第 16 卷 第 2 期 复 合 材 料 学 报 Vol 16 No. 2
1999 年 5 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA May 1999

高密度聚乙烯/石墨半导体复合物的压阻特性

宋义虎 郑 强 益小苏*
(浙江大学 高分子科学与工程学系, 杭州 310027)
(* 先进复合材料国防重点实验室 北京 81-3 信箱, 北京 100095)

摘 要 研究了聚乙烯/石墨半导体复合物(HDPE/GP)在轴向压力下的压阻特性。结果表明, 这种复合物的导电性有较显著的压力依赖性。在低压力范围内电阻随压力增加而降低, 在较高压力下则随压力增大而升高, 呈现出所谓的"电阻负压力系数(NPCR)"和"正压力系数(PPCR)"效应。电阻的压力依赖性, 以及在恒压力作用下表现出来的"电阻蠕变"行为, 被认为与导电粒子网络在应力作用下的破坏与重组有关。

关键词 高密度聚乙烯/石墨半导体复合物, 压阻特性, 电阻正压力系数(PPCR), 电阻负压力系数(NPCR), 电阻蠕变
中图分类号 TQ 325. 1, TM 243

导电粒子填充结晶性聚合物基复合材料的电阻随温度的升高而增大, 在一定温度($< T_{熔点}$)范围内电阻出现数量级的突变, 呈现所谓的电阻正温度系数(Positive Temperature Coefficient of Resistance, PTCR)效应。人们利用这一特性已成功开发了聚合物基温敏传感器(Thermistor)[1]和过流保护开关(Polysw itch)[2]。新的研究结果发现, 与温度场作用相似, 压力等[3~7]其它改变导电填料体积分数和导电网络形态的外界因素, 也能促使复合材料的导电性发生变化。这是聚合物基导电复合材料研究领域中倍受关注的新课题[3~6, 8]。导电复合材料的电阻在压力作用下呈现的变化规律, 称为压阻特性(Piezoresistance)[1~3, 6]。该方面的研究报道在我国尚未见到。本文作者对高密度聚乙烯/石墨(HDPE/GP)复合物在大范围轴向压力下的压阻特性进行初步研究, 以期更深入地探索复合材料的导电机理, 进而为利用其压阻特性制备聚合物基压敏材料, 开发压敏器件提供理论依据。

1 实验方法

1.1 原料

高密度聚乙烯: HDPE2480, 齐鲁石化产品

1# 胶体石墨粉: GP, 平均粒径 4 μm, 上海胶体化工厂产品

1.2 HDPE/GP 复合材料的制备

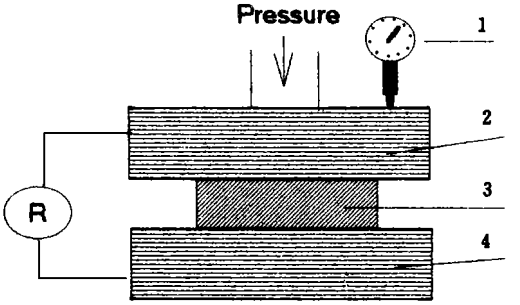
将 HDPE 和 GP 在双辊混炼机上混炼(165℃±5℃) 30 min, 将混炼料在 165℃±5℃下模压(压力 14.7 MPa) 10 min, 然后冷却定型。

收修改稿, 初稿日期: 1998-05-29, 1998-12-24
国家高技术新材料专家委员会(863)重点资助项目(7150070080); 国家自然科学基金资助项目(59673020)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.3 压阻特性测试方法

图 1 为测试样品电阻随轴向压力变化的压缩装置示意图。采用两块钢板作电极, 用 SEGDT890A 万用表测试电阻, 电流方向与压力方向平行。通过与上电极板相接的百分表相对变化来指示样品压缩位移。



1—Dial Indicator　2, 4—Electrode Plate　3—Sample

图 1　压阻特性测试装置示意图

Fig. 1　Scheme of resistance measurement under uniaxial pressure

2 结果与讨论

2.1 压力作用下的电阻蠕变行为

图 2 是在逐步加压过程中材料电阻率随时间变化的曲线。在受压瞬间, 电阻率迅速下降, 然后随时间的推移而逐渐降低。类似于聚合物材料在恒应力作用下形变随时间而逐渐增大的力学蠕变现象, 材料电阻在恒应力作用下逐步降低的现象可称为"电阻蠕变(Resistance Creep)"。Voet A[9, 10]等研究了碳黑(CB)填充 SBR 导电橡胶在恒剪切和拉伸应变下的应力松弛和电阻松弛, 指出电阻松弛是由碳黑网络在外力作用下重排引起的, 而应力松弛则由碳黑网络和弹性体网络共同决定。我们认为, 电阻蠕变与导电粒子排布方式在外力作用下的改变以及由于聚合物分子链段运动而产生的导电网络的变化有关。前者是即时性的, 而后者有强烈的时间依赖性。

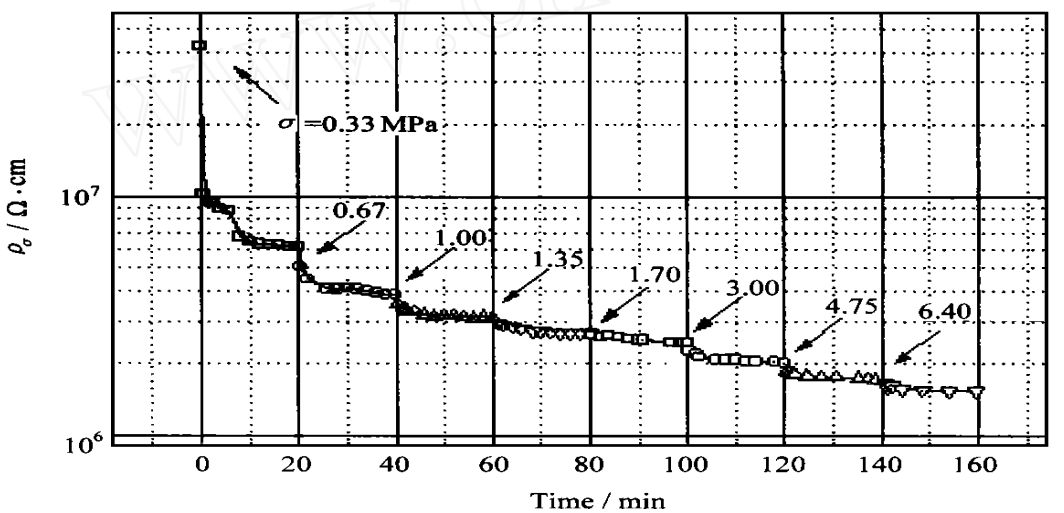


图 2　在逐步加压过程中 HDPE/GP(62.5/37.5)复合物电阻率随时间变化曲线

Fig. 2　Time dependence of resistivity for HDPE/GP composite under various uniaxial pressures

在粒子填充型导电复合材料中, 导电填料粒子分散于聚合物基体中, 当填料含量达到渗流阈值时, 导电粒子因相互接触而形成三维导电网络, 从而使复合材料电导性大幅度提高。GP 粒子结构简单, 表面化学成分稳定, 在 HDPE/GP 复合材料成型冷却过程中, 聚合物熔体凝固而将 GP 粒子机械"锁定"。GP 粒子间以及 GP 粒子与大分子间主要以范德华力相互作用, GP 导电网络以临时性质为主, 而不象碳黑在聚合物中形成部分永久性导电网络[9, 10]。在外力作用下, GP 导电网络易发生生变化。另一方面, 分散在基体中的 GP 粒子与 HDPE 分子链段也存

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

在相互作用。在外力作用下,大分子链段发生滑移,填料粒子重新排布,在轴向方向上产生新的粒子接触,增大了导电通路的数目。可以认为,在外力作用下,大分子链段的微观运动、填料粒子的滑移取向以及导电网络的变化,与聚合物基体的粘弹性有关,具有时间依赖性。研究结果表明,在恒压力作用下,电阻随时间的变化满足如下关系:

$$\rho_t = \rho_{\infty 0}\, t^{-m} \tag{1}$$

式中: ρ_t 为 t 时刻的电阻率, $\rho_{\infty 0}$ 为 σ 应力下零时刻的电阻率, m 为常数,可称为电阻蠕变速率,与电阻蠕变的快慢有关。以 $\ln\rho_t$ 对 $\ln t$ 作图(图 3),其斜率为 $-m$,截距为 $\ln\rho_{\infty 0}$。在逐步加压过程中, $\rho_{\infty 0}$ 应对应前一压力下的电阻平衡值。图 4 给出了不同恒压力作用下电阻平衡值和电阻蠕变速率随压应力的变化关系。可见电阻平衡值和电阻蠕变速率随压应力增大而迅速下降,并趋向平衡。HDPE/GP 复合物导电网络微观排布方式的改变以及电阻蠕变均与受压历程有关。在逐步加压条件下,导电网络对小应力非常敏感,并很快达到新的排布平衡态。

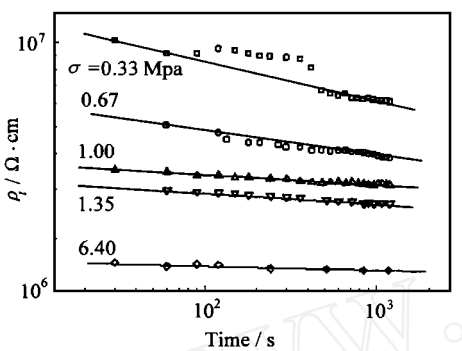


图 3 在不同压力下 HDPE/GP(62.5/37.5)复合物的电阻蠕变曲线

Fig. 3 The resistivity creep behavior of HDPE/GP (62.5/37.5) composite under various uniaxial pressures

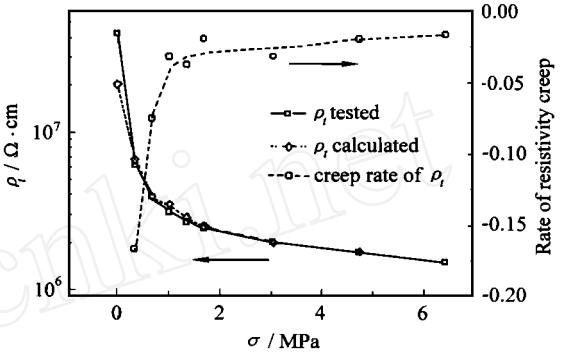


图 4 HDPE/GP(62.5/37.5)复合物电阻率与电阻蠕变速率随压力的变化曲线

Fig. 4 Pressure dependence of resistivity and its creep rate for HDPE/GP (62.5/37.5) composite

2.2 连续压缩下的压阻特性

在轴向压力作用下,样品厚度减小,截面积增大,如果将 d_0 和 $(d-d_0)$ 分别表示为样品起始厚度和轴向形变,则压缩应变 $\epsilon = (d-d_0)/d_0 (\epsilon < 0)$。用 A 和 A_0 分别表示应变为 0 和 ϵ 时的截面积, d 和 d_0 表示相应厚度,假设样品受压时体积保持不变,即 $Ad = A_0 d_0$(事实上 HDPE/GP 复合材料在大应力下发生塑性形变,体积减小,需用泊松比加以校正),那么 d 和 A 可写作 $d = d_0(1+\epsilon)$, $A = A_0 d_0/d = A_0/(1+\epsilon)$,则在应变 ϵ 时,电阻率 ρ_ϵ 可由以下式给出

$$\rho_\epsilon = R_\epsilon \frac{A}{d} = R_\epsilon \frac{A_0}{d_0} \frac{1}{(1+\epsilon)^2} \tag{2}$$

对两种尺寸(30 mm × 12 mm × 2 mm 和 12 mm × 12 mm × 2 mm)的样品在连续压缩条件下进行压阻特性实验,发现尺寸对压阻特性有影响(图 5)。随压缩应变 ϵ 的增大,样品均在大致相等的应变处出现电阻最小值,但大面积试样的电阻变化大于小面积试样。对此现象目前尚不能给出合理解释。为消除样品尺寸效应的影响,下述结果均采用 15 mm × 15 mm × 2 mm 试样进行实验。

2.2.1 电阻的负压力系数和正压力系数效应

图 6 为 HDPE/GP 复合物电阻随轴向压力的变化关系,电阻值是对样品施加一定应力 3

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

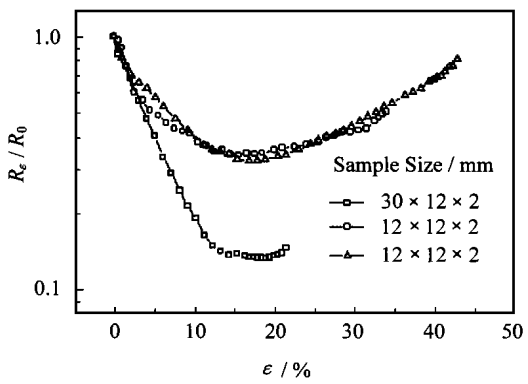


图 5　样品尺寸对 HDPE/GP(62.5/37.5) 复合材物相对电阻-压缩应变关系的影响

Fig. 5　Influence of sample size on the relation of relative resistance-compression strain

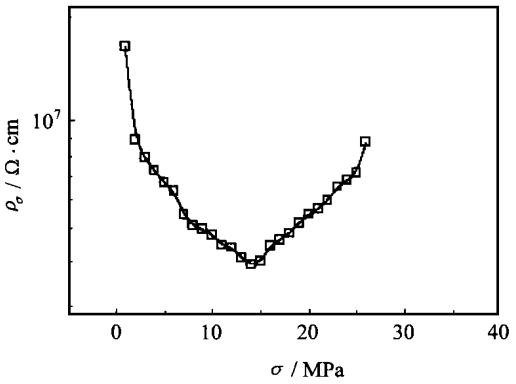


图 6　HDPE/GP(62.5/37.5) 复合物电阻率随轴向压力的变化曲线

Fig. 6　Uniaxial pressure dependence of resistivity for HDPE/GP(62.5/37.5) composite

min 后测定的。可以看出, 在应力低于 10MPa 时, 电阻随应力而迅速下降, 达到最低值后, 电阻随应力增大而升高。类似于电阻随温度升高而增大的 PTCR 效应, 我们定义电阻随压力的增大而降低或升高的变化为电阻的负或正压力系数(Negative/Positive Pressure Coefficient of Resistive, N/PPCR)效应。

NPCR 效应已在 PE/CB[3]、环氧/陶瓷[1]等导电复合材料以及导电性丁腈橡胶[11]中发现。通常将 NPCR 效应解释为压力作用下复合材料组分体积变化引起的渗流行为的改变[1,3], 或导电粒子进一步相互靠近产生新的导电通路的结果[11]。PPCR 效应则是首次在 HDPE/GP 复合材料中观察到的。我们认为, PPCR 的产生是由于基体和填料粒子在大应力(应变)下滑移而导致部分导电网络的逐渐破坏。导电网络在应力作用下的破坏和重组同时存在, 是一个动态平衡过程。在低应力下, 以导电网络形成为主; 而在高应变下, 其崩溃过程占优。在一定应力(应变)水平下, 导电网络的形成与崩溃过程处于动态平衡状态, 则电阻达到最低值, 或出现随应力(应变)增大而无明显变化的平台区。需要指出的是, 测试的所有样品都直接与钢板电极相接触, 材料/钢板电极界面处存在接触电阻。接触电阻在压力作用下的降低和消除, 是产生 NPCR 的不可忽略的因素。然而, 研究发现, 采用在材料表面压制铜网等消除接触电阻的方法制备的样品进行压阻特性试验, 仍发现 NPCR 和 PPCR 效应的存在。可以认为, 存在着产生 NPCR 和 PPCR 效应的涉及材料微观结构在压力下变化的内在因素。

2.2.2　填料含量对压阻特性的影响

研究了三种填料含量的 HDPE/GP 复合物在大应变范围内的压阻特性(图 7), 发现不同填料含量的复合物均出现 NPCR 和 PPCR 效应。由图 7 可见, 出现电阻率最低值的应变随填料含量的增加而降低。

2.2.3　应力对复合物渗流行为的影响

在压力作用下, HDPE 分子链段和石墨粒子都会发生滑移运动, 使导电粒子堆积状态发生变化。另一方面, 由于高聚物的可压缩性远大于填料粒子, 压缩效应引起复合材料体积收缩, 填料体积分数增大。因此, 复合物的渗流行为将因为受压而发生变化。在不同应变下复合物的电阻率随填料重量百分数的变化关系(渗流曲线)由图 8 给出。在 NPCR 阶段压缩使渗流曲线向低阻方向移动, 而在 PPCR 阶段, 渗流曲线又向高阻方向移动。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

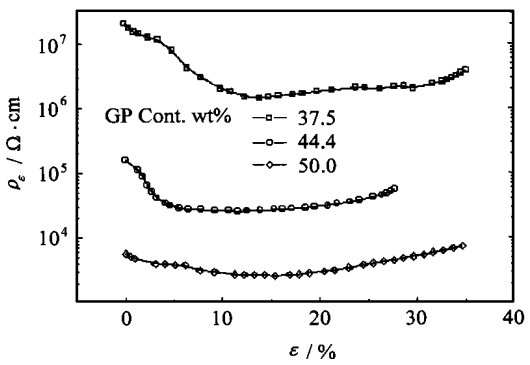


图 7 HDPE/GP 复合物电阻率与压缩应变的关系

Fig. 7 Relationship of resistivity and compression strain for HDPE/GP composites

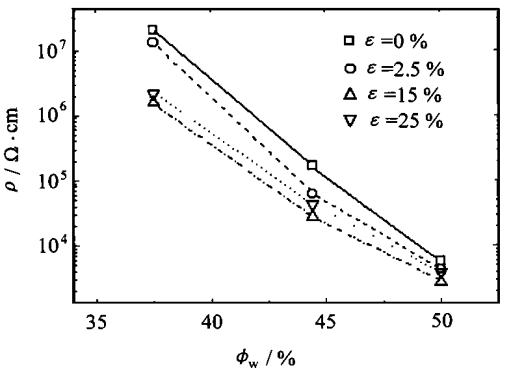


图 8 压力导致HDPE/GP 复合物渗流行为的变化

Fig. 8 Uniaxial pressure induced change of percolation behavior for HDPE/GP composites

3 结 论

(1) 在恒压力作用下, HDPE/GP 复合物存在电阻蠕变现象, 蠕变速率随压力增加而下降, 并趋于平衡。

(2) HDPE/GP 复合物的导电性有较显著的压力依赖性, 在不同压力范围内分别表现为电阻的负压力系数和正压力系数。

(3) 一定组成的HDPE/GP 复合物在低压力范围的压阻关系具有良好的线性, 有望利用其NPCR 效应制备压敏材料及元件。

参 考 文 献

1 Strumpler R. *J Appl Phys*, 1996, 80(11): 6091～6096

2 Strumpler R, Maddorn G, Rhyher J. *J Appl Phys*, 1997, 81(10): 6786～6794

3 Lundbeerg B, Sundqvist B. *J Appl Phys*, 1986, 60(3): 1074～1079

4 Yoshikawa S, Ota T, Newnham R. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73(2): 263～267

5 Shui X P, Chung D D L. *SmartMater Struct*, 1996, 5: 243～246

6 Caamona F, Canet R, Delhaes P. *J Appl Phys*, 1987, 61(7): 2550～2557

7 Ruschaw G R, Newnham R E, Runt J, *et al*. *Sensors and Actuators*, 1989, 20: 269～275

8 Wickerhauser R A, Coifman R R. *SmartMater Struct*, 1995, 4: 363～367

9 Voet A, Cook F R, Sircar A K. *Rubber Chem Techn*, 1971, 44: 175～184

10 Sircar A K, Voet A, Cook F R. *Rubber Chem Techn*, 1971, 44: 185～198

11 Pmanik P K, Khasstgir D, De S K, *et al*. *J Mater Sci*, 1990, 25: 3848～3853

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

STUDY ON PIEZORESISTIVITY OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE/GRAPHITE SEMI-CONDUCTIVE COMPOSITES

Song Yihu　　Zheng Qiang　　Yi Xiaosu*

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(*National Key Laboratory of Advanced Composite, P. O. Box 81-3, Beijing 100095)

Abstract　The piezoresistivity of high density polyethylene/graphite (HDPE/GP) semi-conductive composites was studied through measuring the resistance change under uniaxial pressure. The results show that there exists a marking pressure dependence of the conductivity in HDPE/GP composites, in which the so-called negative pressure coefficient of resistive (NPCR) and positive pressure coefficient of resistive (PPCR) are observed under minute and moderate pressures. Under constant pressures, time-dependent resistivity is an outstanding characteristic for the composites, which is defined as resistance creep. The breakdown and rebuild-up process of conductive network under pressure may be responsible for the pressure-and time-dependence of resistivity.

Key words　HDPE/GP semi-conductive composites, piezoresistivity, NPCR effect, PPCR effect, resistance creep

日本近年复合材料国际交流概况

本刊讯: 日本经济连年不景气, 但研究工作反而加强, 日本的复合材料研究人员更加重视国际交流。日本 FRP 协会 1999 年第 1 期《强化塑料》出版了国际会议报告小特集, 其中除报道"中日第 2 届复合材料交流会"之外, 还报道了 1998 年与日本密地相关的各项交流活动及会议, 计有:

6 月 3 日～6 日	Napoli (那不勒斯, 意大利)	第 8 届欧洲复合材料会议
7 月 1 日～3 日	Strasbourg (斯特拉斯堡, 法国)	第 2 届日法智能材料结构研讨会
8 月 19 日～21 日	Montreal (蒙特利尔, 加拿大)	第 2 届加日复合材料讨论会
8 月 31 日～9 月 2 日	Lisboa (里斯本, 葡萄牙)	第 4 届欧洲复合材料会议: 试验方法与标准化
9 月 24 日～25 日	Baltimore (巴尔的摩, 美国)	第 8 届日美复合材料会议
10 月 7 日～9 日	大板	第 1 届亚/澳复合材料国际会议
10 月 19 日～20 日	东京	第 5 届日印先进复合材料生产科学研讨会
10 月 19 日～24 日	西安	第 2 届日中复合材料交流会
11 月 4 日～5 日	金泽	复合材料耐久性评价讨论会

(下转第 56 页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net