复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第25卷 第4期 8月 2008年
Vol. 25 No. 4 August 2008

文章编号：1000-3851(2008)04-0013-05

炭黑改性对炭黑/高密度聚乙烯体系电性能稳定性的影响

沈 烈*，钱玉剑，楼浙栋
（浙江大学 高分子科学与工程学系，杭州 310027）

摘 要： 采用熔体共混法制备了炭黑(CB)/高密度聚乙烯(HDPE)导电复合材料。研究了硝酸氧化对CB/HDPE导电复合材料正温度系数(PTC)、负温度系数(NTC)效应和电性能稳定性的影响。结果表明，填充氧化炭黑(CB-O)提高了CB-O/HDPE体系的电性能稳定性和PTC强度，部分消除或降低了复合材料的NTC效应。而CB-O/HDPE体系的室温电阻率比CB/HDPE体系只增加了0.3个数量级，但比经过交联处理的CB/HDPE(CB/crosslinked-HDPE)体系降低了1个数量级。CB-O/HDPE复合材料性能的改善主要是由于CB经氧化后，表面羧基、羟基等极性基团含量增加，抑制了CB粒子高温时的自团聚作用，减弱了体系的NTC效应；同时CB表面微晶晶界处导电性较差区域的减少，提高了CB的导电性，并且CB-O表面大量孔洞和裂缝的形成，增强了CB-O与HDPE的物理吸附作用，提高了复合材料的电性能稳定性。

关键词： 炭黑改性；电性能稳定性；PTC效应；NTC效应；导电复合材料
中图分类号： TQ327.4 **文献标志码：** A

Effect of carbon black modification on the electrical reproducibility behavior of CB/HDPE composites

SHEN Lie*, QIAN Yujian, LOU Zhedong
(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The carbon black (CB) or oxidative carbon black (CB-O) filled high-density polyethylene composites were prepared by melting blending. The influence of CB oxidation on the positive temperature coefficient (PTC) behavior, negative temperature coefficient (NTC) behavior and the electrical reproducibility of CB/HDPE and CB-O/HDPE composites were studied. It is shown that the NTC effect is decreased or even eliminated, the electrical reproducibility is improved and the PTC intensity is enhanced by CB oxidation. It is also revealed that the room temperature resistivity of CB-O/HDPE is increased by only 0.3 order compared with CB/HDPE, but is lower by one order than that of crosslinked CB/HDPE. The results are due to the increase of the polarity on the surface of CB-O, which is induced by the increase of the carboxyl and hydroxyl. Thus the agglomeration of CB-O at high temperature is restricted and the NTC effect of the composites is decreased. On the other hand, the reduction of the poor electrical conductive regions at boundaries of the crystallites on the surface of CB improves the electrical conductivity of the composites and the strong physical adsorption interaction between CB-O particles and HDPE improves the electrical reproducibility of the composites.

Keywords: carbon black modification; electrical reproducibility; PTC effect; NTC effect; conductive polymer composites

导电高分子复合材料因具有电阻正温度系数(Positive temperature coefficient，PTC)效应、质量轻、易加工成各种复杂的形状、化学稳定性好和电导率可调节范围大等特点而作为自限温加热电缆、过电流保护元件、传感器、微型开关等产品，在电子电器、汽车、计算机、医疗器械等诸多领域得到了广泛的应用[1-6]。但由于受聚合物基体(如化学结构、结晶度等)、填料类型和加工条件等因素的

收稿日期： 2007-09-05；**收修改稿日期：** 2008-01-02
基金项目： 浙江省科技计划重点科研工业项目(2005C21049)
通讯作者： 沈 烈，副教授，主要从事高分子复合材料研究 E-mail：shenlie@zju.edu.cn

影响，导电高分子复合材料在实用过程中存在很多问题，尤其是负温度系数(Negative temperature coefficient，NTC)效应和差的电性能稳定性。

为了提高 PTC 材料的使用性能，人们研究了很多方法来提高其电性能稳定性并消除或减弱 NTC 效应。Narkis[7]等发现多种不同粒度的 CB 可提高材料的稳定性，Bueche[8]将硅橡胶加入到石蜡/CB 复合物中可提高材料的稳定性，本文作者曾研究过 CB/CF(碳纤维)/HDPE 体系，发现由于 CF 远程导电效应的存在，随着碳纤维含量的增加，复合材料 PTC 强度增加，PTC 转变区域变窄且电性能稳定性也得到了显著提高[9]。但是上述方法对 NTC 效应并无影响。目前，提高 PTC 材料稳定性以及消除 NTC 效应最常用的方法是交联[10-12]，但是交联往往提高了材料的室温电阻率，降低了材料的 PTC 强度。本文中以在硝酸中剧烈氧化的炭黑为导电填料制备了一种具有良好的电性能稳定性、较弱的 NTC 效应、较低的室温电阻率以及较高的 PTC 强度的材料。

1　实验部分

1.1　原　料

高密度聚乙烯(HDPE) 5000S，扬子石油化工股份有限公司，熔点 128℃，熔融指数 0.9 g/min，密度 0.954 g/cm^3；炭黑(CB) N550，青岛德固赛化学有限公司，标准粒径 77 nm，吸碘值 43 g/kg，邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸附值 1.21×10^{-3} m^3/kg，十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)吸附比表面积 5×10^4 m^2/kg；硝酸，分析纯，浙江中星化工试剂有限公司。

1.2　炭黑氧化

将 30 g CB 加入 150 mL 的浓硝酸中，在 100℃下反应 12 h，过滤，水洗至中性，得到氧化炭黑(CB-O)。

1.3　样品制备

将 HDPE 和 CB 或 CB-O 加入 Haake 转矩流变仪中混炼，螺杆转速 60 r/min，温度 160℃，混炼时间 15 min。将混炼料在平板硫化机上模压成型，温度 160℃，压力 15 MPa，时间 20 min。将铜网压在规格为 20 mm×20 mm×1.2 mm 的样品的一组相对面上，并从铜网上引出电极，放置过夜后测试电性能，样品分别记为 CB/HDPE 和 CB-O/HDPE。

将一部分的 CB/HDPE 进行辐照交联处理，条件为：BF-5 型 3 MeV 电子加速器辐照，电子加速电压 3 MeV，束流强度 0.2 μA，剂量率为 100 Gy/s，辐照时间为 2000 s，样品记为 CB/crosslinked-HDPE。

1.4　样品测试

1.4.1　电阻-温度关系

采用自行研制的微机控制自动测试装置测试样品的电阻-温度关系，升温速率 3℃/min。

1.4.2　红外光谱分析(FTIR)

将 10 mg 的 CB 或 CB-O 与 1 g 的 KBr(分析纯)粉末进行充分研磨后，于 120℃下干燥 1 h，再加入 KBr 研磨直到稀释至 0.1%(质量分数)压片后于 120℃下干燥 1 h，以降低待测样品的水分[13]。

2　结果与讨论

炭黑是一类具有高度化学活性的导电填料，与聚乙烯等非极性高聚物高度不浸润，采用硝酸对其表面处理可改变其表面的化学结构特性，结果如图 1 所示。波数为 1732 cm^{-1}处为—COOH 上 C═O 的伸缩振动的特征吸收峰，3434 cm^{-1}处为—OH 的伸缩振动特征吸收峰[14-16]。可见氧化后 CB 表面的羟基等极性基团的强度有较大程度的提高，而羧基的含量有微小的增加。

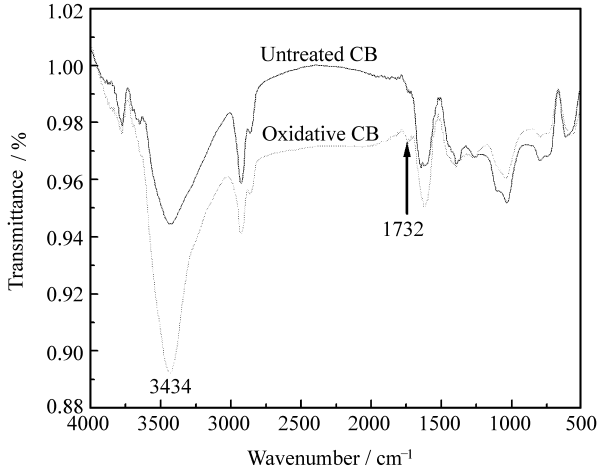

图 1　炭黑的红外光谱

Fig. 1　FTIR spectra of carbon black

图 2(a)为 CB/HDPE 复合材料的电阻率-温度特性曲线。从图中可见，材料表现出尖锐的 PTC 和 NTC 效应，材料的室温电阻率随着循环次数的增加而升高，并且经过 4 次循环后阻温曲线发生了

较大的变化，这说明材料的电性能稳定性不好。

图 2(b)为 CB-O/HDPE 复合材料的电阻率-温度特性曲线。从图中可见，材料的电阻率在 HDPE 熔点附近出现急剧的增加，并且在温度超过熔点到 180℃这段区域内电阻率仍超过 10^9 Ω·cm，由于电阻超过了万用表的量程，用直线代替这段区域(Run 2、Run 3、Run 4 中的 144～180℃)。这说明 CB-O/HDPE 复合材料的 NTC 效应部分地被消除了，特别在 Run 1 中可以明显地看到在 144～180℃范围内材料的电阻率始终维持在 5×10^8 Ω·cm(未超过万用表的量程)。

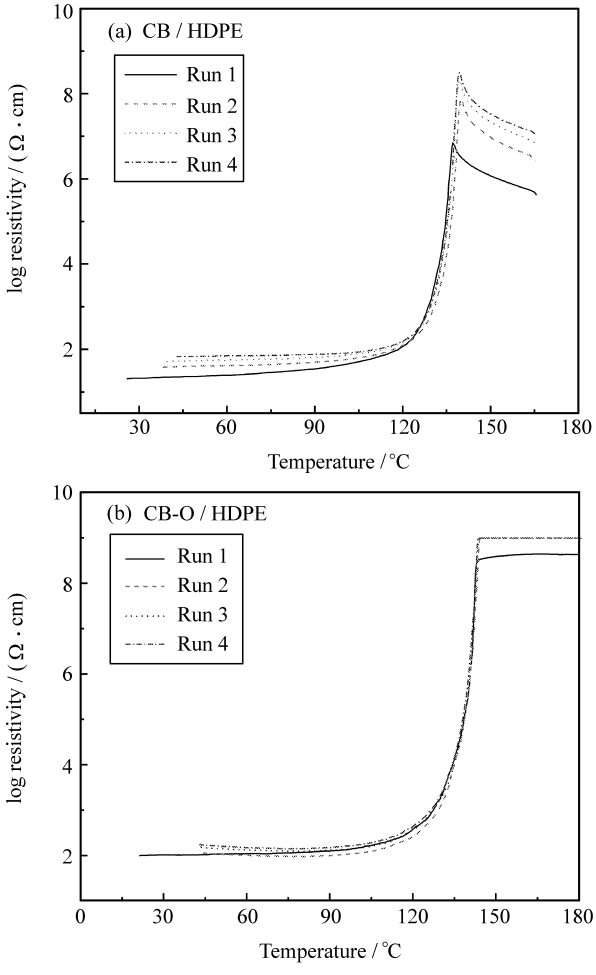

图 2　CB/HDPE 和 CB-O/HDPE 复合体系的热循环电阻率-温度特性(CB 34 wt%，CB-O 34 wt%)

Fig. 2　Plot of resistivity - temperature curves of CB/HDPE and CB-O/HDPE composites after several heating cycles (CB 34 wt%，CB-O 34 wt%)

图 3 为 CB/HDPE 和 CB-O/HDPE 体系在 140℃恒温下电阻率随时间变化的情况。从图中可以看出，CB 粒子的自由团聚造成了电阻率的下降，

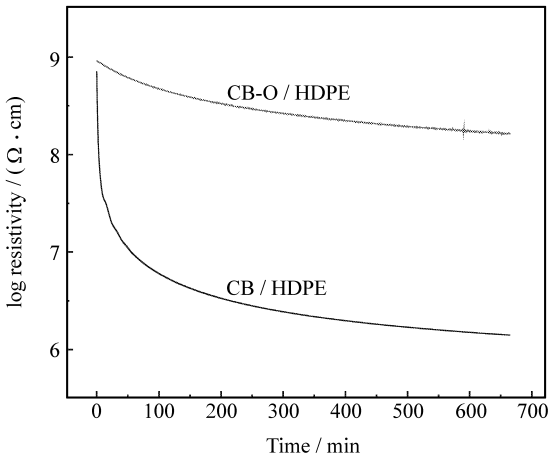

图 3　CB/HDPE 和 CB-O/HDPE 复合体系在 140℃下的电阻-时间关系(CB 34 wt%，CB-O 34 wt%)

Fig. 3　Plots of resistivity - time curves of CB/HDPE and CB-O/HDPE composites at 140℃ (CB 34 wt%，CB-O 34 wt%)

由于熔融态聚乙烯的黏度较低，CB 粒子的微布朗运动明显，克服聚乙烯分子链限制的能力增强，其团聚现象更为显著，电阻率随时间的延长降低明显。而经过氧化处理后的 CB-O 粒子填充到体系中，因其与 HDPE 较强的物理吸附作用以及表面极性的增强，即使在同样的温度下，经过同样的时间，其电阻率也只降低了不到 1 个数量级。

表 1 给出了 CB 氧化对材料室温电阻率($\log\rho_0$)、阻温系数($\Delta\log\rho/\Delta T$)和 PTC 强度($\log(\rho_{max}/\rho_0)$、电阻率峰值和室温电阻率的比值的影响。图 4 给出了 CB/crosslinked-HDPE 和 CB-O/HDPE 复合体系的电阻率-温度特性曲线。从表 1 和图 4 可见，CB-O/HDPE 的室温电阻率只比 CB/HDPE 的高 0.3 个数量级，但比 CB/crosslinked-HDPE 的室温电阻率低 1 个数量级。由图 2 和表 1 可知，CB-O/HDPE 复合材料电阻率在经过 4 次循环后变化很小，后 3 次阻温曲线几乎重合，并且阻温系数和 PTC 强度都有一定程度的提高，这表明 CB-O/HDPE 复合材料的电性能稳定性和开关灵敏特性都得到了很大改善。

余钢[17-18]、张剑峰[19]等发现，填充 CB-O 复合体系的室温电阻率急剧增加，PTC 强度很低，认为是氧化后 CB 表面羧基含量增加的缘故，Mather[20]在 1000℃氩气气氛中去除了 CB 表面绝大部分的官能团后发现，体系的电阻率仍比填充未处理的 CB 高，因此认为体系电阻率的增加是CB表面的含氧

表 1　CB 氧化对 CB/HDPE 和 CB-O/HDPE 复合体系室温电阻率、阻温系数和 PTC 强度的影响（CB 34 wt%，CB-O 34 wt%）

Table 1　The effect of CB oxidation on the room temperature resistivity($\log\rho_0$), resistivity-temperature coefficient ($\Delta\log\rho/\Delta T$) and PTC intensity($\log(\rho_{max}/\rho_0)$) of CB/HDPE and CB-O/HDPE composites (CB 34 wt%, CB-O 34 wt%)

	CB/HDPE				CB-O/HDPE			
	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
$\log\rho_0$/(Ω·cm)	1.34	1.57	1.71	1.86	2.01	2.09	2.15	2.16
$\Delta\log\rho/\Delta T$	0.47	0.64	0.66	0.65	0.49	0.69	0.72	0.71
$\log(\rho_{max}/\rho_0)$	5.52	6.28	6.60	6.67	6.64	>7	>7	>7

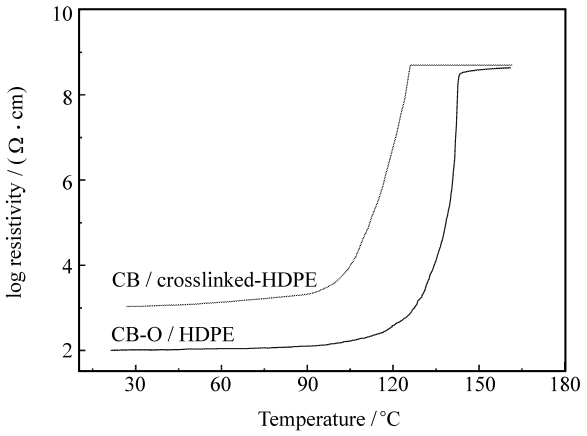

图 4　CB/crosslinked-HDPE 和 CB-O/HDPE 复合体系的电阻率-温度特性(CB 34 wt%，CB-O 34 wt%)

Fig. 4　Plot of resistivity-temperature curves of CB/crosslinked-HDPE and CB-O/HDPE composites (CB 34 wt%, CB-O 34 wt%)

官能团和 CB 本体结构发生变化共同作用的结果。由 Kamegawa[21] 等人的研究结果可知，CB 氧化后导电性的变化主要由以下两方面因素竞争决定：(1) 氧化后 CB 表面生成很多诸如羰基等含氧官能团，相当于在 CB 表面形成了一层电屏蔽层，从而使 CB 的导电性下降；(2) 在剧烈的氧化条件下，CB 微晶晶界处导电性较弱的部分很快地被氧化掉，从而使 CB 的导电性提高。张剑峰等采用的 CB 氧化条件比较温和，羰基等含氧官能团增加的因素占优势，体系的室温电阻率急剧增加，而在本实验中的剧烈氧化条件下，CB 微晶间的无定型部分以及灰分的减少弥补了因羰基、羟基含量增加而导致的 CB 导电性下降，因此体系的室温电阻率与填充未处理 CB 的相比增加很少。Sherman[22] 认为 NTC 现象是由于 CB 粒子在高温时发生自团聚产生的，氧化后 CB-O 表面的—OH 等基团含量大幅度增加，虽然降低了其与非极性且结构规整的 HDPE 的化学作用，但是却降低了 CB 粒子之间发生团聚作用的程度或强度，再者因在 CB-O 表面生成了大量的孔洞和裂缝[21]，显著提高了 CB-O 和 HDPE 的物理吸附作用，当温度升高时，强的相互作用力很大程度上阻碍了 CB 颗粒的再团聚，因此复合体系有较弱的 NTC 效应、较好的电性能稳定性和较高的 PTC 强度。

3　结　论

CB 表面氧化是消除(或减弱)NTC 效应、提高电性能稳定性和开关灵敏特性的一种有效方法。CB-O/HDPE 复合体系性能的改善主要是 CB 表面官能团和本体结构变化共同作用的结果。

(1) CB 微晶间的无定型部分以及灰分的减少弥补了因羰基、羟基含量增加而导致的 CB 导电性下降，使得 CB-O/HDPE 体系的电阻率与 CB/HDPE 的相比只增加了 0.3 个数量级，但比 CB/crosslinked-HDPE 体系的电阻率低 1 个数量级。

(2) CB-O 表面羟基等极性基团含量的增加，抑制了 CB-O 粒子高温时的自团聚作用，减弱了 CB-O/HDPE 体系的 NTC 效应。

(3) CB-O 表面大量孔洞和裂缝的形成，增强了 CB-O 与 HDPE 的物理吸附作用，提高了 CB-O/HDPE 复合材料的电性能稳定性。

参考文献：

[1] Wantenberg M F, Lahlouh J G, Toth J. Conductive polymer composition and device: US, 5747147 [P]. 1998-05-05.

[2] Das N C, Chaki T K, Khastgir D. Effect of filler treatment and crosslink on mechanical and dynamic mechanical properties and electrical conductivity of carbon black-filled ethylene-vinyl acetate copolymer composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(8): 2073-2082.

[3] Hiroki T, Yoshinori K. Positive temperature coefficient thermistor: US, 6617955 [P]. 2003-09-09.

[4] 沈　烈，徐建文，益小苏. 体积膨胀的稀释作用对聚合物基导电复合材料 PTC 效应的影响 [J]. 复合材料学报，2001，18(3)：34-37.
Shen Lie，Xu Jianwen，Yi Xiaosu. Effect of dilution due to thermal volume expansion on PTC effect of the conductive polymer composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2001，18(3)：34-37.

[5] Shen L，Lou Z D，Qian Y J. Effects of thermal volume expansion on positive temperature coefficient effect for carbon black filled polymer composites [J]. Journal of Polymer Science Part B：Polymer Physics，2007，45(22)：3078-3083.

[6] Ding T H，Wang L H，Wang P. Changes in electrical resistance of carbon - black - filled silicone rubber composite during compression [J]. Journal of Polymer Science Part B：Polymer Physics，2007，45(19)：2700-2706.

[7] Narkis M，Ram A，Flashner F. Electrical properties of carbon black filled polyethylene [J]. Polymer Engineering Science，1978，18(8)：649-653.

[8] Bueche F. A new class of switching materials [J]. Journal of Applied Physics，1973，44(1)：532-533.

[9] 沈　烈，徐建文，益小苏. 聚乙烯/炭黑/碳纤维复合材料阻温特性 [J]. 复合材料学报，2001，18(3)：18-21.
Shen Lie，Xu Jianwen，Yi Xiaosu. Resistivity temperature dependence of PE-carbon-black composites mixed with carbon fiber [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2001，18(3)：18-21.

[10] Narkis M，Vaxman A. Resistivity behavior of filled electrically conductive crosslinked PE [J]. Journal of Materials Science，1984，29(5)：1639-1652.

[11] Narkis M，Ram A，Stein Z. Effect of crosslinking on carbon black/polyethylene switching materials [J]. Journal of Materials Science，1980，25(7)：1515-1518.

[12] Narkis M，Ram A，Stein Z. Electrical properties of CB filled crosslinked PE [J]. Journal of Materials Science，1981，21(16)：1049-1054.

[13] Suh D J，Park T J，Ihm S K. Effect of surface oxygen groups of carbon supports on the characteristics of Pd/C catalysts [J]. Carbon，1993，31(3)：427-435.

[14] Hou Yanhui，Zhang Mingqiu，Rong Minzhi. Performance stabilization of conductive polymer composites [J]. Journal of Applied Polymer Science，2003，89(9)：2438-2445.

[15] 季君晖. 炭黑表面性能的表征 [J]. 炭素，1999(4)：8-12.
Ji Junhui. Characterization of carbon black surface [J]. Carbon，1999(4)：8-12.

[16] 肖　英，李兰英，张　瑞，戴晓雁. 获取优良分散性炭黑的表面硝酸氧化 [J]. 材料科学与工艺，2005，13(1)：75-81.
Xiao Ying，Li Lanying，Zhang Rui，Dai Xiaoyan. The nitric acid oxidation of carbon black surface to obtain the good dispersion [J]. Materials Science & Technology，2005，13(1)：75-81.

[17] Yu Gang，Zhang Mingqiu，Zeng Hanmin. Carbon-black-filled polyolefine as a positive temperature coefficient materials：Effect of composition，processing，and filler treatment [J]. Journal of Applied Polymer Science，1998，70(3)：559-566.

[18] Yu Gang，Zhang Mingqiu，Zeng Hanmin，Hou Yanhui，Zhang Haibo. Effect of filler treatment on temperature dependence of resistivity of carbon - black - filled blends [J]. Journal of Applied Polymer Science，1999，73(4)：489-494.

[19] Zhang Jianfeng，Zheng Qiang，Yang Yiquan，Yi Xiaosu. High-density polyethylene/carbon black conductive composites Ⅰ：Effect of CB surface modification on its resistivity-temperature behavior [J]. Journal of Applied Polymer Science，2002，83(14)：3112-3116.

[20] Mather P J，Thomas K M. Carbon black/high density polyethylene conducting composite materials [J]. Journal of Materials Science，1997，32(7)：1711-1715.

[21] Kamegawa K，Nishikubo K，Yoshida H. Oxidative degradation of carbon blacks with nitric acid Ⅰ：Changes in pore and crystallographic structures [J]. Carbon，1998，36(4)：433-441.

[22] Sherman R D，Middleman L M，Jacobs S M. Electron transport process in conductor - filled polymers [J]. Polymer Engineering and Science，1983，23(1)：36-46.