

# 聚合物基导电复合材料的研究现状

贺江平, 钟发春, 邓建国, 朱敬芝, 孙素明, 王宪忠

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

**摘要** 在概述聚合物基导电复合材料的理论和实验研究成果的基础上, 讨论了碳系和金属系填料的优缺点。进一步指出低熔点合金是一类极有前途的导电填料, 因为低熔点合金在改善聚合物基导电复合材料的加工性能, 提高导电性能、导热性能和力学性能方面具有其它填料不可替代的作用; 而且其在复合材料中的形态可以通过加工过程进行控制, 如原位微细化和原位微纤化。最后提出了低熔点合金/聚合物导电复合材料发展中需要解决的几个技术问题。

**关键词** 聚合物 低熔点合金 导电复合材料

## Current Status of Research on Conductive Polymer Composites

HE Jiangping, ZHONG Fachun, DENG Jianguo, ZHU Jingzhi, SUN Sumin, WANG Xianzhong

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang, 621900)

**Abstract** Based on the results of experimental and theoretical research on conductive polymer composites, the advantages and disadvantages of carbonic and metallic conductive fillers are discussed. It is indicated that Low-melting-point alloys (LMPAs) are promising conductive fillers, because LMPAs are able to simultaneously improve processing properties, conductive properties and mechanical properties, furthermore, their morphology and size in composite can be controlled during processing, for example, be fragmented in-situ or be microfibrized in-situ. Eventually, scientific and technical problems that need to be resolved to develop the LMPA/polymer composites are proposed.

**Key word** polymer, low-melting-point alloy, electrically conductive composite

## 0 引言

聚合物基导电复合材料是在聚合物基体中加入本征型导电聚合物或导电填料, 采用物理或化学方法复合后而得到的多相复合材料。与传统的导电材料金属相比, 聚合物基导电复合材料具有重量轻、易加工成各种复杂形状、耐腐蚀, 以及电阻率可在较大范围内调节等特点。聚合物基导电复合材料可用作电磁屏蔽材料、燃料电池的双极板材料、自限温加热材料、过流保护材料等, 在国民经济和国防军工的诸多领域具有广泛的用途和广阔的市场前景。开展聚合物基导电复合材料的研究和开发具有良好的社会效益和经济效益。美国对聚合物基导电复合材料的需求量每年以 20%~30% 的速度递增, 发展潜力十分巨大。在日本, 聚合物基导电复合材料也获得了广泛的应用, 有关研究课题被列为通产省制定的“21 世纪产业基础技术研究开发”中 12 项优先科研项目之一<sup>[1]</sup>。

## 1 评价聚合物基导电复合材料导电性能的物理量及其影响因素

迄今为止, 在聚合物基导电复合材料领域已经开展了大量研究。这些研究表明, 聚合物基导电复合材料的导电率(电阻率的倒数)与复合材料中导电填料的含量有关。随着导电填料体积分数的增加, 在初期, 复合材料的导电率缓慢增大; 当导电填料的用量达到某个临界值( $V_c$ )时, 复合材料的导电率发生几个数量级的突变,  $V_c$  被称为逾渗阈值。随着导电填料用量的进一步增加, 复合材料的导电率又增加缓慢。理

论研究与实验研究表明, 逾渗阈值不仅与导电填料的种类有关, 还与导电填料的几何形状、长径比、尺寸有关。填料的长径比越大, 复合材料的逾渗阈值越低; 填料的尺寸越小, 复合材料的逾渗阈值越低<sup>[2]</sup>。低逾渗阈值是聚合物基导电复合材料研究的目标之一, 因为逾渗阈值低意味着在较低的填料用量时复合材料就可以从绝缘材料转变为导电材料。这样不仅可以降低成本, 还可以避免填料用量过大引起的材料力学性能变坏。人们在追求低逾渗阈值的同时, 还要追求填料体积用量超过  $V_c$  后复合材料的导电率, 它与导电填料的种类有关。如炭黑填充的聚合物复合材料的导电率最高达到  $0.1 \sim 1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 而银粉填充聚合物复合材料的导电率最高可达  $10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ <sup>[3]</sup>。

## 2 聚合物基导电复合材料中导电填料的应用技术现状

根据化学组成, 可以将导电填料分为碳素系列、金属及合金系列、金属氧化物系列。碳系填料如碳纤维、炭黑、石墨以及近年来出现的碳纳米管, 具有密度低、来源广泛、价格低廉(除碳纳米管外)等优点, 在聚合物基导电复合材料领域得到大量应用。但是, 碳系填料本身的导电率低, 通常在  $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  数量级, 因此, 在均衡导电性能和力学性能的情况下, 复合材料的导电率仅为  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  左右, 此时填料的体积含量为 20% 左右<sup>[3]</sup>。

与碳系填料相比, 金属填料具有较高的导电率, 约  $10^6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 对制备高导电率复合材料具有独特的优势。金属填料主要有金属粉末、金属纤维和金属合金。常用的金属粉末

有银粉、铜粉和镍粉,例如,美国军方早在 20 世纪 60 年代就将银粉填充的聚合物复合材料用于电磁屏蔽<sup>[4]</sup>。这几种金属粉末各有特点,但它们的共同缺点是需要很高的填充量,逾渗阈值约为 40%~50%,导致复合材料高密度、高成本和低力学性能。与金属粉末相比,金属纤维具有较大的长径比,更容易形成导电网络,复合材料具有更低的逾渗阈值,在相同含量的条件下,复合材料具有更高的导电率。常用的金属纤维有黄铜纤维、铁纤维、不锈钢纤维,例如,日本钟纺公司将铁纤维与尼龙、聚丙烯、聚碳酸酯复合制备了导电复合材料;美国 Brunswick 公司用不锈钢纤维作导电填料生产导电复合材料;日本日立化成和钟纺公司利用黄铜纤维作填料生产导电复合材料<sup>[5]</sup>。金属纤维填充聚合物复合材料是一类比较有前途的聚合物基导电复合材料,但金属纤维的制备难度较大,而且在复合材料加工过程中金属纤维容易沉积,且容易折断<sup>[3]</sup>。为了将金属材料的高导电率特性与无机非金属材料低成本、低密度、大长径比和小尺寸特性相结合,人们进行了将金属镀于玻璃纤维、碳纤维、碳纳米管表面的尝试<sup>[3]</sup>。但在复合加工过程中,表面涂镀的金属层容易脱落,从而使填料的导电性降低。将金属填料纳米化后与聚合物复合,将可能消除填料在加工过程中的沉积,并降低逾渗阈值、提高复合材料的导电率,同时提高复合材料的力学性能。但是,由于团聚,纳米粒子在聚合物中的高度分散是很困难的。并且,由于纳米金属粒子表面原子极高的化学活性,在与聚合物混合的前期,在热和氧的共同作用下,纳米金属粒子的表面极易氧化,从而失去导电性<sup>[6]</sup>。

若用具有低熔点的金属 (low-melting-point metal, LMPM) 或合金 (low-melting-point alloy, LMPA) 作为导电填料,在聚合物熔融加工条件下,金属处于液态,可以改善聚合物的加工流动性能,而不像固态填料那样使加工性能变坏,这种特性将十分有利于成型薄壁、形状复杂的制品。不仅如此,在加工过程中强剪切的作用下,液态金属被细化成纳米尺寸的粒子,在一定加工条件下,还可以使微细化的金属液滴纤维化,从而制备具有低逾渗阈值、高导电率的复合材料。同时,由于纳米粒子是在聚合物熔体中形成的,在聚合物熔体的包覆和隔离下可以避免金属的氧化。

据报道,国外有人将锌-锡合金用于聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)与苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物(ABS)的共混物、聚丙烯(PP),将锌-铝合金用于聚醚醚酮(PEEK),以制备低熔点合金/聚合物导电复合材料,还有将 Bi、Sb、Sn 的合金与聚合物注射成型制备电磁屏蔽材料。研究表明,将低熔点合金与聚合物复合,在加工过程中不会发生金属纤维或金属薄片那样的折断和成团,对基体的加工性能几乎没有影响,设备磨损小,复合材料的物理性能也更好。美国普林斯顿聚合物实验室的科学家用 Zn-Sn 合金与 PP 复合,制得了低电阻(0.3)、高屏蔽效果(1000MHz 时,40dB)和良好综合性能的材料<sup>[7-9]</sup>。Bormashenko 等研究了线性低密度聚乙烯(LDPE)/LMPA 二元体系和 LDPE/LMPA/CB(炭黑)三元体系的制备工艺、结构和性能。结果表明,在加工过程中,LMPA 导致 LDPE 结构的改变和炭黑的氧化。低熔点合金在复合体系的加工过程中能够形成图 1 所示的微纤,该加工过

程甚至被视为制备低熔点金属微细粒子的一种新方法。低熔点合金与聚合物复合的另外一种形式是制备胶粘剂。为降低颗粒之间的接触电阻,改善导电性能,将低熔点合金用于导电胶中。在固化过程中,随温度的升高,金属颗粒之间形成连接,从而降低材料的电阻率。低熔点合金与聚合物复合不仅用于制备具有高导电率的复合材料,还用于制备具有高导热率的复合材料。在日本,低熔点合金与聚合物复合制备的高导热率塑料已经开发成功<sup>[10-15]</sup>。

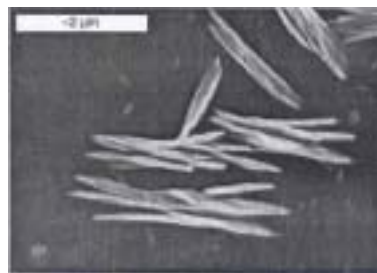


图 1 低熔点合金/聚合物复合材料中的合金微纤

Fig.1 Microfibers in composite consisting of low-melting-point alloy and polymer

在国内,开展类似研究的主要有武汉理工大学的熊传溪研究小组,在研究中采用的聚合物为 PP,低熔点合金为 Sn-Pb 合金,也采用了低熔点金属 Sn。他们对 Sn(Sn-Pb)/PP 体系中金属相在加工过程中的形态变化、复合材料的加工性能、电学性能和力学性能等进行了比较全面的研究。结果表明,金属相能够显著提高 PP 的加工性能;金属相可以被细化为尺寸低于 100nm 的粒子,此时复合材料的逾渗阈值约为 5%左右,这远远低于粒子尺寸大于 10 $\mu$ m 时的 35%;金属相用量超过逾渗值后,复合材料的导电率高于 10S $\cdot$ cm<sup>-1</sup>;若将挤出物进行拉伸(文献中拉伸比固定为 1-5),可使逾渗值降低至 1%~2%,在这种情况下,复合材料的力学性能大大高于 PP 本身<sup>[16-21]</sup>。

此外,国内还有湖北工业大学的孙义明小组进行了低熔点合金/聚合物复合材料方面的研究,所用的聚合物主要为聚烯烃类通用塑料,采用的低熔点合金主要有 Bi-Pb、Sn-Pb 合金,研究工作比较全面<sup>[22,23]</sup>。国内还有人通过球磨的方法将 Sn-Pb 合金分别与聚苯乙烯(PS)和高密度聚乙烯(HDPE)复合,研究了复合材料的导电性能,发现 Sn-Pb/PS 体系具有高强度 PTC(正温度系数)效应,而 Sn-Pb/HDPE 表现出两次 PTC 效应,这些现象与 Sn-Pb 合金在熔点处的相变有关<sup>[24]</sup>。

由上述工作可以看出,将低熔点合金与聚合物复合,的确可以改善聚合物的加工性能;在适当的制备条件下,所得复合材料具有低的逾渗阈值、高的导电率,同时还具有优良的力学性能。即使材料的加工性能与使用性能得到完美的统一,是其它任何填料体系诸如炭黑、碳纤维、金属纤维、金属薄片等所不及的。国外这方面的工作开展得比较早,目前已经有可以使用的产品出现。而国内这方面的工作开展较晚,数量极少,而且研究中所用的聚合物基体仅仅局限在个别通用塑料,所用金属合金多为含铅的合金,而许多国家对塑料中的铅含量有着严格的限制。为进一步提高低熔点合金/聚合物导电复合材料的性能,研制同时具有强的抗氧化性、

高导电率、高力学性能、熔点满足加工需要的低熔点合金是一个基础性的课题；进一步减小复合材料中金属粒子尺寸、增大微纤长径比是一项必须深入开展的工作。

### 3 结语

总之,低熔点合金/聚合物导电复合材料是聚合物基导电复合材料的一个重要分支,它以其特殊的使用性能(高导电率、高加热功率、高导热系数、高力学性能)在国防科技和国民经济的众多领域具有广阔的应用前景,是一种重要的军民两用材料。为了早日实现低熔点合金/聚合物导电复合材料在我国的产业化,从以上几个方面大力开展研究是十分必要的。

### 参考文献

- 1 龚文化, 曾黎明. 聚合物基导电复合材料研究进展. 化工新型材料, 2002, 30(4): 38
- 2 熊传溪, 闻荻江. 聚合物基导电复合材料的导电机理. 玻璃钢/复合材料, 1998, 5: 36
- 3 赵泽卿, 陈小立. 高分子材料导电和抗静电技术及应用. 北京: 中国纺织出版社, 2006
- 4 王锦成. 电磁屏蔽材料的屏蔽原理及研究现状. 化工新型材料, 2002, 30(7): 16
- 5 杜仕国, 李文钊. 聚合物基电磁屏蔽复合材料. 磁性材料及器件, 2000, 31(5): 40
- 6 贺江平, 邓建国. 纳米铜/聚苯乙烯复合材料的制备、结构形态和性能. 2007年全国高分子学术论文报告会论文集, 2007
- 7 郦华兴, 王松林. 金属填充导电高分子材料研究进展. 中国塑料, 1995, 13(1): 18
- 8 周秀芹. 导电电磁屏蔽塑料研究新进展. 化工时刊, 2006, 20(1): 62
- 9 何益艳, 杜仕国. 电磁屏蔽导电塑料的研究进展. 材料导报, 2003, 17(2): 49
- 10 Bormashenko Edward. Development of a novel composite based on polyethylene and low-melting-point metal alloy. Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 2002. 465
- 11 Bormashenko E. Novel method of low-melting metal micropowders fabrication. Journal of materials processing technology, 2005, 168: 367
- 12 Jong-Min Kim. New electrically conductive adhesives filled with low-melting-point alloy fillers. Mater Transs, 2004, 45(1): 157
- 13 Lu Daoqiang. Isotropic conductive adhesives filled with low-melting-point alloy fillers. IEEE Trans Electron Packag Manuf., 2000, 23(3): 185
- 14 Lu Daoqiang. Development of conductive adhesives filled with low-melting-point alloy fillers. Proceedings-International Symposium on Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces, 2000.7
- 15 Yasuda Masahiro. Self-organized joining assembly process by electrically conductive adhesive using low melting point fillers. Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics", 10<sup>th</sup>, 2004.183
- 16 熊传溪, 闻荻江. 聚丙烯-锡复合材料的研究. 复合材料学报, 1999, 16(3): 40
- 17 熊传溪, 闻荻江. LMPM/PP 原位复合材料微纤结构的形成. 材料导报, 1998, 12(3): 60
- 18 Xiong Chuanxi, Yang Xiaoli. Dispersion and in situ formed fiber of low-melting point metals in polymer. J Wuhan University of Technology, 1998, 13(4): 36
- 19 熊传溪, 闻荻江. LMPM/PP 复合材料中 PP 的晶型结构. 中国塑料, 1999, 13(4): 24
- 20 熊传溪, 杨小利. LMPM/PP 原位复合材料的力学强度. 武汉工业大学学报, 1999, 21(4): 13
- 21 熊传溪, 闻荻江. LMPM/PP 复合材料的导电性能. 功能高分子学报, 1998, 11(4): 467
- 22 孙义明, 孟庆浩. 低熔点双组分合金填充聚烯烃结晶性能研究. 现代塑料加工应用, 2004, 16(4): 4
- 23 孙义明, 孟庆浩. 低熔点双组分合金填充 HDPE 导电性能研究. 现代塑料加工应用, 2004, 16(5): 9
- 24 刘静, 潘頔. Sn-Pb 合金填充聚合物导电复合材料的 PTC 效应. 复合材料学报, 2002, 19(6): 116