

炭黑复合导电高分子材料成型加工研究进展^{*}

王勇 黄锐

(四川大学高分子材料加工工程系,成都 610065)

摘要 概述了导电高分子材料的分类和性能特点,以及炭黑复合导电高分子材料的导电特性与机理,介绍了炭黑预处理、炭黑与基体混合、高分子材料加工方法及工艺条件等对炭黑复合导电高分子材料性能影响的国内外研究进展,总结了材料加工现有的技术难点。

关键词 炭黑 复合导电高分子材料 成型加工

随着科学技术的进步,对材料的要求越来越高。功能高分子材料的出现无疑拓展了高分子材料的应用范围,导电高分子材料就是其中一例。通常高分子材料的体积电阻率为 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$,是一种优良的电绝缘材料,然而在某些领域如抗静电和电磁波屏蔽场合这恰好是其缺陷。

导电高分子材料按其制造方法的不同可分为结构型与复合型两大类。前者又称为本征导电高分子材料,是指材料分子结构本身具有导电性能的高分子材料,如聚乙炔、聚吡咯、聚苯胺等,然而此类材料由于刚性大而难于溶解和熔融,成型较困难,成本高,因此应用范围有限。后者是以高分子材料为基体,添加各种导电材料经混合分散而成型制得的具有导电特性的复合材料,它既有高分子材料的特性,又可在较大范围内调节材料的电学、力学及其它性能,成本低,易成型,目前已被广泛应用于电子、能源、化工、宇航等领域。

复合型导电高分子材料所添加的导电材料有两类:一类是抗静电剂,另一类是导电填料。添加抗静电剂是高分子材料最常用的抗静电方法,其作用机理是均匀混入材料中的抗静电剂分子逐步向表面扩散,在材料表面形成导电层,降低表面电阻率,使产生的静电荷迅速泄漏;赋予材料表面一定的润滑性,降低摩擦系数,抑制和减少静电荷的产生。其特点是工艺简单,添加量低(0.1%~4%),对基体性能影响较小;但电阻率一般只能达到 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$,降低有限且耐久性差,受外在因素(如空气湿度等)影响较大,通常只在短期要求抗静电的条件下使用。因此,目前复合型导电高分子材料皆以添加导电填料为主。

常用的导电填料有:①碳系列,如石墨、炭黑和碳纤维等;②金属系列,如金属粉末、碎片和纤维,镀金属的粉末和纤维等;③其它系列,如无机盐和金属氧化物粉末等。其中,由于炭黑原料易得,品种齐全,价格低廉,质轻,还兼有增强、吸收紫外线等功能,是目前广泛采用的导电填料^[1~4]。

1 炭黑复合导电高分子材料的导电机理

1.1 导电特性

图1是典型的炭黑复合导电高分子材料的体积电阻率 ρ 与炭黑含量的关系曲线。当炭黑的含量极低时,材料无疑是绝缘的(A区)。随着炭黑含量的增加,体积电阻率缓慢下降,当炭黑含量达到某一值后,体积电阻率急剧减小,而后变

化又趋平缓,几乎接近恒值。此临界值称为渗滤阈值,体积电阻率急剧下降的区域(B区)称为渗滤区,A区、B区分别为绝缘区和导电区。

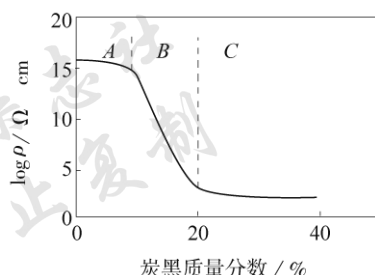


图1 复合材料体积电阻率与炭黑含量的关系

在A区,由于炭黑含量极少,炭黑聚集体或附聚体被均匀分散在基体中,相邻的粒子距离较大,导电粒子完全被基体包裹,复合材料表现出基体的绝缘性。在B区,随着炭黑含量的增加,粒子间的相互距离逐渐缩短,当达到某一临界值,相邻的粒子相互导通,从而在基体内形成三维的导电网络,使得复合材料的体积电阻率急剧降低。在C区,当导电网络形成后,再增加炭黑含量,只能是增加网络的数量,对导电性则不会产生根本性的改变^[5,6]。

1.2 导电机理

研究表明,炭黑复合导电高分子材料在不同的测试条件(如温度、电压、频率等)下,其导电性能差异很大,这是由于不同条件下导电机理的不同而造成的。现以图1所示三个区域来分别简述^[7,8]。

(1) A区 由于炭黑含量极低,导电粒子间的距离较大(大于10 nm),不能构成导电通路。此时的电子传输只能通过杂质离子、空间电荷等来实现,温度、电场强度和频率对导电性影响甚微。

(2) B区 随着炭黑含量的增加,粒子间距离逐渐缩短,当相邻两个粒子的间距缩短到1.5~10 nm时,两粒子相互导通,进而形成导电通路。在低温(小于电子隧穿理论定义的一特征温度 T_0 ,1~5K)、低电场强度、直流回路中,导电

^{*} 国家自然科学基金重点资助项目(29934070)

收稿日期:2002-11-15

机理为隧穿导电, 导电性与温度无关。而温度于 $T_0 \sim T_1$ (电子隧穿理论定义的另一特征温度, 20 ~150 K) 之间, 在低电场强度、直流回路中, 机理为热波动隧穿, 导电性取决于温度的变化; 在室温或更高温度下、低电场强度、直流回路中, 机理是热波动隧穿或热激化电子跃迁, 导电性皆遵从欧姆定律; 在高电场强度(如 10 V/cm)下, 机理则是内场发射或介质击穿, 导电性皆为非欧姆性; 在交流电场下, 导电性则表现为电容的特征。

(3) C 区 在炭黑填充量高的情况下, 聚集体相互间的距离进一步缩小, 当低于 1.5 nm 时, 导电机理是电子波动功能叠加; 约 0.35 nm 时, 粒子间的接触可近似为纯粒子的接触。这两种情况都使得材料的导电性基本与温度、频率和电场强度无关, 呈现欧姆特性, 因此也将它们称为通路导电以示与隧穿导电区别。

总之, 由于炭黑复合导电高分子材料的导电过程很复杂, 加之材料加工、产品使用场合和性能要求的不同, 以及填料和基体结构性能的千差万别, 因此, 希望用某一理论来解决一切实际问题显然是不可能的。

2 炭黑复合导电高分子材料成型加工研究进展

通过对理论的了解, 可以认为影响高分子材料导电性的主要因素是炭黑的结构与性质, 基材的结构与性质和成型加工方法, 其中包括炭黑的预处理、混合方式、成型方法, 以及产品的后处理等。对导电高分子材料最基本的要求是, 尽量低的渗滤阈值, 尽量保持基体性能, 尽量经济可行的加工方法。为此, 近几年来许多研究者在炭黑复合导电高分子材料领域做了大量的工作, 取得了丰硕的成果。

2.1 炭黑的表面处理

通过对炭黑的表面处理改变炭黑的结构与性质, 最终使高分子材料的性能得以改善。不同的处理方法, 其目的是不同的。

(1) 炭黑的氧化^[9~14] 炭黑的氧化方法分为气相和液相两种。气相氧化是在二氧化碳气体、臭氧或空气中, 在一定的温度下完成的。在低于 300℃ 的温度下可提高炭黑表面的含氧量、总酸量, 降低 pH 值, 但其比表面积、吸油值几乎没有变化。用这种炭黑作填料, 虽有补强作用, 但电性能会受到影响。随着温度的提高和处理时间的延长, 比表面积、吸油值的增大更为明显, 使高分子材料的电性能得以改善, 但炭黑的补强作用却削弱了, 甚至降低了材料的强度。液相氧化是用强氧化剂溶液如硝酸、过氧化氢、溴水等进行氧化, 氧化时产生二氧化碳, 并在炭黑粒子表面生成氧化基团。硝酸氧化是炭黑液相氧化的典型代表, 氧化效果受温度、时间、硝酸溶液浓度及用量的影响, 可使炭黑的 pH 值降低, 致使高分子材料的室温电阻率增加, 正温度系数 (PTC) 强度增大; 而对炭黑的比表面积、吸油值的影响则出现不同的实验结果。若用溴水、过氧化氢溶液氧化处理可改善炭黑的亲水性, 有利于炭黑在基体中分散。

(2) 偶联剂^[10~13] 在高速混合机中、一定温度下, 用钛

酸酯偶联剂溶液对炭黑进行处理, 其结果使炭黑表面含氧基团中的羧基含量减少, 羰基和酯基的含量基本不变, 从而改善了炭黑与基体的润湿性和分散性, 并使高分子材料的流动性变好, 室温下的体积电阻率和 PTC 强度下降。

(3) 分散剂^[15~18] 研究表明, 乙烯基乙二醇、环己二胺、氨基乙醇、1,2-二聚丙基乙醇等可增加炭黑表面活性氢的含量, 改善丁苯橡胶 (SBR) 的硫化性能; 而甲醇、十六醇、硅烷却能降低炭黑表面活性, 不利于改善加工性能; 另一种有反应活性的脂肪酸和一种长脂肪链代苯酚则可使加工性、硫化性都得到改善。

(4) 表面接枝^[19~21] 其目的是改善炭黑与高分子材料间的相容性, 提高炭黑的分散性和分散稳定性, 从而使高分子材料的性能提高。其方法是在炭黑表面通过由偶氮物、过氧化物、高氯酸盐和酸钾等引发的自由基、阳离子、阴离子进行聚合接枝聚合物尤其是高度支化的聚合物。

2.2 成型工艺

混合^[5,22~24] 有利于炭黑的分散, 促进导电网络的形成, 改善材料的导电性, 但也会破坏炭黑的结构, 使材料的导电性变差。控制剪切时间和速度是关键技术。

实验结果表明, 现有的成型加工方法对高分子材料导电性的影响次序为: 流延 > 吹塑 > 注射 > 挤出 > 层压。即使同一种方法, 不同的工艺条件也会有不同的结果。以注射成型为例, 提高注射速率, 增大注射压力会使材料的导电性变差; 而提高模具温度, 延长保压时间可以改善导电性^[1,25,26]。

热处理可以提高电性能的稳定性; 适度交联可以增大材料的 PTC 强度, 消除负温度系数 (NTC) 效应^[27,28]。

将粉状基体树脂与炭黑干预混, 采用烧结合成型或层压成型的方式, 控制好成型温度、时间与压力, 可得到炭黑、基体皆为连续相结构的高分子材料, 其电性能极佳, 如含炭黑 3% 的 PVC 复合材料的体积电阻率仅为 $2 \Omega \cdot \text{cm}$ ^[29~31]。

2.3 多相体系

作为复合导电高分子材料, 人们最关心的是炭黑添加量的多少, 追求的目标是降低材料的渗滤阈值。目前最有效的方法有二种: 一是将粉状聚合物原料与炭黑干预混, 进行烧结合成型; 二是基体树脂采用多相体系, 最普遍的为三相体系 (含炭黑), 炭黑的分布取决于共混体系的性能。一般认为, 基体树脂的熔体粘度、表面自由能以及炭黑与基体的相互作用决定了炭黑是分布在某一相中还是分布在两相之间。对于前者, 当炭黑的分布相为分散相时, 作为连续相的基材, 其此时的渗滤阈值就远低于单独与炭黑混合时的值。此现象可用双重 (或多重) 渗滤效应来解释。而后者, 材料的渗滤阈值更低, 因为位于界面使材料导电所需的炭黑量比分散于其中的更少^[32~34]。

3 结语

根据复合材料的使用条件以及对材料的具体要求, 可以采用相应的成型加工方法。然而, 上述的各种方法都有各自的缺陷, 材料的使用范围也有一定的限制。目前应用受限的

主要原因, 一是炭黑与基体树脂的混合困难; 二是产品生产很难采用效率高的加工方法(如挤出、注射); 三是产品电性能的重复性较差; 四是产品的力学性能损失较大。因此探索新的成型加工工艺解决上述技术难点, 拓宽此类材料的使用范围, 将是该领域研究的当务之急。

参 考 文 献

1 张福强. 塑料, 1995, 24(2): 7
2 张雄伟, 等. 功能材料, 1994, 25: 492
3 黄锐, 等. 现代塑料加工应用, 1993(1): 34
4 张雄伟. [博士论文]. 四川大学, 2000.
5 Medalia A I. Rubber Chem Technol, 1986, 59: 432
6 Lux F. J Mater Sci, 1993, 28: 285
7 Sheng P, et al. Phys Rev Lett, 1978, 40: 1 197
8 Sichel E K, et al. Phys Rev, 1978, B18: 5 712
9 李柄炎. 炭黑生产与应用手册. 北京: 化学工业出版社, 2000.
10 Yu Gang, et al. J Appl Polym Sci, 1998, 70: 559
11 Yu Gang, et al. J Appl Polym Sci, 1998, 73: 489
12 Mather P J, et al. J Mater Sci, 1997, 32: 401
13 Mather P J, at al. J Mater Sci, 1997, 32: 1 711
14 杨清芝. 现代橡胶工艺学. 北京: 中国石化出版社, 1997.

15 Ghosh A K, et al. Appl Polym Sci, 1997, 66: 683
16 Yamaguchi T, et al. Rubb World, 1989, 30(5): 199
17 Ghosh A K, et al. J Polym Mater, 1995, 12: 285
18 Zoran S, et al. Appl Polym Sci, 1993, 49: 1 659
19 杨淑英, 等. 塑料工业, 1997(5): 100
20 Fujiki K, et al. Polym J, 1990, 22: 661
21 Shimomura M, et al. Polym J, 1995, 27: 974
22 Sircar A K, et al. Polym Eng Sci, 1981, 21: 809
23 Cembrola R J. Polym Eng Sci, 1982, 22: 601
24 Medalia A I. Rubb Chem Technol, 1978, 51: 437
25 Gubbels F, et al. Macromolecules, 1995, 28: 1 559
26 Soares B G, et al. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 825
27 Hou Yan Hui, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 80: 1 267
28 Narkis M, et al. J Appl Polym Sci, 1984, 29(21): 1 639
29 Yang Meng Ou, et al. Polym Eng Sci, 1996, 36(21): 2 676
30 Chan Chi Ming, et al. Polym Eng Sci, 1997, 37(7): 1 127
31 杨柳, 等. 塑料工业, 1997(2): 94
32 Knackstedt M A, et al. Macromolecules, 1996, 29: 1 369
33 Tchoudakov R, et al. Polym Eng Sci, 1996, 36(10): 1 336
34 He Xiu Juan, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 80: 1 571

ADVANCE IN THE RESEARCH OF THE MOLDING OF CARBON BLACK/POLYMER
CONDUCTIVE COMPOSITE

Wang Yong, Huang Rui

(Department of Polymer Processing Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT The classification and performance characteristics of the conductive polymers as well as the conductive characteristics and mechanism of polymer/carbon black(CB) conductive composite are reviewed. Advance in the research of the influence of CB treatment, CB blending with matrix, processing methods and processing conditions of the composites on the properties of conductive composites is introduced, and the technical difficulties of processing are summed up.

KEYWORDS carbon black, conductive composite, molding

请订阅《工程塑料应用》和《化学分析计量》

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

您可通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅下列书刊, 请注明书刊名称、收件人、邮编及地址。
《工程塑料应用》, 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版, 期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。
《化学分析计量》, 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 单月 20 日出版, 期刊价目见表 2。

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1998	12	3.5	42	52
1999	12	4	48	58
2000	12	5	60	70
2001	12	5.5	66	82
2002	12	6	72	88
2003	12	6.5	78	94

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	4	36	46
1999	4	3.5	14	68
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	76
2003	6	6	36	
合计	35		160	190

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮政编码: 250031 传真: (0531) 5947355
电话: (0531) 5816706-805, 802, 801 5947355

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐 号: 1602001209014424079