996, 34(1):37-43.
- [12] 潘祥江, 等. 一种具有微波吸收特性的聚氯乙烯复合材料及其制备方法: 中国, 102993603A[P].2013-03-27.
Pan Xiangjiang, et al. A kind of polyvinyl chloride (PVC) composite material that has microwave absorbing properties and its preparation method:CN, 102993603A[P].2013-03-27.
- [13] 唐萍, 等. 高分子通报, 2013(2):46-50.
Tang Ping, et al. Polymer Bulletin, 2013(2):46-50.
- [14] Lu Guanghong, et al. Composites Science and Technology, 1996, 56:193-200.
- [15] Huang Chi-yuan, et al. European Polymer Journal, 2000, 36:2 729-2 737.
- [16] 金振良. 导电塑料: 中国, 102632670A[P].2012-04-13.
Jin Zhenliang. Conductive plastic:CN, 102632670A[P].2012-04-13.
- [17] 闫丽丽, 等. 复合材料学报, 2013, 30(2):44-49.
Yan Lili, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(2):44-49.
- [18] Ahmad M S, et al. Polymer Composites, 1992, 13(1):53-57.
- [19] 熊成, 等. 复合材料学报, 2013, 30(3):39-44.
Xiong Cheng, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(3):39-44.
- [20] 马少康. 填充导电高分子材料注塑制品电磁屏蔽效能的实验研究与模拟 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2012.
Ma Shaokang. Experimental study and simulation on electromagnetic shielding effectiveness of filled conductive polymer materials injection products[D]. Zhengzhou:Henan University of Technology, 2012.
- [21] Tzeng Shinn-shyong, et al. Materials Science and Engineering, 2011, 302:258-267.

欧洲研发出以废水为原料的可降解生物塑料

日前, 欧洲 PHBOTTLE 研发团队以果汁饮料加工后排放的废水为原料, 生产出廉价并符合欧盟绿色标准的可降解生物塑料 PHB, 可广泛用于果汁饮料包装。

在果汁饮料加工后排放的废水中, 富含 70% 以上的可发酵糖类, 如葡萄糖、果糖和麦芽糖等。PHBOTTLE 研发团队已利用废水中的发酵糖类, 成功开发出生物基聚合物饮料包装瓶和食品包装材料。这些包装材料具有力学性能高、易规模化加工、耐水性好等优越性能。

此外, PHBOTTLE 研发团队正在研究这一可降解生物塑料在化妆品和汽车零部件的开发应用。(中国色母粒网)

欧洲车用塑料业驶入快行道

美国增长咨询公司弗若斯特沙利文近日称, 欧洲汽车制造业技术进步迅猛, 汽车的轻量化有助于提高乘用车的舒适度, 将拉动车用塑料的需求。与此同时, 日益严峻的环境问题和对碳排放量的监管, 也让汽车生产商越来越重视车用塑料的发展。塑料在汽车行业的应用, 不但可降低汽车油耗和车重, 实现环境的可持续性, 还提高了设计的灵活性及安全性。典型的应用包括在阻流板、挡泥板、安全气囊等汽车零

部件的应用。

另外, 保险杠上使用塑料可以提高吸震作用, 在发动机罩上使用能够降低爆炸风险等。采用塑料替代其它材料已被证明可以减轻 50% 的车重且能够使汽车油耗下降 25%~30%。与此同时, 每减轻 1 kg 的车重还可以降低 20 kg 二氧化碳的排放。其优点使其在汽车市场具有广阔的发展前景。(中国色母粒网)

欧盟的 GSP 修订案实施 进口关税上调至 6.5%

从 2014 年 1 月 1 日起, 欧盟的普遍关税优惠机制(GSP)修订案实施, 多数中东国家被剔除出欧盟 GSP 受惠国范围, 来自中东地区的化学品进口关税由 3% 上调至 6.5%。欧洲市场 90% 的线型低密度聚乙烯 (PE-LLD) 来自中东地区, 尤其是沙特。欧盟对 PE 和聚丙烯 (PP) 提高关税的影响已经显现, 根据欧盟统计局统计显示, 1 月, 欧盟 PE 和 PP 进口量显著减少, 合计进口量比 2013 年 12 月减少 33.5%。欧洲 PE 进口量比 2013 年同期增长 9.3%, 比上月减少 35.4%, 其中, PE-LLD 进口量环比降幅最大, 达到 63.1%, 高密度 PE 进口量环比增长 3.6%。1 月欧洲 PP 进口量比 2013 年同期下降 27.4%, 比上月下降 23.2%。(中聚网)