

粉末导电填料/聚合物导电复合材料

导电性与温度的关系

王 宏 军

(兰州化学工业公司研究院, 兰州, 730060)

提要 复合型导电高聚物电导率/温度关系大致可分为三类, 即NTC、LPTC和HPTC。尤其是具有HPTC效应的材料实用价值很高。温度直接影响材料的导电性, 且与导电机理、导电填料浓度等密切相关。

关键词 导电聚合物、温度系数、导电填料、聚合物热膨胀、PTC效应

随着温度 T 变化, 填充有导电填料的聚合物的电导率 σ (或电阻率 ρ) 发生变化, 有时甚至是剧烈变化。由于这个现象对此类材料的实际应用与理论研究均有重要意义, 故国外有关的研究工作极为活跃。

从文献看, σ - T 或 ρ - T 关系极为复杂, 随 T 变化, σ 升高与降低现象均可见到。如Littlewood等人发现, 金属粒子/环氧树脂复合材料升温时, ρ 迅速上升^[1]; 但亦有人观察到随 T 上升 ρ 反而下降的现象^[2]。

但一般看来^[3,4], 此类导电材料的 ρ - T 关系可分为三种类型 (如图1), 即负温度系数 (NTC)、低正温度系数 (LPTC) 和高正温度系数 (HPTC)。HPTC材料随 T 在很窄区间 (如10~20℃) 迅速上升, ρ 急剧增大。这类材料有重要实用价值, 如已开发有PTC电阻器^[3,5,6]、调温带等, 故亦是研究重点。我国亦有单位进行研究, 并有成果^[7]。

一、温度与导电机理关系

温度与其它因素 (包括导电粒子浓度、粒子分散状态和电压等), 对导电机理产生影响。在 σ 发生变化的不同区域, 随 T 等变

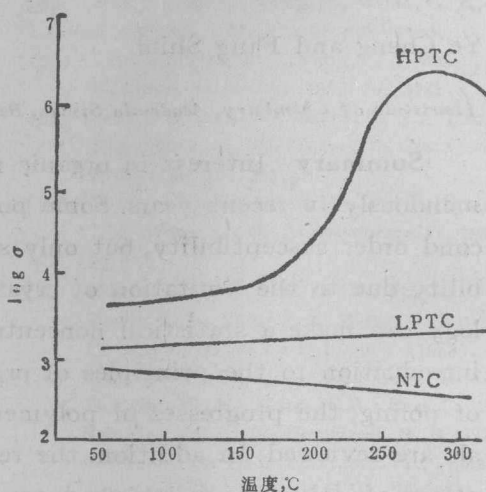


图 1 ρ - T 主要类型示意图



王宏军 1962年生。1985年毕业于西安外国语学院。毕业后在兰州化学工业公司化工研究院从事石油化工情报与内部科技期刊工作, 曾在《中国塑料》等刊物上发表过论文。

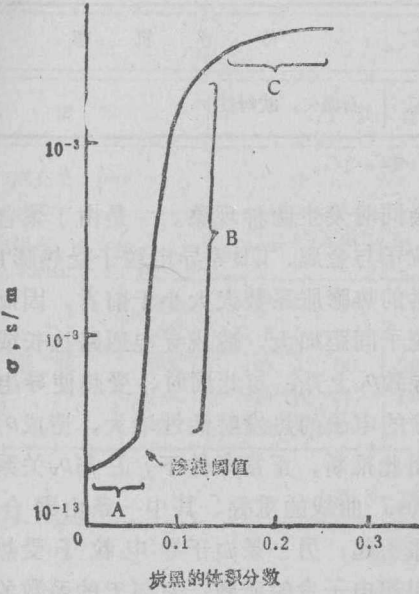


图 2 填料填充量与σ的关系
A—绝缘区域；B—渗滤区域（即σ突升区）；
C—极限电导率；渗滤阈值即为σ突升最低
临界浓度

化，导电机理不同。图2是σ与填料量关系。表1是据图2区域所介绍的不同情况下填有炭黑（CB）粒子的复合材料的导电过程^{〔3〕}。

同时，也有文献认为导电机理是σ-T关系曲线不规则的原因。近期愈来愈多的人认为隧道效应或电子跳跃是这类导电材料的传导机理，故这两个机理似乎是形成σ-T关系的根本原因^{〔9〕}。

利用隧道效应的导电机理，有人还导出了σ与T的关系式^{〔9〕}

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-T_1/T + T_0)$$

其中 $T_1 = Ue_0^2/k$

$$T_0 = 2Ue_0^2/\pi X\omega k$$

式中， $X = (2mV_0/h^2)^{1/2}$ ； $e_0 = 4V_0/e\omega$ ； $U = \omega A/8\pi$ ； ω 为间隙宽度； m 为一个电子的质量； h 为Planck常数； V_0 为势垒（eV）； e 为一个电子的电荷。

通过组合并代入数字常数可得

$$\omega = 1.24(T_1/T_0)V_0^{1/2} \quad (\text{\AA})$$

表 1 填有炭黑的复合材料导电主要过程^①

情况	图 2 中 区 域	导电粒子 间距, nm	温度 ^② K	频率	场强度	传 导 机 理
1	A	>10	任 何	任何	任 何	传导机理与填有 CB 粒子的复合材料相同。由离子夹杂物、空间电荷等传递
2 a	B	1.5~10	<T ₀	DC	低	隧道效应
2 b	B	1.5~10	T ₀ <T<T ₁	DC	低	隧道效应。由于局部电场的热振动而增强；欧姆性
2 c	B	1.5~10	<T _B ^③	DC	高	同上；非欧姆性
3	B	1.5~10	>T ₁	DC	低	传导机理与 2 b 同；由于热，电子跳跃通过间隙所产生的势垒
4 a	B	1.5~10	T _B <T<T ₁	DC	高	随着局部温度明显上升，介电击穿，非欧姆性
4 b	B	1.5~10	>T ₁	DC	高	内部电场发射或介电击穿。非欧姆性
5	B	1.5~10	任 何	>100 MHz	任 何	电容
6 a	C	0.5~1.5	任 何	任何	任 何	波函数的重叠，使间隙产生高电导率，欧姆性

续表

情况	图2中 区域	导电粒子 间距, nm	温度 ^② K	频率	场强度 ^③	传 导 机 理
6 b	C	0.35	任 何	任何	任 何	石墨化, 欧姆性

① 列出条件为近似值。② $T_0=1\sim 5\text{K}$; $T_1=20\sim 150\text{K}$ 。③ $T_0 < T_B < T_1$ 。

$$A = 1.95 \times 10^{-3} \omega T_1 / (V_0/e)^2 \quad (\text{\AA}^2)$$

上式中, 当 $T \ll T_0$ 时, 热振动很小, 故影响亦小, 此时 σ 与 T 无关; 当 $T \gg T_1$ 时, 指数函数趋于1, σ 与 T 有关。

但此式似乎仅适于低温条件下情况。 T 较高时尚需考虑加热时材料有无相变、填料与聚合物热膨胀系数等因素。

二、热膨胀是这种 σ - T 关系形成的主要原因

先看一个典型试验实例^[10]。将试样置于一个能使其尺寸在 T 变化时保持不变的容器中试验。然后将观察结果与正常条件下测得的结果进行比较。可见两种条件下体积电阻率 ρ_v 与 T 关系截然不同。正常条件下, 随 T 上升, 试样热膨胀, ρ_v 上升 (图3曲线2); 而在容器中, 随 T 上升, 试样的 ρ_v 持续下降 (图3曲线1)。

据认为, 这是由于导电材料受热过程

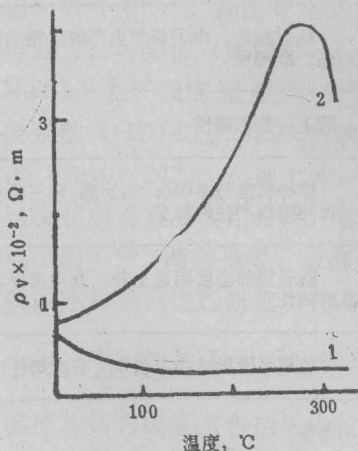


图3 导电硅胶 T 与 ρ_v 关系

1—有固定几何尺寸; 2—无固定几何尺寸

中, 会同时发生两种现象。一是由于聚合物母体粒子与金属、CB等导电粒子受热膨胀, 而后的热膨胀系数大大小于前者, 因而使导体粒子间距加大, 造成导电通路拉长或断裂, 导致 ρ_v 上升; 与此同时, 受热使导电粒子传输的电子的热发射活性增大, 造成 ρ_v 下降。由此推断, 正常条件下, T 与 ρ_v 关系是两条 ρ_v - T 曲线的重叠。其中一条由聚合物热膨胀引起, 另一条由于导电粒子受热激活, 引起电子发射所致。 ρ 与 T 的系数的量与符号主要取决于这两个关系。此系数可为正值, 亦可是负值, 特殊情况下亦可为零。这种观点目前较有代表性, 类似看法颇多^[1,3,10~17]。

当然, 不同看法亦不少。如有人认为^[3], T 较低时, 导电粒子均匀分布; T 较高时, 粒子无规分布, 粒布间距增大, 从而使 ρ 升高。Meyer试验后得出结论^[3,5,18], 热熔、热膨胀系数、最高晶体熔化点和熔融区之间不存在联系。玻璃化温度直接与PTC效应高低有关, 随 T_g 上升, PTC效应下降。还有文献报道^[19~21] T 较高使复合材料迅速熔融时, 由于材料呈流动状, 导致了PTC效应下降。采用将此材料与无机多孔材料等相混^[19]、包覆熔点较高材料^[20]、加入高熔点材料 (如聚四氟乙烯)^[21] 等方法阻止其流动, 果然保持了较高PTC效应。

三、非结晶聚合物基与结晶聚合物基导电复合材料 ρ - T 关系差异较大

一般而言, 填导电粒子的结晶聚合物

表 2 填充炭黑树脂电阻率与温度的关系

树 脂		乙 烯-乙 酸 乙 烯 共 聚 物				软质聚氯乙烯		低密度聚乙烯			
炭 黑		乙 炔 炭 黑				烯酮炭黑EC		乙炔炭黑		乙炔炭黑	
填充量, phr		40		60		15		60		35	
电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$		$\Omega \cdot \text{cm}$	与室温比 %	$\Omega \cdot \text{cm}$	与室温比 %	$\Omega \cdot \text{cm}$	与室温比 %	$\Omega \cdot \text{cm}$	与室温比 %	$\Omega \cdot \text{cm}$	与室温比 %
温 度	室温	51.5	100	19.3	100	12.5	100	25.3	100	21.4	100
	40℃	66.6	129	24.3	126	18.1	145	27.8	110	23.5	110
	60℃	126	241	44.6	231	19.9	159	31.1	123	52.8	150
	80℃	419	841	136.9	709	21.4	171	35.0	138	54.2	253
	100℃	1130	2200	310	1606	18.2	146	39.8	153	253	1183

表 3 填充炭黑硫化胶电阻率与温度的关系

橡 胶		氯 丁 橡 胶				丁苯橡胶		天然橡胶			
炭 黑		乙 炔 炭 黑				烯酮炭黑EC		乙炔炭黑		乙炔炭黑	
填充量, phr		40		60		10		60		50	
电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$		$\Omega \cdot \text{cm}$	与室温比 %	$\Omega \cdot \text{cm}$	与室温比 %	$\Omega \cdot \text{cm}$	与室温比 %	$\Omega \cdot \text{cm}$	与室温比 %	$\Omega \cdot \text{cm}$	与室温比 %
温 度	室温	384	100	71.9	100	149	100	34.0	100	39.8	100
	40℃	392	102	79	110	139	93	33.7	99	40.7	102
	60℃	385	100	80	112	132	87	32.0	94	40.8	102
	80℃	336	88	75	104	96	64	28.5	84	38.5	97
	100℃	330	86	79	110	82	55	25.4	75	37.0	93

(如聚乙烯等)比非结晶聚合物(如硅胶)复杂。结晶高聚物的 ρ 通常随 T 上升而增大;而非结晶聚合物在100℃以内时常几乎不变,有时甚至略降(即显示出NTC效应)。这一点从表2(结晶性树脂)和表3(非结晶性硫化胶)实例可清楚看出^[22]。

结晶性聚合物由晶态与非晶态部分组成。观察发现^[3],导电粒子分散于其中时,粒子一般处在非晶相中,但熔融时,导电粒子将基本重新排列,分布于整个聚合物中。当 T 升至其熔融温度区域之上时,部分晶体开始熔融,体积变大,引起填料粒子位移;同时均匀熔融相形成,使填料进一步分散,使导电通路延伸或断裂^[3],妨碍电子流动,

使 ρ 大增^[3,23]。此类材料熔融期间PTC效应高。图4表明聚合物体积变化与PTC效应间

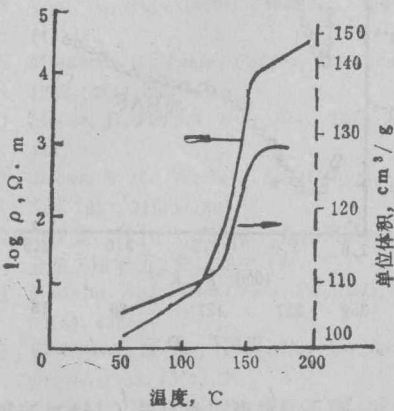


图 4 聚合物体积变化与PTC效应的关系

的关系^[23]。

聚合物结晶度高低对材料影响颇大。例如,当聚乙烯基导电材料的 T 由 0°C 上升到聚乙烯熔点之下某温度时,CB/聚乙烯复合物之 ρ 略增;接近熔点时, ρ 随 T 上升而迅速上升;超过熔点时,情况正相反^[23]。

研究了几种CB/热塑性塑料混合物可见^[17],随 T 接近玻璃化温度或软化点, ρ 增几倍;再进一步升温, ρ 又跌至原来的值。如填15%CB的聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯,在74~220K区间, σ 升10~50%,之后开始下跌,到聚合物玻璃化温度时 σ 达到最小,之后又回升。这是热膨胀控制的隧道效应所致^[11]。

四、低温区域和高温区域的 ρ - T 特性有别

有文献按三个区域对 σ - T 关系进行解释^[9]。低温时, σ 与 T 无关,填料密切接

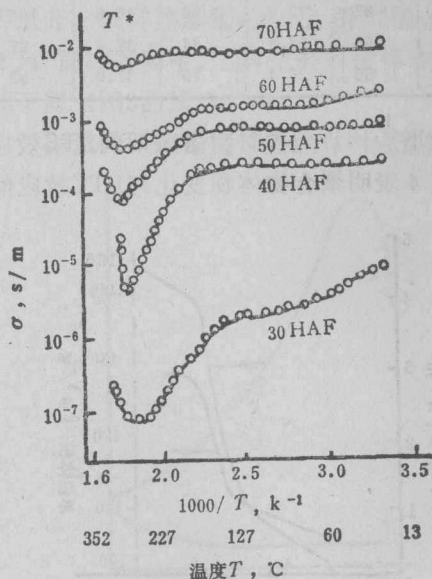


图5 填不同量高耐磨炭黑(HAF)的氯丁橡胶/丁苯橡胶复合材料电导率与温度的关系

触;在第二个区段,即 T 高于转化温度时, σ 随 T 升而降,原因是聚合物热膨胀,使发生隧道效应或电子跳跃的几率减小。这时 σ 有下列关系:

$$\sigma = BT e^{E_{\text{hop}}/KT}$$

式中, E_{hop} 为激活能; B 为预指数(pre-exponential factor); K 为波兹曼常数。此方程表现了电子跳跃过势垒的情况。 B 与势垒宽有关, E_{hop} 与势垒高有关。

在第三个区间,即 T 较高时, σ 随 T 而升,其导电行为符合Arrhenius方程

$$\sigma = C e^{-E_a/KT}$$

其中, C 为预指数; E_a 为激活能。此时填料聚集体间距变得很大,使非本征传导(extrinsic conduction)增强, σ 主要由母体的电荷载体产生,且随着填料浓度增大曲线日趋平缓(图5)。

五、填料添加量对 σ - T 关系亦有重要影响

显然,填料浓度高低会使 σ - T 关系发生变化。有人甚至认为^[11],决定 ρ - T 曲线形状的主要是填料浓度。如乙烯-乙酸乙烯

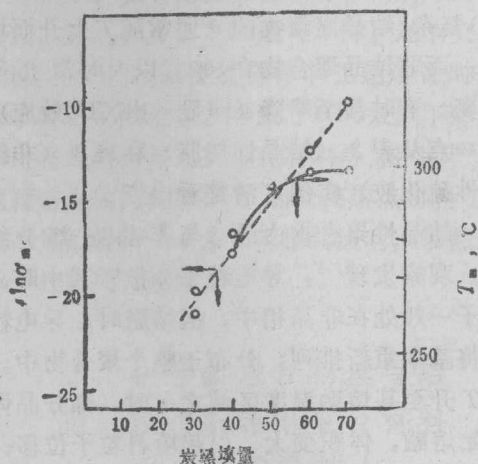


图6 随CB填量变化,最小电导率 σ_{min} 和与其相应温度 T_{min} 的变化

共聚物/CB材料在一定温度区间(20~80℃), 填料填充量为20%时, ρ 上升33倍; 34%时上升8倍; 50%时上升4倍。

在正常填充量时, 随 T 上升而 σ 下降^[12,13,8]; 而填量很低时, 随 T 上升而 σ 上升^[8]。一般来说^[3], 如果填料浓度在渗滤区域内(即填料较少增多即会使 σ 大增的区域), 会产生 HPTC 效应; 填料浓度在渗滤区之上时, 由于浓度已接近饱和, 此效应逐渐减弱或消失; 填料浓度在渗滤区之下时, 材料的 ρ 很高, 且 PTC 效应很强, 但由于此时电流密度亦低, 几乎无作导电材料的价值。图6是随填充量变化, T_m 和 σ_m 的变化曲线^[9]。

六、 σ - T 还与电压等相互作用

对不同 T 下材料的伏安特性 (Voltage-current characteristics) 进行实验发现^[10], 电压在一定限值之内时, ρ_v 是欧姆性的。选择三个温度点测试导电硅橡胶的伏安特性, 可见随 T 上升, 曲线失去直线性 (图7)。

反过来对不同电压下 ρ_v - T 关系进行研究可见^[10], 随 T 升高, 外加电压愈大, ρ_v 愈低。低温下 CB/聚氯乙烯复合材料伏安特性

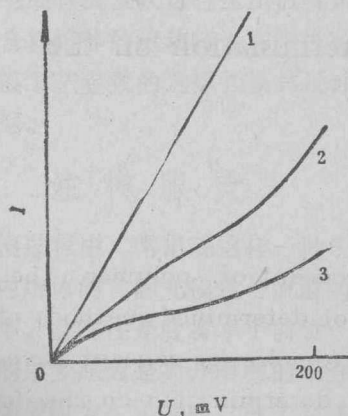


图7 导电硅橡胶不同温度下伏安特性
1—20℃; 2—80℃; 3—150℃

是^[24], 电压低时曲线遵守欧姆定律, 但随后逐渐偏离, σ 逐渐升高。

对于上述情况, 有人认为是由于随 T 升高, 粒子间距增大, 电场强度下降所致。这与隧道效应理论相吻合。由此可推定^[10], 在同一温度与电压区间, 如能使热膨胀消失, 导电粒子间距保持恒定, 伏安特性曲线将保持直线型。

但也有其它解释。如低温下, 有人给导电复合材料外加较高 DC 电流 (如 10V/cm), 可观察到非欧姆现象^[8]。其它许多人亦在室温下观察到相似情况^[25,26]。由此推出的结论是由于介电击穿, 而非由于隧道效应或内部电场发射所致^[8]。

七、结束语

总之, σ - T 关系极为复杂, 受制于多种因素。除上面所述几个方面外, 不涉及其它条件与状态, 且与导电机理等相互影响。相信随着研究不断深入, 将有更多新观点、新发现, 进而对此类导电材料的应用产生重要影响。

参考文献

- [1] Littlewood, S., Briggs, B. F. N., *J. Phy. D: Appl. Phys.*, 1978, 11(10), 1457.
- [2] Miller, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1966, 10(2), 217.
- [3] Voet, A., *Rub. Chem. Technol.*, 1981, 54(1), 42.
- [4] Miyauchi, S., *Inter. Polym. Sci. Technol.*, 1985, 12(1), 49.
- [5] Meyer, J., *Polym. Eng. Sci.*, 1973, 13(6), 462.
- [6] Sircar, A. K., Wells, J. L., *Polym. Eng. Sci.* 1981, 21(13), 809.
- [7] 朱子康、李小玫、汪邦钦, 全国聚烯烃树脂行业第二届年会文集, 1986, 195.
- [8] Medalia, A. I., *Rub. Chem. Technol.*, 1986, 59(3), 432.
- [9] El-Mansy, M. K., *Inter. Polym. Sci. Technol.*, 1988, 15(1), 7.
- [10] Aneli, D. N., Topchishvili, G. M., *Inter. Polym. Sci. Technol.*, 1986, 13(9), 91.
- [11] Slupkowski, T., *Inter. Polym. Sci. Tech*

- not.*, 1986, 13(6), 80.
- [12] Wolfer, D., *Eur. Rub. J.*, 1977, 159 (4), 16.
- [13] Blinov, A. A., *Inter. Polym. Sci. Technol.*, 1976, 3(3), 3.
- [14] El-Mansy, M. K., *Inter. Polym. Sci. Technol.*, 1986, 13(7), 1.
- [15] Barasakov, V. M., Dikerman, D. N., Finkel, E. E., *Inter. Polym. Sci. Technol.*, 1985, 12(3), 62.
- [16] USP 3243753.
- [17] Klason, C., Kubat, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1975, 19(3), 831.
- [18] Meyer, J., *Polym. Eng. Sci.*, 1974, 14(10), 706.
- [19] JP 13991.
- [20] USP 3914362.
- [21] USP 2987615.
- [22] 浅田泰司, ポリマーダイジェスト, 1984, 36(7), 21.
- [23] 化工新型材料, 1988, 16(5), 30.
- [24] Miyasaka, K., *Inter. Polym. Sci. Technol.*, 1986, 13(6), 47.
- [25] Beek, L. K. H. van, Pul, B. I. C. F. van, *Rub. Chem. Technol.*, 1963, 36(3), 740.
- [26] Beek, L. K. H. van, Pul, B. I. C. F. van, *Rub. Chem. Technol.*, 1964, 37(2), 348.

Relationship Between Electrical Conductivity and Temperature for Conductive Filler/Polymer Compositions

Wang Hongjun

(Chemical Engineering Research Institute of Lanzhou Chemical Industry Corporation, Lanzhou)

Summary Generally speaking the relationship between electrical conductivity σ and temperature T for the Polymer compositions filled with conductive fillers can be divided into three classes, i. e. NTC, LPTC and HPTC. The compositions with HPTC have many applications. The paper reviewed the development of study on σ/T relationship, and discussed some factors which influenced it.

Key words Conductive polymers, Conductive fillers, Temperature coefficient, Thermal expansion of polymers, PTC effect

(上接第127页)

The Effect of the Molecular Weight Determination on the Formation of Macromolecular Concept

Zhu Chengshen

(Chemistry Department, Zhengzhou University, Zhengzhou)

Summary In this paper, the origin of concept of polymer, the early understanding for polymers, the development of determined methods of molecular weight and the establish process of macromolecular concept have been introduced. The effect of the molecular weight determination on the formation of macromolecular concept has been discussed.

Key words Molecular weight determination, Macromolecular concept