

# 碳黑/聚酯纤维非连续性导电行为研究\*

金欣<sup>1,2\*\*</sup> 肖长发<sup>1</sup> 俞传坤<sup>2</sup> 谢淳<sup>2</sup>

1. 天津工业大学改性与功能纤维重点实验室 天津 300160

2. 荣盛石化股份有限公司 杭州 311247

**摘要** 以熔体纺丝方法制备了碳黑/聚酯 (CB/PET) 导电纤维, 分析了偶联剂对 CB/PET 纤维渗流阈值和  $T_g$  的影响, 研究了碳黑含量与 CB/PET 纤维热性能和导电性能的关系。结果表明碳黑经偶联剂处理后, CB/PET 纤维的渗流阈值和  $T_g$  均有所降低; 碳黑含量对 CB/PET 纤维的性能影响显著, 即随碳黑含量增加, CB/PET 纤维的正效温度系数效应向高温移动; 当碳黑含量为 11% 时, CB/PET 纤维表现为较明显的正效拉力系数效应。

**关键词** 有机高分子材料, 导电纤维, 导电性能, 碳黑, 渗流阈值

**分类号** TQ342

**文章编号** 1005-3093(2010)03-0311-04

## Non-continuous Conductive Behavior of CB/PET Fiber

JIN Xin<sup>1,2\*\*</sup> XIAO Changfa<sup>1</sup> YU Chuankun<sup>2</sup> XIE Chun<sup>2</sup>

1. Tianjin Municipal Key Laboratory of Fiber Modification and Functional Fiber,  
Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160

2. Rongsheng Petrochemical Co., Ltd., Hangzhou 311247

\* Supported by the Technology Research and Development Program of Tianjin No.06TXTJJC14402.

Manuscript received October 12, 2009; in revised form April 8, 2010.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(022)24528055, E-mail: jinxin29@126.com

**ABSTRACT** Carbon black/polyester (CB/PET) electrically conductive fibers were prepared by melt-spun method. The effect of coupling agent on the percolation threshold concentration and  $T_g$  of CB/PET fiber was discussed, and the relationship of CB content with thermal and electrical properties of CB/PET fibers was investigated. The results showed that percolation threshold content and  $T_g$  of CB/PET fiber were decreased after CB being treated by coupling agent. And CB content has a strong effect on the properties of CB/PET fiber, i.e. the positive temperature coefficient effect of CB/PET fiber moves to higher temperature with CB content increasing; CB/PET fiber has a strong positive strain coefficient effect when CB content is 11%.

**KEY WORDS** organic polymer materials, electrically conductive fiber, electrical property, carbon black, percolation threshold value

导电纤维的种类较多, 其中导电粒子填充型纤维的导电性能受许多因素影响和制约, 如导电粒子的种类及结构、聚合物的种类及性质、聚合物与导电粒子之间的相互作用以及加工工艺等因素<sup>[1]</sup>。此外, 导电粒子填充型纤维的导电性能还依赖于温度场和其它外场(如压力场、交流电场)的影响, 其电阻的外场响应与导电网络的形态变化密切相关。当温度或压力等发生变化时, 其电阻会发生非连续性变化, 利用这一特性可将导电纤维制成各种传感器, 将温度、压

力等外界刺激转换为电信号<sup>[2,3]</sup>。目前有关导电粒子填充型塑料的非连续性导电行为的研究较多。Xiong等<sup>[4-6]</sup>对碳黑/聚偏氟乙烯、碳黑/聚氨酯、碳黑/聚酯等复合材料体系电阻率与温度的关系进行了分析, 表明碳黑填充复合材料的电阻随温度升高而增大, 并且在碳黑含量达到特定值时电阻骤然增大, 体系表现为“正效温度系数效应”(PTC)。Hussain等<sup>[7-9]</sup>对单轴压力与碳黑/聚乙烯、碳黑/硅橡胶/高密度聚乙烯体系电阻的关系进行了考察, 表明在当受外界压力作用时, 导电粒子之间的间距减小, 从而使复合材料的电阻降低, 表现为“负效压力系数效应”。

虽然导电纤维应用于传感器的研究成为热点之一, 但是对于导电纤维的非连续性导电行为的研究还

\* 天津市科技发展计划 06TXTJJC14402 资助项目。

2009 年 10 月 12 日收到初稿; 2010 年 4 月 8 日收到修改稿。

本文联系人: 金欣

不多。Xue 等<sup>[10]</sup>采用气相沉积聚合方法制备了聚吡咯/聚己内酰胺纤维,并对纤维在单轴拉伸情况下电阻与应变的关系进行了研究,结果表明该纤维电阻在单轴拉伸过程中电阻出现线性增大;谢长琼等<sup>[11]</sup>采用挤出成型的方法制备了碳黑填充的 PET/PE 复合材料并在热拉伸后制得了纤维,研究了热拉伸比对 PET/PE/CB 复合导电体系 PTC 效应的影响,结果表明热拉伸比增加后,复合体系的 PTC 效应延后 5 °C;作者<sup>[12]</sup>曾对单轴拉伸对碳黑/聚己内酰胺纤维电阻的影响进行了研究。本文首先以双螺杆挤出机制备碳黑/聚酯 (CB/PET) 母粒,然后采用熔融纺丝技术制备出不同含量碳黑填充型聚酯导电纤维。对碳黑/聚酯纤维的渗流阈值和热性能进行研究;考察不同碳黑填充量下,纤维电阻与温度和拉伸率的关系。

## 1 实验方法

原料与试剂:碳黑 (CB),山东临淄华光化工厂,原生粒子粒径 29 nm, DBP 吸收值 380 mL/100 g,密度 1.92 g/cm<sup>3</sup>;聚酯 (PET) 粉状料,济南化纤集团公司,纤维级,  $[\eta]=0.67$ ;钛酸酯偶联剂,南京曙光化工有限公司。

将碳黑在高速混合机中 (8000 r/min) 充分分散后,以雾状形式将钛酸酯偶联剂喷到碳黑中并在一定温度下对碳黑处理一定时间。将碳黑、分散剂和 PET 粉状料按一定质量比在高速搅拌机中混合后,经双螺杆挤出机 ( $D=30$  mm,  $L/D=37$ ) 熔融共混,再经切粒机制成 CB/PET 导电母粒。将制备的 CB/PET 导电母粒在真空干燥箱中充分干燥后,用小型单螺杆纺丝机 ( $\Phi=20$  mm,  $L/D=25$ ) 在 270–280 °C 下熔融纺丝制备 CB/PET 导电纤维,纺丝速度 150 m/min 左右。

用 DMA-242 型动态粘弹谱仪进行纤维试样的动态力学性能分析 (DMA),测试频率 1 Hz,升温速率 5 °C/min。用 DSC7 差示扫描量热 (DSC) 仪测试纤维试样的热性能,升温速率 10 °C/min,氮气保护。用恒温烘箱进行程序升温,升温速率 3 °C/min,测试每一升温过程最后阶段纤维试样的电阻。按文献<sup>[12]</sup>所述方法用 DZ2631 型绝缘电阻仪测试纤维电阻  $R(\Omega)$ ,体积比电阻  $\rho = RS/L$ ,其中  $S$  为纤维试样横截面积 (cm<sup>2</sup>),  $L$  为纤维试样长度 (cm),测试温度 20 °C,相对湿度 50%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CB/PET 纤维的渗流阈值

图 1 为 CB/PET 纤维的渗流曲线。可见,未含偶联剂 CB/PET 纤维的渗流阈值约 15%,含偶联剂 CB/PET 纤维的渗流阈值降至约 12%。当碳黑含量为 12% 时,未含偶联剂纤维的体积比电阻值为

$1.12 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ,而含偶联剂纤维的体积比电阻值降至  $1.86 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 。这主要是由于经偶联剂处理后碳黑粒子本身电阻减小以及偶联剂处理后碳黑在聚酯中分散得更均匀、有利于形成导电网络有关<sup>[1]</sup>。

图 2 为碳黑含量 15% 的 CB/PET 纤维 DMA 谱图。由图可知,含偶联剂纤维的  $\tan \delta$  转变峰 ( $T_g$ ) 出现在 77.9 °C,未含偶联剂纤维为 85.7 °C,表明经偶联剂处理后碳黑粒子与聚酯大分子的相互作用增强,碳黑粒子在纤维大分子之间起到增塑剂作用,有利于大分子链段的运动,使  $T_g$  向低温一侧偏移。同时,  $\tan \delta$  转变峰变宽,表明碳黑粒子与纤维大分子的相互作用并非均一,呈现一较宽且弥散的转变温度区间。

### 2.2 CB/PET 纤维热性能

图 3 和表 1 分别为纤维试样的 DSC 谱图和数据。谱图中均出现两个峰,即在熔融峰之前出现一冷结晶峰,随碳黑含量增加,纤维熔点略有降低。由表 1 可见,与 PET 纤维相比,含碳黑纤维试样的熔点降低约 10 °C,冷结晶温度降低约 38 °C,而结晶度略有增加。在 CB/PET 纤维中,碳黑粒子可能充当成晶核,在 DSC 程序升温过程中,冻结的纤维大分子发生运动,由较为无序的状态向三维有序的结晶状态转

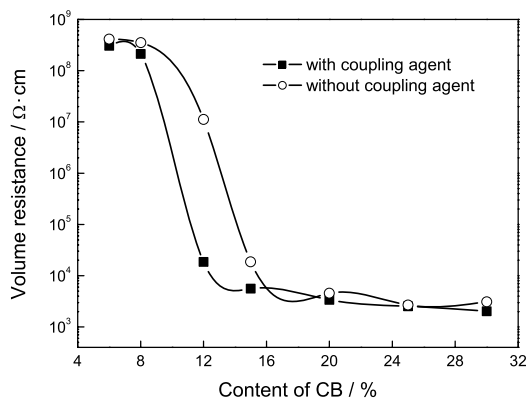


图 1 CB/PET 纤维的渗流曲线

Fig.1 The percolation threshold concentration of CB/PET fiber

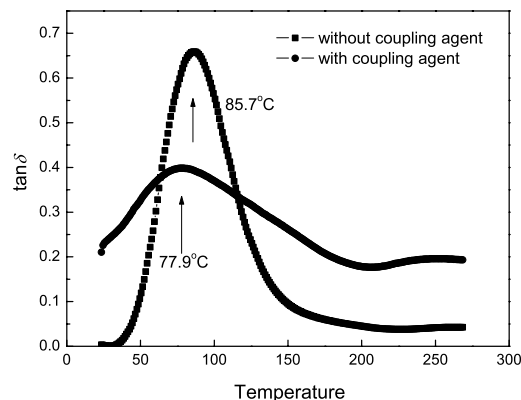


图 2 CB/PET 纤维的动态力学谱图

Fig.2 DMA spectrum of CB/PET fiber

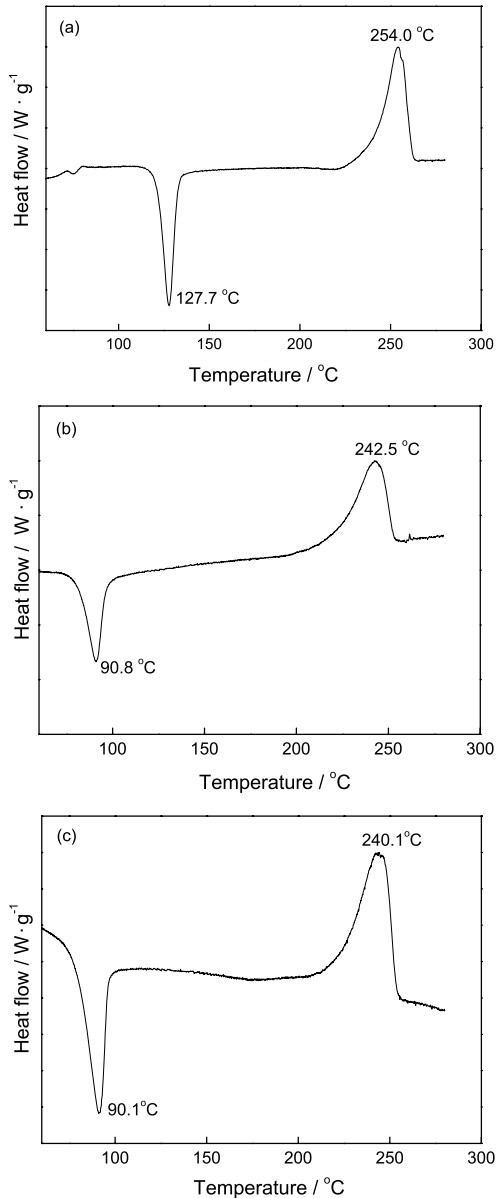


图 3 不同碳黑含量 CB/PET 纤维 DSC 谱图

Fig.3 DSC curves of CB/PET fiber with various CB contents, (a) 0%; (b) 9%; (c) 12%

表 1 碳黑含量与聚酯纤维热性能的关系

Table 1 Relations between CB content and thermal properties of PET fiber

CB content/%	0	9	12
Melt temperature/°C	253.99	242.50	240.14
Crystallinity/%	17.20	18.74	18.82
Cold crystallized temperature/°C	127.7	90.75	90.05

变, 因晶核数量增多, 结晶更易发生, 所以结晶温度明显向低温一侧偏移。但在本文研究条件下, 碳黑粒子含量的变化 (9% 到 12%) 对冷结晶温度的影响较小, 可能与碳黑粒子所起的晶核效应达到“饱和”有关。此外, 与 PET 纤维相比, CB/PET 纤维的结晶度略

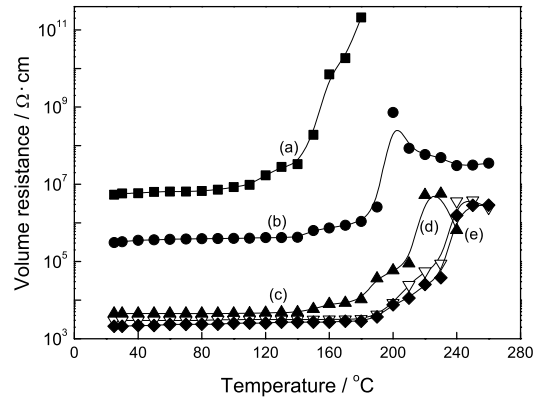


图 4 不同碳黑含量下 CB/PET 纤维的正效温度系数效应曲线

Fig.4 The PTC curves of CB/PET fiber at various CB contents, (a) 8%; (b) 11%; (c) 13%; (d) 20%; (e) 25%

有增大, 但结晶熔点明显降低, 表明虽然在 PET 中混入碳黑粒子后有利于 PET 结晶的形成, 但晶粒尺寸较小导致熔点较低 [13]。

### 2.3 CB/PET 纤维导电性能的温度依赖性

图 4 是不同碳黑含量的 CB/PET 纤维体积比电阻随温度的变化曲线 (含 2% 偶联剂)。由 2.1 节讨论可知, 含偶联剂 CB/PET 纤维的渗流阈值为 12% 左右。对于碳黑含量大于渗流阈值的 CB/PET 纤维 (见曲线 4c-e), 当温度升高到 PET 熔点附近时, 其体积比电阻有较大幅度增加, 产生较强的 PTC 效应。常温下碳黑粒子主要填充在聚酯的非晶相和晶相与非晶相相界面处, 而当温度升高至聚酯熔点附近时, 一方面聚酯大分子的热运动使体系体积膨胀, 导致大量碳黑粒子导电链的断裂及碳黑浓度的稀释; 另一方面聚酯晶相熔融导致非晶部分增加, 碳黑粒子浓度进一步稀释, 所以纤维体积比电阻在聚酯熔点附近突然增大 [1]。对于碳黑含量低于渗流阈值 (即碳黑含量为 8% 和 11%) 的 CB/PET 纤维, 其 PTC 转变温度向低温一侧偏移, 并低于聚酯熔点。这主要因聚酯热膨胀系数远大于碳黑热膨胀系数, 随温度升高, 聚酯体积膨胀导致碳黑浓度相对急剧降低 [14]。此外, 由图 4b、4c 可见, 当温度超过 PTC 转变温度后, 纤维电阻呈现负效温度系数效应, 即体积比电阻随温度升高而减小, 这可能与碳黑粒子的自团聚倾向有关 [15]。

### 2.4 CB/PET 纤维导电性能的拉伸依赖性

导电粒子填充纤维材料的导电性能不仅依赖于温度场, 还受其它外场 (如压力场、交流电场) 的影响, 其电阻的外场响应与导电网络的形态变化密切相关。在拉力作用下导电粒子填充材料发生弹性形变, 其电阻随拉伸应变增大而增大, 在某一临界应变下,

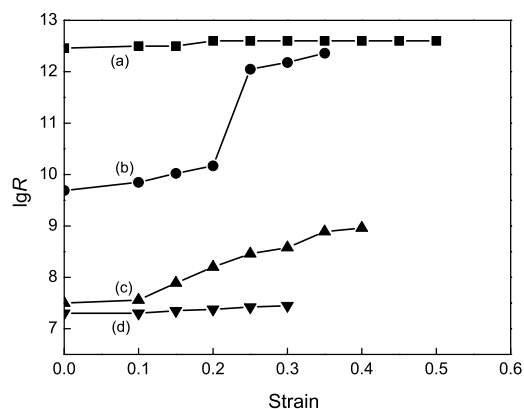


图5 不同碳黑含量 CB/PET 纤维电阻与应变的关系

Fig.5 Relationship between the resistance of CB/PET fibers and strain under various CB contents, (a) 8%; (b) 11%; (c) 13%; (d) 15%

电阻呈非线性增大,这一现象称为电阻“正效拉力系数”效应<sup>[16]</sup>。图5是不同碳黑含量下CB/PET纤维电阻随应变的变化曲线。可见,当碳黑含量较低或较高(8%和15%)时,在测试范围内,其电阻并不随应变增大而变化。当碳黑含量略低于渗流阈值(即碳黑含量11%)时,应变达某值时出现“正效拉力系数”效应。当碳黑含量略高于渗流阈值(即碳黑含量13%)时,纤维电阻随应变增加呈线性增加,“电阻正拉力系数”效应变得不明显。因此,碳黑含量对制备具有电阻“正效拉力系数”效应纤维有重要影响。

### 3 结 论

1. 碳黑经钛酸酯偶联剂处理后,所得碳黑/聚酯纤维的渗流阈值由15%降至12%,纤维的玻璃化转变温度向低温一侧偏移。随碳黑含量增加,碳黑/聚酯纤维冷结晶温度明显降低,熔点略有降低,而结晶度略有增加。

2. 碳黑/聚酯纤维表现为正效温度系数效应且随碳黑含量增加向高温一侧移动,即当碳黑含量低于渗流阈值时,碳黑/聚酯纤维的正效温度系数效应发生在低于聚酯熔点的温度;但碳黑含量大于渗流阈值时,正效温度效应发生温度提高到聚酯熔点附近;同时,碳黑/聚酯纤维的导电性能也受到拉伸的影响,当碳黑含量为11%时,碳黑/聚酯纤维的“正效拉力系数”效应较为明显。

### 参 考 文 献

- 1 J.C.Huang, Carbon black filled conducting polymer and polymer blends, *Advances in Polymer Technology*, **21**, 299(2002)
- 2 J.R.Li, J.R.Xu, M.Q.Zhang, Carbon black/polystyrene composites as candidates for gas sensing materials, *Carbon*, **41**, 2353(2003)

- 3 S.G.Chen, J.W.Hu, M.Q.Zhang, Gas sensitivity of carbon black/waterborne polyurethane composites, *Carbon*, **42**, 645(2004)
- 4 I.M.Harpaz, M.Nakis, Thermal-electric behavior (PTC) of carbon black-containing PVDF/UHMWPE and PVDF/XL-UHMWPE blends, *Polymer Engineering Science*, **41**, 205(2001)
- 5 C.Xiong, Z.Zhou, W.Xu, Polyurethane/carbon black composites with high positive temperature coefficient and low critical transformation temperature, *Carbon*, **43**, 1788(2005)
- 6 J.Y.FENG, Comment on “two-step PTC effect in immiscible polymer blends filled with carbon black”, *Journal Material Science*, **39**, 5561(2004)
- 7 M.Hussain, Y.H.Choa, K.Nihara, Fabrication process and electrical behavior of novel pressure-sensitive composites, *Composites: Part A*, **32**, 1689(2001)
- 8 SONG Yihu, ZHENG Qiang, LIU Xiaorui, External field dependence of resistivity for carbon black or craphite filled polyethylene conductive composites, *Chinese Journal of Materials Research*, **14**(2), 142(2000)  
(宋义虎, 郑强, 刘小蕊, 炭黑和石墨填充聚乙烯导电复合材料电阻的外场依赖性, *材料研究学报*, **14**(2), 142(2000))
- 9 WANG Peng, DING Tianhuai, XU Feng, Piezoresistivity of conductive composites filled by carbon black particles, *Acat Materiae Compositae Sinica*, **21**(6), 34(2004)  
(王鹏, 丁天怀, 徐峰, 炭黑填充型导电复合材料的压阻计算模型及实验验证, *复合材料学报*, **21**(6), 34(2004))
- 10 P.Xue, X.M.TAO, Electromechanical behaviour of fibers coated with an electrically conductive polymer, *Textile Res. J.*, **10**, 929(2004)
- 11 XIE Changqiong, The effect of hot stretching on morphology and properties of PET/PE/CB conductive composites, Master degree thesis, Sichuan Univesity, 2003  
(谢长琼, 热拉伸对PET/PE/CB复合导电体系形态与性能的影响, 硕士学位论文, 四川大学, 2003)
- 12 X.JIN, C.F.XIAO, Investigations on coating durability and tenso-resistive effect of carbon black-coated polycaprolactam fibers, *Journal of Materials Science*, **42**, 4384(2007)
- 13 WAN Weitao, YU Demei, SU Nannan, Nonisothermal crystallization kinetics of polypropylene filled with nano-CaCO<sub>3</sub>, *Polymeric Materials Science and Engineering*, **19**(6), 156(2003)  
(万伟涛, 于得梅, 苏楠楠, 纳米CaCO<sub>3</sub>填充聚丙烯的非等温结晶力学, *高分子材料科学与工程*, **19**(6), 156(2003))
- 14 H.Zois, L.Apekis, M.Omastova, Electrical properties of carbon-filled polymer composites, *Macromol. Symp.*, **170**, 249(2001)
- 15 X.S.Yi, J.Jin, X.L.Tao, Y.Pan, in: *Processing of 3rd China-Japan Seminar on Advanced Engineering Plastics*, Study on the time dependent resistance of carbon black-loaded polyethylene composites by isothermal annealing, edited by Polymer Alloys and Composites (Chengdu, 1998) p.66
- 16 V.G.Shevchenko, A.T.Ponomarenko, C.Klason, Strain sensitive polymer composite material, *Smart Mater. Structure*, **4**, 31(1995)