

文章编号 1000-5013(2006)03-0259-03

聚乙烯/ 纳米二硫化钼复合材料电性能

周丽春 吴伟端 肖凤英

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 采用熔融共混的方法制得聚乙烯/ 纳米二硫化钼复合材料, 研究该复合材料的电性能及其微观形貌. 结果表明, 当二硫化钼质量分数大于 15 % 时, 体系的电阻明显下降, 复合材料的渗滤阈值为 15 %; 二硫化钼均匀分散于聚乙烯基体中, 二硫化钼导电颗粒相互接触, 形成链状导电网络.

关键词 纳米二硫化钼, 导电复合材料, 渗滤阈值, 导电网络

中图分类号 TB 330.3; TB 383 O 614.61+2.6; O 632.12

文献标识码 A

对以碳系填充聚乙烯的导电复合材料体系, 国内外学者进行了相关的研究^[1]. 纳米二硫化钼^[2]与其他材料复合可得到各种新型功能材料, 应用于润滑、催化及导电材料. 边俊峰等^[3]将二硫化钼应用到氟醚橡胶中, 得到优异的耐高温润滑复合材料; Mirabal 等^[4,5]将聚环氧乙烷(PEO)插入二硫化钼层间, 得到具有优异电性能的纳米复合材料. 本文采用熔融共混的方法制得聚乙烯/ 纳米二硫化钼复合材料, 研究其电性能和微观形貌, 初步探讨了复合材料的室温导电机理.

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

HDPE(日本三井油化公司), 二硫化钼(中国医药(集团)上海化学试剂公司), 45 t 压力成型机(上海第一橡胶仪器厂), 平板硫化仪(浙江湖州橡胶机械厂), QS 50 超音速气流粉碎机(上海第三化工机械厂), ZC-36 高阻计(上海精密科学仪器有限公司), HL-200 型密炼机(吉林大学科教仪器厂), S3500N 电子扫描显微镜(美国 BRUKER 公司).

1.2 试样制备

(1) 二硫化钼的预处理. 采用超音速气流粉碎机对二硫化钼粉体原料进行粉碎剥离, 得到纳米级二硫化钼片层. (2) 复合材料的制备. 将高密度聚乙烯、处理前后的二硫化钼粉体及其他助剂混和均匀后加入密炼机, 混炼温度为 170 °C, 时间 20 min, 转子速度为 40 r · min⁻¹. 混炼好的材料在平板硫化机上的模具中热压成片, 样品在模具中冷压脱模并切割成待测试样.

1.3 试样测试分析

复合材料的电学性能按《GB/ T 1410 - 89 固体绝缘材料体积电阻率和表面电阻率试验方法》的要求, 使用 ZC-36 型高阻计测试. 样品为厚度 2 mm、直径 10 mm 的圆形片材. 将切割后的样品于镀膜机中镀金, 镀金后的样品在 D8 ADVANCE 型电子扫描显微镜下观察形貌.

2 结果与讨论

2.1 体积电阻率与二硫化钼质量分数的关系

图 1 为复合材料体积电阻(ρ_v)与二硫化钼质量分数(w)关系图. 图中曲线 1 为二硫化钼原料与 HDPE 熔融共混所得的复合材料, 曲线 2 为纳米二硫化钼与 HDPE 熔融共混所得的复合材料. 由图 1

收稿日期 2005-09-25

作者简介 周丽春(1978-), 女, 硕士研究生, 主要从事材料物理与化学的研究; 通信作者: 吴伟端(1955-), 女, 研究员, E-mail: wuwduan@sina.com

可知,随着二硫化钼质量分数的增加,复合材料的体积电阻率下降,导电性提高,但复合材料体积电阻率并不是随着二硫化钼质量分数的增加成比例下降.当二硫化钼质量分数小于 15 % 时,随着二硫化钼质量分数的增加,体积电阻率变化不大,复合体系仍表现为绝缘性质.由于此时二硫化钼颗粒在聚乙烯基体接触很少,复合体系还没有形成导电网络,体积电阻率减少缓慢.当二硫化钼质量分数增加到 15 % 时,体系电阻率急剧下降,曲线上出现一个突变区,在此区域内,导电填料的微小变化会引起体系电阻率的显著变化.这种现象称为渗滤效应,导电填料的临界值称为渗滤阈值^[6].由图 1 可知,复合材料的渗滤阈值为 15 %,此时二硫化钼颗粒呈接触状,即形成了导电网络.当二硫化钼质量分数大于 20 %,复合材料的电阻率略有下降,此时二硫化钼质量分数增加会导致二硫化钼颗粒的集聚.同时,二硫化钼颗粒在聚乙烯基体中分布的不均匀性增强,因此新增的二硫化钼颗粒对导电网络已无多大贡献,两种复合材料体积电阻率的变化趋势基本一致.当导电填料达到临界值后,HDPE/纳米二硫化钼复合材料的体积电阻率明显低于 HDPE/MoS₂ 复合材料,说明粉碎剥离后二硫化钼与 HDPE 共混制备的复合材料的导电性更好.

2.2 纳米二硫化钼分散相的形态

图 2 为超音速气流粉碎前、后二硫化钼粉体的 SEM 照片.由图 2 可见,粉碎剥离后的二硫化钼粉体

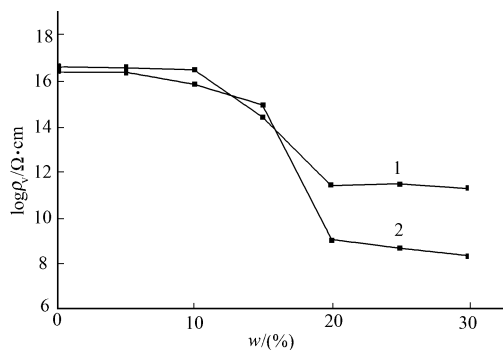
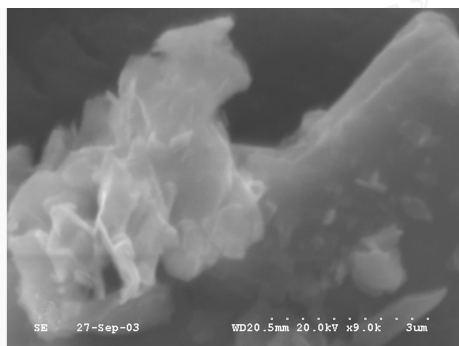
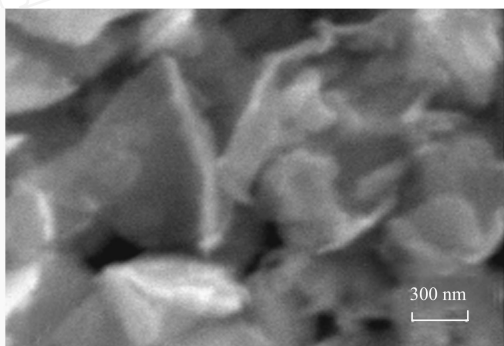


图 1 二硫化钼质量分数与体积电阻率的关系



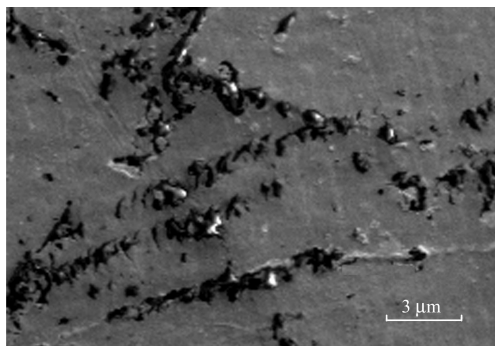
(a) 粉碎处理前



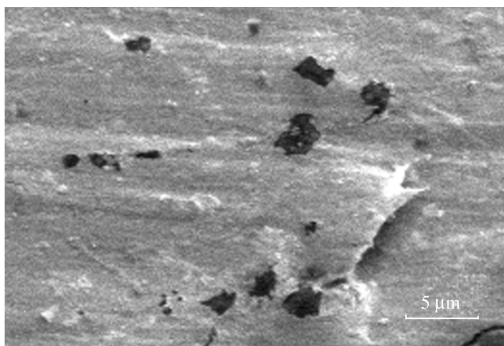
(b) 粉碎处理后

图 2 二硫化钼粉体 SEM 照片

粒径明显变小,呈大部分呈片状,有部分片状二硫化钼晶体因气流粉碎作用而翘曲.经估算,粉碎后二硫化钼晶体粒径大小为 1.5 μm,沿平行{0001}面剥离片层的厚度为 30 ~ 50 nm.图 3 为不同二硫化钼质量分数的聚乙烯/纳米二硫化钼复合材料微观结构 SEM 照片.图 3(a)中二硫化钼粉体颗粒稀疏分散于聚乙烯基体中,二硫化钼颗粒大部分为片状,导电颗粒彼此分离,未能接触形成导电通道,此时复合材料



(a) w = 5 %



(b) w = 25 %

图 3 复合材料 SEM 照片

近乎绝缘体.图 3(b)中,由于在密炼室内熔融共混时的机械分散,二硫化钼导电颗粒均匀分布于聚乙烯

基体中,导电颗粒相互接触聚集形成链状导电相聚集体.这种聚集体形成的导电通道彼此连接形成了导电网络,使复合材料的电阻率显著下降.

2.3 室温导电机理的探讨

导电复合材料的导电现象,是由导电填料的接触和填料间隙之间的隧道效应的综合作用产生的,或者说是由导电通道、隧道效应、电场发射3种导电机理竞相作用的结果^[7].无机半导体颗粒填充聚合物复合材料的电导率的变化,取决于颗粒填充量和粒径^[8].由于本实验对二硫化钼粉体的预处理,二硫化钼粉体粒径变小;而剥离得到纳米二硫化钼片层,大大提高了复合材料中单位体积内二硫化钼粒子的数目,均有利于复合材料导电通道的形成.当导电填料二硫化钼质量分数较低时,外加电压不高时,二硫化钼颗粒分散于聚乙烯基体中,二硫化钼颗粒间距较大,很难形成链状导电通道.这时,隧道效应起主要作用,二硫化钼颗粒间聚乙烯层的厚度随二硫化钼颗粒质量分数的增加而减少.当二硫化钼质量分数较低时,颗粒间的聚乙烯层很厚,电子跳跃和贯穿的势垒非常高,所以电导率很低;当二硫化钼颗粒质量分数较高时,二硫化钼颗粒间聚乙烯层的厚度逐渐下降,电子跳跃和贯穿的势垒逐渐下降,二硫化钼颗粒聚集,此时二硫化钼粒子的间距小,容易形成链状的导电通道.由于同时存在导电粒子的隧道效应和导电通道作用,体系的电阻率明显下降,但二硫化钼粒子的导电通道机理作用明显.

3 结束语

通过对聚乙烯/纳米二硫化钼复合材料的研究,得到了以下3个结论.(1)二硫化钼粉体原料经超音速气流粉碎机剥离后,二硫化钼晶体沿结合力较弱层剥离,得到了纳米级片层二硫化钼.(2)聚乙烯与处理后的二硫化钼粉体熔融共混后得到复合材料,体系的体积电阻率随着二硫化钼质量分数的增加明显下降,二硫化钼质量分数15%左右为复合材料的渗滤阈值.(3)处理后的片状的纳米二硫化钼分散于聚乙烯基体中,随着二硫化钼质量分数的增加,导电颗粒相互接触形成链状的导电网络.

参 考 文 献

- 1 史宇正.碳黑填充聚乙烯材料电阻-温度特性研究[J].功能高分子学报,1998,11(1):55~59
- 2 胡坤宏,沃恒洲.纳米二硫化钼的制备现状与发展趋势[J].现代化工,2003,23(8):14~21
- 3 边俊峰,栗付平.二硫化钼在氟醚橡胶中的应用[J].橡胶工业,2000,47:274~276
- 4 Gonzalez G, Santa-Ana M A. Mixed conductivity and lithium diffusion in polyethylene oxides molybdenum disulfide nanocomposites[J]. Electrochimica Acta, 1998, 43(10-11):1327~1332
- 5 Mirabal N, Aguirre P. Thermal stability and electrical conductivity in polyethers molybdenum disulfide nanocomposites[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(14-16):2123~2127
- 6 夏英.碳黑填充聚乙烯导电复合材料[J].塑料,2002,31(3):48~50
- 7 杨小利,王钧.导电复合材料的研究[J].纤维复合材料,1997,(3):58~60
- 8 Yamanaka S, Fukuda T. Effect of filler concentration on electrical conductivity and ultralow-frequency dielectric properties[J]. IEEE Transaction on Dielectrical Insulation, 1995, (2):54~61

Study on Electrical Conductivity Property of High-Density Polyethylene Filled with Nanoscaled Molybdenum Disulfide

Zhou Lichun Wu Weiduan Zhao Huang

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract The composites were prepared by melt-mixing high-density polyethylene filled with nanoscaled molybdenum disulfide, the electrical conductivity property and morphology of the composites were studied. The results showed that the volume resistivity of the composites decreased visibly as the nano-MoS₂ content is above 15 wt %, the percolation threshold of the composites was 15 wt %. The nano-MoS₂ particles were well-dispersed in HDPE matrix and conductive network formed when the neighboring MoS₂ particles contacted.

Keywords nanoscaled molybdenum disulfide, conductive composites, percolation threshold, conductive network