

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.07.022

CB 结构度对隔离型 PP/PE-UHMW/CB 导电复合材料的影响^{*}

韦越,曹晓瀚,徐建伟,代坤,郑国强,刘春太,申长雨

(郑州大学材料科学与工程学院,橡塑模具国家工程研究中心,郑州 450001)

摘要:通过乙醇辅助超声分散-热压法制备了具有隔离结构的聚丙烯(PP)/超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)/炭黑(CB)导电复合材料。利用偏光显微镜和扫描电子显微镜分析了所制备的导电复合材料的结构与形貌,并研究了不同结构度的CB对复合材料逾渗行为的影响。结果表明,所制备的隔离型导电复合材料中,CB被PE-UHMW所隔离,高结构度CB主要分布在PP与PE-UHMW的界面处,而低结构度CB在PP与PE-UHMW的界面处及PP基体中均有分布。相比传统熔融法,采用上述方法制备的隔离型导电复合材料具有较低的逾渗值和更好的导电性能。其中,由高结构度CB制备的导电复合材料具有更低的逾渗值。

关键词:炭黑;聚丙烯;超高分子量聚乙烯;结构度;隔离结构;逾渗

中图分类号: TQ320.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)07-0096-04

Effect of CB Structure on Electrical Property of Segregated PP/PE-UHMW/CB Conductive Composite

Wei Yue, Cao Xiaohan, Xu Jianwei, Dai Kun, Zheng Guoqiang, Liu Chuntai, Shen Changyu

(School of Material Science and Engineering, National Engineering Research Center for Advanced Polymer Processing Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Polypropylene (PP) / ultrahigh molecular weight polyethylene (PE-UHMW) / carbon black (CB) conductive composites with a segregated structure were fabricated by using ethanol assisted ultrasonic dispersion - hot compression method. The structure and morphology of the conductive composites were analyzed by optical microscope observation and scanning electron microscope. Besides, the influence of CB with different structure on the percolation behaviors of the composites was studied. It is found that CB particles are segregated by PE-UHMW in the segregated conductive composites, and CB with high structure is mainly distributed at the interface of PP and PE-UHMW while CB with low structure is distributed at the interface of PP and PE-UHMW and PP matrix. Compared to the conventional melting method, the segregated conductive composites fabricated by the method mentioned above possess a low percolation threshold and better conductivity, in which the percolation threshold of the segregated conductive composite fabricated by CB with high structure is lower.

Keywords: carbon black; polypropylene; ultrahigh molecular weight polyethylene; structure; segregated structure; percolation

导电高分子复合材料(CPCs)是在一相或多相聚合物基体中加入一种或多种导电填料复合制备而成的具有导电功能的一类高分子材料。CPCs常用作抗静电和电磁屏蔽材料^[1-2]。

逾渗现象是CPCs最重要的物理现象之一^[1-2]。一般采用传统方法制备的CPCs往往具有较高的逾渗值,而高导电填料含量常导致CPCs较差的力学性能和加工流动性。因此,近年来,探索如何在保证良好导电功能的前提下,有效降低CPCs逾渗值是CPCs的研究热点之一^[3-4]。其中,设计制备具有隔离结构的CPCs受到研究者广泛关注。该方法利用高分子颗粒的体积排除效应将导电填料选择性隔离在材料的一相或两相界面上,利用极少的导电填料

即可构建良好的导电通路,因此极大地降低了CPCs的逾渗值^[1,5-6]。

炭黑(CB)价格低廉、导电性能好,常用作CPCs的导电填料。CB的填充量和性质(结构度,粒径,比表面积等)对CPCs的性能影响显著,其中CB的结构度是影响CPCs电性能的重要因素。CB的结构度是指CB粒子之间形成链状结构或枝状结构的发达程度。一般用CB吸收邻苯二甲酸二丁酯

^{*}NSFC-河南人才培养联合基金项目(U1204507),中国博士后科学基金项目(20110491003,2012T50638)

联系人:代坤,副教授,主要从事导电高分子复合材料形态结构调控及性能、聚合物成型加工-形态结构-性能关系的研究

收稿日期:2014-05-12

(DBP) 的值即 DBP 值来表征 CB 聚集体结构的高低, DBP 值高, 则 CB 结构度高^[7]。

本研究将两种不同结构度的 CB 分别与聚丙烯(PP) 和超高分子量聚乙烯(PE-UHMW) 共混, 通过乙醇辅助分散-热压法使 CB 粒子选择性分布在 PP 和 PE-UHMW 颗粒的表面, 从而得到具有隔离结构的 CPCs, 显著地降低了 CB 填充 CPCs 的逾渗值。通过对两种 CPCs 的结构形貌及逾渗行为分析, 探讨了 CB 结构度对隔离型 PP/PE-UHMW/CB 导电复合材料导电性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

无水乙醇: 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司;

二甲苯: 分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司;

PP: T30S, 分子量约 3.99×10^5 , 熔体流动速率(MFR) 为 3.0 g/10 min (230 °C, 2.16 kg), 茂名石油化工有限公司;

PE-UHMW: M2, 分子量 50~100 万, 北京助剂二厂;

CB: VXC-605, DBP 值为 148 mL/100 g, 粒径 25 nm, 密度 2.0 g/cm³, 美国卡博特公司;

CB: VXC-72, DBP 值为 178 mL/100 g, 粒径 30 nm, 密度 1.8 g/cm³, 美国卡博特公司。

1.2 主要仪器及设备

高精度电子天平: FA1004B 型, 上海越平教学仪器公司;

恒温磁力搅拌器: 85-2 型, 金坛市中大仪器厂;

超声波细胞粉碎机: Scientz-IID 型, 宁波新芝生物科技股份有限公司;

电热干燥箱: FX202-4 型, 上海树立公司;

真空压膜机: FM-11 型, 北京富友马公司;

绝缘电阻测试仪: TH2683 型, 常州市同慧电子有限公司;

高阻计: ZC-36 型, 上海安标电子有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM): JSM-7500F 型, 日本 JEOL 公司;

偏光显微镜(OM): BX51 型, 日本奥林巴斯公司。

1.3 试样制备

将 PP 粒料置于 138 °C 的二甲苯中溶解, 后烘干并破碎成粉。将 CB, PP 和 PE-UHMW 粉料(PP 和

PE-UHMW 体积比为 1:1) 共混后加入无水乙醇, 进行 1 h 机械搅拌和 30 min 超声分散处理, 得到复合粒子的悬浊液; 烘干后放入模具中热压成型, 热压温度为 190 °C、热压压力为 14 MPa, 热压时间为 5 min; 最后开模裁切成标准试样。

1.4 性能测试与表征

OM 观察: 将板状试样切成厚度为 10 μm 的薄膜, 后置于 OM 下观察并拍照。

SEM 观察: 将试样在液氮中浸润 1 h 后脆断, 对断面进行喷金处理后在 SEM 下进行观察并拍照, 操作电压为 5.0 kV。

导电性能测试: 采用绝缘电阻测试仪测试低电阻率试样的体积电阻率, 采用高阻计测试高电阻率试样的体积电阻率, 试样的尺寸为 40 mm × 10 mm × 0.6 mm。体积电阻率由式(1)进行计算:

$$\rho = RS/L \quad (1)$$

式中: ρ ——体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$;

R ——试样体积电阻, Ω ;

S ——垂直电流方向试样的横截面积, cm^2 ;

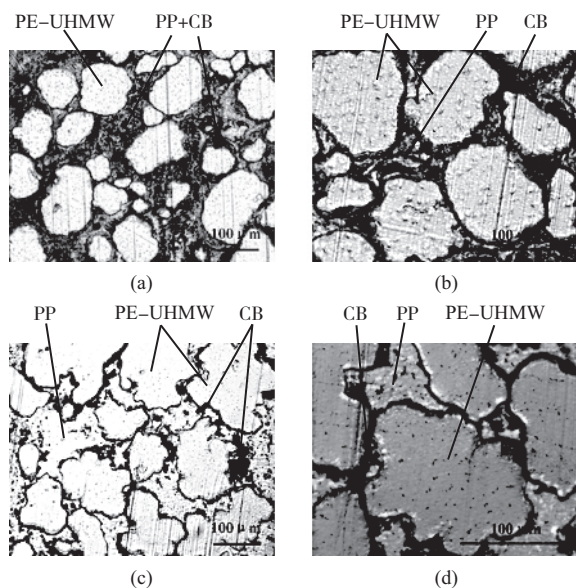
L ——平行电流方向的试样长度, cm 。

2 结果与讨论

2.1 结构形貌分析

CB 粒子的分布状态在很大程度上影响复合材料的导电性能。因此, 首先利用 OM 来观察不同结构度的 CB 粒子在 PP/PE-UHMW/CB 导电复合材料中的分布状况。图 1 是由不同结构度 CB 制备的 PP/PE-UHMW/CB 导电复合材料的 OM 照片, 其中 CB 的体积分数均为 0.94%。图 1 中白亮云朵状的颗粒为 PE-UHMW, 其作为“岛”相, 分布在 PP 的连续相基体中(图 1a 和图 1b 中暗灰色连续相区域, 图 1c 和图 1d 中发亮连续相区域)。从图 1 可以看出, 在两种 PP/PE-UHMW/CB 导电复合材料中, CB 粒子主要分布在 PP 和 PE-UHMW 的界面及 PP 基体内部, PE-UHMW 内部几乎没有 CB 粒子分布, 即形成了隔离型的 CB 导电网络结构。这是由于 PE-UHMW 的黏度较大, PP 的黏度较小, 在热压成型过程中由于缺乏剪切, PE-UHMW 颗粒更容易得到保持, 且 CB 粒子也不容易进入到 PE-UHMW 内部, 因而使 CB 粒子被 PE-UHMW 颗粒所隔离。

对比图 1a 和图 1c 及图 1b 和图 1d 可知, 结构度不同, CB 在复合材料中的隔离分布情况也不甚相同。对于 PP/PE-UHMW/CB(VXC-605) 复合

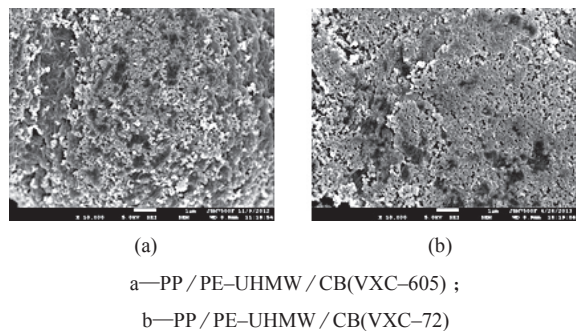


a—PP/PE-UHMW/CB(VXC-605) 复合材料的 POM 照片 ($\times 200$)
 b—PP/PE-UHMW/CB(VXC-605) 复合材料的 POM 照片 ($\times 500$)
 c—PP/PE-UHMW/CB(VXC-72) 复合材料的 POM 照片 ($\times 200$)
 d—PP/PE-UHMW/CB(VXC-72) 复合材料的 POM 照片 ($\times 500$)

图1 不同结构度CB制备的导电复合材料的POM照片

材料, CB除分布在PP和PE-UHMW界面外,还大量分布于PP基体中,因而使图1a和图1b中的PP连续带呈现黑色。对于PP/PE-UHMW/CB(VXC-72)复合材料, CB粒子主要被隔离在PP和PE-UHMW的界面,极少分布在PP基体中,因而图1c和图1d中的PP大多呈亮白色,这表明相对于PP/PE-UHMW/CB(VXC-605)复合材料, PP/PE-UHMW/CB(VXC-72)复合材料的隔离型CB导电网络结构更完善。

图2为热压成型前PP, PE-UHMW与CB混合颗粒表面SEM照片。



a—PP/PE-UHMW/CB(VXC-605);
 b—PP/PE-UHMW/CB(VXC-72)

图2 热压成型前PP, PE-UHMW与CB混合颗粒表面SEM照片

由图2可以看出,乙醇辅助超声分散法使CB粒子成功分布在PP与PE-UHMW混合后的粉料颗粒表面。由于PP与PE-UHMW的体积比为1:1,故理论上分布在PE-UHMW颗粒表面与分布在PP

表面的CB粒子数量应相同,这样CB粒子基本会被隔离在PP和PE-UHMW之间,即两者的界面上。但若CB结构度较低(即CB粒子之间形成的链状或枝状结构完善程度较低),则它们形成的聚集体就小,部分小的CB粒子聚集体就容易向PP内部迁移,从而使PP与PE-UHMW界面之间的CB粒子减少。这也就是图1中PP/PE-UHMW/CB(VXC-605)复合材料的隔离型CB导电网络结构完善度不如PP/PE-UHMW/CB(VXC-72)复合材料的原因。

图3是由不同结构度CB制备的PP/PE-UHMW/CB导电复合材料的断面SEM照片。由图3a和图3b可以看出,两种复合材料断面都出现了一边突出一边凹陷的形貌,图3中的虚线可视为这两部分的分界线,且在突出部分表面分布有许多亮白色粒子。由于PE-UHMW强度比PP高,在脆断中PE-UHMW颗粒有可能仍保持其完整性,由此断裂可能会在PP中,以及PP与PE-UHMW界面中发生。由此可以推断图3中凸出的为PE-UHMW颗粒表面,凹陷的为PP基体,且PE-UHMW表面的亮白色粒子为CB。由于PE-UHMW表面可视为PP与PE-UHMW的界面,所以结合POM照片,可以进一步推断CB粒子被PE-UHMW所隔离而分布在PP与PE-UHMW的界面上。同时对图3a和图3b可以明显看出, CB(VXC-605)在PE-UHMW表面上分布的数量比CB(VXC-72)要少,这也与POM照片中的现象相一致,即结构度大的CB粒子,它们之间形成的链状或枝状结构完善程度高,故由此形成的聚集体较大,因而运动较困难,不易进入PP内,从而使CB粒子主要集中在PP与PE-UHMW的界面上。

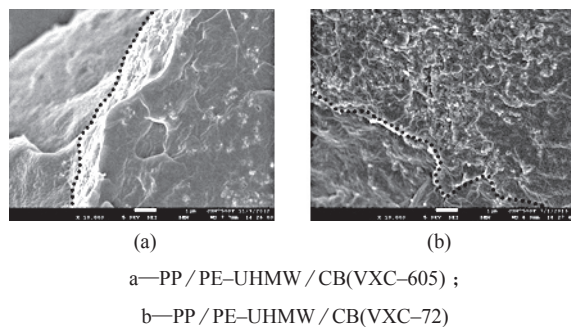


图3 不同结构度CB制备的导电复合材料断面SEM照片

2.2 逾渗行为分析

不同结构度CB制备的PP/PE-UHMW/CB导电复合材料的体积电阻率和CB体积分量的关系,即逾渗曲线如图4所示。

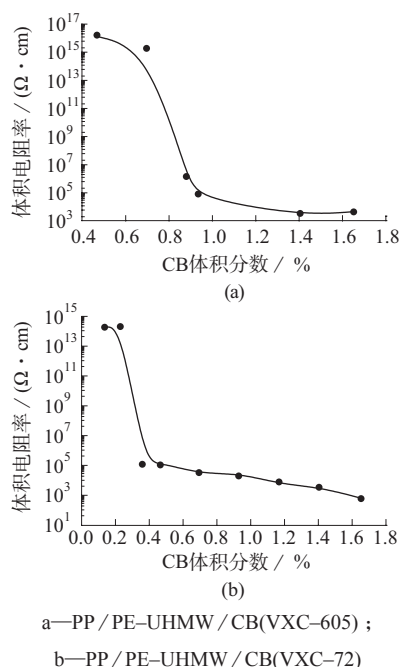


图4 不同结构度CB制备的导电复合材料的逾渗曲线

从图4a可见,当CB(VXC-605)体积分数从0.70%增加到0.89%时,复合材料的体积电阻率从 $1.6 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 骤降到 $1.1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$,减少了约9个数量级,说明在此CB含量范围内材料发生了逾渗行为,较完善的导电网络已经形成,逾渗值约为0.84%(体积分数,转化为质量分数约为1.80%)。

从图4b可见,当CB(VXC-72)体积分数从0.23%增加到0.37%时,复合材料的体积电阻率从 $2.2 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 骤降到 $1.4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$,减少了约9个数量级,逾渗值约为0.34%(体积分数,转化为质量分数约为0.73%)。而文献[4]报道的用熔融法制备的PP/PE-UHMW/CB导电复合材料的逾渗值为4份,换算成质量分数为3.85%,逾渗行为发生时的体积电阻率约为 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

由以上分析可以看出,与传统的熔融法相比,这种采用乙醇辅助超声分散-热压法制备的具有隔离结构的PP/PE-UHMW/CB导电复合材料逾渗值很低且导电性能更好。这是由于笔者所制备的隔离型PP/PE-UHMW/CB导电复合材料中,CB粒子主要分布在PP和PE-UHMW界面上;而传统的熔融法制备的PP/PE-UHMW/CB导电复合材料中,CB粒子随机分布在基体中,相比之下,CB的隔离分布更有利于在较低的CB含量下形成更为完善的导电网络,即降低了材料的逾渗值,提高了材料的导电性能。

3 结论

(1) 利用乙醇辅助超声分散-热压法可使CB被PE-UHMW所隔离,从而得到隔离型PP/PE-UHMW/CB导电复合材料。

(2) 低结构度CB粒子在PP与PE-UHMW界面上及PP基体中均有分布;而对于高结构度CB粒子,其主要分布在PP和PE-UHMW的界面上,在PP基体中仅有少量分布。

(3) 相比传统熔融法制备的PP/PE-UHMW/CB导电复合材料,所制备的隔离型导电复合材料具有较低的逾渗值和更好的导电性能。其中,由高结构度CB制备的导电复合材料具有更低的逾渗值。

参考文献

- [1] 代坤,张荣正,郑国强,等. 具有隔离结构的导电高分子复合材料的研究进展[J]. 高分子通报,2012(6):10-17.
Dai Kun, Zhang Rongzheng, Zheng Guoqiang, et al. Progress on conductive polymer composites with segregated conductive network[J]. Polymer Bulletin, 2012(6):10-17.
- [2] 郑强,税波,沈烈. 炭黑填充多相高分子导电复合材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2006,22(4):15-18.
Zheng Qiang, Shui Bo, Shen Lie. Recent progress in studies on the conductive composites composed of multi-component polymers filled with carbon black[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(4):15-18.
- [3] Bin Y, Xu C, Zhu D, et al. Electrical properties of polyethylene and carbon black particle blends prepared by gelation / crystallization from solution[J]. Carbon, 2002, 40(2):195-199.
- [4] Mironi-Harpaz I, Narkis M. Electrical behavior and structure of polypropylene / ultrahigh molecular weight polyethylene / carbon black immiscible blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(1):104-115.
- [5] Tan Yeqiang, Song Yihu, Cao Qing, et al. Characterization of carbon black-filled immiscible polypropylene / polystyrene blends[J]. Polymer International, 2011, 60(5):823-832.
- [6] Pang H, Chen C, Bao Y, et al. Electrically conductive carbon nanotube / ultrahigh molecular weight polyethylene composites with segregated and double percolated structure[J]. Materials Letters, 2012, 79:96-99.
- [7] 刘杰,张萍,赵树高. 炭黑对复合型导电高分子材料电性能影响[J]. 现代塑料加工应用,2004,16(3):58-60.
Liu Jie, Zhang Ping, Zhao Shugao. The effects of carbon black on conductive polymer composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2004, 16(3):58-60.