

文章编号: 1000-5013(2012)05-0522-06

石墨烯微片聚丙烯/高密度聚乙烯 的复合材料的正温效应

吴福荣, 洪江彬, 李健鹏, 陈国华

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 以 KNG-150 石墨烯微片(GNPs)为导电填料,PP(聚丙烯)/HDPE(高密度聚乙烯)复合体系为基体材料,制备石墨烯微片/PP/HDPE 导电复合材料,研究 GNPs 质量分数,PP/HDPE 质量比对材料的正温度系数效应(PTC)强度和负温度系数效应(NTC)强度的影响。结果表明:GNPs 质量分数处在渗滤区间 6%时,材料的 PTC 强度达到最大值;PP 的加入可以有效地提高材料的 PTC 强度,同时还抑制了 NTC 效应;当 PP/HDPE 质量比为 3:7 时,效果最佳,此时 PTC 强度为 5.58,NTC 强度仅为 0.25。

关键词: 石墨烯微片; 正温度系数效应; 负温度系数效应; 聚丙烯; 高密度聚乙烯

中图分类号: TQ 325.1

文献标志码: A

由于正温度系数效应(PTC)材料在特定的温度范围内对温度具有高度的敏感性,因此被广泛应用于保险丝、自限温加热器、电路过流保护元件及温敏传感器等领域^[1-4]。以聚合物为基体,加入石墨、炭黑、碳纳米管或者金属粉末等导电填料制备的高分子基 PTC 复合材料^[2,4-7],由于其具有质地柔软、可挠曲、易加工成型、制造成本较低、有较大的导电范围、室温电阻率低、可以在较低的温度下使用等优点,受到了市场的青睐。对于传统单一基体的高分子基 PTC 材料,由于高分子在高温熔融状态下,无机导电填料容易发生迁移重排,产生负温度系数效应(NTC)效应,会导致材料的高温稳定性较差。利用不相容的高分子基体间的熔程差,可以有效地抑制导电填料在分子高温熔融下的迁移重排,从而抑制 PTC 材料的 NTC 效应^[8-9]。同时,多相体系的双渗滤行为还可以使复合材料在较低导电填料质量分数下,就具有很高的导电性能,从而有效地减少无机导电填料的使用量,提高了高分子基 PTC 材料的使用性能。本文以 KNG-150 石墨烯微片(GNPs)为导电填料,以 PP,HDPE 复合体系作为基体材料,研究了石墨烯微片质量分数、PP/HDPE 的复合比例对材料的导电性能、PTC/NTC 强度的影响。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

KNG-150 石墨烯微片(GNPs),福建厦门凯纳石墨烯技术有限公司;高密度聚乙烯(HDPE),570P 聚丙烯(PP),沙特基础工业公司。

密炼机(福建泉州火炬塑料机械有限公司);平板硫化仪(上海库尔斯仪器设备有限公司);HH-SX 型恒温数显油浴锅(江苏金坛市精达仪器制造有限公司);ZC-36 型高绝缘电阻测试仪(上海安标电子有限公司);UT33C 万用表(广东深圳优利德科技有限公司);DSC200F3 型差热扫描量热仪(德国耐驰公司);S-4800 型场发射扫描电子显微镜(日本日立公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的制备 将 KNG-150 石墨烯微片(GNPs)置于 120 °C 的烘箱中,干燥 3 h,取出后隔绝空

收稿日期: 2012-04-26

通信作者: 陈国华(1964-),男,教授,主要从事功能高分子材料的研究。E-mail:hdcg@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20574025);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JB-JC1001)

气保存,待用.把 HDPE 加入到密炼机中,在 150 ℃,转速 80 r · min⁻¹条件下密炼 3 min;准确称量石墨烯微片并加入到熔融的 HDPE 中,继续密炼 17 min,制备出 HDPE/GNPs 导电复合材料.将 PP 加入到密炼机中,在 180 ℃,转速 80 r · min⁻¹条件下密炼 3 min 后,将石墨烯微片加入到熔融的 PP 中,继续密炼 7 min 后,按比例加入 HDPE,继续密炼 10 min,制备出 PP/HDPE/GNPs 导电复合材料,破碎机破碎,待用.

1.2.2 测试样条的制备 取上述制备的导电复合材料,在 150 ℃(PP/HDPE/GNPs, 180 ℃),20 MPa 条件下模压 15 min;在 100 ℃条件下保压 10 min 后,冷却至室温;用模具切出 20 mm×8 mm×2 mm 的样条,用于电性能测试.

1.3 材料性能测试与表征

1.3.1 材料电性能测试 以双面导电胶($\rho < 5 \Omega \cdot \text{mm}^{-2}$)和铜片作为导电电极,用万用表测定其低电阻($R < 10^6 \Omega$),用 ZC-36 型高绝缘电阻测试仪测定其高电阻($R > 10^6 \Omega$).

1.3.2 材料 PTC 特性测试 以恒温可控油浴锅作为加热装置,升温速率为 3 ℃ · min⁻¹,测定电阻随温度变化的规律.

1.3.3 微观形貌观察 将液氮中脆断后的试样置于真空烘箱中充分干燥;喷金处理后,在 S-4800 型场发射扫描电子显微镜中进行聚合物微观形貌观察.

1.3.4 差示扫描量热法(DSC)测定 取少量试样,进行 DSC 测试.温度范围为 25~180 ℃,升温速率为 10 ℃ · min⁻¹.在 200 ℃条件下保温 10 min 后,以 10 ℃ · min⁻¹的速率降至室温.

2 结果与讨论

2.1 复合材料的渗滤行为

聚合物 PTC 材料的电性能是 PTC 材料好坏的一个极其重要的参数,在室温下电性能的好坏,直接决定着该材料是否能够得到应用.制备室温下高导电性的聚合物复合材料,成为提高聚合物 PTC 复合材料的使用价值的一个重要方面.实验制备了一系列不同 GNPs 质量分数($w(\text{GNPs})$)下的 HDPE/GNPs, PP/HDPE/GNPs 复合材料,测定其室温下的电阻率 ρ ,得到 ρ 与 GNPs 质量分数的关系图,如图 1 所示.

从图 1 可看出:两种材料的电阻率随着 $w(\text{GNPs})$ 的增加,而不断地减小.当 $w(\text{GNPs})$ 处于较低范围时,由于导电粒子 GNPs 质量分数很少,还不足以在聚合物基体中形成有效的导电网络,此时材料的电阻率较大,随着 $w(\text{GNPs})$ 的增加,材料电阻率下降的幅度很小;当 $w(\text{GNPs})$ 增加到某一临界区域(渗滤区间),GNPs 在基体材料中形成了有效的导电网络,且导电网络的数目随着 $w(\text{GNPs})$ 的增加而急剧的增多,因此材料的电阻率随 $w(\text{GNPs})$ 的增大成数量级急剧下降(渗滤现象);当随 $w(\text{GNPs})$ 超过这一临界区域后,虽然随着 $w(\text{GNPs})$ 的增加,基体内导电通路有所增加,但由于基体内的导电通路已经基本饱和,所以此时随着 $w(\text{GNPs})$ 的增加,导电通路增加得并不明显,主要体现在导电通路逐渐变宽上,因此随 $w(\text{GNPs})$ 的增大,材料电阻率的下降趋势明显放缓.

PP/HDPE/GNPs 复合材料的渗滤值 6%比 HDPE/GNPs 复合材料的渗滤值 8%更低.这是因为在混合过程中 HDPE 和 PP 是以不相容的两相,彼此分离的形式存在.而实验显示 GNPs 主要分散在 HDPE 中,只有少量的 GNPs 会分散到 PP 基体中,因此 PP/HDPE/GNPs 材料在较低 GNPs 质量分数下相对于 HDPE/GNPs 材料而言,更容易形成完整有效的导电通路,其渗滤值也就相对更低.

根据经典的渗滤理论,在高于材料渗滤阈值的区域内,材料的电导率符合渗滤方程^[9],即

$$\sigma = \sigma_c (\varphi - \varphi_c)^t. \tag{1}$$

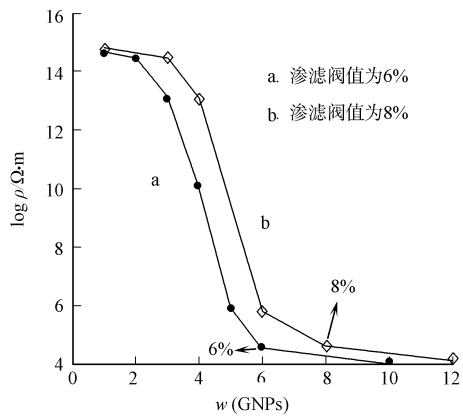


图 1 电导率与 GNPs 质量分数曲线
Fig. 1 Curve of log ρ vs GNPs contents

式(1)中: σ 为复合材料的电导率; σ_c 为填料的电导率; φ_c 为材料的渗滤阈值; φ 为填料的质量分数; t 为材料的临界指数,该值可以反映材料导电网络的类型. 1.1~1.3 代表的是二维导电网络,1.6~2.0 代表的是三维导电网络,其渗滤方程曲线如图 2 所示.

从图 2 可以看出:实验所得的材料临界指数 t 值为 3.2,比理论值 1.6~2.0 要来得大,与 Foulger 等^[10] 研究的 HDPE/CB 复合材料的电性能 t 值 3.1 非常接近. 这是因为 GNP 具有较大的径厚比,PP/HDPE 双基体引起双渗滤.

方程(1)一般只适用于单渗滤的复合材料体系,而对于双渗滤体系其 t 值往往要比理论值 2.0 高得多,特别是 Ezquerro 等^[11] 将 PE 与石墨共混制备的复合材料的 t 值高达 6.27.

2.2 复合材料的微观结构

HDPE/GNP 和 PP/HDPE/GNP 复合材料的电镜图,分别如图 3,4 所示. 图 3,4 中:填料质量分数均为 6%.

从图 3 可以看出:导电填料相对均匀地分散在聚合物 HDPE 基体中,呈现出无规分布状态.

从图 4(a)中可以看出:当 PP/HDPE 的配比为 2:8 时,由于 PP 质量分数过少,只是零星的散布着一些 PP 基体,其分布也相对凌乱,主要还是 HDPE 基体相. 从图 4(b)中可以看出:当 PP/HDPE 的配比为 3:7 时,由于二者比例适中,使得 PP 相在 HDPE 基体中形成了许多孤立的海岛结构,即有效的减少了导电填料分布的区域,同时又不至于阻止其导电通路的形成. 因此,在 $m(\text{PP}):m(\text{HDPE})$ 的配比为 3:7 时,PP/HDPE/GNP 复合材料的导电性能最佳,且渗滤阈值也有了明显的降低;材料中的 HDPE 和 PP 相呈现出明显的海岛结构. 这是由于 HDPE 和 PP 的相容性较差,在加工熔融过程中有各自团聚的倾向,在宏观上表现为具有明显的相界面,从而形成了明显的海岛结构. 从图 4(c)中可以看出,当 PP/HDPE 的配比为 4:6 时,由于 PP 相加入过多,以至于 PP 相在材料中形成了一系列的连续相,严重的破坏了 HDPE 基体相的连接,从而阻隔了分散在 HDPE 中的导电填料的连接,抑制了导电网络的形成. 由图 4(d)中可以看出:在 PP/HDPE/GNP 复合材料中,导电填料 GNP 主要分散在 HDPE 基体中,而只有极少一部分导电填料分散至 PP 基体中. 正是因为导电填料这种有选择性的分布,使得在较低导电填料质量分数下,PP/HDPE/GNP 复合材料相对于 HDPE/GNP 更容易形成有效的导电网络,从而具有更好的导电性能.

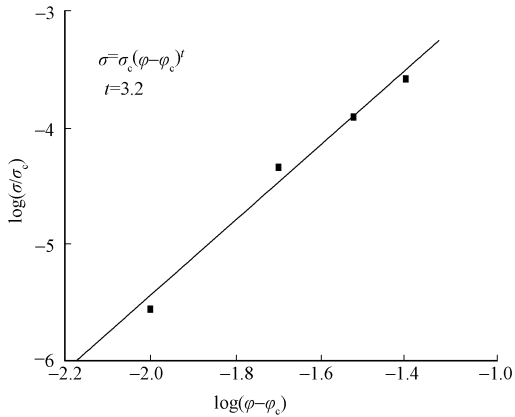
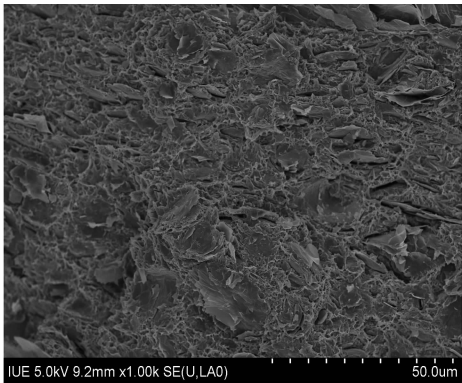
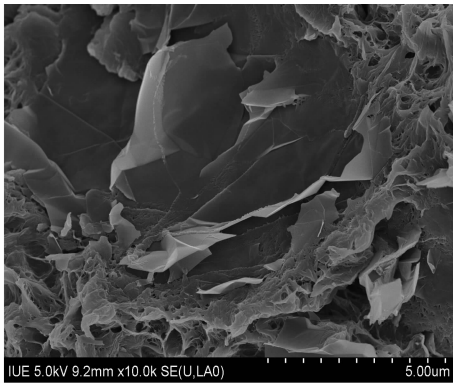


图 2 PP/HDPE/GNP 复合材料的渗滤方程曲线
Fig. 2 Percolation equation curve of PP/HDPE/GNP composite



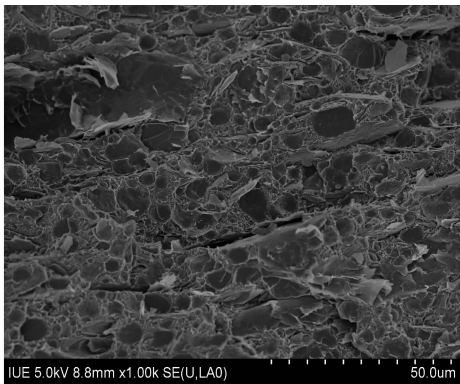
(a) 低倍



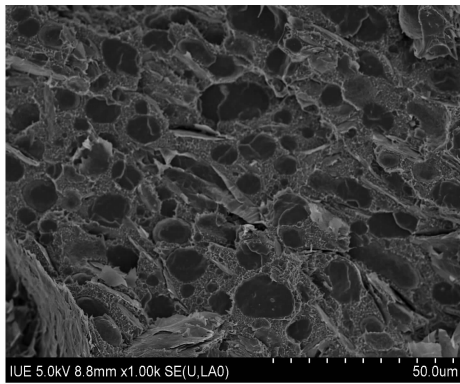
(b) 高倍

图 3 HDPE/GNP 复合材料的电镜图

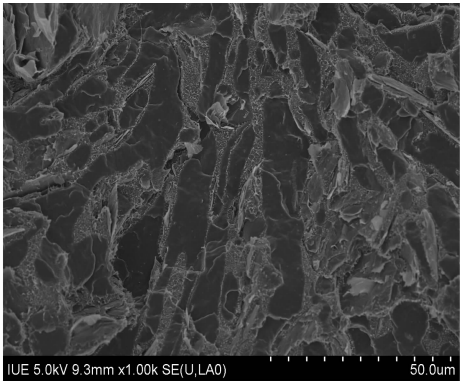
Fig. 3 SEM graphs of HDPE/GNP composite



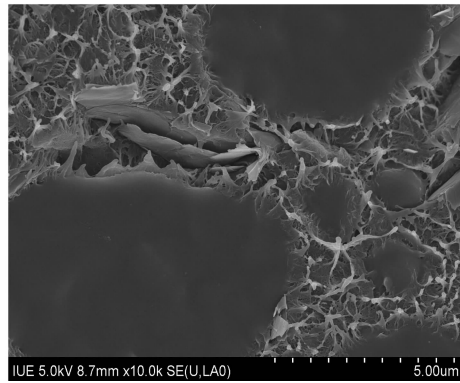
(a) $m(\text{PP}) : m(\text{HDPE}) = 2 : 8$, 低倍



(b) $m(\text{PP}) : m(\text{HDPE}) = 2 : 8$, 低倍



(c) $m(\text{PP}) : m(\text{HDPE}) = 4 : 6$, 低倍



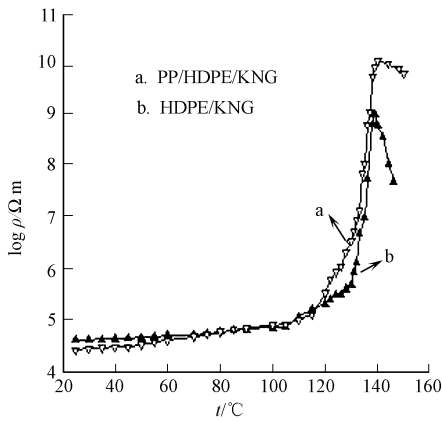
(d) $m(\text{PP}) : m(\text{HDPE}) = 3 : 7$, 高倍

图 4 HDPE/HDPE/GNPs 复合材料的电镜图

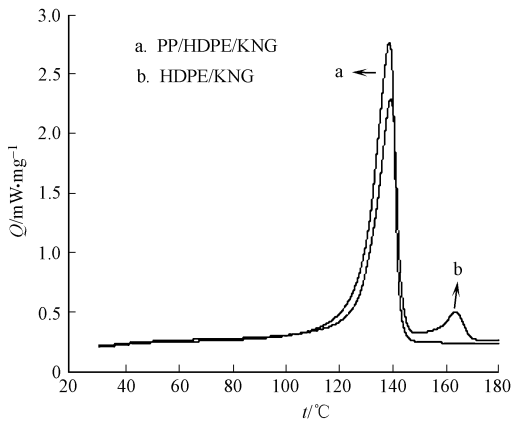
Fig. 4 SEM graphs of PP/HDPE/GNPs composite

2.3 复合材料的 PTC 特性

图 5(a)是 PP/HDPE/GNPs,HDPE/GNPs 复合材料分别在其渗滤区间的 PTC 特性曲线. 从图 5(a)可以明显地看出:PP/HDPE/GNPs 复合材料的 PTC 强度比 HDPE/GNPs 复合材料更大,同时前者的 NTC 强度比后者要小,说明 PP 基体的加入,有效的提高了材料的 PTC 特性,同时还在一定程度上抑制了 NTC 效应的产生. 图 5(b)是 HDPE/GNPs 和 PP/HDPE/GNPs 复合材料的 DSC 曲线. 从图 5(b)可以看出:PP 相的加入,使得 PP/HDPE/GNPs 复合材料出现了两个熔融峰;而且当 HDPE 完全融化时,PP 仍没有开始融化,有效地抑制了高温熔融条件下导电粒子的迁移,从而降低了材料的 NTC 效应. 这也是 PP/HDPE/GNPs 复合材料的高温稳定性优于 HDPE/GNPs 复合材料的原因.



(a) PTC 曲线



(b) DSC 曲线

图 5 HDPE/GNPs 和 PP/HDPE/GNPs 复合材料的曲线

Fig. 5 PTC curve and DSC curve of HDPE/GNPs and PP/HDPE/GNPs composite

不同导电填料下,PP/HDPE/GNPs 复合材料的 PTC 曲线,如图 6(a)所示.从图 6(a)可以看出在 6% 的渗滤阈值时,复合材料的 PTC 强度最大,达到 5.58;而在渗滤阈值以下或是以上的复合材料的 PTC 效应都不是很明显.这是因为当导电填料的质量分数低于渗滤阈值时,基体中形成的导电网络还很少,因此当基体在高温下熔融体积膨胀时,破坏的导电通路相当有限,所以此时的 PTC 效应也相对较弱.当导电填料的质量分数高于渗滤阈值时,由于基体中的填料大面积的交叠在一起,当基体在高温下熔融体积膨胀时,不足以将所有的导电通路给阻断,所以在此条件下的 PTC 效应也相对较弱.只有当导电填料处于渗滤阈值时,此时基体的体积膨胀可以很好地将基体内大部分的导电通路给阻隔破坏,使得材料的电阻在瞬间以数量级的形式上升,体现出明显的 PTC 效应.所以,当导电填料的质量分数在渗滤区间时,材料的 PTC 效应最明显.

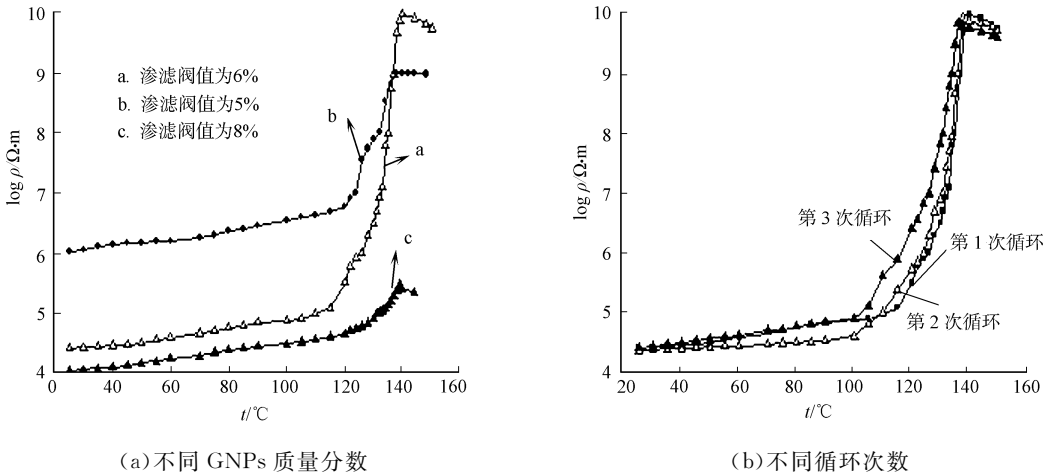


图 6 PP/HDPE/GNPs 复合材料的 PTC 曲线

Fig. 6 PTC curve of PP/HDPE/GNPs composite vs GNPs contents

在不同渗滤条件下,PP/HDPE/GNPs 复合材料的 3 次循环的 PTC 曲线,如图 6(b)所示.从图 6(b)可以看出:经过 3 次循环后,复合材料的 PTC 强度以及 NTC 强度都没有太大的改变(表 1),说明该复合材料具有很好的高温稳定性.

表 1 不同循环次数下材料的 PTC 和 NTC 强度

Tab. 1 PTC and NTC intensity with different circles

循环次数	$\rho(\text{PTC})$	$\rho(\text{NTC})$
第 1 次	5.58	0.25
第 2 次	5.56	0.28
第 3 次	5.42	0.33
平均值	5.52	0.29

3 结论

1) 实验中,PP/HDPE/GNPs 导电复合材料的渗滤阈值为 6%, 优于 HDPE/GNPs 复合材料的 8% 渗滤阈值,结果说明复合基体的导电复合材料的渗滤阈值优于单基体的导电复合材料.当 $m(\text{PP}) : m(\text{HDPE})$ 为 3 : 7 时,材料的导电性能最好.

2) 研究表明:当导电填料处于渗滤阈值为 6% 时,材料的 PTC 效应最明显.同时,PP/HDPE/GNPs 复合材料的 PTC 强度优于 HDPE/GNPs 复合材料,达到 5.58,且具有很好的高温稳定性.

参考文献:

[1] SEO M K, RHEE K Y, PARK S J. Influence of electro-beam irradiation on PTC/NTC behaviors of carbon blacks/HDPE conducting polymer composites[J]. Current Applied Physics 2011,11(3):428-433.

[2] BAO S P, LIANG G D, TJONG S C. Effect of mechanical stretching on electrical conductivity and positive temperature coefficient characteristics of poly(vinylidene fluoride)/carbon nanofiber composites prepared by non-solvent precipitation[J]. Carbon, 2011,49(5):1758-1768.

[3] BAI B C, KANG S C, IM J S. Effect of oxyfluorinated multi-walled carbon nanotube additives on positive temperature coefficient/negative temperature coefficient behavior in high-density polyethylene polymeric switches[J]. Materials Research Bulletin, 2011,46(9):1391-1397.

[4] CHEN Guo- hua, LU Jin- rong , LU Wei et al. Time-dependence of piezo-resistive behavior for polyethylene/folia-

- ted graphite nanocomposites[J]. Polymer International, 2005, 54(10): 1689-1693
- [5] LENG S, LI G, ZHENG L. Influences of Ba/Ti ratios on the positive temperature coefficient of resistivity effect of Y-doped BaTiO₃-(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(5): 1340-1342.
- [6] ZHANG Yi-chuan, CHEN T, ZENG Bao-qing, et al. Tunable positive temperature coefficient of resistivity in an electrically conducting polymer/graphene composite[J]. Applied Physics letters, 2010, 96(25): 251907(1-3).
- [7] ZHOU Jian, JIA Shao-jin, JIANG Ping-kai, et al. Positive temperature coefficient characteristics of carbon-black-filled PVDF composites[J]. Materials Science and Engineering, 2011, 27(7): 42-45.
- [8] LI Q, BASAVARAJIAH S, KIM NH. Synergy effect of hybrid fillers on the positive temperature coefficient behavior of polypropylene/ultra-high molecular weight polyethylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(1): 116-124.
- [9] DAI K, XU X B, LI Z M. Electrically conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate) (PET)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution[J]. Polymer, 2007, 48(3): 849-859.
- [10] FOULGER SH. Electrical properties of composites in the vicinity of the percolation threshold[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 72(12): 1573-1582.
- [11] EZQUERRA T A, KULESCZA M, CRUZ C S. Charge transport in polyethylene-graphite composite materials[J]. Advanced Materials, 1990, 2(12): 597-600.

PTC Effect of Graphene Nanoplatelets/PP/HDPE Composite

WU Fu-rong, HONG Jiang-bin,
LI Jian-peng, CHEN Guo-hua

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: In this paper, the KNG-150 graphene nanoplatelets (GNPs) was used as the conductive filler, and the polypropylene (PP) /high density polyethylene (HDPE) composite system were used as the matrix material, produced the GNPs/PP/HDPE conductive composite, the effect of the GNPs contents and the proportion of PP/HDPE on the intensity PTC and NTC are invented. The result showed that the intensity PTC of this composite reach the max when the content of the GNPs was 6%; The PTC intensity efficiently enhanced and the NTC intensity was inhibited as the PP was added into the composite. When the proportion of $m(\text{PP}) : m(\text{HDPE})$ was 3 : 7, this composite reached the best result, the PTC and NTC intensity was 5.58 and 0.25.

Keywords: Graphene Nanoplatelets; positive temperature coefficient; negative temperature coefficient; polypropylene; high-density polyethylene

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 熊兴泉)