

导电复合材料

王德禧 陈赛路 梁 军

罗伯良 侯国政

(中国科学院化学研究所, 北京)

提 要 导电复合材料是一种功能复合材料, 它对电子工业及新技术的发展具有重大的意义。本文就导电复合材料的分类、性能、应用及最近的发展进行了简要的评述。

关键词 导电剂、聚合物基体、防静电材料、面状发热体、PTC特性、超导电碳黑、电磁波屏蔽材料

导电复合材料是功能复合材料的一个重要分枝领域。它对电子工业、信息工业及新技术的发展具有重大的意义。现有的研究成果表明, 发展导电高分子材料不仅可以满足人们对导电材料的需要, 而且由于导电高分子材料重量轻、易加工成各种复杂的形状、化学稳定性好以及电阻率可以在较大范围内调节等特点而促进了现代科学技术的发展。

导电高分子材料可分为结构型和复合型两大类。结构型导电高分子材料是指高分子本身的结构或经过一定的掺杂处理而具有导电功能的材料。复合型导电材料, 即我们常说的导电复合材料是由高分子和导电剂通过不同的复合工艺而构成的材料。这两类中以导电复合材料目前最具有实用价值, 这方面的研究和开发十分活跃, 其中不少在国外已经商品化了。本文仅就国外导电复合材料的发展概况作一简单介绍。

1. 导电复合材料的分类及用途

如上所述, 导电复合材料是将导电剂以不同的方式和加工工艺填充到聚合物基体中而构成的材料。导电剂的体积电阻、形状、填充量及加工工艺等, 对最终制品的电性能影响很大。表1和表2分别是常用的导电剂和基体材

表 1 导电剂的种类

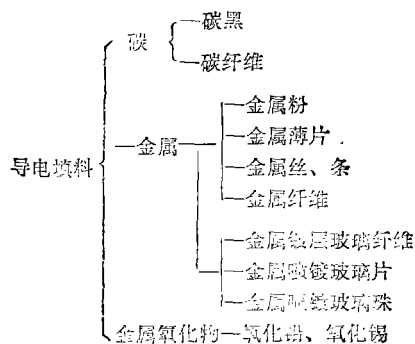
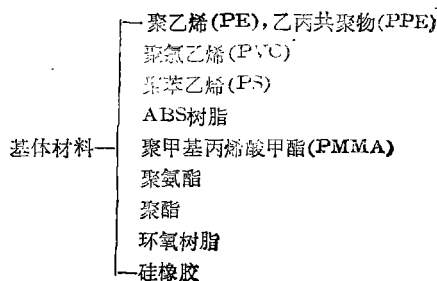


表 2 常用的导电基体材料



料的种类。

导电复合材料通常按体积电阻值进行分类, 不同的阻值范围有不同的用途, 表3是导电复合材料的分类及用途^[1~4]。

表 3 导电复合材料的分类及用途

体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)	功 能	用 途
$10^1 \sim 10^{10}$	半导体材料	防静电纸、带、膜；复印电极板；静电记录纸
$10^1 \sim 10^7$	防静电材料	集成电路产品的包装；传送带；软管；纤维织物；导电轮胎；防爆电缆；防静电地板、地毯、垫
$10^2 \sim 10^4$	导电材料	电路元件； 电缆半导体层
$10^0 \sim 10^2$	电阻体材料 电极材料	面状发热体； 传感器电极； 弹性电极； 光盘、镀层基材
$10^{-2} \sim 10^0$	高导电性材料	电磁屏蔽材料 屏蔽外壳 屏蔽线 导电涂料；导电胶粘剂

在上述几类材料中，以防静电材料、导电材料、电阻体材料和电磁波屏蔽材料应用比较广泛。下面重点介绍这几类材料的发展概况。

2. 几种主要导电复合材料的发展概况

(1) 防静电材料（电阻值范围 $10^4 \sim 10^7 \Omega$ ）

随着高分子工业的发展，不论在工业上还是家庭生活中，塑料制品的应用日益广泛，越来越多地取代了金属和木材。由于合成树脂具有高度绝缘性，使用中经常发生静电问题。表4、表5是静电的产生及其危害方面的一些例子。

通常人们穿的服装衣料，要求摩擦带电不超过3kV，但纤维的摩擦带电水平与空气的相对湿度有很大关系。当空气的相对湿度低于40%时，普通聚酯混纺衣料的摩擦带电就会超过3kV，有时会高达4~5kV，作内衣穿就很不舒服了。静电放电引起的电颤也会使手术失败。静电吸引灰尘，灰尘往往伴有细菌，因而会影响医药产品的质量。为此，1978年日本政府公布并实施了GMP法(Good Manufacturing

表 4 人体带电电压

动作类型	带电电压(V)	备 注
携物步行	2000~35000	合成革椅子
在床上走几个来回	1400~8000	
穿运动鞋步行	10000~30000	
脱工作服	3000~30000	
从椅子上起立	10000~30000	
合成树脂生产操作	7000~50000	

表 5 静电的危害

对 象	危 害
人体	灼伤
医疗	电颤造成手术事故
医药	引尘、引菌
石油精炼	爆炸、起火
炸药工厂	爆炸、起火
电子工业	集成电路的破坏

Practice)，要求从事医药生产和医疗手术的人员要穿着无尘、无菌服^[5]。在从事石油精炼和制造炸药的工厂，由于静电放电导致起火、爆炸的事件也有发生。前者是由于低沸点可燃性液体蒸气的浓度达到了一定程度时，人体服装摩擦静电放电的火花点燃了可燃性气体。后者是放电的火花引爆了炸药。所以从事这类工作的人员应该穿戴防爆型工作服。静电给电子工业造成的危害随着微电子技术的发展日趋严重，由于集成度不断提高，使得电路中导体间的绝缘层变得愈来愈薄。因而集成电路制品耐静电能力逐步下降，往往由于绝缘层的击穿，造成精密电子仪器的损坏。据报道^[6]，美国电子工业每年由于静电带电或放电所造成的损失就达到100亿美元以上，防静电制品的市场需求量的年增长率达到15~20%。美国3M公司专门成立了防静电产品部，从事这方面的研究和开发，LNP公司已有若干系列产品供应市场，杜邦公司于1974年开发了导电纤维“Antron III”，主要用于制造防静电地毯及织物，取得了很好的效果。

如上所述，在防静电产品方面，主要是导电垫、地板及导电纤维制品。常用的高分子基

体有聚乙烯 (PE)、聚苯乙烯 (PS)、尼龙-6 和硅弹性体, 导电剂以碳黑、金属粉及其氧化物居多。这类导电复合材料阻值偏高, 其工艺通常难度不大, 难度较大的是导电纤维的加工工艺。下面就导电纤维的制造工艺及防静电原理作一简要介绍。

如表 6 所示, 美国杜邦公司的“Antron III”和日本东丽公司的“SA-7”结构上属于同一种类型的纤维, 由导电的芯部材料和绝缘的皮层或基体材料通过复合纺丝技术而制成, 其纤维的导电性和经济性都很好^[5]。这种纤维的导电部分为绝缘高分子层所包覆, 芯部的导电材料必需具有较低的电阻率, 通常是高分子与碳黑的接枝共聚物。此外, 如何在纺丝过程中使导电的芯部形成连续取向的排列在技术上有一定的难度。中国科学院化学所 SnCl₄ 处理的聚丙烯腈 (PAN) 纤维经热处理后制成了一种导电纤维, 控制纤维中 Sn 含量和热处理条件, 纤维的电阻值可以在 10²~10³Ω 范围内随意调节, 并且具有良好的编织性能, 缺点是成本较高。此外还有掺加铜粉的导电纤维, 但是存在铜粉易脱落, 不耐氧化的问题, 应用上受到了很大限制。

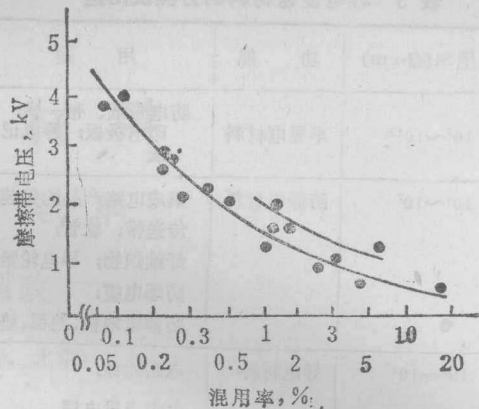


图 1 SA-7 的混用率与摩擦带电的关系

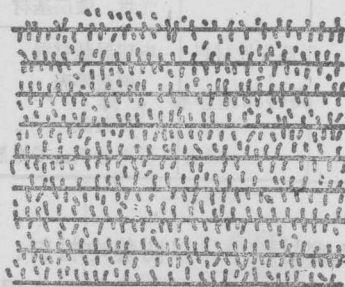


图 2 织物上显示的电荷放电轨迹

表 6 几种导电纤维的比较

年 代	公 司	牌 号	结 构 特 征	体电阻率(Ω·cm)
1974	杜邦	Antron III		10 ³ ~10 ⁵
1978	东丽	SA-7		10 ² ~10 ⁴
1978	化学所		PAN-SnCl ₄	10 ²
1984				~10 ⁴

表 7 导电性硅橡胶的一般特性

	外观	碳 黑 素			银系
		TcM 5407V	TcM 5417V	NFE21 301V	XE20 322V
硫化前		黑色	黑色	黑色	灰黄色
硫 化 后	比重(25°C)	1.17	1.21	1.33	1.87
	硬度(JIS)	70	67	77	55
	抗张强度(MPa)	5.49	5.39	4.9	0.78
	伸长率(%)	230	270	100	110
	抗拉裂强度(MPa)	5.49	0.98	0.784	0.29
	体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)	5	2.8	0.5	1.2×10^{-2}
	表面电阻(Ω)	35	25	18	0.5

在170°C, 10分, 加压硫化。

导电纤维可以通过与其他纤维混纺(一般用量为0.5~2%)或混编, 利用微区电晕放电的方式消除纤维上积蓄的静电而不会带来任何危害(见图1, 图2)。用这类导电纤维制成的无尘、无菌服, 特种防爆服和集成电路工厂的特种工作服获得了广泛的好评。

(2) 导电材料(电阻值范围 $10^2 \sim 10^4 \Omega$)

这类材料中最突出的代表就是导电硅橡胶及其制品。理论上, 几乎一切橡胶填入导电物质后均具有导电性, 但能否长期地维持良好的导电性能则取决于碳黑与橡胶接点处接触电阻值的稳定。目前只有硅橡胶具有这种性质。此外, 硅橡胶还具有耐寒性、耐环境性好(耐臭氧、耐紫外线及耐电晕等), 不必加防老剂。一般添加防老剂会对材料的导电性能产生不良影响。还有, 硅橡胶还具有粘度低、易同导电物质混合的特点, 混合时对材料结构破坏小, 故加工后材料的电阻值变化也小。

适于做导电橡胶导电剂的主要有碳黑、银粉、镀银玻璃珠及镀银铜粉。表7是导电硅橡胶的一般特性^[7]。

从表中可以看出, 银系导电橡胶的体积电阻值比碳黑系低2个数量级, 但是银比较贵, 利用镀银玻璃珠填充的导电橡胶比较经济, 也已经商品化。导电橡胶的导电机理比较复杂, 银为导电粒子时, 是通过粒子间接触形成链状通道的。碳黑为导电粒子时, 不仅碳黑粒子彼此间的接触可以导电, 而且两个相靠很近的碳

黑粒子还可以通过电子跃迁——“隧道效应”而导电^[8,2], 其中碳黑的种类、形状、填充量和加工工艺对导电橡胶的性能影响很大。

导电硅橡胶主要有如下四个方面的应用:

- 接续器
- 导电橡胶垫
- 电磁波屏蔽垫圈
- 压电开关

(3) 电阻体材料(电阻值范围 $10^0 \sim 10^2 \Omega$)

i. 面状发热体材料的发展概况

电阻体材料中最重要材料是面状发热体^[9~11]。其特点是大面积的均一加热, 可以省能耗, 提高加热效率。在农业、工业、服务性行业及家用上都有广泛的用途。日本是开展面状发热体研究较早的国家之一, 迄今年产量已超过了 $5 \times 10^5 \text{m}^2$, 用量最大的地方是农用暖房, 年用量达 $3 \times 10^5 \text{m}^2$ 。

面状发热体有三种: 碳黑-聚合物系面状发热体(包括石墨纤维混抄纸的面状发热体); 细电热丝编织型发热体及金属片蚀刻型发热体。目前以后两种发热体用量最大。金属片蚀刻型发热体, 是在金属电阻片与薄膜的复合物上绘制加热电路, 通过蚀刻除去多余的部分, 再用薄膜覆盖层压就成了一种线与面结合的发热体。碳黑-聚合物面状发热体的普及只有近10年的历史, 尽管与其他两种发热体相比具有许多明显优点, 如: 发热均匀、热效率高、无

断丝事故发生, 以及有些面状发热体还具有热敏电阻特性(PTC特性, positive temperature coefficient), 可进行温度自控等。但这种发热体毕竟历史太短, 它的安全能、可靠性, 还需要时间才能做出正确的评价。

碳黑-聚合物面状发热体是将导电涂料连续均匀的涂在布基(通常为平纹玻璃布)上, 并进行干燥。若采用网状结构的高分子基体材料, 还要在适当的温度下进行固化处理, 而后加装电极和电绝缘覆盖层就成了面状发热体。

制造面状发热体的关键是导电涂料的制备。单纯地将导电碳黑混入到树脂溶液中得到的是碳黑与树脂的混合物, 这种混合物的涂料在升温时电阻变化非常大, 远远偏离原来的阻值, 因而不但不实用, 还有失火的危险。对面状发热体体积电阻值的变化幅度及老化稳定性都有严格的要求。电阻体制成后要在高于使用温度下进行一定时间的老化处理, 最终产品的阻值不应超出原定阻值的 $\pm 10\%$ 的范围。老化试验在100V电压下, 表面温度为80~100°C时, 连续通电10000小时, 阻值变化为3%左右, 这样的面状发热体才能投入生产。这种要求实际上是很苛刻的, 因为对发热体而言, 通电加热和外部加热会有很大区别, 通电加热时碳黑粒子彼此之间微观接触点附近会产生异常的高温, 从而大大促进高分子的老化。

导电碳黑的品种、粒度及填充量都对导电涂料的性能影响很大, 但最重要的是碳黑与树脂溶液要形成胶体分散液, 这与机械分散状态的碳黑-树脂混合液不同之处是, 不仅要求粉体含量高而且要求流动性好, 结构粘度低, 便于使用连续的导电涂层工艺。

在面状发热体中引人注目的是自控型面状发热体。这是利用发热体的热敏电阻特性, 随着发热体温度的升高, 阻值增大, 在外界电压恒定时, 则电流减小。从而依靠电阻随温度的变化而控制电流的变化, 实现温度自控。关于碳黑-高分子的这一电阻值特性最早的记载是1945年^[12]。自从1960年有报导在碳黑填充的交联网状结构电阻体上也发现了PTC现象^[13]。

此后, 有关碳黑填充物PTC特性的研究工作逐渐多起来了。复合物的PTC特性, 可以通过下述途径来调节:

- 非晶态高聚物的玻璃化转变 伴随聚合物链段运动的解冻, 材料的体膨胀系数会突然增大。

- 结晶高聚物的熔点
- 支链结晶的熔点
- 交联体系交联点密度的控制

ii. 面状发热体的用途

面状发热体的种类繁多, 应用范围很广, 例如:

- 冬季温室育苗(在日本已经普及)
- 幼鱼、幼畜的越冬保温
- 房屋和桥面的融雪, 多雪地区的信号灯及路牌的除雪
- 家用装饰、取暖两用屏风及各种取暖用品
- 酱、酒、醋等酿造行业用加热器
- 印染厂工作台面的加热器
- 彩色照像业的显影液保温

(4) 电磁波屏蔽材料(电阻值范围 $10^{-2} \sim 10^{\circ} \Omega$)

随着集成电路技术的发展, 所用的电子线路和元件越来越集成化、微型化、高速化、数字化, 电子机器由工业向民用产品日益普及。由于这种电路中使用的电流是微弱电流, 所以控制信号的功率与外部电磁波噪音的功率相近。因此很容易引起误动、图像障碍以及声音障碍等。同时这些电子机器本身也向外发射电磁波, 因而形成了电磁波公害的问题。例如美国发生过电子游戏机妨碍警察通讯, 袖珍电子计算机造成民航导航装置发生误动……等事件。随着高分子工业的发展, 塑料机壳大量取代了金属机壳, 而塑料机壳可以使电磁波完全透过, 因此对屏蔽电磁波干扰的导电塑料的需求变得十分迫切。一些国家已经制定了防电磁波干扰的各种法规^[14, 15], 如美国联邦通讯委员会宣布从1983年10月起, 全面实行电磁波控制法规, 要求应用数字化技术的电子机器, 必

须对 30~1000MHz 高频范围内发射出的电磁波噪音讯号实施屏蔽, 达到 40dB 以上的允许指标。西德制定了 VDE 法规, 国际无线电特别障碍委员会 (CISPR) 制定了 JRTC 法规。我国随着电子机器应用的普及, 电磁波屏蔽问题也会日益突出。

通常塑料机壳的屏蔽方法有四种: 金属热融喷涂法; 化学或真空镀膜法; 导电涂料法和导电塑料法。其中以金属锌热融喷涂法和导电涂料法应用最多, 几乎占全部用量的 90%。在上述诸方法中, 金属喷涂法有金属微粒的环境污染问题; 真空或化学镀膜存在设备和成本问题; 而导电涂料法工艺简便、实用, 但这类导电膜成型法的共同缺点是导电膜容易破损、划破、剥离及脱落, 因而影响屏蔽效果。导电塑料法的优点是成型加工和屏蔽一次完成, 便于大量生产, 可以一劳永逸, 这是导电屏蔽材料的一个发展方向。

导电塑料法按加工方式可分为层叠模压法和挤出成型法, 前者是将导电薄膜 (通常是铝膜) 用胶粘剂同绝缘膜合在一起, 进行层叠模压。最近提出在导电填充层的两侧模压上塑料, 形成夹心结构, 充当这种导电填充材料的有金属网和打孔金属板。挤出成型法是将导电剂与塑料进行捏合、造粒, 而后用挤出成型法成型。导电塑料的导电性不仅与导电剂的性质、填充量有关, 还与导电剂的形状有关, 常用的导电剂有铝箔、黄铜纤维和碳黑。铝箔填充的导电塑料在美国已有商品, 但铝箔在复合前要使用偶联剂处理, 而且填充量达到 40% 时才能达到法定电磁波屏蔽值, 这种材料比重大也不经济。利用高频振动切削法制造的黄铜纤维是一种很好的导电剂, 具有很好的形状, 长度 2~15 mm, 直径 40~120 μ m, 很容易同塑料混炼, 用它同 AAS 树脂复合制成的导电塑料不仅具有良好的导电性而且由于用丙烯酸取代了丁二烯组分从而改善了对氧的稳定性, 具有良好的耐热性和稳定性。黄铜纤维填充尼龙也获得很好的结果^[16], 15% 体积含量的黄铜纤维-尼龙复合材料电磁波屏蔽值就可达到 40dB。同时还发

现黄铜纤维的含量对复合材料的 PTC 特性影响很大 (见图 3 和图 4)。

要使屏蔽效果达到 30dB 以上, 材料的体积电阻起码要在 $10^9 \Omega$ 左右。单纯地添加碳黑不容易达到这一阻值, 因为填加量太高, 塑料的机械强度及成型加工性都会有问题。近来美国开发了一种超细碳黑可用于制造电磁波屏蔽塑料。例如, Cabot 公司的“Super-Conductive”碳黑; 哥伦比亚化学公司的“Conductex 40-220”碳黑; 奴里化学公司的“ケツチュン”碳黑等^[17]。日本三菱人造丝公司开发了添加超细碳黑的聚丙烯, 牌号为 ECX Z-H1, 号称是世界上轻的电磁波屏蔽导电塑料, 密度为 1.18 g/cm³, 屏蔽效果为 40dB (50~1000 MHz)。Cabot Belgium 公司也有多种添加超细碳黑的导电塑料, 屏蔽效果为 20~40dB^[8]。

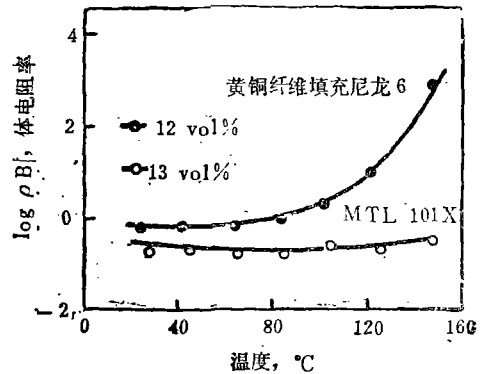


图 3 导电性的温度依赖性

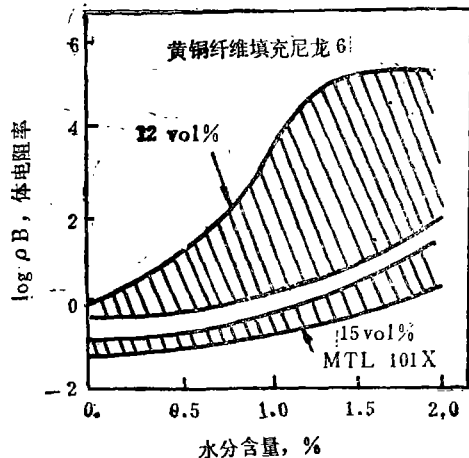


图 4 导电性的水份依赖性

参 考 文 献

- [1] 片山佑三, 工业材料, 1978, 25, 7, 23.
 [2] 浅田泰司, 工业材料, 1979, 27, 3, 22.
 [3] 化学工业时报, 1983 (1822), 5-10.
 [4] 高藤信夫, 工业材料, 1984, 32, 2, 44.
 [5] 小野辉道, 化纤月报, 1980, 33, 3, 34.
 [6] 可知博, Plastic Age, 1983, 29, 4, 98.
 [7] 长岛茂, 工业材料, 1984, 32, 2, 57.
 [8] B. B. S. T. Boostra etc., *Rubber Chem. Techn.*, 1957, 30, 170.
 [9] 黄庆云等, Plastic Age, 1971, 12, 61.
 [10] 大北熊一等, 工业材料, 1979, 27, 3, 48.
 [11] 大北熊一等, 工业材料, 1984, 31, 8, 47.
 [12] Meyer, J., *Polymer Eng. Sci.*, 1973, 13, 6, 462.
 [13] 大北熊一, 工业材料, 1965, 13, 8, 23.
 [14] 化学工业时报, 1983 (1820), 47.
 [15] 市野泽晴考等, 工业材料, 1984, 32, 2, 27.
 [16] 出口隆一, 工业材料, 1984, 32, 2, 48.
 [17] 化学工业时报, 1983 (1823), 8-11.
 [18] *Modern Plastics International*, 1983, 13, 8.

Conducting Composite

WANG Dexi, CHEN Sailu, LIANG Jun, LUO Boliang and HOU Guozheng

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Summary Conducting composite is one kind of functional composites, which is very important to develop electronics industry and new techniques. In this paper it has been simply reviewed on the type, performance, application and recent development of conducting composites.

Key words Conductive agent, Polymer matrix, Antistatic material, Facing heater, Positive temperature coefficient characteriatic, Super-conductive carbon, Electromagnetic shielding material

在电池里用聚合物代替汞

法家的 Wonder 公司正在开辟一条用氟化聚合物代替汞的干电池生产线。这家公司说这是任何地方不用汞的第一批电池。没有聚合物, 一个 Atochem 公司生产的商品名 Forafac 的表面活性剂的纸代替汞保护锌电极免被腐蚀。以巴黎为基地的 Cipel 公司的附属公司 Wonder

说, 这种新的“绿能”1.5 伏电池的优点是用后丢弃不会放出汞来污染环境。再者, 这家公司指出, 它们比通常的锌-碳电池连续工作时间长三倍。使用同样技术, Wonder 正在制造碱性电池它的汞含量降为原先的四分之一, 并且还正在努力使之进一步降低。

C&EN, Nov. 9, 1987, p.24