

降低导电高分子复合材料渗流阈值的研究进展^{*}

张 诚 陈孟奇 马淳安

(浙江工业大学绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310032)

摘要 基于导电复合材料的导电机理和渗流现象, 总结了目前常用的几种降低导电高分子复合材料渗流阈值的方法, 包括原位合成法、选择性富集、提高导电填料的长径比、导电填料自组装网络等, 并分析比较了各种方法的基本原理和特点。

关键词 渗流阈值 聚合物 导电复合材料

渗流现象普遍存在于粒子填充型聚合物复合材料中, 是指当填充粒子达到一定浓度时, 体系的某种物理性质发生突变的行为。尤其对于导电粒子填充聚合物, 表现更为直观, 即当导电粒子的体积分数增加到某一临界值时, 其电导率突然陡增, 从绝缘体转变为导体, 变化幅度达 10 个数量级, 该现象被称为导电渗流现象, 相应导电粒子体积分数的临界值称为渗流阈值。这与贯穿于体系的导电网络形成直接相关, 并依赖于基体的自身特性、加工条件等因素。因此, 导电渗流阈值成为导电高分子复合材料应用过程中的一个重要参数。

复合型导电高分子材料的一般制备方法为熔融共混法, 即将导电填料和树脂基体通过密炼, 开炼, 单、双螺杆挤出机挤出共混获得。利用该方法制得复合材料的导电渗流阈值体积分数通常为 5% ~20%^[1-3]。然而, 高含量填料会导致复合材料较差的机械性能和加工流动性, 以及较高的成本(导电填料一般比基体树脂贵)。近年来, 对低渗流阈值(低填充量)导电复合材料的研究引起了广泛关注。低渗流阈值意味着更少的导电粒子填充量, 这对改善体系的力学、光学、加工性能和降低成本有着重要意义。笔者介绍了降低导电高分子复合材料的渗流阈值中常用的几种方法, 并分析比较了各种方法的基本原理和特点。

1 原位合成法

在合成聚合物前将导电粒子加入到单体中进行原位聚合, 可以强化导电粒子的分散, 并增强导电粒子和基体树脂间的相互作用, 从而降低体系的导电渗流阈值。Zhang Mingqiu 等^[4]利用该方法将 PMMA/碳黑(CB)的导电渗流阈值体积分数降至 2.0%。A. Nogales 等^[5]为了得到低导电渗流阈值, 采用原位聚合法制备了聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)/SWNTs 复合材料, 得到的渗流阈值质量分数仅为 0.2%。Deng Jiangguo 等^[6]通过原位聚合制备了聚丙烯腈(PAN)/CNTs 复合材料。PAN 分子链将 CNTs 相连成完善的导电通路, 使复合材料的导电性能大为增加, 加入质量分数 0.2% 的 CNTs 就能使材料的电导率提高 3 倍。但是该方法会在聚合物和导电粒子之间引入一定的化学键, 显著提高导电粒子和聚合物间的相互作用力, 导致制备的导电复合材料灵活性降低。

2 选择性富集

2.1 导电填料分布于不相容共混物一相或相界面上

将导电填料选择性分布于不相容共混物的其中一相, 且该相在整个体系中形成连续相也是降低导电渗流阈值最普遍的方法之一, 该法也称为双重渗流^[7-12]。其导电渗流行为取决于导电粒子富集相聚合物在整个体系中的渗流行为(第一次渗流)和导电粒子本身在富集相中的渗流行为(第二次渗流)。图 1 为典型的气相生成碳纤维(VGCF)/iPP/PMMA 体系选择性富集形态图^[10]。由图 1 可以看出, VGCF 选择性分布于 iPP 中并形成导电网络, 而 iPP 相形成连续结构, 整个体系由此形成导电网络。该双重渗流结构的渗流阈值显然小于 VGCF 填充单相聚合物复合材料。构成双重渗流体系的核心在于如何使导电填料选择性的分布于连续相中。根据 Young 氏方程^[12-15]和最低耗散能理论^[16-17], 导电填料在不相容聚合物共混物基体中, 更倾向分布于界面张力较小且熔融粘度较小的一相。



图 1 典型的 VGCF/iPP/PMMA 体系选择性富集形态图^[10]

F. Gubbels 等^[7-8]利用选择性富集理论制备了一种具有特殊结构的 PE/PS/CB 导电复合材料。由于 CB 粒子和 PE 的结合力较强, 当利用普通方法将 CB、PE 和 PS 混合在一起时, CB 会择优分布于 PE 中。F. Gubbels 研究发现, 若首先将 CB 与结合力较弱的 PS 熔融共混, 再与 PE 进一步混合, 则

^{*} 国家自然科学基金项目(50773071)、教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-06-0536)、浙江省自然科学基金人才培养项目(R503223)

CB 粒子在混合过程中会由 PS 相逐渐向 PE 相迁徙。控制加工时间可使 CB 选择性分布于 PE 和 PS 两相的界面处,这种特殊结构将传统的导电粒子三维体传导变为二维面传导,可将 PE/PS/CB 复合材料的导电渗流阈值体积分数降至 0.2%。

Mohammed 等^[18]将 CB 填充到 PP/PS 聚合物中利用 CB 选择性富集在 PS 相,然后再在质量分数为 70/30 的 PP/PS/CB 复合材料中添加(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SBS),由于 SBS 中 PS 链与相有较强的亲和力,PBD 链与 PP 相有较强的亲和力,导致 SBS 共聚物分布在 PP/PS 相的界面上,又由于 CB 与 SBS 中的 PBD 链有很强的亲和力,使得 CB 粒子会由 PS 相逐渐向 PBD 链迁移,从而聚集在 PP/PS 的两相界面处,最终使得其渗流阈值降低了 40%。该方法制备的导电复合材料的机械力学性能会因共混物界面不相容而变得很差,此外,由于导电粒子分布于不相容聚合物相界面,这种结构在进一步成型加工中很容易被破坏。

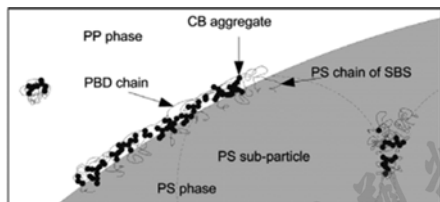
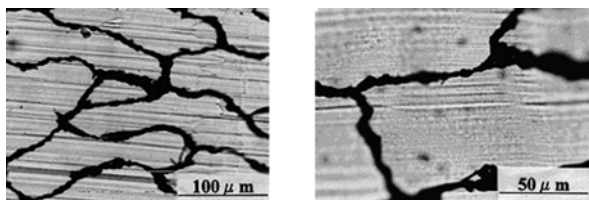


图2 CB在PP/PS复合材料中的选择性富集示意图^[18]

2.2 隔离分布方法

近来,一种名为“隔离分布方法”的导电高分子材料制备技术引起了人们的广泛兴趣^[19-23]。隔离分布方法的实质是利用高粘度聚合物微粒对导电粒子的排斥作用将导电填料隔离于微粒之间(微粒尺寸远大于导电粒子尺寸),从而形成一种独特的隔离结构。此时,导电填料仅需在聚合物微粒间的狭缝内形成导电通路,便使整个体系导电,极大地降低了体系导电渗流阈值。

一种较为普遍的方法为热压或烧结方法。Zhang Cheng 等^[20]将 CB 和超高分子量聚乙烯(UHMWPE)粉末在高温下直接热压成型,利用 UHMWPE 的高粘度将 CB 粒子隔离成三维导电网络,如图 3 所示。这种结构可将体系导电渗流阈值体积分数降至 1.0% 左右。Chan Chiming 等^[21]将粉末和 CB 粉末一起压入 HDPE 熔体薄膜中烧结成型,利用 UHMWPE 的排斥作用使 CB 粒子选择性进入 HDPE 相并形成导电网络。



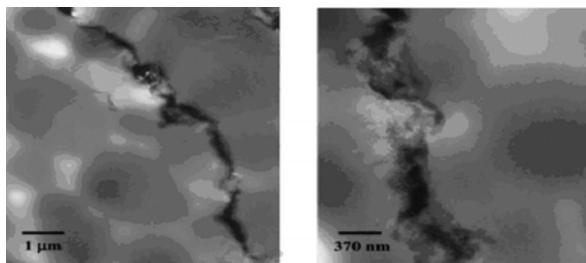
(a)

(b)

a—4 wt% 630 M/Seast 300; b—8 wt% 145 M/Seast 300

图3 UHMWPE/CB 复合材料隔离分布结构的显微镜照片^[20]

另一种隔离方法为液体环境隔离法。J. C. Grunlan 等^[22-23]将导电填料分散于聚醋酸乙烯酯(PVAc)乳液中,利用浇注方法将 CB 或 CNTs 隔离于 PVAc 微粒周围。图 4 为 PVAc/CNTs 复合材料中 PVAc 微粒间的高倍透射电镜(TEM)照片。由图 4 可见,CNTs 被紧密隔离于聚合物微粒间的狭缝内。该结构可将复合体系渗流阈值体积分数降至 0.1% 以下。此外,Hu Jiwen 等^[19]利用聚氨酯乳液聚合过程中的乳胶粒子对 CB 进行隔离,也将体系渗流阈值体积分数成功降至 0.2%。



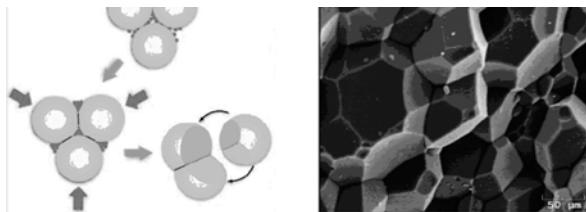
(a)

(b)

a—放大倍率 10000; b—放大倍率 27000

图4 PVAc/CNTs 复合材料中 PVAc 微粒间的高倍 TEM 照片^[22]

L. E. Levine 等^[24]利用圆球状聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)粉末作为基体材料,通过热压成型制备了一种新颖的隔离结构,如图 5 所示。其中,PMMA 粉末在压力作用下由圆球状变为多面体,如图 5b 所示,同时分布于 PMMA 粉末表面的 CB 粒子被挤压至多面体的棱上,形成自组装纳米线,如图 5a 所示。最终,纳米线形成网络结构,致使体系导电^[24]。这种新型隔离结构有助于进一步降低复合体系的导电逾渗值。



(a)

(b)

a—CB 粒子在挤压烧结过程的示意图;

b—PMMA/CB(1.0 wt%) 断裂面的 SEM 照片

图5 CB/PMMA 复合材料中形成自组装 CB 纳米线的形态示意图

Li Chunyu^[25]等利用[0°/90°]。十字架层片模型的环氧树脂/玻璃纤维材料嵌入 CNTs 导电网络起到隔离作用,如图 6 所示。

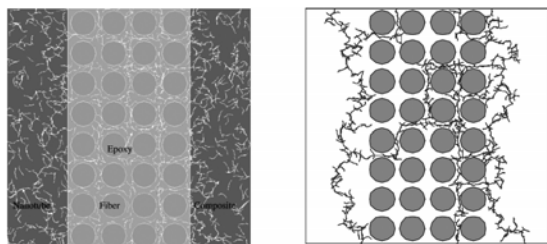
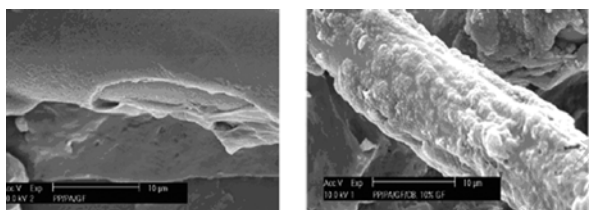


图6 十字架层片模型中形成 CNTs 网络示意图

隔离结构中由于聚合物粒子间弱的相互连接力,使得体系力学性能极差,无法作为结构材料使用,此外,在材料制备过程中,导电粒子需要和聚合物粉末或乳液进行长时间机械混合,生产效率低,因而对该类材料的研究仍停留于理论上。

2.3 导电填料富集于连续骨架材料表面

M. Narkis 等^[26-27]制备了一种导电填料选择性分布于连续骨架材料表面的导电复合材料,如图 7 所示。图中所示为 CB/尼龙(PA)/聚丙烯(PP)/玻纤(GF)复合体系。CB 选择性分布于 PA 中,而 CB/PA 共混物又选择性的分布在了 CF 表面。这样,CF 纤维为 CB/PA 共混物提供了导电通路,渗流阈值得以降低。与此同时,CF 的存在在一定程度上弥补了导电填料对体系机械性能的损伤。但由于导电复合材料的基体是纤维增强聚合物复合材料,成型加工性差,对加工设备磨损较大,且要使含导电粒子的聚合物分散相完全分布在增强纤维表面很困难。



(a) a—PP/PA/GF; b—PP/PA/GF/CB

图 7 复合材料脆断面的 SEM 照片^[26]

3 提高导电填料的长径比

提高导电填料长径比是最常用的降低体系导电渗流阈值的方法。通常导电填料长径比越高,复合体系的导电渗流阈值越低。根据 I. Balberg 等^[28-29]的排斥体积理论,当导电填料为理想圆柱体时,体系导电渗流阈值与填料长度、直径间有如下关系:

$$P_c \propto \frac{1}{V_{ex}} \quad (1)$$

$$V_{ex} = \frac{32\pi R^3}{3} \left[1 + \frac{3}{4} \left(\frac{L}{R} \right) + \frac{3}{8\pi} (\sin r) \left(\frac{L}{R} \right)^2 \right] \quad (2)$$

式中: P_c ——复合体系导电渗流阈值;

V_{ex} ——导电填料的排斥体系;

L ——导电填料的长度;

R ——导电填料的直径;

$\sin r$ ——有关纤维在体系中取向程度的参数。

由式(1)、式(2)可知,在填料直径一定的情况下,长径比越大,导电渗流阈值越低。

M. O. Lisunova^[30]等将 MWCNTs ($L/R = 100 \sim 1000$) 填充到 UHMWPE 制备了一种低渗流阈值的导电复合材料,如图 8 所示,其渗流阈值体积分数为 0.04% ~ 0.07%。但是高长径比导电填料如 CNTs、碳纤维等往往成本较高,且对复合材料加工性能影响较大。

4 导电填料自组装网络

Wu Guozhang 等^[31]在研究 VGCF/PMMA/HDPE 复合体

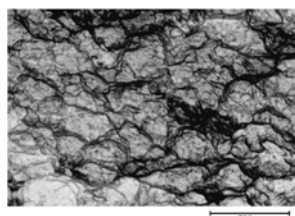
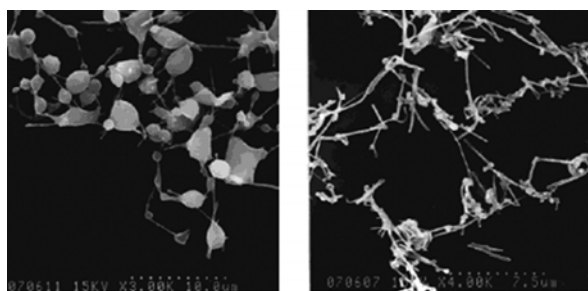


图 8 UHMWPE/MWCNTs 复合材料的 SEM 示意图^[30]

系的电性能时发现,不含 HDPE 的 VGCF/PMMA 体系的导电渗流阈值为 8.0 phr,含 1% HDPE 的 VGCF/PMMA/HDPE 体系的导电渗流阈值降为 4 phr。而将后者在 220 °C 下热处理 30 min,其导电渗流阈值则降至 1.5 phr。对热处理后的 VGCF/PMMA/HDPE 复合体系进行研究发现,HDPE 起到 VGCF 间的连接相作用。如图 9 所示,HDPE 集中分布于 VGCF 的末端,使 VGCF 之间的接触几率增大,导电渗流阈值降低。Wu Guozhang 认为,HDPE 在 VGCF 端部的选择性分布是由于残留在 VGCF 端部的金属催化剂增大了其端部的表面粗糙程度,HDPE 分子链较柔顺更易分布于粗糙的纤维端部以降低体系的排列熵。然而要使分散相树脂选择性分布于纤维状填料末端,对该填料本身的末端形态有特殊的要求,且试样进行后处理需要很长时间,生产效率低下并容易引起聚合物降解。Zhang Cheng 等^[32]在研究 VGCF/PVDF 复合体系的电性能时发现了动态渗流现象,即将复合体系在高于基体熔点的温度下进行热处理,导电填料(低于渗流阈值)在熔体中自发形成导电网络而使复合材料由绝缘体向导体转变的现象。



(a) a—1.5/5/95; b—4/1/99

图 9 VGCF/HDPE/PMMA 复合材料自组装的 SEM 照片^[15]

5 结语

目前主要研究了以上几种方法来降低复合材料的渗流阈值,但均存在不少缺点,在很大程度上抵消了低填料含量带来的优点。因此探索和开发新的导电高分子复合材料制备方法,以保证在具有良好导电功能的前提下,降低导电渗流阈值,获得良好力学性能和加工性能,且不受成型加工外场影响或影响极小。

此类复合材料是今后导电高分子复合材料理论和应用研究的重点和热点。此外,综合导电性能、机械性能、加工性能以及成本各方面优势,导电填料自组装网络法仍是今后研究的重点。

参考文献

- [1] Lee G J, et al. *Polymer Engineering and Science*, 1998, 38(3): 471 - 477.
- [2] Mamunya Y P, et al. *Polymer Engineering and Science*, 2002, 42(1): 90 - 100.
- [3] Hong J I, et al. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(12): 1 956 - 1 958.
- [4] Dong X M, et al. *Carbon*, 2003, 41(2): 371 - 374.
- [5] Nogales A, et al. *Macromolecules*, 2004, 37(20): 7 669 - 7 672.
- [6] Deng Jiangguo, et al. *European Polymer Journal*, 2002, 38(12): 2497 - 2 501.
- [7] Gubbels F, et al. *Macromolecules*, 1994, 27(7): 1 972 - 1 974.
- [8] Gubbels F, et al. *Macromolecules*, 1995, 28(5): 1 559 - 1 566.
- [9] Levon K, et al. *Macromolecules*, 1993, 26(15): 4 061 - 4 063.
- [10] Zhang Cheng, et al. *Materials Letters*, 1998, 36(1-4): 186 - 190.
- [11] Brostow W, et al. *Polymer*, 2005, 46(14): 5 058 - 5 064.
- [12] Zhang Mingqiu, et al. *Macromolecules*, 1998, 31(19): 6 724 - 6 726.
- [13] Wu S. *Polymer interface and adhesion* [M]. New York: Marcel Dekker, 1982.
- [14] Sumita M, et al. *Polymer Bulletin*, 1991, 25(2): 265 - 271.
- [15] Wu Guozhang, et al. *Macromolecules*, 2002, 35(3): 945 - 951.
- [16] Persson A L, et al. *Polymer*, 1998, 39(23): 5 633 - 5 642.
- [17] Feng Jiyun, et al. *Polymer Engineering and Science*, 2003, 43(5): 1 058 - 1 063.
- [18] Mohammed H, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008, 39(2): 284 - 293.
- [19] Hu Jiwen, et al. *Macromolecular Rapid Communications*, 2003, 24(15): 889 - 893.
- [20] Zhang Cheng, et al. *Carbon*, 2005, 43(12): 2 544 - 2 553.
- [21] Chan Chiming, et al. *Polymer Engineering and Science*, 1997, 37(7): 1 127 - 1 136.
- [22] Grunlan J C, et al. *Advanced Materials*, 2004, 16(2): 150 - 155.
- [23] Grunlan J C, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 80(4): 692 - 705.
- [24] Levine L E, et al. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(1): 14 101 - 1 - 3.
- [25] Li Chunyu, et al. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(15-16): 3 373 - 3 379.
- [26] Narkis M, et al. *Journal of Electrostatics*, 1999, 47(4): 201 - 214.
- [27] Segal E, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 104(1): 140 - 150.
- [28] Balberg I. *Physical Review B*, 1984, 30(7): 3 933 - 3 943.
- [29] Dalmas F, et al. *Acta Materialia*, 2006, 54(11): 2 923 - 2 931.
- [30] Lisunova M O, et al. *European Polymer Journal*, 2007, 43(3): 949 - 958.
- [31] Wu Guozhang, et al. *Macromolecules*, 1999, 32(10): 3 534 - 3 536.
- [32] Zhang Cheng, et al. *Carbon*, 2008, 46(15): 2 053 - 2 058.

RESEARCH PROGRESS OF REDUCING THE PERCOLATION THRESHOLD
FOR CONDUCTIVE COMPOSITES

Zhang Cheng, Chen Mengqi, Ma Chun'an

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

ABSTRACT Based on the conductive mechanism and percolation phenomenon of conductive polymer composites, the routes to reduce the percolation threshold were reviewed, including in-situ synthesis, selective location, increasing the length/diameter ratio of conductive fillers, self-assembled electric conductive network, et al. The principles and characteristics pertaining to these routines are discussed and compared.

KEYWORDS percolation threshold, polymer, conductive composites

青岛威尔推出环保型 PVC 超厚木塑板生产线

最近,由青岛威尔塑料机械有限公司和青岛科技大学联合研制的、国内首套唯一能够生产厚度达 30 mm 环保型聚氯乙烯(PVC)超厚木塑板的生产设备研制成功并推向市场,受到用户的普遍欢迎。

青岛威尔自主研发的环保型 PVC 超厚木塑板材生产设备符合国家产业政策要求,具有良好的社会、经济和环境效益,而且多项技术经济指标达到国际先进水平。该设备生产的 PVC 超厚木塑板具有无毒、无味、环保、卫生以及防水、防冻、防火、防腐、防白蚁等优点。同时由于该木塑板主要成分是废弃的边角木粉、碎木和渣木,具有良好的钢度和韧性,能够钉、钻、磨、锯、刨、漆,且不易变形,防龟裂,可广泛用于家具业、室内装饰业、包装业、车船内饰业以及未来木质房屋建

筑业,市场前景非常广阔。(周茂林)

液体润滑剂研制获重要突破

近日,中科院兰州化学物理研究所特种油脂和密封材料课题组在液体润滑剂研究方面取得重要突破。该课题组设计制备了新型 P201 润滑油和 KKP201 润滑脂,性能均达到或超过国外同类产品,成功解决了空间遥感仪器精密轴承的润滑问题。产品于 11 月 8 日通过甘肃省科技厅组织的科技成果鉴定。

P201 润滑油和 KKP201 润滑脂具有良好的抗原子氧辐射性能、对不锈钢表面润湿性能、抗腐蚀性能及耐高低温性能,在空间遥感仪器精密轴承长寿命润滑方面具有较好的应用前景,可以为我国航天润滑领域提供重要的技术支撑。

(慧聪网)