

HDPE/CB 高分子导电复合体系的单轴形变与压阻行为*

朱 姝¹ 郑 强^{1**} 周剑锋¹ 宋义虎¹ 章明秋²

(¹浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)(²中山大学材料科学研究所 广州 510275)

摘 要 根据基体形变及其与渗流网络结构之间的关系,研究了高密度聚乙烯(HDPE)/炭黑(CB)复合材料压阻行为的发生机制及其影响稳定性的力学因素。结果表明,单轴压阻行为的产生源于材料受外力变形而导致的渗流网络微结构变化,且这种变化强烈依赖于填料含量。当填料含量较低时(渗流阈值附近),体系电阻率随压力升高而表现为电阻正压力系数行为;当填料含量较高时,体系电阻率随压力升高显现电阻负压力系数效应。完全卸载的零压力下,电阻基线随压缩循环随循环次数增大而发生漂移,这种漂移与轴向残余压缩应变有关,可以通过增加循环次数来加以稳定。交联可以减小残余压缩应变,并抑制高填充复合体系电阻基线的漂移。

关键词 高密度聚乙烯, 炭黑, 压阻行为, 残余压缩应变, 稳定性

导电高分子复合材料中填料和基体对外部刺激具有不同响应。在温度、压力、电场、磁场等外场下,体系电阻往往发生敏感变化^[1]。材料受压形变时所伴随的电阻率(或电阻)变化称为压阻行为(Piezoresistive Behavior, PRB)^[2,3]。由于在压力(应变)传感器及材料内部损伤自检测等领域的广泛应用,以及 PRB 对于揭示渗流网络结构与性质的理论意义,具有 PRB 的高分子导电复合材料的结构与性能研究受到普遍关注^[1,4]。我们在研究短碳纤维填充高密度聚乙烯体系时证实^[5],短碳纤维可通过物理搭接而形成导电渗流网络。PRB 取决于渗流网络在外力作用下的结构改变,因而对填料浓度以及其受力历史呈现显著的依赖性。电阻在低压力范围内随压力增加而降低,在较高压力下变化趋势相反,分别呈现电阻负压力系数(Negative Pressure Coefficient, NPC)与正压力系数(Positive Pressure Coefficient, PPC)效应。

本文试图通过基体形变和渗流网络变化的关联,探讨高密度聚乙烯/炭黑(HDPE/CB)复合材料 PRB 的发生机制及其影响稳定性的力学因素。

1 实验部分

1.1 原 料

高密度聚乙烯(HDPE),韩国 Samsung 公司产品(C430A),熔融流动指数(MFI)(190℃) = 1.65 g/10 min, $\rho = 0.961 \text{ g/cm}^3$, $T_m = 131^\circ\text{C}$; 炭黑

(CB),上海卡博特公司产品(VXC-605),平均粒径 25 nm, DBP 吸油值 $1.48 \text{ cm}^3/\text{g}$;

抗氧剂(B215),瑞士 Ciba-Geigy 公司产,相对分子量 $M = 647$, $T_m = 180 \sim 185^\circ\text{C}$ 。

1.2 样品制备

将 CB、HDPE、抗氧剂在 Haake 转矩流变仪内混炼(165℃, 15 min),混炼料在平板硫化机上热压成片(165℃, 10 MPa, 10 min),冷却后得到表面平滑的样品。将材料两相对的表面热压加上铜网电极,冷却至室温脱模,放置过夜后测量电性能。样品尺寸均为 20 mm × 20 mm × 3 mm。部分样品在压上铜网后经 Co^{60} - γ 射线辐照交联(辐照剂量为 200 kGy)。

1.3 测试

样品的压缩实验在微机控制的电子万能试验机(CMT-4204,深圳新三思材料检测有限公司)上进行,同时用自制的微机控制电阻测量系统(基于 ESCORT 3146A 数字万用表)^[6]记录电阻-时间($R-t$)数据。采用位移控制的加载方式(上试样台保持不动,下试样台以 0.5 mm/min 向上移动,卸载速度与加载速度相同),微机记录压力(F)与下台位移(s)随时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 材料的 PPC 和 NPC 行为

图 1 给出了经历若干循环压缩后的一组样品

* 2004-08-24 收稿, 2004-10-19 修稿; 国家杰出青年基金(基金号 50125312)、国家自然科学基金重点项目(基金号 50133020)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn

在单轴加载-卸载过程中电阻相对变化 (R/R_0) 对应变 (ϵ) 的关系曲线 (其中 R_0 为施加压力前的电阻, R 为压缩过程中的电阻). 由于材料在压缩过程中的电阻变化跟宏观及微观形变更紧密相关, 且在全部实验范围内应力和应变呈一一对应关系, 故本文中均以电阻-应变曲线描述压阻行为. 由图可见, 卸载曲线 (实心点) 基本位于对应的加载曲线 (空心点) 上方, 即在卸载过程中当回复到与加载时相同的形变时, 电阻更大, 说明材料的 PRB 存在滞后性. 相同形变下的 R/R_0 值随着 CB 体积分数 (φ) 的增加而减小, 表明 CB 的填充使得材料的 NPC 效应增强, PPC 效应削弱.

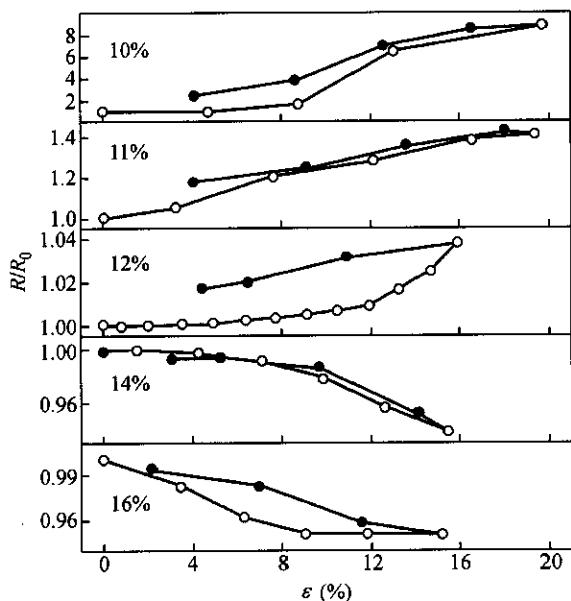


Fig.1 Relative resistance R/R_0 as a function of compressive strain ϵ during a loading-unloading cycle for HDPE/CB composites containing different volume fractions of CB

在 CB 填充高分子导电复合体系中, CB 颗粒自聚体被绝缘聚合物所分散. CB 含量越多, 自聚体间平均距离越小, 但相互接触的自聚体之间仍有厚度为 2 nm 的聚合物夹层, 因此在导电体系中隧道效应和渗流网络共存^[7,8]. 受压时, 填料与基体的可压缩系数的差异将首先引起 CB 粒子间隙减小, 隧道电流增大. 同时粒子间隙减小还造成新的导电接触, 导致“附加导电路径”产生^[9]. 这两种效应使电阻率 (ρ) 倾向于减小. 此外, 已有的导电碳链受压时可产生形变、错移, 造成导电路径断裂甚至导电网络的局部破坏, 从而使 ρ 增大. 我们认为, PRB 正是导电网络的破坏和重建一对竞争过程的宏观反映.

渗流网络的形成及其完善程度与导电填料含量密切相关. 当 φ 增至渗流阈值 (φ_c) 时, 电导率往往在极窄的浓度区间内增大几个数量级, 呈现渗流转变 (percolation transition)^[8-10]. 图 2 为 HDPE/CB 复合材料室温电阻率 ρ 对 CB 体积分数 φ 的关系曲线 (渗流曲线). 根据统计渗流理论^[10] $\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t$ 计算出, 本文研究体系的 φ_c 为 11.9%, 且存在一个较宽的渗流区域.

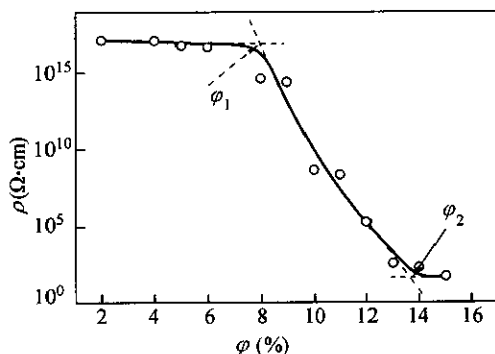


Fig.2 The dependence of volume resistivity (ρ) on CB concentration (φ) for HDPE/CB composites

当 $\varphi \ll \varphi_c$ (如 $\varphi < 8\%$) 时, 导电粒子的平均间隙较大, 即使受压时, 粒子间隙的减小也不足以造成附加导电路径的产生, 因而观察不到 PRB. 当 φ 到达渗流区域下限 (如 $\varphi = 10\%$ 或 11%) 时, 体系中开始出现少数贯穿基体的导电长链. 受压时这种脆弱的导电链容易发生错移甚至破坏; 同时, 导电粒子间隙较大, 压缩不足以导致新导电路径的形成, 因此仅表现出 PPC 行为 (如图 1). 在渗流区域以上 ($\varphi > 12\%$), 体系受单轴压缩而产生的横向滑移易使轴向相邻导电粒子间距减小并形成部分附加导电路径, 导致 NPC 现象的出现. 随 ϵ 增大, 粒子间隧道间隙的减小逐渐趋于饱和, R/R_0 下降的趋势也相应变缓. 事实上, 导电网络破坏和重组是一同时存在且相互竞争的过程. 当 φ 较高时, 导电路径破坏所产生的效应往往被间距减小所抵消.

2.2 压阻行为的循环稳定性与残余压缩应变

图 3 给出了 φ 分别为 11% 和 16% 的 HDPE/CB 复合体系在循环压缩过程中受力 (F)、位移 (s) 以及 R 随时间 t 的变化. 无论体系表现为 PPC 还是 NPC 现象, F 、 s 与 R 均同时出现峰值. 随循环的进行, 零压力下的 R 基线逐渐上升或下移, 同时 R 峰值依次分别增大或降低. 根据 Carmona 等^[11] 对单轴压阻行为的近似推导 $dR/R = d\rho/\rho -$

$(1+2\nu)/E$ (式中 ν 为材料的泊松比, E 为杨氏模量) 可知, 本实验样品中 R/R_0 变化与电阻率分数 ρ/ρ_0 变化之间的偏差可忽略不计, 即 R 变化主要取决于本征 ρ 而非几何形状的变化。

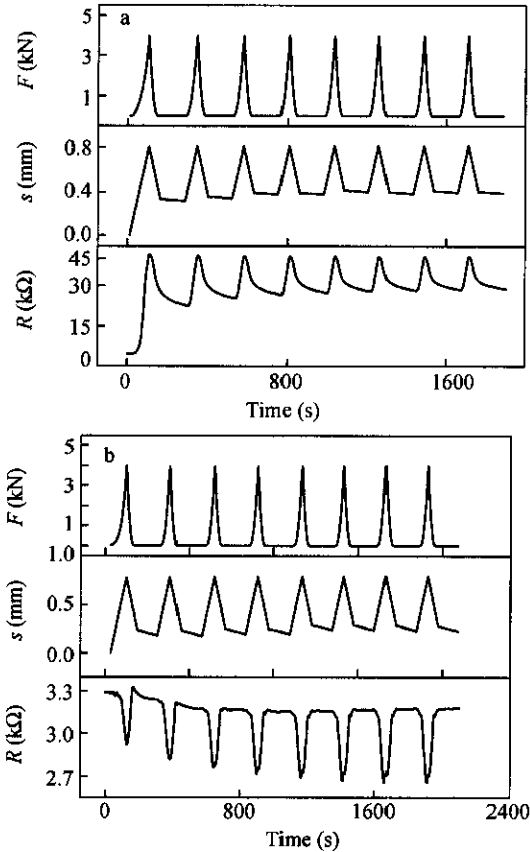


Fig. 3 Uniaxial force F , displacement s and resistance R as a function of time t during loading-unloading cycles for HDPE/CB composites containing CB of $\phi = 11\%$ (a) and $\phi = 16\%$ (b)

零压力下的基线漂移主要与轴向残余压缩应变(ϵ_{set})有关。由于高分子材料的粘弹性质, 在一定的循环间隔时间内, 轴向高度不能完全恢复, 产生 ϵ_{set} 。同时, 渗流网络结构发生变化, 卸载后 R 不能回复到初始值。 ϵ_{set} 随循环逐渐增大, 致使电阻基线漂移。完全卸载后, 基体分子松弛与网络重组可部分修复已受破坏的导电路径, R 逐渐减小。图 4 给出了复合体系经不同循环次数后的分数电阻变化 $\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0$ 和 $\epsilon_{\text{set}} = (H_0 - H)/H_0$ (式中 H_0 为样品初始厚度, R 与 H 为完全卸载 2 min 后的电阻与厚度)。可见, 首次压缩产生的 ϵ_{set} 较为显著。需要指出, $\phi < 12\%$ 体系的 $\Delta R/R_0$ 反常陡升, 说明基体残余压缩应变是导致低 ϕ 体系在首次压缩中渗流网络损伤的主要原因。由图 4 可见, 随着 ϕ 增大, $\Delta R/R_0$ 与 ϵ_{set} 的变化幅度

均有所降低。我们认为, 这是由于体系中刚性 CB 粒子数目的增加抑制了残余压缩应变造成的。 $\phi \geq 12\%$ 时, ϵ_{set} 的增大还导致 R 降低。图 5 给出了经不同承载后 $\phi = 10\%$ 复合体系的 $\Delta R/R_0$ 与 ϵ_{set} 随压缩循环次数的变化。 $\Delta R/R_0$ 与 ϵ_{set} 均随压缩循环次数增加而升高。同时, F 越大, $\Delta R/R_0$ 与 ϵ_{set} 也越大。由图 4 与图 5 可见, 无论 ϕ 或最大加载压力多大, $\Delta R/R_0$ 和 ϵ_{set} 均随循环的进行而趋于达到平衡值, 表明增加循环次数可使电阻基线与 ϵ_{set} 趋于稳定。

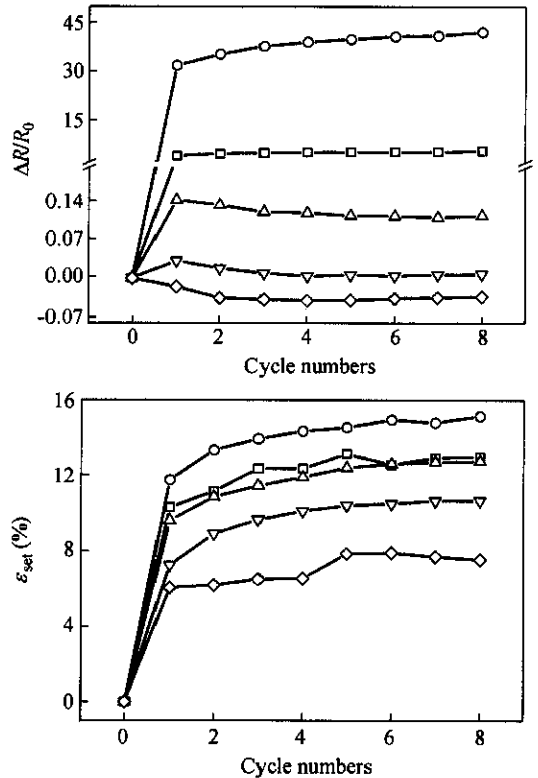


Fig. 4 Fractional resistance change $\Delta R/R_0$ and compressive set ϵ_{set} as a function of compressive cycle numbers for HDPE/CB composites with different volume fractions of CB

—○— 10% ; —□— 11% ; —△— 12% ; —▽— 13% ; —◇— 16%

The maximum compressive force in loading is 4 kN.

图 6 给出了图 4、图 5 中不同 ϕ 和不同加载条件下的 $\Delta R/R_0$ 与 ϵ_{set} 关系。可以看出, 对于 ϕ 较低且受压时呈现显著 PPC 行为的体系, $\Delta R/R_0$ 随 ϵ_{set} 增加而增大。对于 ϕ 较高且受压时呈现 NPC 行为的体系, $\Delta R/R_0$ 则随 ϵ_{set} 增加而缓慢降低。在 ϕ_c 附近, ϵ_{set} 所导致的渗流网络局部破坏与导电长链的形成相互竞争至互为均势, $\Delta R/R_0$ 对 ϵ_{set} 无明显依赖。图 6(a) 说明, 压缩所导致的 R 变化

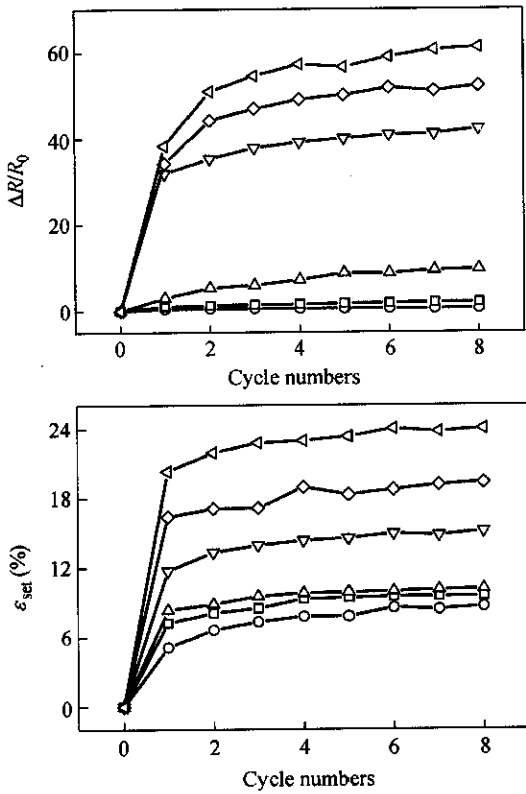


Fig.5 Fractional resistance change $\Delta R/R_0$ and compressive set ϵ_{set} as a function of compressive cycle numbers for HDPE/CB composites containing CB of 10 vol% under different uniaxial force
The maximum compressive force in loading:
—○— 1 kN; —□— 2 kN; —△— 3 kN; —▽— 4 kN; —◇— 5 kN; —◁— 6 kN

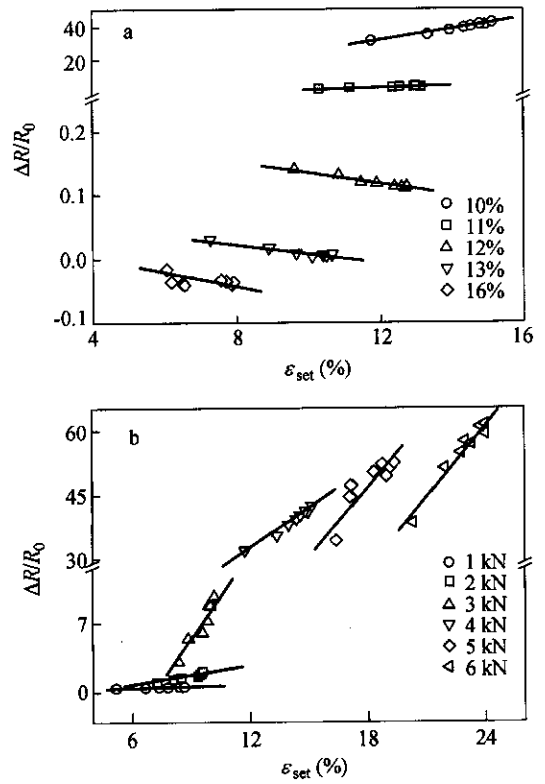


Fig. 6 Fractional resistance change $\Delta R/R_0$ as a function of compressive set ϵ_{set} during compressive cycles for HDPE/CB composites
a) With different volume fractions of CB under the condition of maximum compressive force loading being 4 kN; b) With CB volume fraction of 10% under different amplitudes of maximum uniaxial force

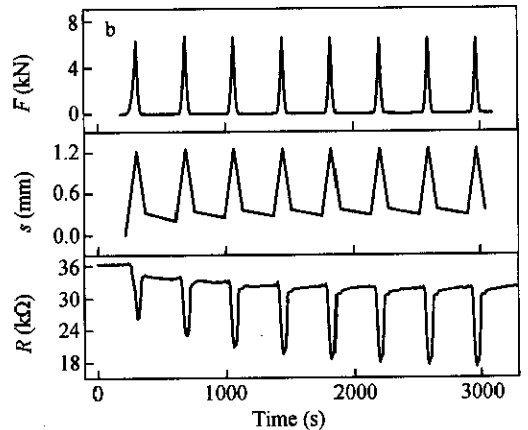
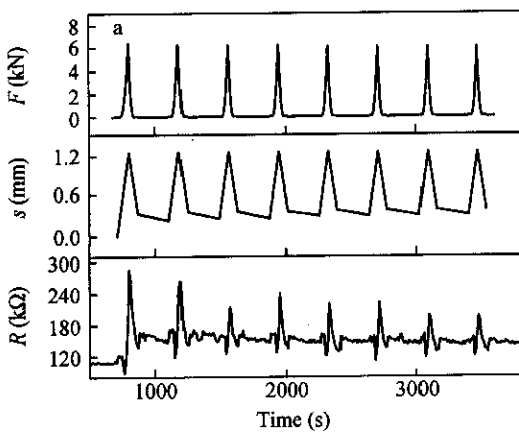


Fig.7 Uniaxial force F , displacement s and resistance R as a function of time t during compressive cycles for irradiated HDPE/CB composites containing CB of 11 vol% (a) and 16 vol% (b)

与 ϵ_{set} 之间的关系强烈地依赖于 φ , 这可以借助前述的 PPC 和 NPC 产生原因加以解释. 图 6(b) 说明, 当 φ 稍低于 φ_c 时, 卸载后的 $\Delta R/R_0$ 与 ϵ_{set} 的关系强烈依赖于压缩中的最大 F . F 越大, $\Delta R/R_0$ 随 ϵ_{set} 的变化越显著.

2.3 交联对电阻稳定性的影响

对 HDPE/CB 体系的适度交联, 是控制压力作用下粒子产生滑移和抑制残余应变的有效手段, 有望被用于改善 PRB 循环的稳定性.

在氮气保护下对 Co^{60} - γ 射线辐照后的 HDPE/

CB 复合物进行抽提, 可以获得黄色不溶物残留, 这种不溶物被证明为 HDPE 交联生成的凝胶^[12]. 图 7 为交联试样循环压缩的结果. 与图 3 中相同 φ 的未经交联试样相比较, 交联样品的 ϵ_{set} 从第 2 次循环开始不随循环次数增加而变化; 经最初两次循环后, R 基线基本趋于稳定. 对于 $\varphi = 11\%$ 的

体系, 交联诱导了 NPC 效应的发生, PPC 强度不断减小. 对于 $\varphi = 16\%$ 体系, 在最初几次循环中 NPC 强度随循环进行不断增大; 但从第 5 次循环起 PRB 稳定性大大提高. 由此可知, 辐射交联是提高 $\varphi > \varphi_c$ 下的 HDPE/CB 复合材料 PRB 循环稳定性的有效手段.

REFERENCES

- 1 Zhou Jianfeng(周剑锋), Song Yihu(宋义虎), Shen Lie(沈烈), Zheng Qiang(郑强). *Journal of Functional Materials*(功能材料), 2004, 35(3): 271 ~ 274
- 2 Chelidze T, Gueguen Y. *J Phys D Appl Phys*, 1998, 31: 2877 ~ 2885
- 3 Song Yihu(宋义虎), Zheng Qiang(郑强), Yi Xiaosu(益小苏). *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报), 1999, 16(2): 46 ~ 51
- 4 Pramanik P K, Khastgir D, De S K, Saha T N. *J Mater Sci*, 1990, 25: 3848 ~ 3853
- 5 Zhou Jianfeng(周剑锋), Song Yihu(宋义虎), Zheng Qiang(郑强). *Chem J Chinese Universities*(高等学校化学学报), 2004, 25(7): 1338 ~ 1341
- 6 Zheng Q, Zhou J F, Song Y H. *J Mater Res*, 2004, 19: 2625 ~ 2634
- 7 Shen Lie(沈烈), Yi Xiaosu(益小苏). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2001, (1): 130 ~ 133
- 8 Zhou Xiao(周啸), Pan Gaofeng(潘高峰). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2000, (4): 510 ~ 513
- 9 Lundberg B, Sundqvist B. *J Appl Phys*, 1986, 60: 1074 ~ 1079
- 10 Kirkpatrick S. *Rev Mod Phys*, 1973, 45: 574 ~ 588
- 11 Carmona F, Amarti A E. *J Mater Res*, 1992, 7: 117 ~ 123
- 12 Wu Gang(吴刚), Zheng Qiang(郑强), Jiang Lei(江磊), Song Yihu(宋义虎). *Chem J Chinese Universities*(高等学校化学学报), 2004, 25(2): 357 ~ 360

RELATIONSHIP BETWEEN UNIAXIAL DEFORMATION AND PIEZORESISTANCE FOR HDPE/CB COMPOSITES

ZHU Shu¹, ZHENG Qiang¹, ZHOU Jianfeng¹, SONG Yihu¹, ZHANG Mingqiu²

(¹ Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract The mechanism of piezoresistive behavior and the improvement of its stability for high-density polyethylene/carbon black (HDPE/CB) composites were studied. The results revealed that the uniaxial piezoresistive behavior resulted from the change in the structure of the percolation network, depending on the filler volume fraction φ and the deformation of the material under pressure. When φ approached the percolation threshold φ_c , with increasing external pressure the composites exhibited a positive pressure coefficient (PPC) effect for its resistance. In the case of φ far beyond the φ_c , only a negative pressure coefficient (NPC) effect for its resistance can be observed. The resistance baseline at zero pressure after unloading shifted upward or downward with the increase of the numbers of compressive cycles, depending on the φ . The shift of the baseline was related with the residual compressive strain and can be stabilized by increasing the number of the compressive cycles. Crosslinking of the matrix can restrict the residual compressive strain and stabilize the baseline shift of the resistance-time curve, especially for the composites with a high φ .

Key words High-density polyethylene, Carbon black, Piezoresistive behavior, Compressive set, Stability