

导电复合材料中的双逾渗行为及其应用

雷忠利¹, 戚长谋¹, 孟雅新², 刘长海^{2*}

(1. 吉林大学朝阳校区, 长春 130026; 2. 西北核技术研究所, 西安 710024)

摘要:综述了炭黑粒子填充聚合物复合材料中双逾渗行为的形成机理、炭黑粒子的分布状况及双逾渗行为的应用。

关键词:导电炭黑; 复合材料; 双逾渗行为

前言

在聚合物基体中掺入导电的炭黑粒子可以制成导电复合材料, 该复合物的电导率在一定炭黑(CB)浓度范围内的变化是不连续的, 在某一炭黑浓度下电导率会发生突变, 表明此时炭黑粒子在聚合物基体中的分散状态发生了突变^[1], 即当炭黑浓度达到一定值时, 炭黑粒子在聚合物基体中形成连续的导电链, 即炭黑粒子的导电逾渗网络。炭黑粒子的临界体积分数被称为逾渗阈值。一般地, 逾渗阈值的大小不仅依赖于炭黑和聚合物基体的类型, 而且依赖于炭黑在聚合物基体中的分散状况和聚合物基体的形态^[2~4]。炭黑填充单个聚合物的逾渗行为已被许多学者所研究^[5~8]。此外, 不同导电填料在聚合物基体中的逾渗行为^[9~11]以及降低导电填料逾渗阈值^[12~14]的方法也是研究者关注的内容, 因为体系逾渗阈值的增加意味着要达到所需的导电性能需加入更多的电导填料, 这可能使材料的加工变得困难, 力学性能受到影响, 同时也可能增加材料的造价。此外, 高含量的导电粒子填充做成的 PTC (Positive Temperature Coefficient) 材料会出现 NTC (Negative Temperature Coefficient) 现象, 这对许多工业应用是非常不利的。

由于炭黑填充共混型聚合物复合材料中的双逾渗行为能够使材料在炭黑逾渗阈值极低的情况下具有良好的导电性。因此这方面的研究愈来愈受到人们的关注。本文将着重对双逾渗行为的特性、炭黑粒子的分散状况、双逾渗行为的形成机理及其应用价值等方面作简要介绍。

1 双逾渗行为及炭黑粒子的分散状况

导电炭黑填充的多相聚合物体系的双逾渗行为被认为是炭黑在互不相容的聚合物组分中产生的逾渗现象。它是受一相在共混物中形成的结构连续性和炭黑在该相中的逾渗行为的影响。也就是说, 双逾渗行为是由炭黑在一个连续相中的逾渗过程和该连续相在另一聚合物中的逾渗过程组成的^[15]。

炭黑粒子的分布主要受聚合物的表面能^[16]、聚合物粘度^[17]、炭黑粒子尺寸^[18]的影响。对于炭黑填充的半晶聚合物, 炭黑集中分布在非晶区域内。对于单一的聚合物体系, 炭黑粒子的分布受聚合物结晶度的影响^[19], 聚合物的结晶度愈大, 材料的体积电阻率愈低, 炭黑的逾渗阈值也小, 如 PP、

作者简介:雷忠利(1964—), 吉林大学博士研究生;

* 通信联系人

HDPE、LDPE、PS 依次结晶度下降,它们的体积电阻率及炭黑的逾渗阈值也随之递增。这是因为炭黑粒子易集中在聚合物基体中的无定形区和结晶有缺陷的晶界区,结晶度下降即意味着炭黑的有效浓度降低。对于炭黑填充两相聚合物体系,如果炭黑在两相中的分布状况一样,其导电性能和单一聚合物体系近似;如果主要分布在其中的一相或两相界面,炭黑的有效导电链密度将会增加,其逾渗阈值相应降低。文献^[20~24]报道了在炭黑填充两相聚合物体系中,炭黑粒子主要分布在连续相中或相界面区域内,可以大幅度降低逾渗阈值。炭黑粒子在两相中的不均匀分布造成了炭黑粒子的局部浓缩,有利于炭黑逾渗网络的形成,这是用聚合物共混体系做基体降低炭黑逾渗阈值的根本原因。

2 双逾渗现象形成机理及其影响因素

Sumita^[23]等用界面理论研究了炭黑-共混型聚合物复合材料中双逾渗现象的形成机理。他们通过对炭黑填充 HDPE/PP,PP/PMMA,HDPE/PMMA 三种不同体系的 TEM(透射电镜)图像观察发现,在 HDPE/PP/CB 体系中,CB 主要分布在 HDPE 相中,和 CB 在单一 HDPE 基体中的分布类似。在 PMMA/PP/CB 中,CB 主要分布在两相界面区域,在 PMMA 相区的周围形成一个壳层。类似的分布在 HDPE/PMMA/CB 体系中也可以看到,CB 粒子主要分布在 HDPE 相中,并在两相界面区域有较高的浓度分布,在 HDPE 相区周围形成一个壳层。由此,他们认为炭黑粒子在共混型聚合物基体中有两种分布形式:(1)主要分布在共混物基体中的一相中,并且,在这一相中,炭黑的分布和在单个聚合物中分布方式一样;(2)炭黑集中分布在两种聚合物界面区域。类似的结果在很多体系中也观察到^[15,20,22,25]。炭黑的不均匀分布是 Walters 和 Keyte^[26]在共混橡胶中首次发现的。Sumita^[23]等对由于共混物类型不同而造成炭黑的分布状态的差异进行

了解释。他们根据杨氏方程,得出以下结论:

- 当 $\omega_a > 1$ 炭黑颗粒分布在 A 相中
- $-1 < \omega_a < 1$ 炭黑颗粒分布在相界面区域
- $\omega_a < -1$ 炭黑颗粒分布在 B 相中

杨氏方程为:

$$\omega_a = \frac{r_{CB-B} - r_{CB-A}}{r_{A-B}}$$

ω_a 为浸润系数; r 为表面张力。
组分的表面张力及界面张力的计算结果如下:
 $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$ ^[27]; γ^d 为分散组分的表面张力; γ^p 为极性组分的表面张力。

在此结果的计算中,他们采用了吴守恒^[28]的调和平均方程。

由以上结果可以看出,界面能是影响炭黑粒子在聚合物共混体系中分布的最重要的参数之一。在 PM-MA/PP 和 HDPE/PMMA 基体中,炭黑主要分布在聚合物两相界面区域。对于 HDPE/PP,炭黑主要分布在 HDPE 相中。这些预测和 TEM 电镜观测的图像结果一

表 1 表面张力(190℃)

	$\gamma/\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$\gamma^d/\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$\gamma^p/\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
HDPE	25.9	25.9	0
PP	20.2	19.8	0.4
PMMA	28.1	20.2	7.9
CB	55	51~49	4~6

表 2 界面张力

1	2	$\gamma_{12}/\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
HDPE	CB	13.1~12.2
PP	CB	17.1~16.
PMMA	CB	12.2~14.6
		(γ_{CB} :4~6)
HDPE	PP	1.2
PP	PMMA	8.6
PMMA	PP	6.8

表 3 浸润系数(ω_a)

A 相	B 相	ω_a	TEM
PMMA	PP	0.75~0.31	界面
HDPE	PMMA	-0.10~0.28	界面
HDPE	PP	3.50~3.75	PE 相

致。

另外,聚合物的粘度及加工速度对炭黑粒子的分布也有影响。如果两种聚合物基体的粘度相当,炭黑粒子在聚合物基体中不均匀分布主要是因为炭黑粒子对聚合物共混体系中各组分亲和力不同。界面能是主要影响参数。中山大学章明秋^[29]从聚合物表面自由能的观点出发,研究了炭黑填充 EVA/LDPE 共混体系中双逾渗现象形成机理。这两种聚合物的表观粘度相当,分别为 1156, 1210。因此界面能是决定炭黑粒子在该体系中不均匀分布的主要参数。他用吴守恒的调和平均方程计算结果为: $\gamma_{LDPE-CB} = 4.1 \text{ mJ/m}^2$ 、 $\gamma_{EVA-CB} = 5.2 \text{ mJ/m}^2$ (LDPE、EVA 的表面张力分别为 25.9、26.6 mJ/m²)。因此炭黑主要分布在 LDPE 中。该结论与 Sumita^[23]的结论一致。

文献^[15]用粘度理论分析了 PE/PS/CB 体系的相形态。Paul 和 Barlow^[49]相转变的条件表达式为:

$$\Phi_1/\Phi_2 = \eta_1/\eta_2$$

Φ_1 和 η_1 分别表示组分 I 的体积分数和熔融粘度。该方程被许多作者所证实^[30~32]。基于 Tomotika^[33]相不稳定分析, Metelkin 和 Blekht^[34]得出结论:两相形态的共连续相的临界体积分数是粘度比率的函数。

以上理论仅从组分熔融粘度的角度考虑两相的相态,对有些体系如 PE/PS 就不适用。实验测得的 PE/PS 共连续的组成范围为 30%~45%PE。而根据粘度理论估算的体系组成 PE 应大于 50%^[15]。理论与实验的差别,原因在于以上的理论模型没有考虑体系中各组分的熔融弹性及界面张力对相态的影响。文献^[35]指出,二元共混体系中粘性的组分愈趋于形成分散相,弹性的组分愈趋于形成连续相。而 PS 因其粘度、弹性均与 PE 相差较大,PE 在体系中既是粘性组分,又是弹性大的组分。而对于熔融粘度、弹性相差较大的两相组成的体系,其相态不仅取决于两相的粘度比,还与两相的弹性及界面张力有关。PE 的双重性可以解释为什么仅基于一个参数时,理论预测总是与实验结果有偏差。

3 双逾渗现象在实际中的应用

由于双逾渗是在炭黑填充共混型聚合物材料中形成的一种逾渗行为,可以有效的降低导电填料的逾渗阈值,提高材料的导电性能,因而具有重要的理论与应用价值。

3.1 降低材料的体积电阻率及炭黑的逾渗阈值

体积电阻率及炭黑的逾渗阈值是导电复合材料的一个重要指标。如何在保持材料固有性能不变的情况下,使材料具有良好的导电性能,这是目前导电材料在实际应用中急需解决的一个关键问题。文献^[36]报道了双逾渗行为对导电材料的体积电阻率和炭黑的逾渗阈值的影响。该文指出,对于 HDPE/EVA/CB 三元共混体系,炭黑的逾渗阈值为 4.2%(wt),相对于 HDPE/CB, EVA/CB 的逾渗阈值要低很多。在炭黑的逾渗阈值为 4.2%(wt)处,体积电阻率比 HDPE/CB, EVA/CB 低 8 个数量级。而当炭黑量为 4.8%(wt)时,HDPE/EVA/CB 的体积电阻率为 $2.23 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$,分别比 HDPE/CB, EVA/CB 低 14 和 11 个数量级。在炭黑量相同的情况下,同样的结果在 PS/HDPE/CB^[15], PP/PC/CB^[37], PP/Nylon/CB^[38], HDPE/PMMA/CB^[23]等三元共混体系中也能看到。

3.2 减弱 NTC (Negative Temperature Coefficient) 现象

NTC 现象是当温度超过聚合物熔点 (T_m) 后材料的电导率随温度的升高而增加的一种现象。这种现象在许多工业应用领域是不利的。Lee^[39]研究了 HDPE/CB 体系的 PTC 及 NTC 效应,发现当温度超过基体的熔融温度 (T_m), 导电网络重新形成。这也证明了 NTC 现象是通过炭黑聚集体之间

的相互作用(如:范德华相互作用)而致的导电网络的重新形成而产生的^[40,41]。

双逾渗行为在消除 NTC 现象方面显示出独特的功能。文献^[42]研究高熔点的半结晶聚合物 PVDF 和低熔点聚合物 HDPE 的共混物做基质炭黑填充体系中产生双逾渗行为。结果表明, 20% (wt) 炭黑填充 PVDF/HDPE (1/1) $I_{PTC}:0.97$, $I_{NTC}:0.020$ (I_{PTC} 为 PTC 强度)。41% (wt) 炭黑填充 HDPE: $I_{PTC}:0.88$, $I_{NTC}:0.085$ (I_{NTC} 为 NTC 强度)。由此可见双逾渗行为不但可以减弱 NTC 效应, 而且不影响材料的 PTC 强度。他们认为该方法之所以能够减弱 NTC 效应, 原因是当材料由加工温度 200℃ 冷却时, 在 140℃ 左右, PVDF 开始固化, 而 HDPE-CB 相还是熔融态, 当温度继续降低至 120℃ 左右, HDPE 开始结晶, 在这个温度下, PVDF 已经从 HDPE 相中析出, 导致 PVDF 和 HDPE 两相之间存在一个间隙, 当温度升高至 HDPE 熔点时, HDPE-CB 相可以自由扩展至间隙消失。当温度超过 HDPE 熔点时, 如果 HDPE-CB 相周围不存在 PVDF 相, HDPE-CB 相熔融自由扩展, 就会增加炭黑颗粒的活动能力, 导致 NTC 现象的出现。由于 PVDF/HDPE/CB 共混体系中存在双逾渗行为, 当温度低于 PVDF 的熔点, PVDF 相阻止了 HDPE-CB 相的自由扩展, 限制了炭黑颗粒的活动能力, 以致不能形成新的导电逾渗网络, 因此 NTC 效应减弱。文献^[43]采用的高熔点(240℃)PTFE(聚四氟乙烯)和 HDPE-CB 进行共混, SEM 结果与 PVDF/HDPE/CB 的结果相同。进一步证实了文献^[44]所得出的结论。文献^[45]采用高粘度 UHMWPE(超高分子氢聚乙烯)/PP/CB 体系以消除 NTC 现象。该方法同样是基于体系中存在双逾渗现象的原则。

3.3 改善导电复合材料的加工性能及力学性能

导电复合材料的加工性能及力学性能是材料在实际应用中很重要的性能指标。如何能使材料的导电性能与加工性能及力学性能不相矛盾, 炭黑的逾渗阈值是最关键的一个因素。而双逾渗行为是降低炭黑的逾渗阈值的最佳途径。这方面内容在上述及文献^[46]中已介绍。一般情况下, 电阻率对炭黑量的曲线愈陡峭, 材料的再生性愈困难, 特别是对于变化很小的专业化或起动机材料。Chan^[47]发明了一种方法, 将一种聚合物与已经过预交联的炭黑和另一种聚合物的混合物进行共混。该复合物的电阻率随炭黑量的增加降低的非常缓慢。中山大学章明秋和余刚^[48]在研究 LDPE/EVA/CB 体系的过程中, 发现在电阻率对炭黑量的曲线上有一段相对平坦的部分, 这为实际工业生产提供了一个比较宽松的加工窗口。他们认为这种现象的产生是由于材料中存在双逾渗行为的缘故。浙江大学益小苏^[50]利用 EVA 改善 PE/CB 体系的力学性能。结果表明, 体系的断裂强度及断裂伸长均较 PE/CB 二元体系要好。特别是 CB 含量较少时, 效果更加明显。虽然有关这方面问题报道的较少, 但是我们做导电材料时必须兼顾材料的导电性能及力学性能。

参考文献:

- [1] Miyasaka K, Wantanabe K, Jojima E, Aida H, Sumita M, Ishikawa K. J Mater Sci, 1982, 17, 1610.
- [2] Sumita M, Asai S, Miyadera N, Jojima E, Miyasaka K. Colloid Polym Sci, 1986, 264, 212.
- [3] Karasek L, Sumita M. J Mater Sci, 1996, 31, 281.
- [4] Shimizu Y, Tanemure M, Sumita M, Miyadera N, Miyadera N. Soc Fiber Sci Technol, 1986, 42, 43.
- [5] Camona F, Barreau F, Delhaes P, R Canet. J Phys Lett, 1980, 41, L-534.
- [6] Chung K T, Sabo A, Pica A P. J Appl Phys, 1982, 53, 6867.
- [7] Balberg I, Bozowski S. Solid State Commun, 1982, 44, 551.
- [8] Benguigui L, Yacubowicz J, Narkis M. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1987, 25, 127.
- [9] Gurland J. Trans Metal Soc. AIME, 1966, 236, 642.
- [10] Yacubowicz J, Narkis M. Polym Eng and Sci, 1990, 30, 459.

- [11] Yacubowicz J, Narkis M. *Polym Eng and Sci*, 1990, 30, 469.
- [12] Lee B L. *Polym Eng Sci*, 1992, 32, 36.
- [13] Kozłowski M, Kozłowska A. *Macromol Symp*, 1996, 108, 261.
- [14] Narkis M, Tchoudakov R, Siegman A, Vaxman A. *Electrically Conductive Compositions and Methods M for Producing Same*. USA Appl. 1996.
- [15] Gubbels F, Blacher S, Vanlathem E, Jerome R, Deltour R, Brouers F, Ph Teyssie. *Macromolecules*, 1995, 28, 1559.
- [16] Miyasaka K, Watanabe K, Jojima E, Aida H, Sumita M, Ishikawa K. *J Mater Sci*, 1982, 17, 1682.
- [17] Sumita M, Abe H, Kayaki H, Miyasaka K. *J Macromol Sci-Phys*, 1986, B25, 171.
- [18] Sumita M, Jojima E, Aida H, Miyasaka K, Ishikawa K. *Kobunshi Ronbunshu*, 1983, 40, 203.
- [19] 赵择卿, 编译. 高分子材料抗静电技术. 北京: 纺织工业出版社, 1991.
- [20] Tchoudakov R, Breuer O, Narkis M, Siegmman A. *Polym Eng Sci*, 1996, 36, 1336.
- [21] Levon K, Margolina A, Pataskinsky A X. *Macromolecules*, 1993, 26, 4061.
- [22] Gubbels F, Jerome R, Ph Teyssie, Vanlathem E, Deltour R, Calderone A, Breda J L. *Macromolecules*, 1994, 27, 1992.
- [23] Sumita M, Sakata K, Asai S, Miyasaka K, Nakagawa H. *Polym Bull*, 1991, 25, 265.
- [24] Sumita M, Sakata K, Asai S, Miyasaka K, Nakagawa H, Tanemura M. *Collid Polym Sci*, 1992, 270, 134.
- [25] Narkis M, Tchoudakov R, Breuer O. *ANTEC '95*, P. 1343.
- [26] Walters S M, Keyte H N. *Trans Inst I R I*, 1962, 38, 40.
- [27] Wu S. *Polymer Interface and Adhesion*. Macel Dekker Inc. New York, 1982.
- [28] Wu Souheng. *J Adhes*, 1973, 5, 39.
- [29] Zhang M Q, Yu G. *Macromolecules*, 1998, 31, 6724.
- [30] Jordhamo G M, Mmanson J A, Sperling L H. *Polym Eng Sci*, 1986, 26, 517.
- [31] Elemans P H M, Gisbergen J G M, Meijer H E M. In *Integration of Fundamental Polymer Science and Technology*, P J Lemstra, L A Eds, Elsevier Applied Science, London, 1988.
- [32] Miles I S, Zurek A. *Polym Eng Sci*, 1988, 28, 796.
- [33] Tomotika S. *Proc R Soc London, Ser A*, 1935, 150, 322.
- [34] Metelkin V I, Blekht V S. *Colloid J USSR*. 1984, 46, 425.
- [35] Vanoene H J. *Colloid Interface Sci*, 1972, 40, 448.
- [36] Stephen H, Foulger. *J Polyme Sci B; Polym phys*, 1999, 37, 1899.
- [37] Narkis M, Tchoudakov R, Breuer O. *Conference Proceedings Of ANTEC*, 1995, 2, 1343.
- [38] Tchoudakov R, Breuer O, Narkis M. *Polym Eng Sci*, 1996, 36, 1336.
- [39] LEE G J, Suh K D. *Polym Eng and Sci*, 1998, 38, 471.
- [40] Narkis M, Vaxman A. *J Appl polym Sci*, 1984, 29, 1639.
- [41] Tang H, Piao J, Chen X, Luo Y, Li S. *J Appl Polym Sci*, 1993, 48, 1795.
- [42] Ji Yun, Feng and Chi-Ming Chem. *Polym Eng Sci*. 1999, 39, 1207.
- [43] JiYun Feng, Chi-Ming Chem. *Polymer*, 2000, 41, 7279.
- [44] Ji Yun Feng, Chi-Ming Chem. *Polym Eng Sci*, 1999, 39, 1207.
- [45] Ji Yun Feng, Chi-Ming Chem. *Polymer*, 2000, 41, 4559.
- [46] 雷忠利, 刘长海, 熊传胜, 戚长谋. *材料科学与工艺*, 2001, 9, 184.
- [47] Chan C M. *Polym Eng Sci*, 1996, 36, 495.
- [48] Zhang M Q, Yu G. *Macromolecules*, 1998, 31, 6724.
- [49] Paul D R, Barlow J W. *Macromol Sci, Macromol Chem*, 1980, C18, 1909.
- [50] Yi X S, Wu G Z, Ma D L. *J Appl Polym Sci*. 1998, 67, 131.

Double Percolation Phenomenon in Electrical Conductive Composites and its Application

LEI Zhong-li¹, Qi Chang-mou¹, MENG Ya-xin², LIU Chang-hai²

(1. Jilin University, Changchun 130026, China; 2. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xian 710024, China)

Abstract: Forming mechanism of double percolation phenomenon in electrical conductive composites, distribution of carbon black particles and its application were reviewed.

Key words: Double percolation; Electrical conductive composites; Application

(上接第 44 页)

参考文献:

- [1] 李光亮·有机硅高分子化学·北京:科学出版社,1999.
- [2] Billmyer F W·Textbook of Polym·Sci, 1984, 34, 101.
- [3] Saam J C·Macromol, 1989, 22, 2111.
- [4] Fish P·Polym Preprint, 1990, 31(1), 36.
- [5] Jelinek M J·Polym Sci Part C, 1967, 16, 669.
- [6] 黄文润·有机硅材料及应用, 1998, (5), 16~18.
- [7] 黄文润·有机硅材料及应用, 1998, (6), 15~17.
- [8] 李光亮·有机硅高分子化学·北京:科学出版社, 1999, 44.
- [9] Chojnowski J·Makromol Chem, 1977, 178, 1005.
- [10] Hydy J F, Wehrly J R·USP 2, 891, 920, 1959.
- [11] Harkins P·J Polym Sci Chem, 1982, 20(12), 3351.
- [12] Min K W, Ray W H·Macromol Sci·Revs Macromol Chem, 1974, C11(2), 177.

Copolymerization Mechanism of Octamethycyclotetrasiloxane and Amio-organsilicone Monomer

Luo Zhen-hong, Zhan Xiao-li, CHEN Hong-qiu, Yang Yong-rong, YU Peng-you

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Copolymerization Mechanism of Octamethycyclotetrasiloxane and Amio-organsilicone monomer was summarized from the preparation technique in the text. The copolymerization reaction mechanism was emphasized.

Key words: Amio-Polyorganosiloxane; Reaction mechanism; Negative ion copolymerization mechanism, Positive ion copolymerization mechanism