

# 炭黑/二氧化硅/环氧树脂基 复合材料的 PTC 效应

张 伟<sup>1</sup>, 吴红丽<sup>2</sup>

(1. 英国利兹大学功能纺织品研究中心, 利兹 LS2 9JT, 英国;

2. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘要:**在 25~200℃ 范围内, 炭黑/二氧化硅/环氧树脂基复合材料的电阻率随温度的升高而增加, 表现出正的温度系数效应 (PTC)。当温度低于 80℃, 低碳含量复合材料 (14% 和 19%, 基于聚合物的质量) 的温度稳定性较好, 这是因为炭黑用量的减少, 将有利于环氧树脂与异佛尔酮二异氰酸酯之间亲核加成反应的发生, 材料中形成了更多的交联链, 在一定程度上限制了聚合物骨架的运动性, 降低了其对炭黑形成的导电通路网的破坏作用。当温度高于 160℃, 高碳含量复合材料 (24% 和 33%, 基于聚合物的质量) 的温度稳定性好, 这是因为高温条件促进了热激发的电子越迁过程, 在一定程度上抵消由于组分热膨胀性差异而引起的对导电通路的破坏作用; 而热激发的电子越迁过程对炭黑颗粒间距小的高碳复合材料的影响更为显著。扫描电镜、红外光谱和差示扫描热量法分析结果支持上述结论。

**关键词:** 复合材料; PTC 效应; 炭黑; 亲核加成反应

中图分类号: TP391

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)07-0045-03

## PTC effect in carbon black/silica loaded epoxy resin

ZHANG Wei<sup>1</sup>, WU Hong-li<sup>2</sup>

(1. Centre for Technical Textiles, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, UK; 2. School of Materials Science and

Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Electrical resistivity of carbon black (CB)/silica filled epoxy resin composites increases with the increase of temperature in 25 - 200℃ (Positive Temperature Coefficient, PTC). At low temperature (< 80℃), lower CB content of composites (14% and 19%, on mass of resin) exhibits better temperature stability in contrast to higher CB loaded composites. As low CB content aids the nucleophilic addition reaction between epoxy resin and isophorone diisocyanate and subsequently the development of cross-links which will restrict the mobility of polymer matrix and reduce its detrimental effect on electrical conducting networks developed by CB. At high temperature (> 160℃), higher CB content composites (24% and 33%, on mass of resin) display better temperature stability, which may result from the thermally activated electron hopping procedure. The electron hopping counteracts the increase in resistivity resulting from the thermal mismatch between polymer and CB, and this effect is more prominent in composite with high CB content as the interparticle gaps are smaller. SEM, FT-IR and DSC analyses evidence for the conclusions.

**Key words:** composite; PTC effect; carbon black; nucleophilic addition

由于具有成本低、质量轻、容易制造等优点, 基于高分子聚合物和纳米颗粒的导电复合材料受到了越来越广泛的关注<sup>[1-2]</sup>, 同时基于导电复合材料的各类感应器也应运而生<sup>[3-7]</sup>。这些报道中主要应用的是以炭黑为导电组分的一元固体添加物复合材料, 而对于含炭黑和二氧化硅这样的二元固体添加物导电复合材料的研究还未见公开报道。向复合材

料中引入适量的二氧化硅将有利于改变溶剂化制备过程中材料的流变性能、降低材料的热膨胀系数、提高材料的抗摩擦性能和腐蚀性能<sup>[8-11]</sup>。实验发现二氧化硅的引入还会对材料的导电性能产生影响<sup>[12]</sup>, 另一方面温度也是影响导电复合材料导电性能的一个重要因素<sup>[13-14]</sup>。笔者详细考察了炭黑/二氧化硅/环氧树脂基复合材料电阻率随温度变化

收稿日期: 2009-04-12

基金项目: 英国政府资助项目 (2003023024)

作者简介: 张伟 (1976-), 男, 博士, 英国萨里大学高新技术研究院研究员 (Research Fellow), 主要从事高分子导电复合材料、智能服装及染色与染整等方面的研究工作, 0044-1483682298, zhangweileeds@hotmail.com。

的情况, 以期为制备该复合材料感应器提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

炭黑(Vulcan-P)、二氧化硅(EH5), Cabot 公司; 透明薄膜(CG3406), 惠普公司; 环氧树脂(固态)、异佛尔酮二异氰酸酯(98%), 2-丁氧基乙酸乙酯(99%), Sigma-Aldrich 公司提供。通过扫描电镜(LEO 1530 FEGSEM, 英国 LEO Electron Microscope Ltd.)检测材料的表面形貌。采用差示扫描热量法(美国 PerkinElmer Jade DSC)对环氧树脂进行熔融曲线测试。红外光谱分析在 FT-IR Spectrum BX(英国 PerkinElmer)上进行。材料电阻率温度稳定性实验在控温烘箱中进行(CN75CF, 英国 Genlab Widnes)。

### 1.2 实验过程

复合材料的制备: 将 5.5 g 环氧树脂同适量的炭黑(缩写为 CB, 0.78 ~ 1.82 g)及二氧化硅(0.39 ~ 0.91 g),  $m(\text{炭黑}): m(\text{二氧化硅}) = 2:1$ , 在 2-丁氧基乙酸乙酯(7.3 ~ 33.4 cm<sup>3</sup>)中均匀混合, 再加入 5.56 cm<sup>3</sup> 异佛尔酮二异氰酸酯, 搅拌 0.5 h。然后将混合物在研磨机(英国 Specamill)中研磨 10 h。通过 K-bar(No.6)控制表面涂层仪(K 202 control coater, 英国 R K Print-Coat Instruments Ltd.)将制备的复合材料表面涂层到透明薄膜上, 在 100℃ 固化 3 min, 接着在 150℃ 固化 3 min。所有样品在室温下放置 24 h 以释放残余热应力。

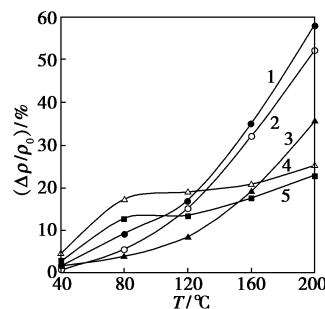
电阻率的测试: 将表面涂层切成约 100 mm × 12 mm 的长条, 其准确的宽度和厚度通过 Mitutoyo 微米器(0.001 mm)进行测量, 长度采用 Slip gauges (Coventry Gauge & Tool Co., Ltd., M-88)进行测量。电阻值采用数字万用表(Robin, AR 6002)进行测试, 实验中均取 10 个不同测量点的平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的 PTC 效应

实验中对不同炭黑含量复合材料电阻率随温度的变化情况进行了考察, 其中电阻率的变化通过公式  $\Delta\rho/\rho_0 = (\rho_i - \rho_0)/\rho_0$  来计算, 其中  $\rho_i$  是在不同温度下材料的电阻率值,  $\rho_0$  是在室温下(25℃)材料的电阻率值, 结果见图 1。随着温度的升高, 材料相对电阻率的变化均为正值, 即随着温度的升高, 材料的电阻率在增加, 材料电阻率表现出正的温度系数效应。这说明在升温过程中环氧树脂聚合物与炭黑之间热膨胀性的差异对材料电阻率的变化起主导作

用。炭黑是由石墨层组成的, 石墨的热膨胀系数约为  $(2 \sim 3) \times 10^{-6}/\text{K}$ , 而环氧树脂聚合物的热膨胀系数为  $60 \times 10^{-6}/\text{K}$ , 显然在相同的升温条件下聚合物的热膨胀要比炭黑的膨胀大得多, 这将导致炭黑颗粒之间间距的增大, 对已形成的导电通路有破坏作用, 导致材料电阻率的增加。



炭黑相对于聚合物质量分数: 1—14.0%; 2—19.0%; 3—21.5%; 4—24.0%; 5—33.0%

图 1 电阻率受温度变化的影响情况

### 2.2 炭黑用量对电阻率变化的影响

图 1 还说明在不同温度下, 不同炭黑含量复合材料的电阻率也表现出不同的温度稳定性行为。在高温条件下 ( $> 160^\circ\text{C}$ ), 含 24% 和 33% 质量分数的炭黑(基于聚合物的质量)复合材料电阻率的温度稳定性较高, 这主要是受复合材料中炭黑颗粒形成的导电通路的性质所影响的。炭黑复合材料的导电性是通过炭黑颗粒在复合材料中形成的导电通路网来实现的。需要指出的是, 电子在炭黑颗粒之间的转移不仅是通过电子在直接接触的炭黑颗粒之间的转移来实现的, 还可以通过电子隧道效应来实现。根据电场辐射理论, 当炭黑颗粒之间的间距较小, 接近纳米级时, 颗粒之间可以产生很强的电场, 电子很容易在不同的颗粒之间发生跃迁, 从导电性角度分析这等同于颗粒之间的直接接触导电。由于温度较高 ( $> 160^\circ\text{C}$ ), 所以热激发的电子跃迁过程将对材料的导电性质起重要作用。由于高碳含量复合材料中的炭黑颗粒较多而且间距较小[图 2(b)和图 2(c)中的小白点代表炭黑颗粒或其聚集态], 所以这种作用将更明显, 这从一定程度上抵消了由于热膨胀差异引起的电阻率增加, 因此高碳含量复合材料的电阻率变化相对平缓, 表现出一定的温度稳定性。对低碳含量的复合材料而言, 由于炭黑颗粒数目相对较少, 间距较大[图 2(a)], 由于升温而促进的电子跃迁过程不明显, 无法补偿由于组分热膨胀性差异引起的对导电通路的破坏作用, 因此材料电阻率随温度升高而迅速增加。

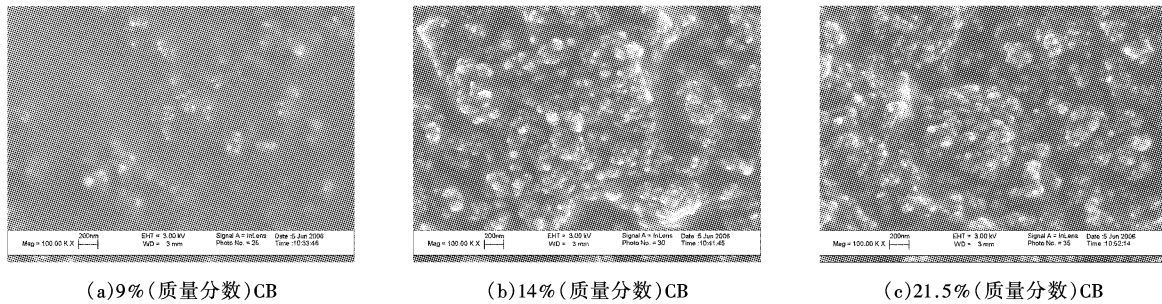


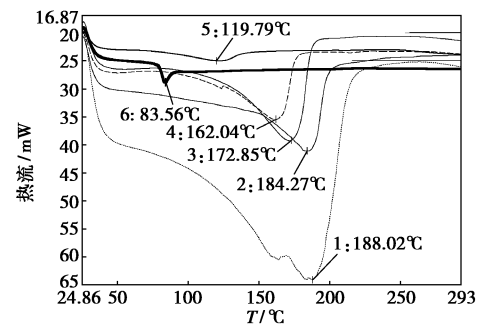
图2 材料的扫描电镜图

图1还说明在低温条件下( $< 80^{\circ}\text{C}$ )含14%和19%的炭黑复合材料电阻率的温度稳定性相对较高。这可能是受复合材料在固化反应(羟基与氰基的亲核加成反应)过程中形成的交联链的数目所影响的。因为在低温条件下热激发的电子跃迁对导电通路的影响相对较小,材料电阻率受聚合物分子的旋转或振动影响较大。聚合物分子链的这种振动和转动,将对已形成的导电通路有破坏作用,引起电阻率的增加。随着炭黑用量的增加,在固化反应时炭黑和二氧化硅[ $m(\text{炭黑}):m(\text{二氧化硅})=2:1$ ]颗粒将在材料中占据发生交联反应的羟基和异氰酸酯之间的空间,降低了它们之间相互靠近并发生化学反应的可能性,因而材料中形成交联链较少。而低碳含量的复合材料中由于聚合物分子间的交联度较高,形成了较多的交联链,在升温时分子运动的自由度下降,减缓了其对炭黑形成的导电通路的破坏作用,因此低碳含量材料的输出电阻率随温度变化较小。

### 2.3 炭黑和二氧化硅用量对交联度的影响

采用红外光谱技术对固化过程中发生的亲核加成反应进行了进一步研究。由于炭黑对红外光谱有较强的散射和吸收作用,实验中使用同样量的二氧化硅代替炭黑[ $m(\text{炭黑}):m(\text{二氧化硅})=2:1$ ]来研究该化学反应;由于炭黑和二氧化硅都没有参与亲核加成反应,因此不会影响实验结果的有效性。结果表明,随着二氧化硅用量的增加,交联反应度下降<sup>[12]</sup>。实验中采用差示扫描热量法(DSC)对交联产物进行了熔融曲线测定,结果见图3。

从图3发现,所用环氧树脂聚合物的熔融峰出现在 $83.5^{\circ}\text{C}$ ,而交联后聚合物的熔融温度明显提高( $119\sim 188^{\circ}\text{C}$ ),说明环氧树脂高分子聚合物与交联剂异佛尔酮二异氰酸酯之间发生了交联反应。因为交联反应后聚合物分子质量变大,相应的熔融温度也有所升高。从图3还可发现,随着二氧化硅用量的增加,经交联反应后聚合物的熔融温度逐渐下降。



二氧化硅质量/g: 1—0.54; 2—0.81; 3—0.97; 4—1.08;  
5—1.35; 6—纯环氧树脂聚合物

图3 材料的DSC加热曲线

这从另一个侧面证实了前面提出的关于炭黑用量对材料电阻率温度稳定性的影响:随着复合材料中炭黑用量的增加,炭黑和二氧化硅将占据越来越多的空间,降低了异氰酸酯与羟基靠近并发生交联反应的可能性,增强了聚合物分子运动的自由度,对材料中形成的导电通路产生较强的破坏作用,导致较差的电阻率温度稳定性( $< 80^{\circ}\text{C}$ )。

### 3 结语

由于环氧树脂的热膨胀系数要高于炭黑的热膨胀系数,炭黑/环氧树脂复合材料电阻率表现出正的温度系数效应。同时,材料电阻率的温度稳定性还受炭黑用量的影响。炭黑用量的增加将会降低聚合物分子与交联剂靠近并发生亲核加成反应形成交联链的可能性,提高了聚合物分子的运动自由度,增强了其对导电通路的破坏作用,导致材料在升温时电阻率的增加;与此同时,随着炭黑用量的增加,材料中炭黑颗粒的间距变小,升高温度对热激发的电子跃迁过程有明显的促进作用,导致材料电阻率下降。因此材料电阻率的温度稳定性是上述过程竞争的结果:在低温时,低碳黑材料电阻率的温度稳定较好;在高温时高炭黑材料电阻率受温度影响较小。

(下转第49页)

采用批实验法对土样进行萃取,用重量法测定不同萃取时间的含油量,含油量不再发生变化可以视为脱附过程达到平衡。

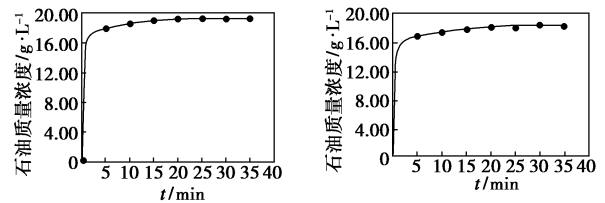
等温脱附实验:取土样 10 g 加入 80 mL 乙酸乙酯和复合溶剂中,在  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  下进行萃取,摇床萃取平衡时间 60 min。取上清液备用,采用重量法分别测固液相含油量。将上述萃取液按不同稀释度进行稀释,在萃取条件维持不变情况下,重复萃取实验,并测定固液相中的含油量。

## 2 结果与讨论

污染物由土壤颗粒内部及表面扩散或迁移到液相中,可以用不同的脱附等温式描述。由于污染物与土壤颗粒的性质和结构因脱附条件的不同而异,其脱附等温曲线反映污染物在土壤中脱附机理的信息<sup>[7,10]</sup>。常见的有 Henry 线性平衡模型、Langmuir 平衡模型、Freundlich 平衡模型和 Temkin 平衡模型等。

### 2.1 脱附动力学

在  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  和液固比为 6:1 的条件下<sup>[11]</sup>,按以下不同萃取时间:5、10、15、20、25、30、35 min,用复合溶剂 TU-A 和乙酸乙酯对石油污染土壤进行洗脱。考察土壤中的石油组分在 2 种不同介质中的脱附动力学,结果如图 1 所示。



(a) 在复合溶剂 TU-A 中

(b) 在乙酸乙酯中

图 1 油分在复合溶剂 TU-A 和乙酸乙酯中的脱附动力学

通过 2 种不同有机溶剂在  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  时的平衡脱附实验数据得出:有机溶剂在 25 min 油浓度不再发生变化,表明固液相中石油含量相对不变,可以认为脱附处于平衡状态,该平衡是一个动态平衡过程。土壤中污染物的脱附过程是一个快速反应过程,大约 80% 的污染物在 5 min 内得到脱附,其余部分可在 30 min 左右脱附。根据相似相溶原理,石油在烷烃溶剂中的溶解度高于乙酸乙酯,在相同时间下复合溶剂的脱除量高于乙酸乙酯。

### 2.2 等温脱附模型和平衡参数确定

土壤对污染物的脱附过程是一个动态平衡过程,在一定的温度下,当脱附达到平衡时土壤颗粒中的污染物浓度  $C_s$  与有机溶剂中溶质的平衡浓度  $C_e$  之间的关系称为脱附等温模型。

(上接第 47 页)

### 参考文献

- [1] Hao X Y, Gai G S, Yang W. Development of the conductive polymer matrix composite with low concentration of the conductive filler[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 109(1): 15 - 19.
- [2] Ai-Saleh M H, Sundararaj U. Electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness of PP/PS polymer blends containing high structure carbon black[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2008, 293(7): 621 - 630.
- [3] Knite M, Teteris V, Kiploka A, *et al.* Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials[J]. *Sensors and Actuators: A Physical*, 2004, 110(1/2/3): 142 - 149.
- [4] 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: 2700 - 2706.
- [5] Job A E, Oliveira F A, Alves N, *et al.* Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure sensors[J]. *Synthetic Metals*, 2003, 135(1/2/3): 99 - 100.
- [6] Wang L H, Ding T H, Wang P. Effects of conductive phase content on critical pressure of carbon black filled silicone rubber composite[J]. *Sensors and Actuators: A Physical*, 2007, 135(2): 587 - 592.
- [7] Zhang R, Baxendale M, Peijs T. Universal resistivity-strain dependence of carbon nanotube/polymer composites[J]. *Physical Review: B*, 2007, 76(19): 195433.
- [8] Choi S S, Nah C, Lee S G. Effect of filler-filler interaction on rheological behaviour of natural rubber compounds filled with both carbon black and silica[J]. *Polymer International*, 2003, 52(1): 23 - 28.
- [9] Kang S, Hong S, Choe C R, *et al.* Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process[J]. *Polymer*, 2001, 42(3): 879 - 887.
- [10] Leder G, Ladwig T, Valter V, *et al.* New effects of fumed silica in modern coatings[J]. *Prog Org Coatings*, 2002, 45(2/3): 139 - 144.
- [11] Eitlinger M, Ladwig T, Weise A. Surface modified fumed silicas for modern coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2000, 40(1/2/3/4): 31 - 34.
- [12] Zhang W, Blackburn R S, Dehghani-Sani A A. Electrical conductivity of epoxy resin-carbon black-silica nanocomposites: Effect of silica concentration and analysis of polymer curing reaction by FT-IR[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(10): 949 - 952.
- [13] Dai K, Li Z M, Xu X B. Electrically conductive in situ microfibrillar composite with a selective carbon black distribution: An unusual resistivity-temperature behavior upon cooling[J]. *Polymer*, 2008, 49(4): 1037 - 1048.
- [14] Xu X B, Li Z M, Dai I K. Anomalous attenuation of the positive temperature coefficient of resistivity in a carbon-black-filled polymer composite with electrically conductive in situ microfibrils[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(3): 032105. ■