

· 研究简报 ·

聚乙烯/炭黑复合材料导电体系的结构形态*

沈 烈

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

益小苏

(先进复合材料国防重点实验室 北京 100095)

关键词 聚乙烯, 炭黑, 渗流, 辐照交联

将导电填料(例如炭黑)加入绝缘的聚合物基体即得到导电复合材料,两相混合物的电阻率随导电填料体积分数的变化而改变,电阻率与导电填料体积分数的关系称为渗流曲线,可分为三个主要区域:低导电填料含量区域,复合材料的电阻率很大,聚合物的电阻率占主导;渗流区域,导电填料含量少量的增加会引起复合材料电阻率很大的提高;高导电填料区域,复合材料电阻率主要由导电填料的电阻率决定.对于导电复合材料已有大量的实验和理论工作来解释导电填料含量和复合材料各组分的形貌对电性能的影响,其中有效介质普适方程(GEM 方程)已经对大量的渗流曲线进行了精确的拟合^[1-4].聚乙烯/炭黑复合材料中由于炭黑的大量分布很难观测其微观形貌,本文对不同辐照交联程度和不同环境温度下聚乙烯/炭黑复合材料的渗流曲线进行分析,试图找出 GEM 方程各参数与复合材料各组分形貌的关系,为导电复合材料的设计和制备提供理论基础.

1 原材料

高密度聚乙烯,牌号 HDPE 5000S,扬子石化公司生产, $MI = 0.9\text{g}/10\text{min}$, $\rho = 954\text{kg}/\text{m}^3$; 炭黑,牌号 N550,青岛德固萨化学有限公司生产,标准粒径 = 77nm ,吸碘值 = $43\text{g}/\text{kg}$,DBP 吸附值 = $121 \times 10^{-5}\text{m}^3/\text{kg}$,CTAB 吸附比表面积 = $50 \times 10^3\text{m}^2/\text{kg}$.

2 试样制备与测试

高密度聚乙烯、炭黑及辅料在密炼机上混炼,混炼温度 160°C ,混炼时间 15min .将混炼好的材料在平板硫化机上热压成片,模压温度 160°C ,压力 30MPa ,时间 20min .将部分片材进行辐照交联,对所有片材的两面热压金属网电极,材料在模具中冷却至室温时脱模.片状材料在 120°C 热处理 15min ,切割成测试样品并焊上电极引线,放

置过夜后测试电性能.

XSM-1/20~80 橡塑试验密炼机混炼;BF-5 型 3MeV 电子加速器辐照,电子加速电压 3MeV ,束流强度 $0.2\mu\text{A}$,剂量率 $100\text{Gy}/\text{s}$;室温电阻用 7150P 智能万用表测定;高阻用 ZC36 型超高电阻测试仪测定.

3 有效介质普适方程

有效介质普适方程(GEM 方程)包括了两个形貌参数 ϕ_c 和 t ,是由 McLachlan^[1,2] 1987 年提出来的,它是在对称和不对称有效介质理论的基础上插值推导出来的,GEM 方程的电导率表达式为:

$$\frac{(1-\phi)(\sigma_l^{1/t} - \sigma_m^{1/t})}{\sigma_l^{1/t} + A\sigma_m^{1/t}} + \frac{\phi(\sigma_h^{1/t} - \sigma_m^{1/t})}{\sigma_h^{1/t} + A\sigma_m^{1/t}} = 0 \quad (1)$$

式中 $A = \frac{1-\phi_c}{\phi_c}$, ϕ 为高电导率组分的体积分数, ϕ_c 为高电导率组分的临界体积分数,在临界体积分数下高电导率组分在复合材料中形成了渗流通道, σ_l 、 σ_h 和 σ_m 分别为低电导率组分、高电导率组分和复合材料电导率(电阻率为 $\rho = \sigma^{-1}$), t 为参数.

GEM 方程中两个形貌参数 ϕ_c 和 t ,是有其物理意义的:

$\phi_c = L_\phi / (1 - L_f + L_\phi)$ 对于与电场取向一致的
椭球

$$= m_f / (m_f + m_\phi) \text{ 对于随机取向的椭球} \quad (2)$$

$t = 1 / (1 - L_f + L_\phi)$ 对于与电场取向一致的椭球

$$= m_f m_\phi / (m_f + m_\phi) \text{ 对于随机取向的椭球} \quad (3)$$

这里 L_ϕ 和 L_f 分别为高电导率组分和低电导率组分的退磁系数,若颗粒为球状则 $L = 1/3$;若组分为纤维状或薄片状,沿着电场方向取向时 $L =$

* 1999-12-21 收稿,2000-03-25 修稿;国家 863 计划资助项目(基金号 863-715-007-0080)

0,垂直电场方向取向时则 $L = 1$. 因此 L 表征了颗粒的几何形状和沿外加电场的取向程度. m_ϕ 和 m_l 分别为随机取向高电导率组分和低电导率组分椭球的参数,与复合材料中颗粒的形状有关. GEM 方程已经对大量的导电数据进行了精确的拟合^[3,4].

4 计算机拟合

将实验得到的不同辐照剂量和不同环境温度下试样电阻率 σ_m 与炭黑体积分数 ϕ 的关系拟合到 GEM 方程中,用最小二乘法原理进行四参数拟合,求出 GEM 方程的四个参数 $\sigma_l, \phi_h, \sigma_c$ 和 t , 再根据方程(2)和方程(3)得到另外两个参数 L_ϕ 和 L_l .

5 辐照交联体系的渗流曲线

本实验得到的复合材料电导率与导电填料炭黑的体积分数的关系见图 1.

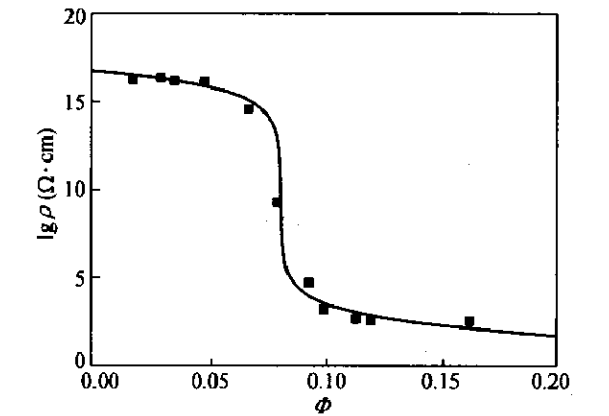


Fig. 1 The resistivity versus volume fraction of CB (■) for composites. The solid line through the data points were generated using the GEM equation

用 GEM 方程(1)拟合实验数据得到一条理论渗流曲线,并得到 GEM 方程的四个材料参数分别为: $t = 2.055, \sigma_m = 1.68 \times 10^{-17} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}, \sigma_l = 4.412 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}, \phi_c = 0.082$. 同样对不同辐照剂量复合材料电导率与导电填料炭黑的体积分数的关系实验数据用 GEM 方程拟合,得到的参数见表 1.

导电粒子的退磁系数 L_ϕ 均远小于 1/3,说明炭黑粒子在聚合物基体中不是以单独颗粒状分布,而是在沿电场方向炭黑粒子自聚形成导电链.

聚合物基体 + 的退磁系数 L_l 大小则反映了基体包覆导电粒子的状况^[5],反映了基体阻碍电流通过的程度,表 1 中 L_l 均远大于 1/3,说明基体在垂直于电流方向的取向占优势,实际体系中,

Table 1 Resulting values by fitting the experimental percolation data of the composites which were irradiated by different doses to the GEM equation

Irradiation dose	ϕ_c	t	L_ϕ	L_l	$\rho_l(\Omega \text{cm})$	$\rho_h(10^{17} \Omega \text{cm})$
0	0.082	2.055	0.040	0.553	0.227	0.594
80KGy	0.082	2.125	0.039	0.568	0.212	0.622
150KGy	0.089	3.768	0.024	0.758	0.002	1.267
400KGy	0.095	4.783	0.018	0.809	0.0004	2.982

聚合物基体形成了包覆导电填料的三维网络,由于辐照交联在聚乙烯非晶区形成了稳定的网状结构,因此,辐照交联程度越高, L_l 值亦越大,渗流阈值 ϕ_c 越大.

根据经典的渗流理论,对于三维体系 t 接近于 2^[6],它与复合材料填充粒子的微结构有关^[7],实验数据经 GEM 方程拟合得到 $t = 2.055$,但是对辐照交联后的复合材料,指数 t 随着辐照交联程度的提高而升高,见表 1,分别达到 $t = 2.125, 3.768$ 和 4.783 ,这与辐照交联对复合材料微结构的影响有关.炭黑的颗粒很细,易自聚,自聚体中含炭黑数目较多、结构较复杂,则称为“高结构”炭黑;而自聚体中含炭黑数目较少、结构较简单,则称为“低结构”炭黑,如图 2 所示^[8].显然,高结构的炭黑有较低的渗流阈值. Balberg 的实验表明^[9],高结构炭黑导电粒子填充体系的指数 $t = 2$,而中结构和低结构炭黑粒子填充体系的指数分别为 $t = 2.8$ 和 $t = 4.0$,也就是说,炭黑自聚体结构越简单,炭黑颗粒之间的平均距离越大, t 值越高.本实验用的导电粒子为高结构的乙炔黑,其 t 值接近于理论值 2,辐照交联可能破坏由炭黑粒子形成的部分导电网络,造成炭黑粒子之间的平均距离增大, t 值升高.

炭黑和聚合物混合形成的复合材料中,炭黑颗粒自聚体被绝缘聚合物所分散,炭黑含量越多,炭黑自聚体之间的平均距离越小,实验表明^[8],即使炭黑含量远远超过临界体积分数,炭黑自聚体也不会连成一片,相互接触的自聚体之间仍有厚度 2nm 的聚合物夹层.因此在炭黑/聚合物复合材料中隧道效应和渗流网络共存.高结构炭黑自聚体由于含炭黑数目较多、结构较复杂,相互间易搭接,因此,高结构炭黑填充的复合材料中渗流网络占主导,体系的指数 t 接近于渗流理论预测值;而辐照交联破坏了炭黑粒子形成的部分导电网络,造成炭黑粒子之间的平均距离增大,复合材

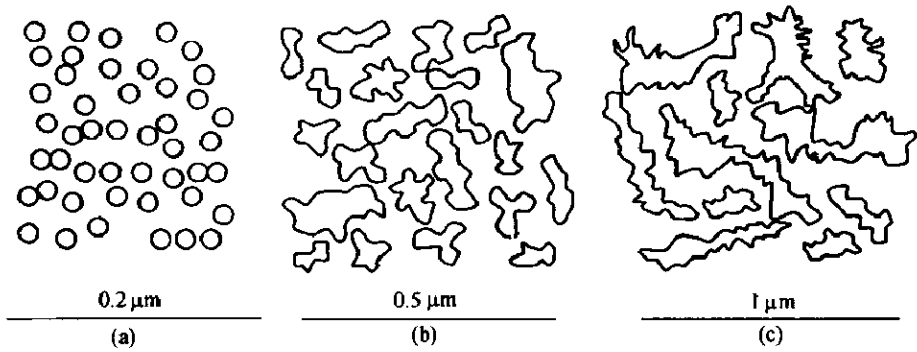


Fig. 2 Schematic descriptions of composites made of (a) "no-structure" black, (b) "intermediate-structure" black and "high-structure" black

料中隧道效应增加,导致 t 值升高,偏离渗流理论预测值.

6 不同环境温度下的渗流曲线

同样对环境温度为 90℃、110℃、125℃ 和 133℃ 下复合材料电导率与导电填料炭黑的体积分数的关系实验数据用 GEM 方程拟合,得到的参数见表 2.

Table 2 Resulting values by fitting the experimental percolation data of the composites at different ambient ambient temperature to the GEM equation

T	ϕ_c	t	L_ϕ	L_t	$\rho_1(\Omega\cdot\text{cm})$	$\rho_b(10^{17}\Omega\cdot\text{cm})$
20℃	0.082	2.055	0.040	0.553	0.227	0.594
90℃	0.077	2.098	0.037	0.560	11.51	0.693
110℃	0.077	2.123	0.036	0.565	33.73	0.701
125℃	0.079	3.208	0.025	0.713	5847	1.367
133℃	0.080	5.767	0.016	0.819	19400	4.323

材料在 125℃ 下体积膨胀刚刚进入突变阶段,已进入 PTC 转变温度区域,炭黑粒子之间的平均距离已开始增大,一小部分导电链遭到破坏,电阻率明显升高, $\rho_1 = 5847\Omega\cdot\text{cm}$; 而 133℃ 下体积膨胀达到最大值,接近于 PTC 转变温度区域的最高点,大量的导电链遭到破坏,电阻率升高至 $\rho_1 = 19.4\times 10^3\Omega\cdot\text{cm}$,但在这两个环境温度下导电粒子的退磁系数 L_ϕ 仍小于 1/3,见表 2,说明炭黑粒子自聚体在沿电场方向排列仍占主导地位;温度越高,基体阻碍电流通过的程度增加,因此反映基体包覆导电粒子状况的退磁系数 L_t 值亦越大.

室温下,高结构炭黑填充的复合材料中渗流网络占主导,指数 $t = 2.055$. 在环境温度 125℃ 和 133℃ 下,体积膨胀导致炭黑粒子之间的平均距离增大,复合材料中隧道效应增加,因此 t 值升高,分别达到 $t = 3.208$ 和 $t = 5.767$,偏离渗流理论预测值.

综上所述,GEM 方程可以描述不同辐照剂量及不同环境温度下 PE/CB 复合材料电导率与导电填料 CB 的体积分数的关系,方程中各参数与复合材料各组分微观形貌有着密切的关系.

导电粒子的退磁系数 L_ϕ 均远小于 1/3,说明无论是辐照交联还是在较高的环境温度下,炭黑粒子在聚合物基体中都是以自聚体沿电场方向取向分布占优;聚合物基体的退磁系数 L_t 大小则反映了基体在垂直于电流方向的取向占优,随着辐照交联程度的提高或环境温度的升高,聚合物基体对导电填料的包覆作用增加渗流阈值 ϕ_c 增大.

高结构炭黑填充的复合材料中渗流网络占主导,指数 t 接近于渗流理论预测值;辐照交联或环境温度升高, t 值均大幅度升高,偏离渗流理论预测值,表明两者均造成了炭黑粒子之间的平均距

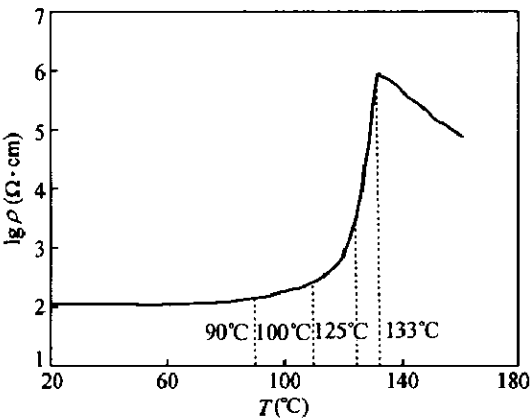


Fig. 3 Position of the ambient temperatures on resistivity-temperature curve

环境温度 90℃、110℃、125℃ 和 133℃ 在阻温曲线上的位置如图 3 所示,炭黑填充聚乙烯复合

离增大,复合材料中隧道效应增加.

REFERENCES

- 1 McLachlan D S. J Phys C: Solid State Phys, 1987, 20: 865~877
- 2 McLachlan D S, Blaszkiewicz M, Newnham R. J Am Ceram Soc, 1990, 73: 2187~2203
- 3 Deprez N, McLachlan D S, Sigalas I. Solid State Commun, 1988, 66: 869~872
- 4 McLachlan D S, Burger J P. Solid State Commun, 1988, 65: 159~161
- 5 Pan Yi(潘颐), Wu Guozhang(吴国章), Yi Xiaosu(益小苏). J Zhejiang University(浙江大学学报), 1994, 28: 425~431
- 6 Stauffer D. Introduction on Percolation Theory. London: Taylor and Francis, 1985. 23~45
- 7 Carmona F, Canet R, Delhaes P. J Appl Phys, 1987, 61: 2550~2557
- 8 Sichel E K. Carbon Black-Polymer Composites, New York: Marcel Dekker, 1982. 18~33
- 9 Balberg I. Phys Rev Lett, 1987, 59: 1305~1308

THE MORPHOLOGY OF PE/CB CONDUCTIVE COMPOSITES

SHEN Lie

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

YI Xiaosu

(National Key Laboratory of Advanced Composites, Beijing 100095)

Abstract The resistivity of the conductive composite varies as a function of the volume fraction of the conductive material. Considerable experimental and theoretical work has been done to examine how the volume fractions and the morphology of the components affect the electrical behavior of the composite materials. The generalized effective medium (GEM) equation gives the complete information on how the volume fraction of components may affect the medium conductivity by taking into an account the intrinsic conductivities and geometries of both components and also their arrangement and orientation in the applied electric fields. In this paper the electrical percolation phenomenon in CB/HDPE composite influenced by crosslinking under different irradiation doses and different ambient temperatures has been investigated. The experimental data regarding the dependence of conductivity on the volume fraction of CB were fitted into the GEM equation. The parameters in the GEM equation, corresponding to the dispersion characters of CB in HDPE matrix, were determined through the computer fitting. The CB particles aggregated constructing a three-dimensional conducting network along the electrical current direction. The polymer matrix, however, is statistically vertical to electrical current direction, hindering conductive particles from contacting each other. The higher the irradiation dose or the ambient temperature, the more serious the hindrance. The electrical conductivity of HDPE composites filled with high-structure CB particles is dominated by percolation mechanism based on a particle-touching model, while crosslinking or ambient temperature increasing causes a larger gap between the conductive particles and makes the conductivity more affected by tunneling mechanism.

Key words Polyethylene, Carbon black, Percolation, Crosslinking