

PTC 特性的复合导电体系中炭粒子分布的 逾渗模型与电阻率的计算

罗延龄¹ 王庚超² 张志平²

(¹ 中石化兰化公司研究院聚合物加工应用研究所, 兰州, 730060)

(² 华东理工大学材料科学研究所, 上海, 200237)

摘要 综述了炭黑填充型导电高分子复合体系的几种导电理论; 讨论了导电载流子分布的各种假说及模型; 比较了不同模型的理论预测与实验结果的差异性。

关键词 逾渗理论, 导电机理, 晶格模型, 电阻率, 导电复合材料

一般地, 在填充炭黑的结晶或半结晶高分子复合材料中可表现出两类重要的电阻温度特性, 即 PTC (positive temperature coefficient) 和 NTC (negative temperature coefficient) 现象, 温度的提高导致它们电阻率分别提高和降低。PTC 材料一般地可分为有机 PTC 和无机 PTC (如钛酸钡陶瓷) 两大类, 具有不同的导电机理。前者传统上认为是利用逾渗原理产生近似开关效应; 而后者是利用晶相转变 (如在居里点, 晶体结构由四方晶系转变为六方晶系, 伴随着由铁电到压电的转变) 实现 PTC 转变。具有 PTC 特性的复合导电高分子材料已被广泛用于制备自控温加热电缆 (self-limiting heating cables) 和过电流保护元件 (overcurrent protectors)^[1,2]。对复合导电高分子材料的这一特性的研究, 国内外学者分别从聚合物基体和导电粒子的特性出发提出了各种各样的模型。这些模型都试图以宏观的逾渗理论及微观的量子力学原理为原型而建立起来, 虽然不能解释所有实验现象, 形成高度完美的理论体系, 但作为这一领域发展的意义已得到了充分肯定。而有关复合物导电率的计算则更是异常复杂。本文对目前较流行的几种理论作了介绍, 并分别计算了其电阻率。

1 电阻率的突变与逾渗理论

电阻率突变有以下两种情形: (1) 两种开关

效应, 即电压与电流关系急剧发生变化的现象, 表现为 (a) 在一定温度下增加电压, 在某一电压时由非导体剧变为导体; (b) 在一定电压下升温, 在某一温度区域由良导体剧变为绝缘体, 即所谓的 PTC 效应; (2) 在导电复合材料中, 导电填料含量超过某一临界值时电阻率突降, 材料由绝缘体剧变为半导电或导电体, 此即逾渗现象。

逾渗是一种广泛存在的物理现象, 人们对各种逾渗现象进行了大量研究。液体可以借扩散及逾渗过程穿过无序的介质; 烟在房间内的扩散为逾渗; 水被吸进粘土内为逾渗; 涂料、印染工艺过程都伴随着一定的逾渗过程; 高分子共混物界面也存在着逾渗现象。陈鸣才等^[3]认为界面张力较小的两组分共混, 界面逾渗能力大, 共混物力学性能较好。Вощкий^[4]认为高分子自粘与互粘的主要驱动力是逾渗作用, 并可采用 Wu 和 Mittal 等^[5,6]提出的五种扩散模型来



罗延龄 男, 1962 年生, 工学硕士, 高级工程师。1985 年毕业于陕西师范大学化学系, 同年分配在兰化研究院工作。1985~1992 年, 一直从事端基聚丁二烯系列及端基丁腈系列液体橡胶科研开发, 曾获得部级科技进步奖二等奖及三等奖。1993 年

起从事橡塑加工应用研究, 多年来在国内外各种刊物上发表文章 20 篇, 译文 1 篇, 并有多篇论文分别被收入《中国科技文库》、《中国工业文库》等科技著作中。申报发明专利 2 项。

解释高分子的自粘与互粘现象。胶体(包括高分子溶液和乳液)是研究得较广泛的一种逾渗现象。张开^[7]在讨论聚合物乳液的稳定性时,认为粒子的逾渗效应和体积限制效应共同作用,减小了粒子相互聚集的趋势,提高了其稳定性。逾渗输送的标志是在研究体系中存在一逾渗阈值(percolation threshold),超过这一阈值,媒质的输运系数(如孔隙率)将发生尖锐变化。导电复合材料中也存在着逾渗现象。张雄伟等^[8]认为 LDPE/CB 复合材料的导电性是由于“逾渗”效应的存在,且是由导电通道、隧道效应和场致发射三种机理综合作用的结果。Ziman^[9]认为逾渗是一个载流子的通道过程和位置过程。并可采用 Mont Carlo 法对这种逾渗产生的导电通道进行计算机模拟^[10]。Zallen^[11]等在考察无规势场中电子的运动时,发现从定域态向导带过渡的临界能量与逾渗阈值相等。Ambegaokar 和 Pollak 等^[12,13]分别应用逾渗理论和 Miller-Abraham 法导出了广范围跳跃电导 σ 的温度 T 依赖关系为

$$\sigma(T) = AT^b \exp \{ -BT^{-1/(n+1)} \} \quad (1)$$

式中 n —— 跳跃的维数;

A, B, b —— 常数。

Sumita 等^[14]研究了 HDPE/PMMA/CB 复合物的导电行为,认为复合材料的导电率受两种因素制约,一是富炭黑相中炭黑的浓度,另一种是该相中结构的连续性,从而得到双相逾渗影响着这类材料导电性的结论。还有人^[15]按照逾渗理论预测,证明和分析了一些体系绝缘体向导体的转变。

逾渗理论应用于导电体系,研究的是体系宽广的电阻率范围内导电现象出现或消失的急剧转变点。它并不涉及导电的本质,只是从宏观的角度来解释复合物的导电现象,大部分工作都是对于不同的无序介质的组成寻找经验公式。典型的逾渗曲线示于图 1。

图中有 3 个重要的区域:区域 I 高的电阻率是由于绝缘物所致;随着体积分数提高,导电通道开始形成,电阻率下降。这一区域被认为是

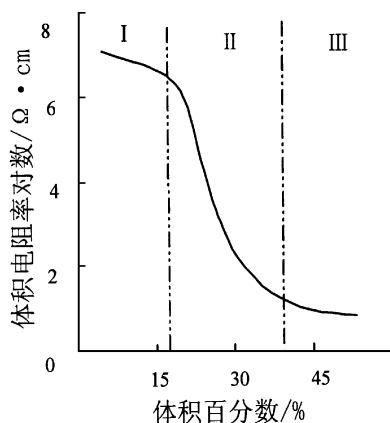


图 1 电阻率—导电填料体积分数关系曲线

体系的临界组成区域或逾渗阈值。在这一区域体系表现出热敏、压敏及工艺的不稳定性等独特性能,借此可制作热敏及压敏型导电材料。在第 III 区域填料浓度提高到饱和程度,粒子间接触几率提高,电阻率接近导电填料值而相对稳定。

复合物的逾渗行为与填料和聚合物性能有关,如导电性、粒子大小、接触数和形态随炭黑类型不同差别很大,而这些因素对逾渗性能有极重要的影响。有证据证明^[16]粒子尺寸愈小阈值愈低,尺寸分布广则阈值高。基体与填料的表面性能对润湿行为有重要影响,进而影响分散度和电性能。聚合物表面能愈高,临界浓度或阈值愈高^[17]。对于复合体系中基体与填料间界面润湿行为的理解是解释对于给定填料临界浓度,不同聚合物表现出不同导电性的关键。有人指出^[18],临界浓度与聚合物临界表面张力 $g(p)$ 密切相关,电导与 $g(p)$ 间有指数依赖关系

$$g(p) \propto (p - p_c)^t \quad (2)$$

式中 p —— 一个原子与相邻原子连续的几率;

p_c —— 临界或逾渗几率。

可以预料对临界指数 t 的物理意义的探讨将提供更多有用的信息。

那么,一个粒子平均与几个粒子相接触才能产生逾渗行为?

1966 年, Gurland^[19]提出下面的关系式推断粒子的平均接触数 m :

$$\bar{m} = 8(M_s/N_s)^2(N_{AB} + 2N_{BB})/N_{BB}^2 \quad (3)$$

式中 s 为简单立方晶格的下标; A 、 B 分别为基体和粒子的下标; N_s 为单位面积中出现的粒子数; M_s 为单位面积粒子-粒子接触数; N_{AB} 为粒子与基体的接触数; N_{BB} 单位长度的直线上粒子间接触数。

在 Gurland 的研究中发现, 电阻突跃发生在 $\bar{m} = 1.3 \sim 1.5$ 之间, 证明了逾渗模型的正确性。

有人^[20]应用 Bruggeman 对称有效电场理论得到球形粒子分散体系的有效电导率 α_m (m 为 m 粒子下标) 与各组分的电导率 σ 和 σ_c , 体积分率 V_1 和 V_2 的关系为

$$V_1[(\sigma - \alpha_m)/(\sigma + 2\alpha_m)] + V_2[(\sigma_c - \alpha_m)/(\sigma_c + 2\alpha_m)] = 0 \quad (4)$$

由此式得到的临界组成或逾渗阈值为 $1/3$ 。

Chung 等人^[21]在研究复合导电高分子材料的交流特性时发现了同样的逾渗行为, 且发现随炭黑种类 V 值而不同, 对球形炭黑为约 0.35 , 此值与(4)式预测一致。

Buche^[22]将 Flory 的凝胶化理论应用于导电聚合物的研究, 得到复合物电阻率 ρ 与粒子体积分数 V 间的关系为:

$$\rho = \rho_p \rho_m / (V_p \rho_m + V_m W_g \rho_p) \quad (5)$$

式中 P 为基体聚合物下标; ρ_m 、 ρ_p 分别为导电粒子与基体电阻率; W_g 表示任一粒子 g 参与形成网络的几率。

对于面心六方紧密堆砌结构, 在体积分数 $V_m = 0.74/(f-1)$ 时电阻率发生突变(f 为分子的功能因子)。

Sherman^[23]利用宏观的逾渗理论与隧道导电机理对导电复合物的逾渗行为及电阻率的正温度系数特性给予了解释。但在逾渗理论中, Sherman 没有阐明决定逾渗阈值的配位数具有什么样的物理意义, 也缺少对电阻率的温度依赖性的预测, 而且 Sherman 无法解释当填料体积分数大于阈值时, 电导率表现出的不依赖于粒子间隙变化的关系, 这与一般认为的电导率对填充量的依赖性的测定结构不一致^[24]。实际

上这种阈值随基体高分子不同差异很大; 即使相同类型的试样也随制样时的成型时间不同而具有不同的阈值。因此对这种特性的阐述, 必须从粒子分散的实际状态来考虑。

从目前文献看, 大多研究都是以几何学为基础, 但实际上这涉及到分子热力学和动力学等各个学科, Miyasaka 等人^[24]认为从根本上讲它是一个热力学现象。复合物的逾渗行为不仅与填料和聚合物性能等因数有关, 而且与复合体系中基体与炭黑界面层的润湿行为有关。他认为体系由自由表面变为润湿表面中, 体系会产生界面能过剩; 并推断 CB 粒子周围的配位数为 f 时的临界浓度 V_f^c 是(c 为英文 critical 的首字母) 一个与体系界面能过剩有关的参数, 当体系界面能过剩达到一个与高聚物种类无关的普适常数 Δg^* 后, CB 粒子开始形成导电网络, 电阻率突降。并给出式子:

$$V_f^c = 1/[1 + (\gamma_c^2 - \gamma_p^2)^2 (S_0/V_0) 1/\Delta g^*] \quad (6)$$

式中 γ_c 、 γ_p 分别为 CB 和高聚物表面张力; S_0 、 V_0 分别为 CB 粒子外表面积和体积。

从给出的临界浓度与高聚物表面张力的计算值和实测值看, 大多数很接近; 该理论还从热力学角度解释了对于给定的 CB 粒子, 不同聚合物的临界浓度不同是由于其表面张力的差异。

2 粒子均匀分散模型与导电通道理论

无疑, 炭黑作为一种导电性填料来制备复合型 PTC 导电材料, 炭黑的结构与性质, 如导电性、粒径及其分布、比表面积、结晶的完善性、聚集体的结构性(可用 DBP 值表示)、表面化学性质(可用 PH 值表示)等影响着 CB 在基体中的分散特性, 进而影响复合材料的导电性能。

一般地说, 粒径小(比表面积大)且分布窄、结构性及空隙度高、表面活性基团及灰份少、聚集尺寸大而分布窄的炭黑, 可以赋予炭黑填充型 PTC 导电材料更优良的导电性。张雄伟

等^[8]在研究 LDPE/CB 复合导电材料性能时指出, 炭黑聚集体的结构性愈高(即 DBP 值愈大)则形成链状或葡萄状结构的炭黑粒子聚集体数目越多, 越容易形成空间导电回路; 比表面积越大, 则粒径越小, 形成空间导电回路的几率越大; 炭黑表面的极性基团越少(PH 值越大), 则对自由电子迁移的阻碍作用愈小, 导电性愈好。乙炔炭黑虽结构性高, 但其表面极性基团多且比表面积小; 而导电性炭黑结构性较高, 比表面积大, 表面极性基团少, 因而后者导电性最好。Voet^[26]认为炭黑粒子表层氧等不纯物对导电性的影响是由于它会绕导电粒子形成绝缘层, 从而使粒子上流动的电子受到抑制而致。

人们还通过研究发现可通过对炭黑进行(高温)热处理或其它特殊改性方法, 使炭粒子表面状态或表面性质得到改善, 提高其表面积或使其表面形成一种多元导电粒子, 从而提高导电性; 并使加入少量炭黑即可达到较大 PTC 强度^[27, 28]。李渠陵等^[29]研究了 PTC 聚合物的半导电性在缓冷热处理过程中随晶化速度和晶化度的变化, 认为热处理可以使原来在混炼过程中受到剪切破坏的链结构重新恢复排列, 使导电性得以提高。还有报道称^[30], 乙炔炭黑由于石墨化结构完整, 从而结晶化完善; 同时还提出对其进行热处理, 消除收集 π 电子的不纯物, 使石墨化加剧, 可使聚合物复合材料具有高导电性。

加工工艺方法对导电特性也有影响。陈良^[31]在研究 PVDF/CB 导电复合体系结构与性能关系时发现, 密炼混合有利于炭粒子分散。同时发现乙炔炭黑颗粒表面疏松, 颗粒间以面接触较多; 导电炭黑表面较规整, 颗粒间以点接触为多, 因而认为前者分散性不及后者。作者^[32]等研究了临界组成的热敏导电材料加工工艺, 认为二步法密炼可使炭粒子均匀分散, 导电性较高。

Tang^[33]等研究了炭黑填充 HDPE、LDPE、EVA 不同聚合物复合材料的电性能指出, 那些具有更大表面积和 DBP 值的炭粒子易于排列

成聚集集体(在其自由状态有数 10 个粒子的团集体), 并认为这是由于粒子间范德华力或共价键造成。虽然导电性好, 但当 PTC 材料处于高温状态时, CB 粒子易重新自身团聚而导电, 产生 NTC 现象, 造成低 PTC 强度及差的电阻稳定性。而低结构的炭黑虽然导电性差, 但高温电阻稳定性好。

Kemp^[34]等研究认为, 在高聚物/炭黑复合导电体系中, 要提高复合材料的导电性, 炭黑必须在聚合物基体中形成由炭粒子或其聚集体连接而成的空间网状链(见图 2)。该种网络或者是由于炭粒子的彼此接触, 或者当炭粒子间距足够小时(一般认为在 1nm 以内)便可形成电子传输的通道, 使复合材料导电性增加。这之后又有片山右三^[35]、Parkinson^[36]、Habgood^[37]、Bulgin^[38]、Wack^[39]等的研究发表。给出的等效电路模型如图 3 所示, 其中的导电载流子有三种排列方式。

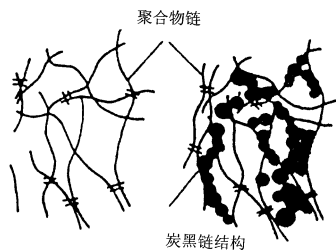


图 2 聚合物中炭粒子的链结构

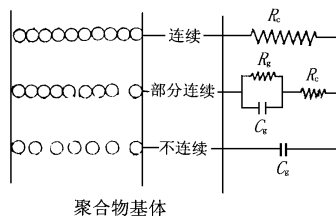


图 3 聚合物/炭黑导电复合体系等效电路模型

按照该模型, 赵放^[40]从电缆长度微元出发, 给出计算电缆复阻抗的关系式为

$$Z = \{ [2R_s + R_0 / ((R_0 \omega C_0)^2 + 1)] + j[2\omega L_s - R_0^2 \omega C_0 / ((R_0 \omega C_0)^2 + 1)] \} \Delta X \quad (7)$$

式中 R_s 为线芯电阻; R_0 为发热芯电阻; C_0 为容抗, L_s 为电感, ω 为角频率; ΔX 为电缆微元长度.并从理论与实验角度出发,认为炭粒子形成空间链状结构(亦称活性网状链)的过程受到成链率大小,粒子活性大小及数量等的限制,得到的 $U-I$ 关系式为

$$I_x = [U/(1 - P)^2]/P^{(x-1)m} N \cdot r \quad (8)$$

式中 I_x 表示由 x 个导电微粒串成的导电链间的电流; P 为形成单键活性链的几率; r 为一个活性链间的电阻; N 为导电微粒数; m 指两个导电微粒间相连的活性点数; U 为施加的电压; U_p 和 I_p 分别指 $U-I$ 曲线上的峰点电压和电流。

该式反映了成链过程与 $U-I$ 特性的关系,或者对 PTC 导电性的影响。成链率大则 U_p 大而 I_p 小,PTC 区平坦; P 和 m 相同,导电微粒用量大则 I_p 大,用量小则 I_p 小;导电微粒活性大则 I_p 大。

一般地,聚集力大的导电微粒易形成导电链.尤其对压敏导电材料,其导电机理只能为直接接触学说。

1966 年,Kohler^[41]从宏观上提出的热膨胀理论认为,炭黑最初在聚合物中形成空间网状链而导通;当材料变热时,导电粒子间距增大,电阻增加;在熔点由于聚合物急剧膨胀,导电通道消失,电阻率剧增而产生 PTC 现象。但它不能解释炭黑填充非晶态聚合物时不产生 PTC 现象及熔点之后出现 NTC 现象的原因。

汤浩等人^[42]根据逾渗理论建立了炭黑在 高分子基体中的分布模型。该模型认为导电粒子以近似圆棒式的聚集体形式分布于晶区或某些非晶区的周围,形成三维网络,并推导出公式

$$\rho = [2.11 \times 10^{-3} \omega / (m^*/m)^{1/2} \Phi^2 \alpha] (1 - ZV/2f) \exp[\pi^2 (2m^* \Phi)^{1/2} \omega h] \quad (9)$$

其中炭黑体积分数

$$V = 3(4/3) \pi^3 X(2Xq + \omega^3) \quad (10)$$

由此得到粒间距

$$\omega = r[(4\pi X^{1/3}/V^{1/3}) - 2Xq] \quad (11)$$

当 $T = (300 \sim 500) \text{ K}$ 时,

$$T_0 = 2^{1/2} \alpha h \Phi^{1/2} / \pi^2 e^2 \omega_m^{1/2} k \gg T$$

式中 q 为粒子直径与在其圆棒方向的投影比值; X 为聚集体中球形粒子个数; r 为粒子半径; l 为网络周期长度; k 为玻尔兹曼常数; h 为普郎克常数; Φ 为有效隧道势垒; Z 为晶格配位数; f 为晶格中粒子的堆积常数; α 为有效隧道面积; m^* 为电子有效质量。

尽管该模型计算与实验结果很好地吻合。但作者的工作^[43]认为炭粒子在基体中是不均匀地分布于非晶区的,这一点与汤浩等人认为的炭粒子分布于晶区的观点不同。

Rajagopal 等人^[44]在研究炭黑填充聚合物复合材料时提出层积模型,推导出 m 粒子组成的体系的电导率 σ 和其体积分数 V 的关系

$$\sigma = 3(3l/D - 2)(V - 4D/3l)/R_0 l \quad (12)$$

式中 R_0 为接触电阻; l 为立方体模型的棱长; D 为粒子直径。

若上式中 R_0 和 l 与 V 无关,则同一种 m 粒子的 σ 与 V 呈线性关系。并发现所研究体系符合这个预测。

进一步推导得 σ 与温度的关系为

$$\sigma - \sigma_0 = 2J(T - T_0)/E^2 \quad (13)$$

这里 σ 为温度 T_0 时的电导率; $J = 3vR^3V[2D(6CV_{fc} + V)^{-1}; E = \rho V_{fc}[12(2 - V_{fc})(V - V_{fc})]^{-1}; V_{fc} = 4D/3l, C = V/(1 - V)$, 其中 ρ 为电阻率; V_{fc} 为粒子周围的配位数为 f 时的临界体积分率; v 为基体的体膨胀系数; R 为粒子半径。

虽然这一式子与该研究体系符合得很好,但所得结果只是在与基体熔融有关的一个很窄温度范围内,其普适性还难以判断。

Medalia^[45]认为,在导电复合体系中,导电粒子填充量较高时的导电现象是由于波函数重叠所致。而当粒子间隙小于 0.35 nm 时,两粒子层面接触以石墨化的传导形式导电。由于电导率不依赖于频率而变化且与温度无关,故它们原则上均为导电通道的范畴。对此人们还进行了充分论证。

3 量子力学的隧道导电学说

建立在逾渗理论基础上的导电粒子相互接触与均匀分布的导电通道学说虽然可以解释一些实验现象。但已发现,当导电粒子尚未形成电子传输的导电通道或粒子间隙大于 1nm 时仍有导电现象产生。按该理论,要产生导电性填充量将非常高,这与实验结果有偏离。TEM 分析确认,复合体系电阻率下降至(10~100) Ω·cm 时的炭黑链结构与炭黑本身电阻率(10⁻¹~10⁻²) Ω·cm 时的链结构不同,而且即使样品拉伸仍能导电,因而导电通道学说有其局限性,只有用隧道效应学说才能得到较合理的解释。

隧道导电机理完全是应用量子力学的结果。Polley^[46]提出"并不是因为成链而是由于电子在能隙间跳跃而导通"的理论,并按粒子均匀分布模型得到以下炭粒子分布的计算公式

$$L = [\frac{1}{6} \pi d_A^3 \rho_p 100 / 6] / \{ [(x + d_A)^3 - \frac{1}{6} \pi d_A^3] / 6 \} \rho_p$$
 (14)

式中 d_A = 6/A ρ_p; L 为炭黑配合量(%); x 为炭粒子间距(nm); ρ_p、ρ_p 分别为炭粒子和高聚物密度(g/ml); A 为炭粒子比表面积(m²/g); d_A 为炭粒子直径(nm)。据此我们求得两种炭黑配合量为 15%~30% 时的粒间距 x 如表 1。

表 1 不同炭黑含量下的炭粒子间距

CB 含量 /%	炭粒子 导电炭黑	间距/nm 乙炔炭黑
15	2 585	4 309
20	2 139	3 565
30	1 59	2 651

由该均一分散模型求得的 CB 粒子间距均在 1.5nm 以上,这与一般认为的炭粒子在 1nm 以内出现导电现象的理论相悖。只有用隧道效应理论才能作出合理的解释。

Ohe^[47]借助有效的电子隧道观点对复合导电体系的 PTC 现象作了解释。Meyer^[48]则从聚合物中存在的微晶和非晶薄片出发,认为晶区导电性好,而导电微粒位于非晶区。在稍低于结

晶熔点时,晶区的变化使隧道效应减弱,电阻率大幅度升高;温度达到 T_m 以后,以前受晶区压缩的 CB 聚集集体膨胀而形成导电通路,电阻率下降而产生 NTC 现象。Myoshi^[49]和 Van Roggen^[50]的工作为此提供了证据,但仍有一些研究工作者对此有争议。

徐永利^[51]认为在高聚物/炭黑复合导电体系中,炭粒子不均匀地分布在结晶高聚物周围的空间网状结构中,复合物的电阻率与高聚物结晶体的大小 a,炭粒子的尺寸 r_c 及配合量 L 有关,并假设结晶高聚物为规则的立方体,从而得到它们与炭粒子间距 x 间的关系为

$$L = \{ [3a^2 / (2r_c + x)^2] 4/3 \pi r_c^3 \rho_c \} / a^3 \rho_p$$
 (15)

若考虑温升引起的体积膨胀或线膨胀(在室温到 T_m 以上线膨胀量按 3.8% 计算),则有

$$x_1' = (2r_c + x_1) 3.8\% + x_1$$
$$x_2' = (2r_c + x_2) 3.8\% + x_2$$

通过比较,该式较好地解释了在临界组成炭黑含量下,乙炔炭黑填充体系具有 PTC 效应,而导电炭黑不产生此现象。这一点与作者的实验结果很好地一致。

许多研究人员研究了低温下导电复合材料中电子的运动,借以揭示导电的本质。

Poulaert 等人^[52]在研究 PE/CB 复合物低温时的 I-V 特性时发现,从 4.2K 至 77.2K,电阻率随电压升高而明显下降;当温度在 295K 以上时,电阻率随电压升高而增加。他们认为这是由于测试时的 Jourle 热使试样内部温度升高所致。

Carmona 等^[15]研究了填充炭黑(MO)的聚合物(AF)材料的电阻温度关系及导电机理,发现复合物的相对电阻率随(T + T₀)⁻¹ 而变化(T₀ = 2.5K),并认为导电的本质是由于相邻粒子间的电子隧道运动的结果。

Sichel^[53]发现低温下 CB-PVC 复合材料中电子的传输性能受到穿过一个由热激活振动调制的势垒间载流子的隧道效应控制。他们选定不同炭黑含量下的 T₀ 和 T 值(分别小于 5K 和

135K),发现随炭黑含量增加,材料导电性提高,电阻率对温度的敏感性减小, T_1 下降,导电性提高。

Sheng^[54]研究了无序材料中热起伏诱导的隧道导电,认为穿过绝缘空隙的热激活电压波动决定着电导率的温度和电场依赖关系。

Slupkowski^[55]研究了填 15%炭黑的 PMMA 和 PS 的体系,发现在 74K~220K 间,电导率升 10%~50%,之后开始下跌,到聚合物玻璃化温度时电导率达到最小,之后又回升。

Aneli^[56]研究了不同电压下的 R - T 关系,发现随 T 升高,外加电压愈大,电阻率 R 愈低。

Miyasaka^[57]研究了 PVC/CB 复合材料的伏安特性,发现低温下低电压时 V - I 曲线遵守欧姆规律;但随后逐渐偏离,电导率升高。但也有人发现低温下,若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^[45]。由此推出的结论是由于介电击穿的缘故。

Voet^[58]也认为导电是一个与粒子间隙有关的隧道导电现象。导电虽然有导电网络形成问题,但不是靠导电粒子直接接触来导电,而是热起伏时电子在粒子间迁移造成的,其间隙在 10nm 以上(远比 1nm 大得多),并符合以下关系式

$$j(e)=j_0\exp[-\pi\omega|e|/e_0-1)^2/2] \quad |e|<e_0 \tag{16}$$

$j(e)$ 是间隙电压为 e , 间隙当量电导率为 j_0 时的隧道电流; ω 为间隙宽度; $x=(4\pi mV_0/h^2)^{1/2}$, 其中 m 为一个电子的质量, h 为普郎克常数, V_0 为势垒; $e_0=4V_0/em$ (e 为一个电子的电荷)。

由此可见, $j(e)$ 是 ω 的指数函数。当 e_0 在某一特定区域内, $j(e)$ 是电场的准指数函数, 同时粒子间隙有热起伏现象。当 e 增至某一值时, 热起伏引起的电压起伏会使电流上升。这种热激发电压起伏的主要效应是使 σ 提高, 因此隧道电导率与温度之间有密切的关系, 并满足等式

$$\sigma=\sigma_{\text{exp}}[-T_1/CT+T_0] \tag{17}$$

Sheng 等人^[59]提出的热起伏诱导的隧穿机理(Thermal-Fluctuation-Induced Tunneling)认为, 如果间隙中热起伏所产生的电场为 e_T , 且外加电场 $e_A < |e_T|$, 则实际的隧道电流为

$$j=j(e_A+e_T)-j(e_A-e_T) \tag{18}$$

并进而推得低电压下

$$\sigma=\sigma_{\text{exp}}[-T_1/(T+T_0)] \tag{19}$$

$$\text{其中} \quad \sigma=[6e^2(2m\Phi)^{1/2}]/\pi^2 \tag{20}$$

$$T_1=2\Phi A/\pi^2k\omega \tag{21}$$

$$T_0=2^{1/2}h\Phi^{3/2}A/\pi^2ekm^{1/2}\omega^3 \tag{22}$$

式中 A 为导体横截面积; T_1 为一个电子越过间隙所需要的能量, 其值为数十至上百开; k 为波耳兹曼常数; Φ 为隧道势垒高度, 一般其值为数开。

当 $T \ll T_0$ 时, σ 与温度无关。而间隙宽度 ω 对 σ 有重要影响, 二者呈指数依赖关系。即 ω 稍有增加, σ 则急剧下降。有人对 CB/PVC 复合物的理论曲线和实验曲线进行了验证, 结果吻合得很好。从而证明隧道效应机理在导电高分子复合物中的存在。

为了从一个间隙的电阻率确定整个材料的电阻率, 必须知道炭黑在基体中的分散状态, 实际分散情况是异常复杂的。日本吴弛飞等人^[24]按照上述理论并结合热膨胀观点提出了一种炭粒子分散状态晶格模型及较精确地计算电阻率的关系式, 从理论与实验两方面证实了热起伏诱导隧穿机理的正确性。

在该分布模型中, 吴等借助 TEM 及 SAXS 分析发现, 在分散有导电粒子的 PTC 复合导电材料中, 导电粒子间相互接触的传递链是不连续的, 炭粒子在基体中以数个相团聚的结构形式存在, 其间出现间隙, 并提出图 4 所示粒子分布的晶格模型。图中 d 为碳粒子直径 (nm), n 为沿轴方向单位晶格的碳粒子平均数。

在该模型中, 给出了炭粒子的体积分数 f 表达式

$$f=[(3n-2)\pi^3/6000]/(0.1nd+\omega^3) \tag{23}$$

及间隙间隔 ω (nm) 的计算式

$$\omega = \{[(3n - 2)\pi/6f]^{1/\beta} - n\}d \times 0.1 \quad (24)$$

若忽略炭粒子接触部分的阻抗与炭黑本身阻抗及电场所在面内的电流,从而得到整个材料的电阻网络如图 5 所示。并由此推得

$$\begin{aligned} \log \sigma &= 6.64 - \log(0.1nd + \omega) \\ &+ 0.5 \log \Phi - \log \omega - 0.35 \omega \Phi^{1/2} (1 + T/T_0)^{-1} \end{aligned} \quad (25)$$

$$\text{其中 } T_0 = 637A \Phi^{3/2} / \omega^2 \quad (26)$$

如果考虑基体热膨胀(CB 粒子的热膨胀可忽略),则电导率随温度变化的关系由下式预测

$$\begin{aligned} \Delta \log \sigma / \sigma &= -\log(nd + \omega) / (nd + \omega) \\ &- \log \omega / \omega - 0.35 \Phi^{1/2} \\ &[\omega / (1 + T/T_0) - \omega / (1 + T_r/T_0)] \end{aligned} \quad (27)$$

在这里给出了由于聚合物热膨胀使粒子间隙变化的关系式

$$\omega = \{[(nd + \omega)^3 - V_c](1 + \alpha) + V_c\}^{1/\beta} - nd \quad (28)$$

$$\text{其中 } V_c = (3n - 2)\pi d^3/6 \quad (29)$$

$(1 + \alpha)$ 为聚合物的热膨胀系数。他们用该模型比较了电导率随温度变化的计算和实测值,结果发现到熔点为止热起伏隧道导电机理计算值和实验结果很好地一致(图 6)。而一般隧道导电机理则随温度升高,与实测值偏差较大。

吴等人的结果证明,室温下 CB 粒子间隙在 $(1.2 \sim 1.7) \text{ nm}$ 间隙范围内导通,亦与导电通道学说在 1 nm 以内出现导电现象不相一致。炭黑填充量高时间距小, n 值小(即结构性小),计算值与实验结果亦符合得很好。因而认为可用该模型近似地描述基体内粒子的分散状态,而 PTC 特性可由基体聚合物热膨胀产生的炭黑结构网络间存在的间隙大小发生变化的局部性质得到说明。

Sherman^[23]则引用量子力学隧道导电机理,从微观的水平描述了相邻导电粒子间的导电机理,并运用基体热膨胀推断了组分的体积密度和微观上的隧道长度。每一种机理都给出一个数学模型,用所列的方程预测了电阻率和

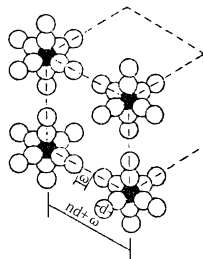


图 4 炭黑在基体中的分散状态晶格模型

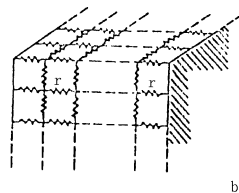
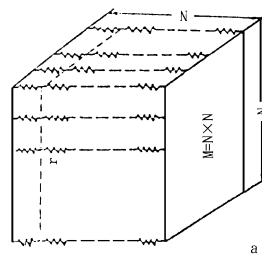


图 5 模型的等效电路网络
a, 二维 b, 三维

温度及电阻率和填充的导体体积分数间的函数关系。

Beek 等人^[60]也认为这类导电材料电子导通是隧道效应的结果,但他们认为这实际上是内部电场发射的特殊情况。他们认为材料电阻的非欧姆性是由于被绝缘体分隔开的粒子间产生的强大电场所引起的发射电场产生了电流,亦即为电场发射理论。其电流密度 j 与电场强度 E 间的关系为

$$j = A E^n \exp(-B/E) \quad (30)$$

A 、 n 、 B 均为复合物的特性常数。若粒子分散度增大, n 由 2 降至 1.25, B 由 50 V/m 降至 0.35 V/m , 同时 A 值增大。

Chynoweth^[6]亦导出了与此类似的隧穿电流 I 与外加电压 V 的关系式,并通过计算机对实验数据进行曲线拟合(相关系数为 0.99),证明了实验结果与理论计算的一致性。

有人^[62]用下面的公式计算了导电粒子间的间隙

$$D = d \{ \pi \gamma \varphi^{1/\beta} [V_c + V_{cl} + V_2 + V_{r0}(1 + 3\alpha\Delta T)] / V_c - 1 \} \quad (31)$$

式中 d 为炭粒子直径; α 为炭黑线膨胀系数; V_c 、 V_{cl} 、 V_2 分别为复合物中高岭土、氧化锌与炭黑的体积; V_{r0} 为橡胶初体积。

利用此式所得计算值与实测值吻合, 进一步证实了复合物中电子跳跃式隧道导电机理的存在。

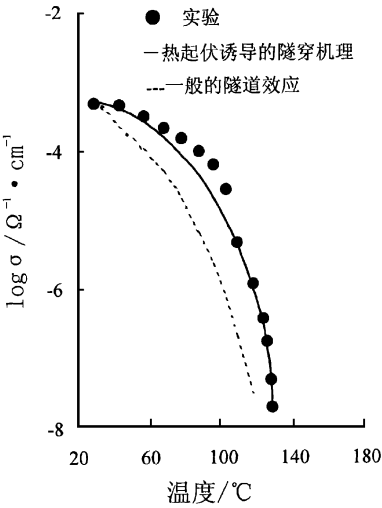


图6 HDPE/CB(20)体系电导率的实验值与预测值的比较

Mansy 等人将 σ 与温度间奇特的关系解释为内部电场发射与隧道效应机理相互作用的结果。Miyanchi 等人^[63]在研究炭黑与高聚物接枝型的导电复合物时也认为, 这类材料的导电行为受两种机理控制。低电场强度时由热激活的电子跳跃所致; 高场强时则为隧道效应。并给出材料的复阻抗

$$Z_r = R_c / (1 + \omega^2 C_c^2 R_c^2) - j (C_c R_c \omega / (1 + \omega^2 C_c^2 R_c^2)) \quad (32)$$

式中 R_c 、 C_c 分别为邻近导电粒子间的电阻与电容。

许多研究工作者对复合物的电压-电流特性进行了研究, 借以揭示 PTC 导电的本质。

Narkis^[64]研究了 PE/CB 复合物的 I - U 特性后发现, 在高炭黑含量下体系为欧姆特性; 在低炭黑填充量下强烈地偏离欧姆规律。他认为, 在复合导电材料中被聚合物基体分隔开的炭黑粒子受通电电流作用会产生高强度电场, 并进一步产生发射电流而导电, 给出公式

$$I = \alpha^\beta \quad (33)$$

此式得到的结果与 Beek 等人的电场发射理论是一致的。

式中 α 为隧穿频率因子, 反映了材料的导电能力; β 反应了材料 I - U 特性偏离欧姆行为的程度或透射几率; I 为发射电流或隧道电流。随着电压提高, 隧穿几率增加, 隧道电流提高。

导电橡胶的 I - U 特性也具有类似行为^[65]。在欧姆区, $\beta = 1$, α 为电导; 在非欧姆区, $\beta > 1$, α 与材料电导有关。

张雄伟等^[66]在研究 LDPE/CPE/CB 三相复合导电体系电性能时亦发现, I - U 特性在低电压下为欧姆特性, 电压高于一定值后呈现非欧姆性。并认为非线性欧姆行为主要是由于炭粒子之间间隙电阻的 NTC 所致。而粒子间间隙电阻受量子隧道效应和场致发射效应控制, 且该电阻率与温度具有指数函数形式的关系

$$\rho = \rho_e e^{b/T} \quad (34)$$

电阻温度系数

$$\alpha = d \rho / \rho dT = -b/T^2 \quad (35)$$

章明秋^[67]在研究导电复合材料的交流开关特性时发现, 试样电流随电压增加呈非线性增加, 他亦认为是由于导电通道和隧道效应作用的结果。在外加交变电场的作用下由于导电粒子间形成很高的局部电场集中, 使电子在导电粒子间转移, 宏观上看形成了导电通道; 随外加电压的增加, 电子可以在一些较宽间隙的导电粒子间以一定几率穿流, 使电流增大; 当电压增至一定阈值后, 材料转入低阻态; 而当导电粒子间不能维持高的内电场集中时, 电子则难以实现转移, 进入高阻态, 实现了“开关”效应。

但不管怎么说, 愈来愈多的学者似乎承认材料导电行为是这两种机理共同作用的结果。

4 PTC 导电理论的其它问题

最近也有大量的研究重点报道填充导体的无定形聚合物中的电性能。人们继续把兴趣放在对复合材料的电压-电流特性和导电机理的研究上,温度、电场、聚合物中填料的分散、微观结构特点等决定着这种特性是欧姆性还是非欧姆性。一般认为,在低电场和填料浓度超过逾渗阈值时,电导率为欧姆型;在低填料浓度时的导电现象本质上为非欧姆性或非线性的。此外,可能还有几个属于非线性导电的机理。导电率将取决于填料性能,诸如结构、浓度和分散性,以及象温度和频率这样一些外界因素。这些研究表明,电子跃迁、粒子扩散、电子隧道和空间电荷积累都有可能是控制复合材料电阻特性的机理。

此外,还有人^[68,69]借助 Maxwell-Wagner 等价 RC-电路分析和总界面极化阐述复合材料中介电常数、介电损耗和电阻率的分散行为,并认为遵守这一理论预测。

Moffatt 等人^[70]在他的综述文章中提出一种观点来解释填充过渡金属及其氧化物的无定形聚合物复合体系中产生的 PTC 导电行为。他认为,由于钒为多价离子,钒的价态在加工中有发生变化的可能。用 X 射线光电子能谱(XPS)研究证明,在他们所研究的体系中, V_2O_3 粒子周围有一层很薄的 V_2O_5 粒子(约 5nm)。他们进一步用 V_2O_3 分别与 PE 及 Spurr B 环氧共混,结果发现 V_2O_3 /PE 体系中的 V_2O_3 表面价态为 +5 价,而后者为 +3 价。并认为它可能是理解导电机理本质的关键所在。

尽管如此,这类导电体系中的 PTC 转变的机理还是不明确,有待进一步探讨。

5 结束语

导电通道学说和隧道效应学说均从不同的侧面揭示了 PTC 特性的复合导电材料中导电现象的机制。一般认为压敏导电橡胶在施加压力下的导电机理是由于粒子形成连续的导电网

状链而导通,即导电通道理论。对于热敏导电材料则情况比较复杂,要全面正确地理解炭黑/聚合物体系中产生的 PTC 现象,必须将二者结合起来,它们是相辅相成,相互依存的。大量实验与理论推导证明,在低温或高导电填料下为导电通道理论所支配,而在较高温度或低导电填料浓度下为量子力学的隧道效应控制。对复合导电高分子材料导电机理本质性的认识,将为我们进行功能导电高分子材料的优化设计和加工制作提供重要的理论依据。

6 参考文献

- 1 Rolf O·Chem Analagen Verfahren, 1979, 62(9):57
- 2 Raychem Corp·US, 4413301, 1983
- 3 陈鸣才·化学通讯, 1985, (4):942
- 4 Воецкий сс Удехи Химий 1959, 28(6):701
- 5 Wu S·Polymer Interface and Adhesion·New York: Marcel Dekker, 1982
- 6 Mittal K L·Theories of Mechanism of Adhesion·上海交通大学讲演集·上海:上海交大出版社, 1987
- 7 张开·高分子界面科学·北京:中国石化出版社, 1997
- 8 张雄伟, 黄锐·中国塑料, 1994, 8(3):26
- 9 Ziman J M·Models of Disorder, London: Cambridge Univ·Press, 1979, P371
- 10 Kobayashi M, Sasabe H·Repts Progr Polym Phys Jpn, 1980, (23):431
- 11 Zallen R, Scher H·Phys Rev, 1971, B4:4471
- 12 Ambegaokar V·Phys Rev, 1971, B4:2612
- 13 Pollak M·J Non-Cryst Solids, 1972, (11):1
- 14 Sumita M, Sakata K, Hayakawa Y·Colloid & Polym Sci, 1992, (270):134
- 15 Carmona F, Mouney C·J of Materials Sci, 1992, (27):1322
- 16 Bhattacharya S K·Polymer-Plast Tech Eng, 1982, (19):21
- 17 Mukhopadhyay R, Chakklader A C D·J Appl Polymer Sci, 1976, 20(9):2575
- 18 雀部博之·导电高分子材料·曹镛, 叶成, 朱道本译·北京:科学出版社, 1989:38
- 19 Gurland J·Trans Met Soc AIME, 1966, (236):642
- 20 Miyasaka K·J Polym Sci, Polym Ed, 1980, (18):745
- 21 Chung K T, Sabo A, Pica A P·J Appl Phys, 1982, (53):6867
- 22 Buche F·J Appl Phys, 1972, (43):2463
- 23 Sherman R D, Middleman L M·Polym Eng Sci, 1983,

(23) :36

24 吴弛飞, 铃木谦一, 浅井茂雄等. 炭素(日), 1992, (153) :149

25 Miyasaka K, Watanabe K, Jojima E, et al· J Mat Sci, 1982, (17) :1610

26 Voet A· Rubber Age, 1964, (95) :746

27 Sugaya Sholchi· EP, 522863 A1. 日本大东通讯有限公司, 1993

28 Sugaya Sholchi· EP, 371745. 日本大东通讯有限公司, 1989

29 李渠陵, 邱通标. 电机电器技术, 1992, (2) :29

30 浅田泰司· ポリマーダイジエシスト, 1984, 36(7) :21

31 陈良· [学位论文]· 上海: 华东理工大学, 1993

32 罗延龄, 杨柳, 殷茜· 合成树脂及塑料, 1997, 14(2) :36

33 Tang H· Liu Z Y, Piao J H· et al· J Appl Polym Sci, 1994, (51) :1159

34 Kemp A R· Proc Rubber Tech Conf, 1938, 893

35 片山右三· 高分子论文集(日), 1975, (32) :42

36 Parkinson D· Trans Inst Rubber Ind, 1940, (16) :37

37 Habgood B J· Trans Inst Rubber Ind, 1941, (17) :50

38 Bulgin D· Trans Inst Rubber Ind, 1945, (21) :188

39 Wack P E· J Appl Phys, 1947, (18) :456

40 赵放· 电线电缆, 1993, (2) :12

41 Kohler F· US, 3243753. 1966

42 汤浩· [学位论文]· 吉林: 吉林大学, 1992

43 罗延龄· [学位论文]· 上海: 华东理工大学, 1995

44 Rajagopal C, Satyam M· J Appl Phys, 1978, (49) :5536

45 Medalia A I· Rubb Chem Technol, 1986, 59(3) :432

46 Polley M H, Boonstra B B S T· Rubb Chem Tech, 1957, (30) :170

47 Ohe K, Natio Y· Jap J Appl Phys, 1971, (10) :99

48 Meyer J· Quarterly Report, Texas Instruments, Inc., 1970

49 Myoshi V, Chino K· Jap· J Appl Phys, 1967, 6(2) :191

50 Van Roggen A· Phys Rev Letters, 1962, (9) :368

51 徐永利· 94 秋季中国材料研讨会论文摘要集. 北京: 1994, 10

52 Poulaert B, Issi J P· Polymer, 1983, (24) :841

53 Sichel E K, Gittleman J I, Sheng P· Phys Rev B, 1978, 18(10) :5712

54 Sheng P· Phys Rev B, 1980, 21(6) :2180

55 Slupkowski T· Inter Polym Sci Technol, 1986, 13(6) :80

56 Aneli D N· Inter Polym Sci Technol, 1986, 13(9) :91

57 Miyasaka K· Inter Polym Sci Technol, 1986, 13(6) :47

58 Voet A· Rubb Chem Technol, 1981, 54(1) :42

59 Sheng P, Sichel E K· Phys Rev Lett, 1978, (40) :1197

60 Van Beek L K H, Van Pul B I C F· Rubber Chem Technol, 1964, (37) :348

61 Chynoweth A G· Prog· in Semi-Conductors, 1960, (4) :95

62 El-Mansy M K· Inter Polym Sci Technol, 1986, (13) :1

63 Miyauchi S· Inter Polym Sci Technol, 1985, (12) :49

64 Narkis M· Polym Eng Sci, 1978, 18(8) :649

65 Dagakin B A· Rubb Chem Technol, 1953, (26) :821

66 张雄伟, 黄锐, 蔡碧华等· 功能高分子学报, 1995, 8(1) :48

67 章明秋, 曾汉民· 复合材料学报, 1991, 8(1) :1

68 Aharoni S M· J Appl Phys, 1972, (43) :2462

69 Kusy R P· J Appl Phys, 1977, (48) :5301

70 Moffatt D M, Runt J, Huebner W, et al· Composite Appls, New York, 1992:51

Percolation Model and Electric Resistivity of Carbon Particle Dispersed Polymer Composites with PTC Characteristics

Luo Yanling¹, Wang Gengchao², Zhang Zhiping²

(¹Division of Polymer Processing & Applications, Research Institute of Lanzhou Chemical Industry Corporation of SINOPEC, Lanzhou 730060) (²Institute of Material Science Engineering, East China University of Chemical Technology, Shanghai 200237)

Summary Several conductive percolation models of carbon black filled polymer composites with PTC characteristics were reviewed. Various kinds of assumptions and models dealing with conductive composites were discussed. The differences between experimental data and predicted resistivity were compared in the present paper.

Key words Percolation model, Conduction mechanism, Crystal lattice model, Electric resistivity, Electrically conductive polymer composite