

HDPE/CB-MWNTs 复合材料体系 PTC 效应

PTC Effect of HDPE/CB-MWNTs Composites

易回阳, 陈 芳, 罗四清

(湖北师范学院 化学与环境工程学院, 湖北 黄石 435002)

YI Hui-yang, CHEN Fang, LUO Si-qing

(College of Chemistry and Environmental Engineering,

Hubei Normal University, Huangshi 435002, Hubei, China)

摘要: 研究了高密度聚乙烯/碳黑-多壁碳纳米管复合材料的正温度系数效应(PTC)。结果发现, HDPE/CB-MWNTs 复合材料中 MWNTs 的含量为 1% (质量分数, 下同) 时复合材料的 PTC 强度达 8.3, 室温电阻率仅为 $1.2 \Omega \cdot \text{m}$; 而当 MWNTs 的含量为 3% 时复合材料的 PTC 强度迅速减小到小于 3, 室温电阻率则变化不大。SEM 研究表明导电填料 CB 或者 MWNTs 在复合材料中分布均匀。对 HDPE/CB-MWNTs 复合材料的 PTC 效应随 MWNTs 含量的变化原因进行了探讨。

关键词: 高密度聚乙烯; 复合材料; 正温度系数效应

中图分类号: TB34; TB33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0043-03

Abstract: The positive temperature coefficient effect and mechanical of a high-density polyethylene / carbon black-multi-walled carbon nanotube composites are reported. The results showed that, the PTC intensity of HDPE/CB-MWNTs composites with 1% (mass fraction, the same below) MWNTs is 8.3, and the room temperature resistance is only $1.2 \Omega \cdot \text{m}$; but for the 3% MWNTs, the composites PTC intensity reduced to less than 3 rapidly, and the room temperature resistance is little changed. SEM showed the conductive filler CB or MWNTs in composites is evenly distributed. The reasons of PTC intensity of HDPE/CB-MWNTs composite changes with the content of MWNTs were discussed.

Key words: high-density polyethylene; composite; positive temperature coefficient effect

聚合物基 PTC (Positive Temperature Coefficient, PTC) 功能复合材料通常由一种或者多种聚合物和适当的导电填料组成^[1-3], 一般要求其室温电阻率小、PTC 强度大、后 NTC 效应小。影响复合材料 PTC 强度的因素有很多, 在聚合物基体和其他辅助填料、成型加工方法和条件一定时, 导电填料的选择是很重要的。导电填料一般可分为碳系分散体(包括各种类型的炭黑、石墨、碳纤维及某些小分子有机物等)和金属系分散体(包括金属及其导电化合物)等^[4,5]。碳纳米管由于其新颖的结构、高的长径比、大的比表面积、优异的机械性能和独特的光电性能, 因而在纳米电子器件、催化剂载体、储氢研究和光电池等高科技领域具有重要的应用前景。在碳纳米管-聚合物复合材料系统中, 一种是以聚合物为主, 碳纳米管作为填充材料, 目的是为了改善聚合物的力学性能和导电性等^[6]; 另一种是以碳纳米管为主, 把聚合物修饰在碳纳米管上, 以增加碳纳米管的溶解度、或使碳纳米管的光电性质得以应用和作为化学试剂在溶液中进行化学操作得以实

现^[7]。选用原料便宜、易得的高密度聚乙烯(HDPE)和碳黑(CB)为研究体系, 在其中掺杂多壁碳纳米管(MWNTs), 对 HDPE/CB-MWNTs 复合材料的 PTC 强度进行研究。

1 实验

1.1 原材料

高密度聚乙烯(HDPE), 5000s, 北京燕化石油化工股份有限公司; 多壁碳纳米管(MWNTs), 华中师范大学纳米科技研究中心提供, 含量大于 90%, 平均长度为 50 μm , 平均直径 20nm; 天然气半补强炉法碳黑(CB), 江汉石油管理局碳黑厂; 其它辅助填料, 如润滑剂、交联剂、阻燃剂和抗氧剂等都为工业级原料。

1.2 样品的制备

使用双辊筒炼塑机(SK160B 型, 上海橡胶机械厂), 将一定量 HDPE, CB, MWNTs 及其它辅助填料组成的混合物在 120~155 $^{\circ}\text{C}$ 下混炼 5~40min 成薄片

状。混炼好的 HDPE/CB-MWNTs 复合材料置于两片特制的金属膜之间,在平板硫化机(XLB-350×350×2 型,青岛旭光橡塑机械有限公司)上于自制的模具中在一定条件下模压成型。

1.3 样品性能的测试

模压好的样品在室温下放置 72h 后用 QJ44 型直流双臂电桥(上海电工仪器厂)测量其室温电阻;用 ZWX-B 型 R/T 特性测定仪测定样品在不同温度时的电阻值。将样品在不同温度时对应的电阻率(ρ)的对数值与温度作图,得到样品的电阻率-温度曲线(简称阻-温曲线)。样品用液氮冷冻后,在脆断的截面上镀金,用 FEI 公司 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜测得样品的 SEM 照片。

2 结果与讨论

2.1 HDPE/CB-MWNTs 复合材料体系的组成

控制辅助填料的总含量为 11% (质量分数,下同),HDPE 的含量为 46%,使 CB 和 MWNTs 两者在复合材料中的总含量为 43%,调控两者的质量比来调节 MWNTs 在 HDPE/CB-MWNTs 复合材料中的质量分数。

2.2 HDPE/CB-MWNTs 复合材料体系的电阻率-温度特性

当 HDPE/CB-MWNTs 复合材料中 MWNTs 的含量达到 21.5% 时,复合材料的导电性明显提高;同时 MWNTs 含量的多少对 HDPE/CB-MWNTs 复合材料的 PTC 强度(PTC 强度是指样品在电阻率-温度曲线上的最大电阻率与样品在室温时电阻率比值的对数值)有显著的影响(图 1)。含 MWNTs 1% 的 HDPE/CB-MWNTs 复合材料的电阻率为 $1.2\Omega\cdot\text{m}$, PTC 强度为 8.3;而含 3% MWNTs 的 HDPE/CB-MWNTs 复合材料的电阻率为 $1\Omega\cdot\text{m}$,但 PTC 强度却迅速降低到 2.2。这说明,当 CB 在 HDPE/CB-MWNTs 复合材料中形成了较好的导电链时,少量的 MWNTs 对复合材料导电能力的贡献作用有限。当温度升高到复合材料的熔融温度附近时,这时 CB 在 HDPE 形成的导电链被破坏殆尽,而长度 $50\mu\text{m}$ 左右的 MWNTs 在复合材料中形成的比较少的导电链仍可大部保持完好。虽然这些导电链数量不多,但也足以使 HDPE/CB-MWNTs 复合材料(含 3% MWNTs)有一定的导电能力。HDPE/CB 复合材料和 HDPE/CB-MWNTs 复合材料在室温的电阻率非常接近,但前者在温度-电阻率曲线上最大电阻率可达 $10^8\Omega\cdot\text{m}$, PTC 强度大(8.3),后者则仅仅为 $100\Omega\cdot\text{m}$ 左右,

PTC 强度也较小(2.2)(图 1)。图 2 为不同 MWNTs 含量的 HDPE/CB-MWNTs 复合材料的阻-温曲线,当体系中 MWNTs 含量达 21.5% 时导电能力最好,但 PTC 强度也最小。所以要使 HDPE/CB-MWNTs 复合材料的 PTC 效应有实际应用价值,必须使体系中 MWNTs 含量不超过 1%。

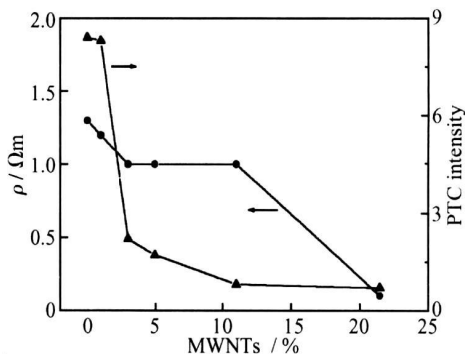


图 1 复合材料体系中 MWNTs 含量与室温电阻率和 PTC 强度的关系

Fig. 1 The graph of resistivity and PTC intensity versus MWNTs content in the HDPE/CB-MWNTs composites

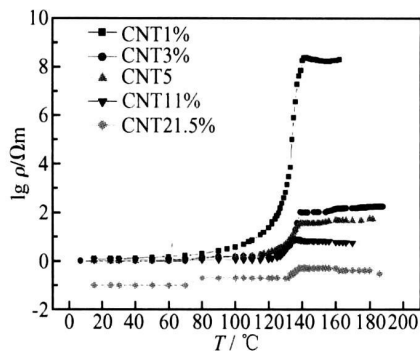


图 2 不同 MWNTs 含量时 HDPE/CB-MWNTs 复合材料 $\lg \rho$ 与 T 的关系

Fig. 2 Variation of $\lg \rho$ with T at different MWNTs content in the HDPE/CB-MWNTs composites

2.3 HDPE/CB-MWNTs 复合材料体系的结构

图 3a, b 是含 1% MWNTs 的 HDPE/CB-MWNTs 复合材料不同部位 SEM 照片,图 3c, d 是含 5% MWNTs 的 HDPE/CB-MWNTs 复合材料不同部位 SEM 照片。图 3b, d 表明导电填料 CB 或者 MWNTs 在复合材料中的分布大致是均匀的。图 3a, c 中偏白的海浪线部分表明复合材料中仍然有少量的不导电的、CB 和 MWNTs 没有渗透进入 HDPE 的晶态部分。

2.4 HDPE/CB-MWNTs 复合材料 PTC 效应的解释

图 4 是分别由 3 种不同导电填料碳黑(CB)、石墨(GP)和多壁碳纳米管(MWNTs)组成的 HDPE 基复

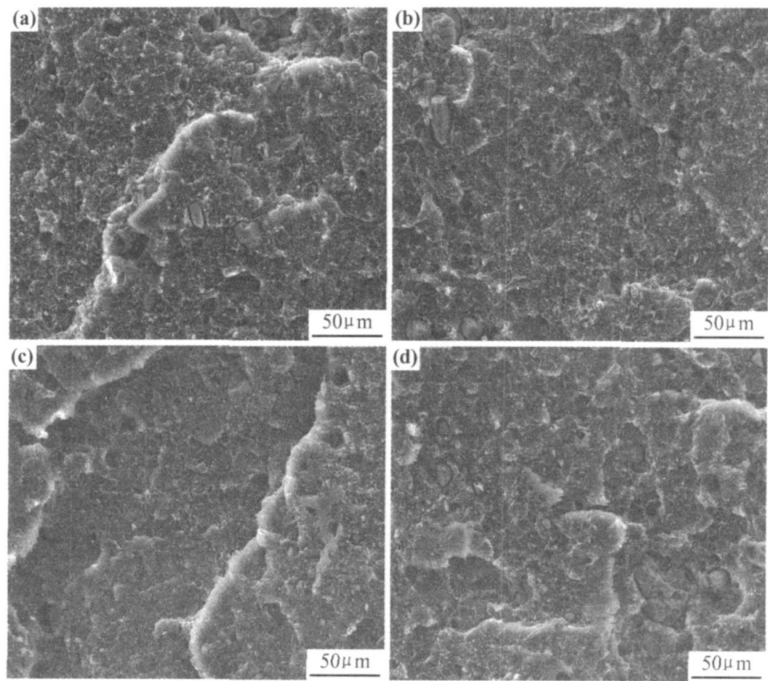


图 3 HDPE/CB-MWNTs 复合材料的 SEM 照片 (a), (b) 1%; (c), (d) 5%
Fig 3 SEM images of HDPE/CB-MWNTs composites (a), (b) 1%; (c), (d) 5%

合材料的阻温曲线。当采用一种导电填料时, 以 HDPE/CB 复合材料的 PTC 效应最好, 而以 HDPE/MWNTs 的室温导电性最好。

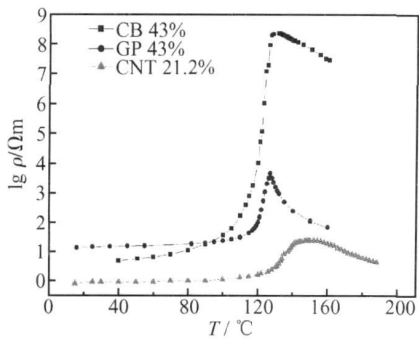


图 4 不同导电填料组成的复合材料 $\lg \rho$ 与 T 的关系
Fig 4 Variation of $\lg \rho$ with T in composites of HDPE and different conductor filling

MWNTs 是 50 μm 左右细长管型的结构, 当 MWNTs 在复合材料中形成导电通道时, 以这种 50 μm 长管状的 MWNTs 相互交织、缠绕而形成的重叠部分比颗粒状 CB 和层片状 GP(石墨) 要多得多。温度升高到 HDPE 熔融温度附近时, HDPE/CB-MWNTs 复合材料虽然因 HDPE 融化而使其体积有微小的膨胀, 与 HDPE/CB 和 HDPE/GP 复合材料中由 CB 或者 GP 形成的导电通道此时基本被破坏而使其变为绝缘体不同, 由 50 μm 左右长管型的 MWNTs 在复合材料中形成的导电链由于相互交叠部分较多,

大部分 MWNTs 以发生形变为主而保持完好, 只有很少部分发生断裂。这样就使得 HDPE/CB-MWNTs 复合材料在特征转变温度后仍然有一定的导电能力。实验发现 MWNTs 在 HDPE/MWNTs 复合材料中使电阻率明显降低时所需要的最少含量(渗滤域值) 为 3% 左右^[8], 所以当 HDPE/CB-MWNTs 复合材料中 MWNTs 含量小于 3% (如 1%) 时, MWNTs 没有有效形成导电通道, 因此对复合材料在室温的导电贡献非常有限, HDPE/CB-MWNTs 复合材料的 PTC 强度仍然有 8 3; 而当 MWNTs 的含量达到 3% 以上时, MWNTs 就在 HDPE/CB-MWNTs 复合材料中形成了自己的导电通道, 对复合材料在室温的导电能力有所贡献, 但温度升高到特征转变温度附近时, 由 CB 形成的导电通道破坏殆尽, 但由 MWNTs 形成的少量导电通道却仍然保持较好, 使 HDPE/CB-MWNTs 复合材料在较高温度时也保持一定的导电性, 电阻率为几十~几百 $\Omega \cdot \text{m}$, 此时 HDPE/CB-MWNTs 复合材料的 PTC 强度就较小(小于 3)。

3 结论

(1) 在 HDPE/CB-MWNTs 复合材料中添加很少量的(小于 3%) MWNTs 时, 复合材料的室温电阻率小, PTC 强度高, 是性能优良的 PTC 功能材料。

(下转第 49 页)

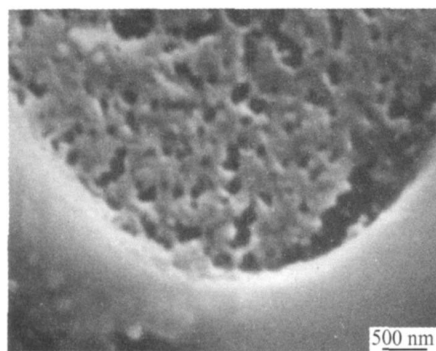


图5 120℃沉积 20min(Sp-10) SEM

Fig. 5 SEM image annealed at 120℃ for 20 min

(4) 相同浓度下, 随着流量、转速和喷雾时间的增长, 薄膜的发光强度逐渐接近粉体的发光强度, 发光亮度越来越明显。

(5) 通过 SEM 电镜扫描可以看到薄膜表面比较粗糙, 为粉体堆砌而成, 薄膜表层为片状结构, 薄膜间存在裂缝, 但不影响发光。

参考文献

- [1] 李晓丽, 刘跃, 张忠义, 等. 我国稀土发光材料产业现状与展望[J]. 稀土, 2007, 28(2): 91–94.
- [2] 邱关明, 耿秀娟, 陈永杰, 等. 纳米稀土发光材料的光学特性及软

化学制备[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(2): 109–114.

- [3] 黄永平. $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ 薄膜的制备及发光性能的研究[J]. 感光科学与光化学, 2007, (02): 110–114.
- [4] 周永慧, 林君, 于敏. 喷雾热解法制备发光材料研究进展[J]. 发光学报, 2002, (05): 503–508.
- [5] GOLEGO N, STUDENIKIN S A, COEIVERA M. Thin film $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}: \text{Eu}$ phosphor prepared by spray pyrolysis[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(5): 1993–1996.
- [6] ESPARZA A, GAREIA M, FALEONY C. Structural and photoluminescent characteristic of yttrium-aluminum oxide films doped with Tb, Eu or Ce[J]. Thin Solid Films, 1998, 325(1–2): 14–18.
- [7] SHIA Q S, ZHANG S, WANG Q. Synthesis and crystal structure of metal-organic frameworks $[\text{Ln}_2(\text{pydc}-3, 5)_3(\text{H}_2\text{O})_9]\text{n}_3\text{n}$ H_2O ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$; $\text{pydc}-3, 5 = \text{pyridine}-3, 5\text{-dicarboxylate}$) along with the photoluminescent property of its europium one[J]. Journal of Molecular Structure, 2007, 837: 185–189.
- [8] 武光明, 朱江. 用胶喷雾热分解制备薄膜装置[P]. 中国专利: 2007, 10304424. 7. 2007.

基金项目: 北京市教委资助项目(KM200610017009)

收稿日期: 2008-06-15; 修订日期: 2008-08-19

作者简介: 武光明(1958—), 男, 教授, 主要从事纳米材料和薄膜制备的研究, 联系地址: 北京石油化学学院(102617)。E-mail: wuguangming@bipr.edu.cn

(上接第 45 页)

(2) 当 MWNTs 含量达到 3% 以上时, 尽管可使复合材料的室温电阻率稍有减小, 但却使复合材料的 PTC 强度迅速降低, 以至丧失了作为优异 PTC 功能材料的实际使用价值。

参考文献

- [1] DISHOVSKY N, GIGOROVA M. On the correlation between electromagnetic waves absorption and electrical conductivity of carbon black filled polyethylene's[J]. Materials Research Bulletin, 2000, 35: 403–409.
- [2] SCHWARTZ G, CERVENY S, MARZOCCA A T. A numerical simulation of the electrical resistivity of carbon black filled rubber[J]. Polymer, 2000, 41: 6589–6595.
- [3] DAS N C, KHASTGIR D, CHAKIT K, et al. Electromagnetic interference shielding iveness of carbon black and carbon fiber filled EVA and NR based composites[J]. Composites, 2000, 31: 1069–1081.
- [4] PREMAMOY G, AMIT C. Conducting carbon black filled EPDM vulcanizates: assessment of dependence of physical and me-

chanical properties and conducting character on variation of filler loading[J]. European Polymer Journal, 2000, 36: 1043–1054.

- [5] 易回阳, 肖建中. 金属及其化合物填充聚合物 PTC 材料的研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2001, 13(6): 48–51.
- [6] ALLAOUI A, BAIS, CHENG H M, et al. Mechanical and electric properties of a MWNT/epoxy composite[J]. Composites Science and Technology, 2002, (62): 1993–1998.
- [7] STEPHEN C, NGUGEN T P, LAHR B, et al. Ramanspectroscopy and conductivity measurements on polymer-multiwalled carbon nanotube composites[J]. J Mater Res, 2002, 17(2): 396–400.
- [8] 易回阳, 陈芳, 罗四清. 高密度聚乙烯/碳纳米管复合材料 PTC 特性研究[J]. 功能材料, 2007, 38(增刊): 610–612.

基金项目: 湖北省教育厅重点科研资助项目(D200622004)

收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-08-18

作者简介: 易回阳(1963—), 男, 教授, 博士, 主要从事物理化学和高分子功能材料的研究工作, 联系地址: 湖北黄石湖北师范学院化学与环境工程学院(435002)。E-mail: huiyang@sina.com