



高分子材料改性丛书

功能塑料

改性技术

张玉龙 齐贵亮 主编



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



高分子材料改性丛书

功能塑料改性技术

张玉龙 齐贵亮 主编



机械工业出版社

本书重点介绍常规导电塑料改性、本征导电发光塑料改性、压(热)电塑料改性、磁性塑料改性、热记忆(收缩)塑料改性、抗菌塑料改性及可降解塑料改性。并以实例形式介绍了每一种改性塑料的选材、配方设计、制备方法、性能分析和效果评价。内容详实,数据可靠、深入浅出,可仿效性强。

本书适用于塑料材料研发人员、产品设计、制造、销售人员以及教学人员阅读使用。

图书在版编目(CIP)数据

功能塑料改性技术/张玉龙,齐贵亮主编. —北京:机械工业出版社, 2006.9

(高分子材料改性丛书)

ISBN 7-111-20023-3

I. 功... II. ①张...②齐... III. 特种塑料-改性 IV. TQ324

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第120273号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:张秀恩 版式设计:冉晓华 责任校对:李秋荣

责任编辑:张秀恩 封面设计:陈沛 责任印制:杨曦

北京机工印刷厂印刷

2007年1月第1版第1次印刷

169mm×239mm·11.75印张·457千字

0 001—4 000册

定价:33.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

本社购书热线电话(010)68326294

编辑热线电话(010)68351729

封面无防伪标均为盗版

高分子材料改性丛书编委会

主 任：张玉龙

副主任：王化银 王喜梅 齐贵亮 李 萍 (按姓氏笔画)

主 审：张广玉

编 委：(按姓氏笔画)

马守诚	王化银	王永连	王 明	王喜梅	石 磊
帅 琦	邓 丽	艾克聪	曲万春	孙志敬	刘志成
齐贵亮	齐晓声	吴光宁	陈万社	陈晓东	陈 瑞
陈瑞华	陈耀波	李 军	李传清	李迎春	李桂变
李 萍	李 强	李惠元	杨艺竹	杨 耘	杨振强
肖 冰	宋志广	张广玉	张玉龙	张丽娜	张健康
张喜生	林 娜	金川川	庞丽丽	官周国	官 洁
夏 敏	侯京陵	姜晓菊	姬荣斌	郭 斌	贾书波
贾兴华	徐亚洲	黄 晖	韩志强	韩 辉	曾泉雁
路香兰	蔡志勇	潘 辉			

前 言

塑料的功能化研究与其工程化研究相同，一直是塑料行业研究的重点方向，也是进一步扩大塑料应用领域的重要举措。随着新技术在塑料功能化领域的应用，特别是塑料改性技术的发展，使得其品种不断丰富，性能不断提高，功能特性不断完善，基本形成较为完善的功能材料体系。从其发展过程中可以看出，材料改性技术是材料二次创新的重要手段，也是创新产品的必经之路。

为了推广和宣传近年来功能塑料改性成果，我们在收集国内外大量文献资料的基础上，结合自身研究经验，组织编写了《功能塑料改性技术》一书。全书共分7章，重点介绍常规导电塑料改性、本征导电发光塑料改性、压（热）电塑料改性、磁性塑料改性、热记忆（收缩）塑料改性、抗菌塑料改性和可降解塑料改性等内容，并以实例形式介绍了每一种改性塑料的选材、配方设计、制备方法、性能分析和效果评价。内容详实可靠、可仿效性较强。

本书适用于塑料工业从业人员，特别是塑料材料研发人员、产品设计、制造和销售人員使用，也可供材料科学与工程专业师生参考。本书编写注重实用性、先进性和可操作性。理论叙述从简，实际操作从详。将高深的改性技术，用普通语言和典型事例表述是本书的特色。这样使读者阅读有趣，掌握容易，便于实践。若本书对我国功能塑料的发展有一定帮助，作者将感到无比欣慰。

本书由张玉龙、齐贵亮主编，参加编写工作的还有王化银、王喜梅、李萍等。

限于作者水平，书中难免有不足之处，希望广大读者在阅读和使用本书过程中，提出宝贵意见，批评指正。

作 者

2006 年 8 月

目 录

前言

第 1 章 导电塑料改性	1
1.1 改性聚乙烯 (PE) 导电塑料	1
1.1.1 HDPE/炭黑导电塑料	1
1.1.2 LDPE/CPE/炭黑导电塑料	7
1.1.3 HDPE/无烟煤导电塑料	15
1.1.4 HDPE/抗静电剂导电塑料	19
1.1.5 UHMWPE/纳米碳管导电塑料	22
1.2 改性聚丙烯 (PP) 导电塑料	25
1.2.1 PP/炭黑导电塑料	25
1.2.2 PP/碳纤维导电塑料	29
1.2.3 PP/ZnO 晶须/抗静电剂导电塑料	32
1.3 改性聚氯乙烯 (PVC) 导电塑料	35
1.3.1 PVC/炭黑导电塑料	35
1.3.2 PVC/聚苯胺导电塑料	39
1.3.3 PVC/黄铜纤维导电塑料	42
1.3.4 PVC/纳米粒子/炭黑导电塑料	45
1.4 改性聚苯乙烯 (PS) 导电塑料	49
1.4.1 HIPS/EVA/炭黑导电塑料	49
1.4.2 PS/聚丙烯腈碳纤维 PAN/Cu/Ni 纤维导电塑料	55
1.4.3 PS/聚苯胺导电塑料	57
1.4.4 PS/纳米石墨导电塑料	60
1.5 改性 ABS 导电塑料	62
1.5.1 ABS/碳纤维导电塑料	62
1.5.2 ABS/金属填料导电塑料	67
1.5.3 ABS/纳米碳管导电塑料	73
1.6 改性 EVA 导电塑料	76
1.6.1 EVA/炭黑导电塑料	76
1.6.2 硅烷交联型 EVA/炭黑导电塑料	83
1.7 改性聚氨酯 (PU) 导电塑料	87
1.7.1 聚氨酯/炭黑导电泡沫塑料	87
1.7.2 聚氨酯/聚氧化乙烯磺酸钠导电塑料	92
1.8 改性不饱和聚酯导电塑料	94

1.8.1 不饱和聚酯/石墨导电塑料	94
1.8.2 玻璃纤维增强不饱和聚酯/炭黑导电塑料	98
第2章 本征导电发光塑料改性	102
2.1 导电发光聚苯胺的改性	102
2.1.1 聚苯胺的改性方法	102
2.1.2 聚苯胺/石墨导电复合材料	106
2.1.3 聚苯胺/金属氧化物导电薄膜	108
2.1.4 聚苯胺/聚乙烯醇导电复合材料	110
2.1.5 聚苯胺/EAA 共混物导电塑料	113
2.1.6 聚苯胺/高岭土导电塑料	116
2.1.7 聚苯胺/纳米蒙脱土 (OMMT) 导电复合材料	119
2.2 聚吡咯的改性	121
2.2.1 聚吡咯/SiO ₂ 导电复合材料	122
2.2.2 聚吡咯/炭黑导电复合材料	124
2.2.3 聚吡咯/纳米有机蒙脱土导电复合材料	127
2.3 聚乙炔的改性	131
2.3.1 轻掺杂改性聚乙炔	131
2.3.2 重掺杂改性聚乙炔	133
2.4 聚噻吩的改性	136
2.4.1 聚噻吩的掺杂改性	136
2.4.2 聚噻吩/聚酰亚胺导电复合材料	137
第3章 压(热)电塑料改性	142
3.1 压电塑料的改性	142
3.1.1 压电陶瓷增强型压电塑料	142
3.1.2 BaTiO ₃ /PVDF 压电塑料	156
3.1.3 PZT/PVC 压电塑料	158
3.1.4 PZT/尼龙 1010 与环氧树脂压电塑料	161
3.1.5 钛酸铅 (PT) /环氧树脂压电塑料	163
3.2 热释电塑料的改性	167
3.2.1 钛酸锶钡/聚偏氟乙烯热释电塑料	167
3.2.2 16×16 纳米陶瓷/[P(VDF-TrFE)] 热释电塑料	171
第4章 磁性塑料改性	175
4.1 磁性塑料的简介	175
4.1.1 磁性塑料的分类	175
4.1.2 影响磁性塑料性能的因素	177
4.1.3 磁性塑料制品的成型加工 (以磁性塑料卷材为例)	181
4.1.4 磁性塑料研制过程中的注意事项	183
4.2 磁性通用塑料	187

4.2.1 磁性聚丙烯纤维	187
4.2.2 氯化聚乙烯/铁氧体磁条	189
4.2.3 磁性多孔聚苯乙烯微球	194
4.2.4 聚苯乙烯/聚氧乙烯磁性微球	196
4.2.5 聚苯乙烯/纳米稀土硫化物磁性塑料	198
4.3 磁性工程塑料	201
4.3.1 尼龙 6/钕铁硼磁性塑料	201
4.3.2 尼龙 12 (PA12) /钕铁硼磁性塑料	204
4.3.3 聚苯胺/纳米 Fe_3O_4 磁性塑料	211
4.4 其他磁性塑料	213
4.4.1 环氧树脂/磁粉磁性塑料制品	213
4.4.2 聚乙烯醇缩丁醛磁性微球	217
第 5 章 热记忆 (热收缩) 塑料改性	221
5.1 改性聚乙烯热收缩塑料	221
5.1.1 耐温 150℃ 的辐射交联阻燃聚乙烯热收缩塑料	221
5.1.2 钛酸钡填充改性聚乙烯热收缩塑料	223
5.1.3 化学交联改性聚乙烯热收缩管	226
5.2 改性聚氯乙烯 (PVC) 热收缩塑料	230
5.2.1 ACR 与 MBS 改性 PVC 热收缩薄膜	230
5.2.2 PVC/CPVC 热收缩管	233
5.2.3 耐温 105℃ 的辐射交联 PVC 热收缩塑料	235
5.3 改性聚酯热收缩薄膜	238
5.3.1 聚酯热收缩薄膜	238
5.3.2 环己烷二甲醇改性聚酯热收缩薄膜	241
5.4 其他热收缩塑料的改性	244
5.4.1 氟塑料热收缩管	244
5.4.2 碳纤维增强热收缩管	254
第 6 章 抗菌塑料改性	259
6.1 抗菌通用塑料	259
6.1.1 简介	259
6.1.2 抗菌通用塑料制备与性能评价	264
6.1.3 JZXB - X_n 系列抗菌塑料	269
6.1.4 聚乙烯抗菌食品保鲜膜	271
6.1.5 载银无机抗菌剂改性 PP 抗菌塑料	274
6.1.6 纳米抗菌剂改性 ABS 塑料	278
6.1.7 HIPS/纳米 TiO_2 抗菌塑料	281
6.1.8 甲基丙烯酸共混物/纳米抗菌粉体防雾抗菌塑料	284
6.1.9 聚乙烯醇/甲壳胺抗菌纤维	287

6.2 其他抗菌塑料	290
6.2.1 纳米抗菌剂改性聚酯切片	290
6.2.2 抗菌型高吸水性丙烯酸酰胺	291
6.2.3 超微 TiO_2 /聚氨酯抗菌创伤敷料	295
第 7 章 可降解塑料改性	300
7.1 聚乙烯可降解塑料	300
7.1.1 淀粉接枝聚乙烯生物降解塑料	300
7.1.2 碳酸钙填充聚乙烯光降解塑料	304
7.1.3 滑石粉填充聚乙烯可降解包装塑料	307
7.1.4 纳米 SiO_2 /LLDPE 的可降解塑料	310
7.2 聚丙烯可降解塑料	315
7.2.1 PP/ CaCO_3 可降解低发泡片材	315
7.2.2 可控光-生物双降解聚丙烯纤维	317
7.2.3 纳米 TiO_2 催化光降解聚丙烯纤维	321
7.3 聚氯乙烯可降解塑料	324
7.3.1 微生物降解淀粉/PVC 薄膜	324
7.3.2 环氧化天然橡胶 (ENR)/PVC 热氧降解塑料	328
7.3.3 PVC/MBS 光氟化降解塑料	329
7.4 聚苯乙烯可降解塑料	332
7.4.1 PS/淀粉可降解泡沫塑料	332
7.4.2 改性 Y 沸石催化降解 PS	334
7.4.3 光-生物双降解高冲击聚苯乙烯片材	337
7.5 其他可降解塑料	343
7.5.1 可降解聚氨酯塑料	343
7.5.2 可降解芳香聚酯塑料	345
7.5.3 可降解脂肪族聚酯塑料	349
7.5.4 可降解聚羟基烷酸酯/聚丙烯酸丁酯塑料	353
7.5.5 可降解聚 β -羟基丁酸酯 (PHB) 塑料	355
7.5.6 可降解乙酰化淀粉/聚己内酯塑料	359
参考文献	363

第 1 章 导电塑料改性

长期以来，塑料一直被认为是不导电的绝缘体。但是，黑格、马克迪尔米德和白川英树的工作改变了人们对塑料的看法。事实上，在某种条件下，塑料可以像金属（如铁、铜等）一样导电，这一发现导致今天塑料电子学的诞生。它的诞生也使计算机和信息科学的硬件，从无机半导体的超大规模集成芯片向尺寸较小分子器件发展，相应地使计算机的速度和存储容量增大 10^8 倍。在不远的将来，半导体塑料将在更多方面得到广泛的应用，如手机显示屏幕、大型平板显示屏幕、可折叠电脑屏幕、太阳能电池等。

目前导电塑料可分为两大类：导电复合材料和结构导电塑料。

导电复合材料是以树脂为连续相，以粉末填料（如炭黑、金属粉末、石墨等）、导电纤维、纳米粒子、纳米碳管及纳米纤维等为分散相，按照塑料成型加工工艺制成的材料（或产品），主要用作抗静电和电磁屏蔽制品。其制品不但成型简便，而且质量可靠，已在矿山、电子、电器工业中广泛使用。

结构导电塑料是以具有共轭双键其轻双重的高分子材料，经掺杂制备的高性能导电塑料，其性能优异，电导率高，有的甚至超过钢的电导率。但其加工困难，成本昂贵，实际应用仍存在众多技术难题，是目前研究开发的重点。

1.1 改性聚乙烯（PE）导电塑料

1.1.1 HDPE/炭黑导电塑料

1. 选材与配方

(1) 选材

1) 可选用国产 HDPE，也可选用国外 HDPE。

2) 炭黑 可选用热裂法炭黑、导电炭黑、超导炭黑或高结构和中结构乙炔炭黑等。以选用导电性能好的炭黑为佳。

3) 加工助剂（市售）。

(2) 配方（质量份） HDPE，100；炭黑，5~30；助剂，适量。

2. 制备方法

工艺流程如图 1-1 所示。

3. 性能分析

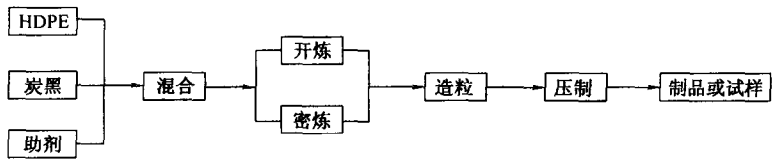


图 1-1 工艺流程

(1) 炭黑含量对导电性能的影响 图 1-2 和图 1-3 示出了炭黑含量与 HDPE 表面电阻和体积电阻的关系。随着炭黑填充量的增加，HDPE 的表面电阻率和体积电阻率均明显下降，且不同种类的炭黑其下降趋势是相似的。

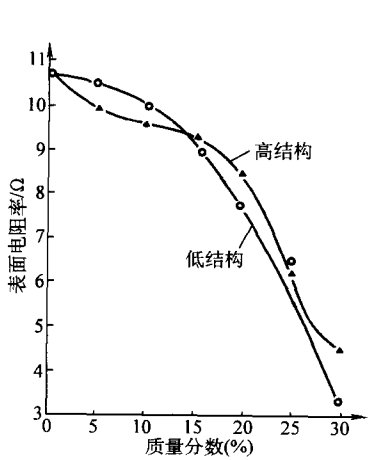


图 1-2 炭黑含量与表面电阻率的关系

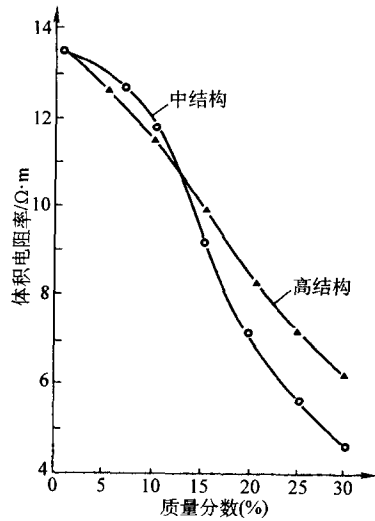


图 1-3 炭黑含量与体积电阻率的关系

这种结果可用复合型高分子材料导电原理来解释，即导电炭黑加入后，当炭黑颗粒之间的距离十分接近，其颗粒相互接触时，炭黑颗粒之间则形成一电气网络回路，产生导电性。显然，炭黑的填充量越多，相互越密集，颗粒之间的高分子越少，导电性就越好。

另外，高结构炭黑颗粒较细，具备紧密堆积的网状链，易建立电子流动通道，高结构炭黑比表面积大，单位质量的颗粒多。在聚合物中颗粒越多，各颗粒之间的距离就越少，因而在低质量分数时（图 1-2、图 1-3 中质量分数小于 12% 时），相同的填充量，高结构炭黑比中结构导电性要好。但是，由于高结构密度低，在相同质量分数的高、中结构炭黑时，高结构炭黑体积大得多。这样，随着炭黑含量的增加（质量分数大于 12% 时），高结构炭黑在树脂中愈不易分散

均匀。而且,由于高结构填料在树脂里可能出现的超剪切现象,导致链的断裂,这样就使得在质量分数较高时,高结构反而比不上中结构的导电性好。

(2) 炭黑含量对力学性能的影响

1) 对拉伸强度的影响。如图 1-4 所示,随着炭黑含量的增加,材料的拉伸强度有明显增加的趋势。

这个现象可用炭黑的补强作用来解释。炭黑是作为补强剂使用的,炭黑粒子活性表面与若干大分子链相结合,形成交联结构。当其中一条分子链受到应力时,就可通过这些交联点将应力分散传递到其他分子链上,若其中某一条链发生断裂,其他链也可起到同样的加固作用,

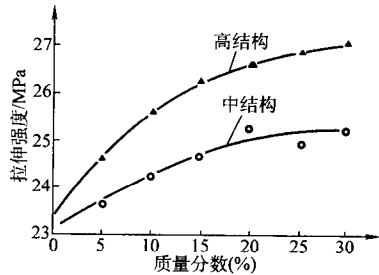


图 1-4 炭黑含量对拉伸强度的影响

而不致迅速危及全体。随着炭黑的加入,材料的韧性下降,刚性增加,因而其拉伸强度增加。另外,高结构炭黑与中结构炭黑比较,由于高结构炭黑具有较好的网状或葡萄状结构,在与树脂充分混合时,形成较多的类似于交联高聚物中的交联点,因而高结构炭黑填充的树脂,其材料的拉伸强度上升快一些,即相同组分的炭黑加入,高结构填充的树脂材料拉伸强度高一些。图中高结构炭黑加入 30% 质量分数后,拉伸强度由 23.3MPa 增至 27.0MPa,中结构由 23.3MPa 增至 25.1MPa。

2) 对冲击强度的影响。由图 1-5 可以看出,随着炭黑含量的增加,材料的冲击强度明显下降。这是由于炭黑的加入,材料的韧性下降,刚性增加,因而其冲击强度下降;另外,炭黑含量越多,越不易分散均匀,导致试样中缺陷的存在越多,因而冲击强度下降。

同样,由于高结构比中结构炭黑具有较好的网状结构,混合时形成的所谓交联点较多,因而对相同含量的炭黑来说,高结构填充的树脂,材料的冲击强度要稍好些。由图 1-5 可以看出,加入质量分数 30% 后,高结构冲击强度由 18.4kJ/m²降至 6.2kJ/m²,中结构降至 5.0kJ/m²。

3) 对硬度的影响。如图 1-6 所示,随着炭黑含量的增加,试样的硬度也随之增加。这种现象可用吸附作用来解释。炭黑加入树脂时,产生吸附作用,吸附一些高聚物中的单体及自由基,同时填入高分子链中的部分空隙,炭黑的加入量越多,这种作用越明显,因而其硬度增加越多。

高结构炭黑较中结构炭黑来说,比表面积大、吸附能力强、颗粒小,能填补更多的链中空隙,因而相同含量的炭黑,高结构填充树脂试样的硬度更大些。

从图 1-6 还可看出,在炭黑含量增加到一定量以后,其试样硬度的增加就变得平缓了。这可能是因为高聚物大分子链中空隙填补得差不多了。

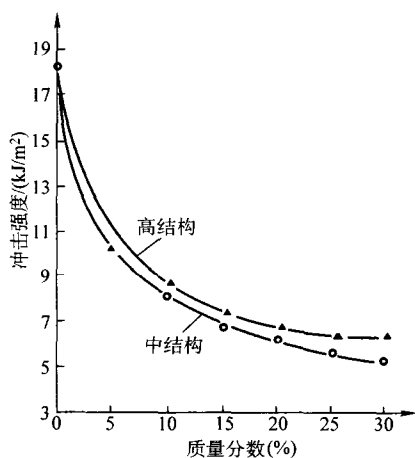


图 1-5 炭黑含量对冲击强度
的影响 (缺口试样)

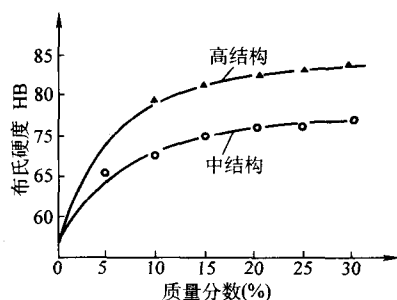


图 1-6 炭黑含量对
硬度的影响

(3) 炭黑含量对结晶度的影响 结晶度的计算公式如下：

$$X_c = \rho I_c \quad (1-1)$$

式中 X_c ——试样的结晶度；

ρ ——比例常数；

I_c ——结晶部分的衍射强度，即峰高 (mm)。

由此可见，试样的结晶度是与峰高成正比的。根据 X 射线衍射法测定试样结晶度，结果表明，随着炭黑含量的增加，材料的结晶度下降。

(4) 炭黑的含量对加工性能的影响 从图 1-7 可以看出，随着炭黑的加入，聚乙烯共混物 MFR 熔体流动速率降低，表明其粘度增加。这说明，共混使其加工性能变差。

炭黑加入 30% 质量分数后，其熔体流动速率由 0.30g/10min 下降至 0.07g/10min。

(5) 工艺过程的影响

1) 开炼对性能的影响。开炼机结构简单、操作容易、清理方便，是塑料工业中广泛使用的一种混炼机械。采用双辊开炼工艺制备填充型复合材料是目前常用的混炼方法，通过挤压、剪切和撕扯作用以及操作上的翻滚，使填料均匀分散。

对于炭黑填充 HDPE 复合材料来讲，炭黑在 HDPE 中的分散情况和分布状态更为重要，分散不好，自然不会有好的性能；分散过度又破坏了炭黑的聚集链状结构，因而，了解辊压条件和结构、性能间的关系则显得十分重要。

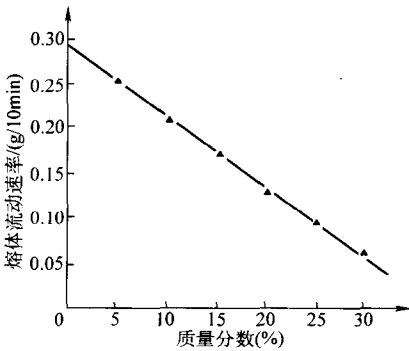


图 1-7 炭黑含量与熔体流动速率的关系

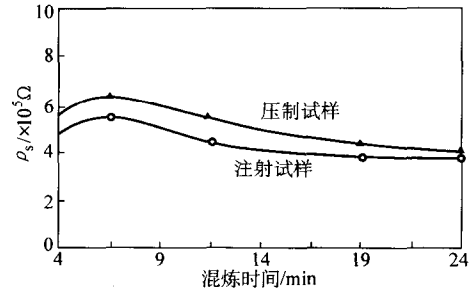
图 1-8 双辊混炼时间与 ρ_s 的关系

图 1-8 示出双辊混炼时间与复合材料 ρ_s (表面电阻率) 的关系, 采用了注射和压制两种成型方法制样。由图可见, 开始混炼不久, ρ_s 到达一个最高点, 随后随时间加长而持续下降 (实验最长时间为 24min)。从 6min 以后 ρ_s 开始降低, 说明炭黑在基体树脂中的分散更趋于均匀, 网络结构更加完善。 ρ_s 在 6min 以前的反常低值估计是分散不均匀所致, 复合材料中还存在部分较大体积的团状炭黑, 在测试 ρ_s 时, 环形电极的间隙只有 2mm, 因而容易在环隙某处构成通道, 使 ρ_s 出现宏观上的较低值。而后, 随混炼时间加长 (剪切混合作用增加), 大团体状炭黑被破碎, 使 ρ_s 增加。图 1-9 为混炼时间与 ρ_v (体积电阻率) 的关系。从 4min 开始, ρ_v 均随时间而下降, 到后段已趋于定值, 曲线变得平缓, 说明前部分, 炭黑正逐步被混合和分散; 到后部分时, 分散接近均匀, 故 ρ_v 几乎不再变化。由此可见, ρ_s 和 ρ_v 的大小, 实际上反映着炭黑的分散程度和分布情况。从图中压制试样和注射试样的差别来看, 注射试样的 ρ_s 和 ρ_v 都更小。两种制样方式中, 注射成型时多一道熔融混合过程, 而压制几乎没有大范围的位置变动, 说明注射增加了炭黑的分散, 使 ρ_s 和 ρ_v 降低。从图中看出, 在双辊混炼后期, ρ_s 和 ρ_v 差别越来越小, 同样说明了这个问题。混炼时, 炭黑如果已经得到比较充分的分散, 则与制样方法关系不大。复合材料的抗拉强度也是反映填料分散和分布程度的一个敏感性指标, 分散越均匀, 则抗拉强度越高, 数据的分散性越小。图 1-10 为混炼时间与复合材料拉伸强度的关系。可见, 混炼时间增加, 拉伸强度增加, 而后曲线逐渐平缓, 趋于一个定值。在这里, 分散程度的影响与 ρ_s 和 ρ_v 的完全一致。

2) 密炼对性能的影响。采用密炼机混炼也是一种主要的混炼方法。它克服了双辊混炼时间长、效率低的缺点, 可以对物料施加连续的剪切、撕扯、翻滚等各种混炼作用, 就混炼效果来讲, 接近于理想混合, 可以得到均匀的填充复

合材料。

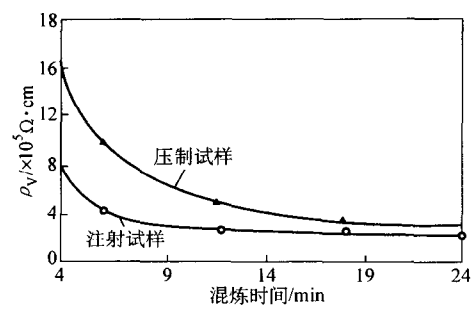


图 1-9 双辊混炼时间与 ρ_v 的关系

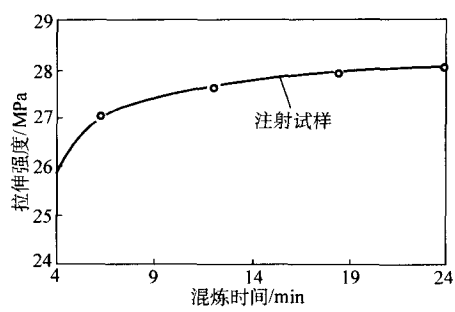


图 1-10 双辊混炼时间与抗拉强度的关系

为了得到炭黑填充 HDPE 适宜的加工条件，在相同炭黑用量下进行实验，改变密炼时间及转速（改变混炼强度），得到表 1-1 的结果。炭黑分别采用导电炭黑和热裂炭黑，以比较炭黑结构与性能的关系。从表中数据可以看出，当混炼强度增加后（由 5min、30r/min，变到 10min、40r/min 和 20min、50r/min），复合材料的 ρ_s 和 ρ_v 值均有所增加，这与双辊混炼的结果正好相反。该实验结果说明，剪切强度过大，会对材料的导电性能产生不良影响，从结构上说，则只能是业已形成的炭黑导电网络结构在一定程度上受到了损害。过大的剪切作用可能破坏炭黑的链状或葡萄状的结构性能，使导电性能变差。如果这样，那对高结构性的炭黑应该有更显著的作用。表 1-2 所示为具有超高结构性的超导炭黑，在一系列剪切强度下的导电性能变化数据。

表 1-1 密炼条件与两种炭黑填充 HDPE 性能（导电炭黑体积分数为 10%）

炭黑品种	剪切强度	密炼时间 /min	转速 / (r/min)	压制试样		
				ρ_s/Ω	$\rho_v/\Omega \cdot \text{cm}$	拉伸强度/MPa
导电炭黑	小	5	30	1.3×10^3	1.0×10^3	19.7
	中	10	40	4.3×10^3	3.4×10^3	20.1
	大	20	50	6.1×10^3	5.4×10^3	19.9
热裂炭黑	小	5	30	1.7×10^6	8.8×10^5	—
	中	10	40	2.4×10^6	2.4×10^6	—
	大	20	50	3.0×10^6	3.8×10^6	—

表 1-2 超导炭黑填充 HDPE 剪切强度与 ρ_s 、 ρ_v 关系（超导炭黑体积分数为 3.5%）

密炼时间/min	转速/ (r/min)	ρ_s/Ω	$\rho_v/\Omega \cdot \text{cm}$
20	5	1.0×10^7	1.8×10^7
20	20	1.0×10^6	1.6×10^6
20	35	1.2×10^6	2.0×10^6

(续)

密炼时间/min	转速/(r/min)	ρ_s/Ω	$\rho_v/\Omega\cdot\text{cm}$
20	50	9.0×10^6	5.0×10^6
20	65	1.5×10^7	2.4×10^7
20	80	4.0×10^7	5.5×10^7

从表 1-2 可以看出, 在密炼时间一定时, 转速为 20r/min 出现最低的 ρ_s 和 ρ_v 值; 当转速大于 20r/min 后 (剪切强度增大), ρ_s 和 ρ_v 都呈上升趋势; 到 80r/min 时达到最大值。从最低值 $1.6 \times 10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ 到最高值 $5.5 \times 10^7 \Omega\cdot\text{cm}$, 电阻值的增加很明显, 说明强烈的剪切作用确实破坏了炭黑的结构性, 结构性高者, 导电性降低更多, 炭黑形成的空间网络通道更容易遭到破坏。由表 1-2 还可以看出, 转速为 5r/min 时, 炭黑并未充分分散, 因而网络结构的形成还不完善, 故 ρ_s 和 ρ_v 均较高。可见, 只有选择好适宜的混炼工艺条件, 才能充分发挥炭黑的功能, 制得高性能复合材料。

4. 效果评价

1) 炭黑的加入使得材料的导电性能大大增加, 对于高结构炭黑大约 20 份以后, 中结构炭黑约 17 份后, 其表面电阻下降至 $10^8 \Omega$, 达到材料抗静电要求。

2) 加入炭黑后, 其拉伸强度和硬度增加, 冲击强度下降。但炭黑类型不同, 对性能影响幅度的大小不同, 其中, 高结构炭黑使得拉伸强度、硬度增加迅速, 冲击强度下降缓慢。

3) 炭黑的加入使树脂的流动性能变差, 从而加工性能变坏。

4) 炭黑的加入使材料的结晶度下降。

5) 成型加工工艺对炭黑填充型导电塑料的性能有很大影响。对双辊塑炼而言, 延长混炼时间, 复合材料的 ρ_s 和 ρ_v 均有所下降, 拉伸强度也有一定提高, 说明炭黑分散性是该工艺要考虑的主要问题; 同时, 注射试样的 ρ_s 和 ρ_v 均低于压制试样的值, 也说明了这个问题, 因为注射试样要多一次再混炼过程。而采用密炼机混炼时, 由于剪切作用较强, 因此要注意勿过度混炼, 否则, 会使炭黑的高结构性受到一定损伤, 导致复合材料的导电性下降。

1.1.1.2 LDPE/CPE/炭黑导电塑料

1. 选材与配方

1) 低密度聚乙烯, LDPE18D (大庆石油化工总厂产品), 密度 $0.925\text{g}/\text{cm}^3$, 熔体流动速率 (MFR) $2.0\text{g}/10\text{min}$ 。

2) 氯化聚乙烯, CPE135A, (山东潍坊化工厂产品), 氯质量分数 35%。

3) 导电炭黑，四川自贡炭黑研究所提供。

4) 高纯超细二氧化钛 (TiO₂)，金红石型，粒径 0.25μm，纯度 99.9%；润滑剂、抗氧剂等助剂。

2. 制备方法

将各组分按一定比例在 SK-160B 型双辊塑炼机上塑炼 15min，温度 110℃；再将塑炼片材在 QLB-D400 × 400 × 2 型平板硫化机上压制成 2mm 厚试样，温度 140℃，压力 8MPa，时间 5min。试样组成见表 1-3。电极在模压前预埋在试样中，最后将试样在烘箱中分别于 95℃，85℃，75℃，66℃和 57℃下退火 6h。

表 1-3 LDPE/CPE/炭黑复合体系配比

材 料	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
炭黑质量分数 (%)	25	30	35	25	30	35	20	25	30	35	23	23	23	23	23	23	23	23
CPE 质量分数 (%)	—	—	—	10	10	10	20	20	20	20	10	20	30	40	10	10	10	10
TiO ₂ 质量分数 (%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	20	30	40

注：LDPE 为 100%。

3. 性能分析

(1) 炭黑和 CPE 含量对室温电阻率的影响 复合体系试样室温电阻率与炭黑含量的关系见图 1-11。在低炭黑含量下，室温电阻率随炭黑含量增加仅略有下降；当炭黑含量增加到某一临界值时，室温电阻率急剧下降，降低幅度达几个数量级。这种现象通常称为“渗滤效应”，炭黑含量的临界值通常称为“渗滤阈值”，是炭黑粒子在聚合物基体中开始形成连续空间导电网络时的含量。在高炭黑含量下，室温电阻率随炭黑含量的变化又回复平缓。

图 1-11 还表明，加入 CPE 可以显著提高 LDPE/炭黑复合体系的导电性能，并降低其渗滤阈值。例如 LDPE/炭黑试样中加入质量分数为 20% CPE，其渗滤阈值由 21%减小为 16%。CPE 含量对试样体积电阻率的影响见图 1-12。随着 CPE 含量的增加，体积电阻率急剧降低，达到最小值后又迅速升高。出现这种现象主要是由于炭黑粒子在试样 LDPE 和 CPE 两相中分布不均匀所致。CPE 的质量分数小于 50%时，试样断面是典型的连续相与分散相并存的“海-岛”结构，CPE 被四氢呋喃溶液刻蚀后形成的不规则小空洞，分散于连续的 LDPE 基体中。由于 CPE 的粘度远大于 LDPE 的粘度，因而炭黑粒子难于进入粘度较高的 CPE 相，而主要分散在粘度较低的 LDPE 相中。CPE 分散相的存在，减少了炭黑粒子的可填充空间，增大了 LDPE 相中炭黑粒子的浓度，使其粒子间的距离减小，故试样电阻率随 CPE 含量增加而降低。CPE 质量分数大于 50%时，试样断面仍然是连续相与分散相并存的“海-岛”结构，只是连续相与分散相已发生了逆转，LDPE 被十氢萘溶液刻蚀后，以块状结构分散于连续的 CPE 相中，炭黑粒子除少部分进入 LDPE 相中外，大部分分散在 CEP 相中，由于 CPE 相的粘度较高，故炭黑粒