

复合型导电塑料制备方法的研究进展^{*}

钟雁 谢鹏程 丁玉梅 杨卫民^{* *}

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要 阐述了近年来复合型导电塑料制备方法,包括表面处理法、填料分散复合法、分散相的层状分散技术法及导电填料层积复合法,并展望了复合型导电塑料的发展及应用前景。

关键词 复合型导电塑料 制备方法 填料 分散

近年来,导电聚合物的研究引起人们极大的关注。过去,高分子绝缘体的研究和生产促进了高分子工业的发展,而近年来更重视半导体、导体以至超导体的探索。自从1977年美国化学家 Mac Diarmid、物理学家 Heeger 和日本化学家 Shirakawa 教授首次报道掺杂聚乙炔具有明显的导电性后,导电聚合物材料作为近20年来发展起来的新型功能材料越来越受到人们的重视,许多物理学家和化学家争相研究,导电塑料的研发也日渐活跃。

根据导电塑料的结构、组成及制备工艺的不同,可将其分为结构型和复合型导电塑料两类。结构型导电塑料具有的物理、化学性能,如室温电导率可在绝缘体—半导体—金属范围内变化,是迄今为止任何材料无法比拟的,在很多领域应用广泛,但存在很多比较明显的缺点;复合型导电塑料既具有导电功能,又具有塑料的许多优异性能,可以在较大范围内根据需要使用调节材料的电学和力学性能,材料加工简单,成本低,因而得到广泛应用。复合型导电塑料的制备方法主要分为表面处理法、填料分散复合法、分散相的层状分散技术法及导电填料层积复合法。笔者主要论述了近年来复合型导电塑料制备方法的研究进展。

1 复合型导电塑料

1.1 表面处理法

表面处理法是指在塑料表面进行导电处理以达到较高的电导率,包括金属热喷涂法、电镀层法和导电涂层法。塑料表面获得导电性后,可用于抗静电、电磁屏蔽和塑料制品的装饰性、防护性、功能性电镀等。

热喷涂技术是利用热源将丝材或粉末瞬时加热到熔融或高速性状态,然后高速喷向预先准备好的工件表面上而形成覆盖层^[1]。热喷涂技术具有工艺灵活性、适用性强、易于推广等优点,在对塑料表面进行导电改性方面具有明显优势。余颖等^[2]采用热喷涂方法在聚丙烯(PP)和聚苯乙烯(PS)两种塑料表面涂覆了碳纳米管(CNT),并对CNT覆膜塑料表面的抗静电性能进行了研究,发现该方法能大大降低塑料表面的电阻,使得CNT在塑料表面分散更为均匀。

塑料电镀是现代加工工艺中典型的新材料和新工艺结合的技术,尤其是塑料表面的直接电镀,综合了非金属材料 and 金属材料两方面的优点。塑料电镀以丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)为主,自20世纪60年代成功实现ABS塑

料电镀以来,一直采用化学镀铜的方法,鉴于工艺控制和环保问题,从20世纪80年代开始进行取代化学镀铜的直接电镀工艺方法研究^[3]。安美特公司^[4]推出了新一代应用于塑料直接电镀工艺——Futuron ULTRA 铜置换技术,该工艺是一种含有铜络合剂的碱性溶液,用于钯活化之后,把活化过程中沉积在塑料表面的锡置换为铜,形成钯-铜导电膜,可直接在酸性电解液中镀铜;舒畅等^[5]研究了ABS塑料表面电镀Ni-W合金的工艺,工艺流程包括:去应力、除油、酸洗、粗化、中和、一次还原、浸酸、敏化、活化、二次还原、化学镀铜、弱浸蚀、加厚镀酸铜、电镀Ni-W合金和干燥,所得的镀层表面细致又平整,具有良好的结合力和优异的耐磨性能。

导电涂层可提高电接触,从而减少内阻、提高倍率、改善放电效率并延长循环寿命。涂层的功能如同嵌入电池中的导电垫片一样,可确保接触界面的“气密性”电连接。通过将导电涂层涂覆在塑料表面形成均匀分布的导电层可制得具有导电性能的塑料^[5]。莫斌等^[6]制备了一种以炭黑(CB)、碳化硅为混合填料的复合导电涂层,并且重点研究了混合填料和炭黑种类对涂料导电性能的影响,发现混合填料能明显改善涂层的导电性能;刘栗加等^[7]制备了铜金粉电磁屏蔽导电涂料,并将其涂覆于ABS塑料板上制成涂层,通过研究发现,涂层屏蔽效能更为稳定。

1.2 填料分散复合法

填料分散复合法是在塑料内混入导电填料而制成导电塑料。分散相的形态主要有:“海岛”结构,以颗粒状(或棒状或椭球状)分散;分散相纤维化,以大量微细纤维形式分散;分散相层化,以片状或细筋状的层状形式分散^[8]。

(1) 颗粒状导电填料

颗粒状导电填料主要有CB、石墨、金属粉末等。CB是目前应用最广、用量最大的导电填料,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。CB填充塑料的工艺方法为:CB氧化→使用偶联剂→使

^{*} 国家自然科学基金项目(50973009),教育部博士点基金项目(20090010110005)

^{**} 通讯作者

收稿日期:2010-12-06

用分散剂→表面接枝→成型。李继新等^[9]研究了CB填充低密度聚乙烯(PE-LD)体系发泡复合材料的导电性能,以线性低密度聚乙烯(PE-LLD)和乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)为主基体,乙炔CB为导电填料,偶氮二甲酰胺为发泡剂,过氧化二异丙苯为交联剂制备了PE-LD/EVAC/CB导电泡沫复合材料,发现其具有较好的开关特性和明显的正温度系数特性;卢学峰等^[10]用原位聚合法制备了环氧树脂(EP)/纳米CB复合导电材料,并对其电阻率进行了分析。结果表明,纳米CB的加入使得复合材料的电性能得到了较大的提高;宋文超等^[11]采用不同混合分散方法制备EP/CB复合材料,通过实验发现,不同方法制得复合材料体积电阻率的大小依次为:机械混炼法>离心混合法>超声分散法,复合材料导电性能随CB用量的增加明显提高,而且CB结构对复合材料导电性能影响也很大。

近年来,以石墨为导电填料的聚合物/石墨导电纳米复合材料成为复合型导电塑料的研究热点。制备方法有碱金属插层聚合法和膨胀石墨共混复合法两大类。碱金属插层聚合法首先用碱金属插层进入石墨层间制成碱金属插层石墨,然后将单体插入碱金属插层石墨内,最后由碱金属引发聚合得到石墨片层被聚合物剥离分散的聚合物导电纳米复合材料。H. Kim等^[12]采用钾插层石墨 KC_8 、 KC_{24} 、 KC_{36} 、 KC_{48} 引发苯乙烯进行插层聚合制备PS/石墨纳米复合材料,石墨质量分数仅为10%时,复合材料电导率高达0.13 S/cm。膨胀石墨共混复合法分为直接复合法和间接法。前者主要有溶液共混和熔体共混法。溶液共混法是指将聚合物配成溶液与石墨进行共混复合的方法;熔体共混法是采用聚合物熔体与石墨进行共混复合的方法。间接共混复合法工艺为,首先将石墨进行特定处理,然后与聚合物进行共混复合制备聚合物/石墨纳米复合材料。Li Jing等^[13]采用溴蒸气吸收法制备溴插层膨胀纳米石墨,然后制成EP/纳米石墨复合材料,其电导率最高可达到540 S/cm;李大军等^[14]采用熔融共混法制备了聚酯/膨胀石墨导电复合材料,并通过电导率测试研究了制备方法对导电性能的影响,发现膨胀石墨与聚合物基体间的相互作用和机械剪切力使聚酯分子能够进入膨胀石墨的片层和孔隙中,促进了导电网络的形成,进一步降低逾渗阈值。

金属粉经过分散添加到塑料中可得到具有优异性能的导电塑料,其应用性研究日益受到人们的重视,有着广阔的市场前景和发展潜力。潘宝凤等^[15]将经抗氧化剂处理的铜粉加入到EP中制得聚合物导电复合材料。结果表明,当填料质量分数为40%时,导电性最佳。管登高^[16]用镍粉和金属纤维作为复合填料,以丙烯酸树脂作为粘结剂,制备了一种能够屏蔽电磁波的复合材料,将其应用于有线电视网和电子工作间上,取得很好的屏蔽效果。

(2) 纤维状导电填料

纤维状填料主要有碳纤维(CF)、金属纤维等。主要用于电子仪器仪表壳体,起到防止电磁信号外泄和电磁干扰/

射频干扰(EMI/RFI)屏蔽作用。CF不仅具有碳素材料的固有特性,还具有金属材料的导电性和导热性,世界各国都把CF既作为发展航天、航空和军事尖端技术必不可少的新材料,又视为民用工业更新换代的基础材料。CF长度对导电性能产生很大影响,J. K. Kim等^[17]研究发现,当CF的长度从3.394 mm增加到3.440 mm时,制得的相同规格的导电材料,其电阻从5.00 k Ω 增加到了20.50 k Ω ,增加了3倍;日本帝人纤维公司和东京技术研究所共同开发了高结晶碳纳米纤维,其电导率大大提高,可用现有的纺丝设备制造^[18];于杰等^[19]研究了树脂基/CF复合材料的导电性能,发现短切CF长径比越大、取向角越小,材料的逾渗阈值越低,导电性越好,纤维含量越低,PTC效应越明显;岑茵^[20]研究了CF不同表面处理方法对高密度聚乙烯(PE-HD)/EVAC/CF复合材料导电性能的影响,发现经偶联剂处理的复合材料体积电阻率随着CF用量增加而下降,硝酸液相氧化处理效果比偶联剂好,并随着氧化时间的延长,复合材料的导电性能随之改善。

金属纤维填充聚合物复合材料不但具有导电、导热等功能,而且作为电磁屏蔽材料和吸波材料具有广泛的应用前景。我国对金属纤维的研究大多采用切削法生产的铜纤维或钢纤维作为导电填料,由于填充量较大,复合材料的力学性能大幅度下降。拉拔技术生产的不锈钢纤维具有直径小、不易氧化等优点,填充聚合物时,所需纤维用量低,复合材料的导电性和电磁屏蔽效果好^[21]。方鲲等^[22]以ABS为基料,加入偶联剂和不锈钢纤维进行造粒,然后用注塑机制成标准试样,研究发现,不锈钢纤维长径比和接触面积越大,搭接与分散越好,可获得更高的导电性能;宋加坤等^[23]用开炼机熔融混炼的方法制备了ABS/铜纤维复合材料,并研究了铜纤维长度对复合材料导电性能的影响,发现通过选用合适的工艺,长度较短的铜纤维在混炼后仍可以保持一定长度,从而保证复合材料的导电性。

除了上述导电填料,研究者还研究了其它的填料。例如,B. N. E. El等^[24]将CNT和CB以20:80的比例混合后填充到聚偏氟乙烯中,复合材料的电阻率达到 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,所需的导电填料添加量不但比单独使用CB要低很多,而且比用加和规则计算出来的数值低很多。研究表明,CNT和CB混合使用时,可以通过共同构筑导电通路而使复合材料导电;徐铭等^[25]通过采用镀金属铝玻璃纤维(GF)为导电填料,填充热固性酚醛树脂得到电磁屏蔽复合材料,通过测试发现,以一定长度下镀铝GF作为导电填料复合材料仍然具有阈值性质,且镀铝GF质量分数大于40%后复合材料的屏蔽效能开始稳定;武猛等^[26]将金属镍粉首先与导电聚苯胺进行复合形成导电填料,随后将其用喷枪喷涂到绝缘树脂基体上,发现在金属镍粉体积分数相同的情况下,电磁屏蔽材料电导率不是随导电聚苯胺体积分数的增加而单调增加,而是存在一个最佳值,并且可以掺入导电聚苯胺代替部分镍粉,提高屏蔽效能。

1.3 分散相的层状分散技术法

分散相的层状分散技术是目前受到广泛重视的新技术,是将两种或两种以上的聚合物复合组成多组分体系,使聚合物呈薄层状分散,形成类似微细筋状分布的多层结构,使聚合物合金呈现优异的性能,并且根据对聚合物共混物性能的要求,这种层状分散形态又可设计和制造成层状间隔分布于整个基体连续相中或仅富集于基体连续相的表层。

T. Alfrey 等^[27]和 R. Y. F. Liu 等^[28]用共挤出的方法制备了从几十到几千层的交替多层聚合物复合材料。通过研究发现,这些复合材料不仅同时具有两种不同聚合物材料的优良性能,而且还产生协同效应,使得复合材料在力学性能、阻隔性能、光学性能、导电性能等方面具有独特的优点;S. Nazarenko 等^[29]研究了铜片颗粒或镍片颗粒填充 PP 的交替复合材料的导电性,发现该导电材料的电导率与层的厚度和粒子取向有关。

杨亚杰等^[30-31]采用修饰超薄膜法制备了导电聚合物聚-3,4-乙烯二氧噻吩/硬脂酸(PEDOT/SA)复合超薄膜,并用四探针电导率仪对复合多层膜的电导率进行了测试,结果显示,60层复合超薄膜的电导率比普通的 PEDOT 薄膜的电导率高一个数量级;他们还采用超薄膜法制备了导电聚合物 PEDOT/二十烷酸(AA)复合层状有序膜,构筑了一种导电聚合物镶嵌的多层有序膜结构,并将其沉积于电极表面,发现可以使器件的发光效率增加;王明等^[32-33]自主研发了一套共挤出体系,将两种不同的高分子熔体分别从两台挤出机中挤出,经过不同的流道在连接器出口处合并成一股两层熔体,然后进入到分层单元(分层单元可以成倍地增加熔体的层数),并且利用该设备制备了交替微层结构的聚丙烯(PP)/CB 复合导电塑料。实验发现,该微层共挤出成型方法所得复合导电塑料的逾渗阈值比传统的方法明显减少,而且随着层数的增加复合导电塑料的导电性变差。

1.4 导电填料层积复合法

导电填料层积复合法是将金属网、板、丝、毡等作为中间层,两侧再层压上塑料或利用双层平行挤出方法制成一层为导电树脂、另一层为普通树脂的双层制品。这种方法主要用于制备导电塑料,用作 EMI/RFI 屏蔽。刘顺华等^[34]将 CB 与 ABS 先进行共混挤出造粒,然后将颗粒压制成片材,并在两片塑料片间夹上金属网后制成复合夹心结构材料。结果发现,与不加金属网的试样相比,金属网上的缝隙对屏蔽性能有很大的影响;杨世泽^[35]通过在 GF 增强树脂基复合材料上附加一层金属网制得试样。研究发现,复合材料的电磁屏蔽效能随着金属网孔径的减小而提高,而且金属网的加入不会对复合材料的结构和强度产生影响;卢克阳^[36]通过将聚醛树脂/铜纤维制得的导电膜片与落叶松单板进行叠层复合制得新型的电磁屏蔽胶合板,实验发现,该胶合板即使在强度损失的情况下,仍具有一定的屏蔽性能,屏蔽效能下降不大。

2 结语

聚合物材料取代金属材料已是大势所趋。复合型导电塑料既具有导电功能,同时又具有高分子材料的许多优异特性,并且加工方法多种多样,成本较低,其应用领域也越来越广泛,尤其是在抗静电及电磁屏蔽等领域,经济效益越来越明显。国外复合型导电塑料很多已形成工业化生产规模,但在我国只有少数科研单位进行该方面的研究,大规模的生产和应用相对较少,并且在产品的性能等方面与国外有很大的差距,需要进一步去研发。

参考文献

- [1] 陈文威,等. 新技术应用,1996(3): 35-36.
- [2] 余颖,等. 华中师范大学学报,2004,38(1): 78-80.
- [3] 张鹏,等. 塑料保护,2001,34(6): 30-31.
- [4] 覃毅. 电镀与精饰,2010,32(8): 9-12.
- [5] 舒畅,等. 电镀与涂饰,2010,29(7): 5-8.
- [6] 莫斌,等. 现代涂料与涂装,2009,12(8): 10-12.
- [7] 刘栗加,等. 材料保护,2009,42(9): 57-58.
- [8] 谢长生. 文明的基石—材料科学技术[M]. 武汉: 华中理工大学出版社,2000.
- [9] 李继新,等. 吉林大学学报(理学版),2008,46(1): 105-108.
- [10] 卢学峰,等. 新技术新工艺,2010(4): 49-50.
- [11] 宋文超,等. 中国胶黏剂,2010,19(10): 15-19.
- [12] Kim H, et al. Carbon,2007,45(4): 2897-2903.
- [13] Li Jing, et al. Carbon,2007,45(4): 744-750.
- [14] 李大军,等. 复合材料学报,2008,25(1): 35-39.
- [15] 潘宝凤,等. 玻璃钢/复合材料,2001(1): 12-14.
- [16] 管登高,等. 电子元件与材料,2004,2(2): 41-45.
- [17] Kim J K, et al. Science Direct,2008,15(2): 787-791.
- [18] 金立国. 合成纤维,2010(7): 47.
- [19] 于杰,等. 武汉理工大学学报,2005,27(5): 23-25.
- [20] 岑茵,等. 中国塑料,2007,21(9): 49-52.
- [21] 谭松庭,等. 高分子材料科学与工程,2002,17(6): 118-120.
- [22] 方鲲,等. 工程塑料应用,2007,35(3): 16-18.
- [23] 宋加坤,等. 工程塑料应用,2009,37(7): 19-22.
- [24] El B N E, et al. J Polym Eng,2008,28(3): 141-154.
- [25] 徐铭,等. 武汉理工大学学报,2009,31(22): 95-97.
- [26] 武猛,等. 安徽工业大学学报,2010,27(3): 257-261.
- [27] Alfrey T, et al. Science,1980,208(4446): 813-818.
- [28] Liu R Y F, et al. Macromolecules,2005,38(11): 4819-4827.
- [29] Nazarenko S, et al. Journal of Materials Science,1999,34(7): 1461-1470.
- [30] 杨亚杰,等. 物理化学学报,2007,23(4): 484-488.
- [31] 徐建华,等. 物理化学学报,2009,25(1): 19-24.
- [32] 王明,等. 工程塑料应用,2008,36(11): 83-86.
- [33] 文明,等. 高分子材料科学与工程,2009,25(11): 41-44.
- [34] 刘顺华,等. 材料工程,2004(9): 27-32.
- [35] 杨世泽. 工程塑料应用,2007,35(4): 12-14.
- [36] 卢克阳. 导电膜片叠层电磁屏蔽胶合板的制备与搭接研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院,2007.

RESEARCH PROGRESS OF PREPARATION OF COMPOUND CONDUCTIVE PLASTICS

Zhong Yan, Xie Pengcheng, Ding Yumei, Yang Weimin

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT Research progress was overviewed in preparation of compound conductive plastics, such as the surface treatment method, dispersion and composition of filler, laminar dispersion technology of dispersed phase and laminated composite method of conductive filler, and the developmental trend of compound conductive plastics was prospected.

KEYWORDS compound conductive plastics, preparation, filler, dispersion

当前我国塑料制品出口形势分析及对策

近年来,我国塑料制品出口取得了较快增长。据中国海关总署公布的数据显示,2010年1~10月,我国塑料制品的累计出口量约为611万t,较2009年同比增长了13.8%,虽然从数据统计上看,塑料制品行业终端需求日益回暖,但我国塑料行业正面临新一轮危机。

(1) 原料价格上升,生产成本不断上升

近年来,塑料制品的原料价格不断上升,而且运输费和电价也连续上涨,再加上2010年我国加大了节能减排的力度,取消了部分塑料的出口退税率,国内塑料制品生产企业的成本压力明显加大,塑料制品出口难度进一步增大。自2010年7月15日起,我国取消了406种商品的出口退税,其中包括乙烯聚合物、苯乙烯聚合物、氯乙烯聚合物、聚对苯二甲酸乙二酯等塑料的废碎料及下脚料,这更使我国塑料制品生产企业雪上加霜。

(2) 产品附加值低,缺乏规模效应

我国是塑料制品生产大国之一,加工企业众多,但是大部分都是中小企业,技术水平相对比较落后,企业生产多走低端路线,我国用于出口的塑料制品大都是日常生活用品和工艺品,而具有高技术含量和高附加值的特殊工程塑料制品出口相对较少,产品附加值不高,从而导致企业出口量虽然不少,但利润却难以增加,制约着出口竞争力的提升。

(3) 国内相关标准滞后,引发国内塑料制品出口受阻

国内生产的塑料食品包装和容器中,部分仍使用对人体有害的邻苯二甲酸二辛酯(DOP)增塑剂。由于我国现行的法规中尚未明确食品容器中增塑剂的最大允许量,而欧美日韩等国已纷纷出台标准和法规,这将可能引发我国塑料制品对上述国家出口受阻。

(4) 进口货冲击中国市场,国内生产企业压力大增

2009年下半年至2010年上半年,尽管受金融危机影响,我国塑料加工业对原料的实际需求量同比增长20%。与此鲜明对比的是,我国塑料制品的原料生产企业实际产量同比降低20%,塑料制品市场的增量基本被进口货消化。尤其是中东地区,由于具有得天独厚的油气资源优势,中东地区正在成为世界上乙烯生产成本最为低廉的地区,中东乙烯成本最低可达100美元/t,而中东地区对石化产品需求较少,70%~80%产品要靠外销,甲醇、乙二醇、聚乙烯、聚丙烯和苯乙烯等主要石化产品需要出口,这将对我国石化产业产生巨大影响,特别对国内聚烯烃产业造成极大冲击,因此最近

几年,关于中东乙烯将要冲击我国市场的消息和讨论不绝于耳。面对国内竞争如此残酷的局面,我国塑料制品生产企业出口欲望更加迫切,市场形势却也更加严峻。

我国塑料制品出口企业应该采取以下措施。

(1) 注重产品结构的调整,发展高附加值的塑料制品的生产和销售

这是最有效最根本的解决措施。只有多注重对先进技术的引进和吸收,加快产业升级和技术创新,依靠生产高科技含量的绿色环保和高附加值的塑料制品来抢占国际市场,才能从根本上解决问题。

(2) 大力发展规模化经营,降低生产成本

要想与国外塑料制品竞争,除了提高产品附加值和科技含量外,还需从各个环节入手,不断降低生产成本,进一步消化原料价格上涨带来的出口竞争力下降的影响。

(3) 重视电子商务产品的作用,提高塑料制品出口效率

电子商务产品给中小塑料制品出口企业提供了新的发展机会,不仅能节省大量人力、物力,降低交易成本,更为中小机电企业进入国际市场创造了一个自由平等的竞争环境和更为广泛的合作空间。更重要的是,通过电子商务进行塑料制品出口使得交易行为更加公平、透明,买卖双方沟通更方便、快捷,最大可能地避免了贸易纠纷的出现。

(4) 利用塑料期货进行套保,合理规避风险

PVC、PE等期货的上市,也在一定程度上给企业提供了规避价格风险的一个平台。由于国内没有原油期货,而大量国内中小塑料制品生产企业和贸易商无法利用外盘原油进行套保,所以塑料制品生产企业选择国内的塑料期货来进行套保,也是规避风险的一种手段。

(中聚网)

陶氏推出新系统,提供聚氨酯解决方案

陶氏化学近日推出了新的VORAFORCE复合材料系统。该系统提供环氧和聚氨酯解决方案,可以应用于输配电、气体运输、交通、基础设施、建筑和船舶等诸多应用领域。

使用VORAFORCE系统能够生产出更坚韧、更轻便、更耐用的复合材料。该系统的环氧基部分提供优异的热力学性能,与碳纤维能够很好地兼容;而其聚氨酯基的部分则提供优秀的韧性和快速固化的特性。同时,该系统在制造过程中不会排放苯乙烯,也较少产生挥发性有机化合物。

该系统适用于多种由传统至最先进的制造工艺,包括缠绕配方、拉挤、树脂传递模塑配方、长纤注射配方、手糊成型和灌注工艺。

(中化网)