

· 研究简报 ·

聚乙烯-炭黑复合材料导电逾渗的蒙特卡罗法研究*

周 啸**

(清华大学化工系 北京 100084)

潘高峰

(清华大学材料科学与工程研究院 北京 100084)

关键词 聚乙烯, 炭黑, 导电复合材料, 逾渗, 蒙特卡罗模拟

众所周知,在聚合物中加入导电粒子后可以制成导电复合材料,但是加入的导电组分的体积分数必须超过某个临界值.在这方面研究最多的体系就是聚乙烯-炭黑复合材料^[1,2].当炭黑的体积分数低于该临界值时,复合材料的电导率极低.一旦超过了该临界体积分数,其电导率便开始急剧增大,继续增加炭黑的体积分数,电导率的增大便会很快趋于平缓.因而人们通常用逾渗公式 $\sigma = \sigma_0(\phi - \phi_c)^s$ 对其进行描述^[2,3].式中 ϕ_c 是导电组分的临界体积分数, ϕ 是导电组分的实际体积分数, σ_0 和 s 是常数,此公式成立的条件是 $\phi > \phi_c$.但是这种描述十分笼统,人们无法从中了解电导率发生突变的实质,以及在这样的复合材料中炭黑粒子间结合情况的特点.为此,我们用 Monte Carlo 方法对这种导电逾渗现象进行了研究.虽然类似的研究,在文献中也有过报道^[4,5],但他们侧重在计算,而本文则着重于对导电逾渗现象进行形象的分析与讨论.

1 PE-CB 复合材料的导电逾渗实验

用植物粉碎机把 5000S 高密度聚乙烯(PE)粒料粉碎成粉末.把这种粉末按重量比 86/14、85/15、84/16、80/20、75/25、70/30、65/35、60/40 和导电炭黑(CB)分别预混均匀.再用螺杆挤出机挤出两次,使它们混合均匀,切粒后粉碎,将所得粉末分别模压成 8 种 PC-CB 复合样片,并测试它们的室温电导率.然后把它们的电导率随炭黑体积分数的变化关系作成图 1.可以看出其变化关系与文献报道的结果类同.对于前 4 个炭黑含量相对较低的试样,它们的电导率随炭黑含量的增加而急剧上升.炭黑的体积分数每增加 1%,复合材料的电导率便要增大 1 个数量级左右.对于后 4 个炭黑含量较高的试样,复合材料电导率增大得十分缓慢.当炭黑的体积分数增加 10%时,其电导率才增大 1 个数量级左右,而且其增量迅速趋于平缓.

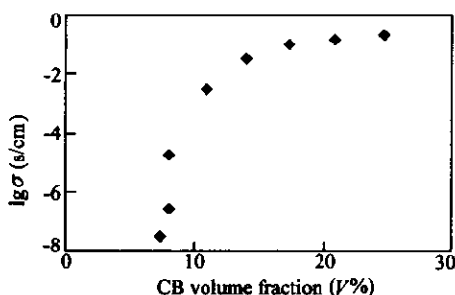


Fig. 1 Relationship between the conductivity of PC-CB composites and CB volume fraction

2 导电逾渗的蒙特卡罗法研究

为了搞清在 PE-CB 复合材料中炭黑粒子的结合状况和发生逾渗的实质,我们取不同数目的炭黑粒子分别随机地投入到大小相同的各个区域中进行对比研究,模拟炭黑粒子在复合材料中的结合情况.所选的区域可以是二维的也可以是三维的.为了能简明地突出问题的本质,我们选择二维的 1×1 正方形区域来做对比研究.并作了以下的假设, (1) 投入的炭黑粒子大小是均匀的; (2) 炭黑粒子相互间只能靠近或接触,不能在空间上重叠; (3) PC-CB 复合材料能否导电,并不一定取决于炭黑粒子能否接触而形成贯穿整个区域的“接触通道”,也可以取决于相邻的炭黑粒子能否接近到一定的距离 ($l_g \leq 10\text{nm}$) 而形成贯穿整个区域的“量子力学隧道”^[6],还可以是两者混合而成的贯穿整个区域的“导电通道”; (4) 当两个相邻的炭黑粒子相互接触或相互接近到小于某一特定间距 l_g 时,就形成一个“导电结合”; (5) 当若干个“导电结合”相互接触或相互接近到小于 l_g 的间距时,就形成一个“局部导电通道”; (6) 当炭黑粒子与区域边界接触或与边界的间距小于 l_g 时,就认为该炭黑颗粒与区域

* 1999-11-19 收稿, 2000-03-01 修稿; ** 通讯联系人

边界导通;(7) 当一系列“局部导电通道”相互接触或相互接近到间距小于 l_g 且与区域边界导通时,便形成了贯穿整个区域的“导电通道”.这时 PC-CB 复合材料便进入导电逾渗状态.

由这种模拟计算得到的“导电结合”数 n_1 随投入的炭黑粒子数 N 的变化关系如图 2 所示.由图可见,随投入粒子数的增多,“导电结合”数按指数律快速递增,在 $N \approx 900$ 时,“导电结合”数开始超过投入粒子的总数,即 $n_1 > N$.这表明已经有一些炭黑粒子同时与三个炭黑粒子形成“导电结合”.也就是说炭黑粒子间的结合已经开始有一定数量的分叉.

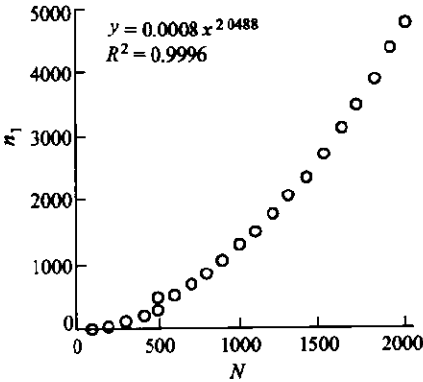


Fig. 2 Relationship between the number of conductive conjunction n_1 and the number of put in particles N

图 3 所示为“局部导电通道”数 n_2 随投入炭黑粒子数 N 的变化关系.图中显示 n_2 随 N 的增加呈钟罩状变化,即先递增后递减.当投入粒子数 $N \approx 700$ 时,“局部导电通道”的数量 n_2 出现极大值.也即,这时由炭黑粒子结合而成的链很多,但平均链长则很短.与此相反,当投入粒子数增加到 $N \approx 1300$ 时,“局部导电通道”的数目已很少,仅为 $n_2 \approx 20$.而每一根炭黑链中的平均粒子数则相当多.如果考虑到在实际情况中,炭黑链是长短很不均匀的特点,那么个别的碳黑链可以很长,其中的炭黑粒子数可以多到超过投入粒子总数的 $1/2$.由图 4 可以看出,“局部导电通道”中的平均粒子数 $\langle n \rangle$ 随投入炭黑粒子数 N 的变化按 S 形单调递增.在 $N < 900$ 或 $N > 1800$ 时,炭黑链中的平均粒子数 $\langle n \rangle$ 的递增较慢,而当投入粒子数处于它们中间时, $\langle n \rangle$ 则递增较快.在 $N \approx 1300$ 时,每一个“局部导电通道”中平均含 60 个炭黑粒子,也即 $\langle n \rangle \approx 60$.当然个别的炭黑链可以非常之很长.这可以从下面的 Monte Carlo 模拟图例中看得更加清楚.

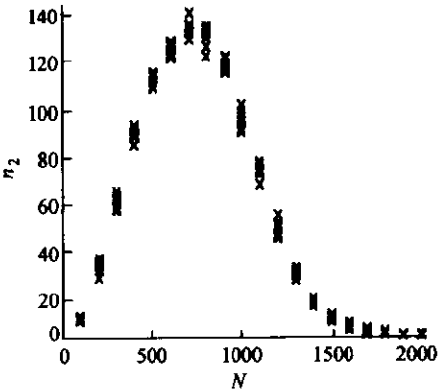


Fig. 3 Relationship between the number of partial conducting pathway n_2 and the number of put in particles N

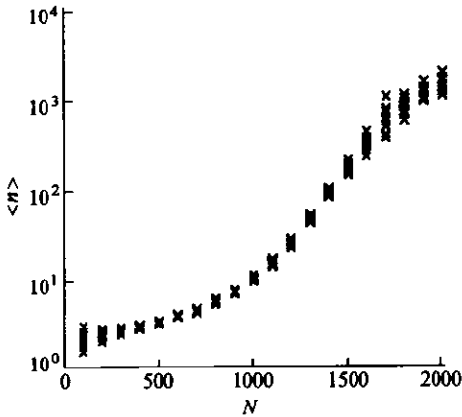


Fig. 4 Relationship between the vaerage particle number $\langle n \rangle$ in the partial conducting pathway and the number of put in particles N

现在就让我们来考察几种有代表性的体系中炭黑粒子的结合状态.当投入粒子数 $N = 300$ 时,如图 5a 所示,图中的空心圈点表示未形成导电结合的粒子,灰色圈点表示已形成导电结合的粒子.图中显示已形成导电结合的粒子数少于未形成导电结合的粒子数,而且“局部导电通道”的数量也非常之少.这就是说在投入粒子的体积分数很低时,它们是很分散的.图 5b 是投入粒子数 $N = 600$ 时的情形.这时形成导电结合的粒子数要多于未形成导电结合的粒子数,而且大部分导电结合已经关联成“局部导电通道”,但它们的平均粒子数 $\langle n \rangle$ 很少,约为 4.这意味着随投入粒子数的增多,粒子间的结合也大大增多,但炭黑链仍很短.图 5c 是当投入粒子数 $N = 1000$ 时的炭黑粒子结合

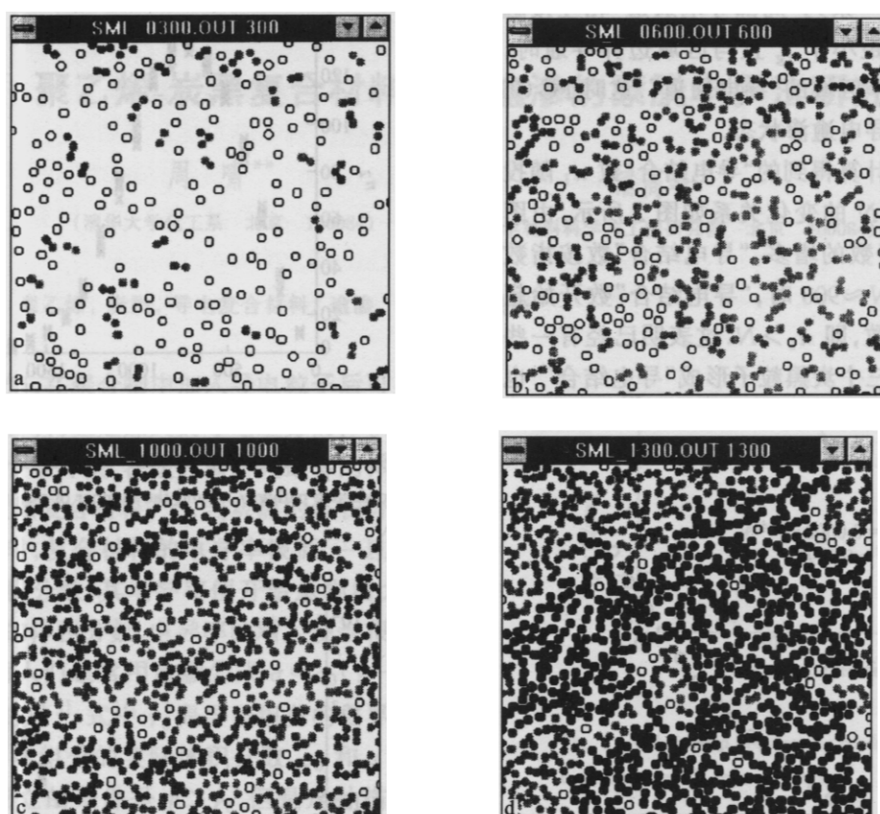


Fig. 5 Dependence of CB particle conjunct state on put-in particle number N obtained from Monte Carlo method

a) $N = 300$; b) $N = 600$; c) $N = 1000$; d) $N = 1300$

状态. 其中未形成导电结合的粒子数已经很少, 绝大部分的导电结合已关联成“局部导电通道”, 但它们的平均粒子数 $\langle n \rangle$ 仍只有 10 左右. 也就是炭黑链还很短. 图 5d 是 $N = 1300$ 时的情形, 可以看出已有一半以上的炭黑粒子相互关联在一起, 形成了一个贯穿整个区域的“导电通道”. 处于“导电通道”中的粒子, 在图中用黑色圈点来表示. 还可以看出, 仍有一些较短的“局部导电通道”存在, 甚至尚有个别未形成导电结合的炭黑粒子分散在其中. 这就使“局部导电通道”中粒子的平均数值 $\langle n \rangle$ 仅为 60 左右.

从以上的分析可知, 要使 PE-CB 复合材料能够有高的电导率, 就要加入足够多的炭黑粒子. 当它们通过相互接触或量子力学隧道效应关联在一起并与电极导通时, 就发生导电逾渗. 这时, 随炭黑粒子继续增多电导率便会急剧增大. 但并不是所有加入到复合材料中的炭黑粒子都能参与导电过程的. 有一定数量的炭黑粒子对复合材料的电导率没有直接的贡献. 上述的蒙特卡罗法研究, 也可以用来解释为什么由 PE-CB 导电复合材料制成的调温带, 需要经过适当的电老炼处理才能使其性能稳定.

REFERENCES

- 1 Narkis M, Ram A, Steim Z. *Polymer Engineering & Science*, 1981, 21(16):1049~1054
- 2 Zhou Xiao(周啸), Li Weimin(李为民), Pan Gaofeng(潘高峰). *Tsinghua Science and Technology(清华大学学报)*, 1996, 13(24):376~381
- 3 Hsu W Y, Holtje W G, Barkley J R. *Journal of Material Science Letters*, 1988, 7:459~462
- 4 Pike G E, Seager C H. *Physical Review B*, 1974, 10(4):1421~1434
- 5 Pike G E, Seager C H. *Physical Review B*, 1974, 10(4):1435~1446
- 6 Sherman R D, Middleman L M, Jacobs S M. *Polymer Engineering and Science*, 1983, 23(1):36~46

STUDIES ON CONDUCTIVE PERCOLATION OF POLYETHYLENE-CARBON BLACK COMPOSITES USING MONTE CARLO METHOD

ZHOU Xiao

(*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

PAN Gaofeng

(*School of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract A group of polyethylene-carbon black (PE-CB) composites was prepared with different CB volume fraction and the dependence of conductivity on the CB volume fraction was measured. The conductive percolation phenomenon of those composites was studied by Monte Carlo method. It was supposed that the conduction of those composites was not only dependent on the contact pathway formation but also on the quantum mechanical tunnel formation. The put in particle number dependence of "the conductive conjunction" number and "the partial conducting pathway" number and "the average particle number" in the partial conducting pathway was showed in three figures, respectively. The typical CB particle conjunct states obtained by Monte Carlo method were illustrated with "the conductive conjunction", "the partial conducting pathway", and "the conducting pathway" in different marks. Thus it vividly demonstrates the internal reason for the conductive percolation of the PE-CB composites. It is worth notice that only more than 50% CB particles are connected together to form the conducting pathway when the conductive percolation takes place, and that in the system there still exist some partial conducting pathways. The later does not make contribution for the conductivity of the PE-CB composites.

Key words Polyethylene, PE, Carbon black, Conductive composite, Percolation, Monte Carlo method