

益小苏 著

复合导电高分子材料的功能原理

Function Principle of Filled Conductive Polymer Composites

National
Defense
Industry
Press

<http://www.ndip.cn>



國防工業出版社

复合导电高分子材料 的功能原理

**Function Principle of Filled
Conductive Polymer Composites**

益小苏 著

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

复合导电高分子材料的功能原理/益小苏著. —北京:
国防工业出版社. 2004. 1

ISBN 7-118-03246-8

I. 复... II. 益... III. 复合材料: 导电材料: 高
分子材料 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 076219 号

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京奥隆印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 8 1/8 199 千字

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

印数: 1—2500 册 定价: 23.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。

2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。

3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。

4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金

评审委员会

国防科技图书出版基金

第四届评审委员会组成人员

名誉主任委员 陈达植

顾问 黄 宁

主任委员 刘成海

副主任委员 王 峰 张涵信 张又栋

秘书长 张又栋

副秘书长 彭华良 蔡 镭

委员 于景元 王小谟 甘茂治 冯允成

(按姓名笔画排序)

刘世参 杨星豪 李德毅 吴有生

何新贵 佟玉民 宋家树 张立同

张鸿元 陈火旺 侯正明 常显奇

崔尔杰 韩祖南 舒长胜

前 言

通过掺入导电填料使绝缘的高分子材料获得导电性是一种实用、简便而经济的制备复合导电高分子材料的方法^①,并已在电子、通信、热控、能源等行业中得到了广泛的应用^[1]。早在 20 世纪 60 年代,国际上就已开始对复合导电高分子材料进行研究,并在 70 年代中期开始了工业化生产和应用,发展速度异常迅猛。在美国^[2],复合导电高分子材料的需求量每年以 20% ~ 30% 的速度递增,从事这方面研究开发的机构有 200 多家。其他国家的许多科研机构也致力于高分子导电复合材料的研究和开发。

“复合导电高分子”这一命题中包含着丰富的材料科学与工程学的内容。例如,随着某些导电填料含量的增加,复合材料的电导性能往往不是线性增加,而是在某一临界值(阈值)附近突然增加几个数量级,即产生所谓的“渗流(Percolation)”现象。渗流现象是复合导电高分子材料最重要的非线性导电行为之一,常被作为现代渗流理论的实验模型^[3,4,5,6]。此外,一些复合导电高分子材料还具有“电阻正温度系数(Positive Temperature Coefficient of resistance, PTC)”效应^[7,8],其电阻随温度的升高而增大,甚至能够在某特定温度值附近发生开关性的急剧跃升,材料由良导体变为不良导体甚至绝缘体,具有开关特性。PTC 效应是复合导电高分子材料的另一个重要的非线性导电行为,具有 PTC 效应的高分子导电复合材料已经被成功地应用于制备无源的自限温加热电缆^②

① “复合”导电高分子材料对应的是“本征”导电高分子材料,说明其导电性质来源于复合效应。

② 通常的测温回路需要电源,但用复合导电高分子材料制作的自限温加热电缆却不需要测温回路及其电源,故是一种无源的控温—加热一体化的元件。

和过流保护元件等^[9,10,11]。

由于复合导电高分子材料复杂的功能加和性质、乘积性质和渗流导电特性,赋予材料设计很大的调节空间,也是随机杂化材料非线性现象的实验与理论研究的重要模型。复合导电高分子材料的导电性不仅与导电填料的含量和环境温度有关,还受机械应力^[12,13,14]、电场^[15]、化学试剂^[16,17]和交流电频率^[18,19]等的影响。复合材料电阻对温度、机械应力和化学试剂等的非线性响应,既为高分子类传感器(如温度传感器、压力传感器和化学传感器等)的研制提供了功能基础,又促进了复合材料导电机理等方面研究的进展^[20,21,22,23]。

本书主要针对复合导电高分子材料的渗流导电(第一章)、非线性电阻—温度特性(第二章)、非线性的电阻—容积—力耦合(第三章)、固态和熔融态的导电特性与结构的关系(第四章、第八章、第九章)、多参数同步测量(第六章、第七章)、电发热现象(第十章)等,从材料科学的角度出发,定性甚至定量地探讨复合导电高分子材料的功能原理及其数学和物理的描述,以期理解这种材料的结构与性能之间丰富、复杂的关系。在内容上,主要讨论碳黑粒子填充的聚乙烯材料(除第十二、十三章外各章),但也较少地涉及了其他的填充材料如固体金属粒子(第一章)、气相生长的非连续纳米碳纤维和短切碳纤维(第五章、第九章)、连续碳纤维(第十一章)和低熔点合金(第十二章)等,而连续相的高分子材料还涉及到两相的共混材料(第五章、第九章)如高密度聚乙烯—聚甲基丙烯酸甲酯,高密度聚乙烯—等规聚丙烯,或者是热固性环氧树脂等。考虑到复合导热高分子材料在复合结构和功能原理上与导电复合材料很相似,本书也专门辟出一章予以介绍(第十三章)。

本书的主要研究成果产生于我 1993 年—1998 年间在浙江大学的科研工作实践。1998 年,我正式受聘到北京航空材料研究院的先进复合材料国防科技重点实验室工作,从杭州到北京,城市环境和工作内容发生了很大的变化,但绕在心头的 12 年的浙大情结和西湖情结始终挥之不去,一如古人云:“未能抛得杭州去,一半勾

留是此湖^①”。

研究初期,浙江大学的潘颐教授给了我很大的启发^[24,25,26,27,28]。他是我的好朋友,是留学美国的陶瓷材料科学博士,每每与潘颐博士的交流都使我十分开心,这之后,我们始终在这个方向上友好地合作。在这期间,我还与东京工业大学、东京大学的一些日本同仁如 Masao Sumita 先生、Toshio Nishi 先生等有过很多十分有益的讨论和合作。

在浙大的那段时间里,我的身边集合了一群非常优秀的青年学子,他们热情地参与了复合导电高分子材料方向的研究工作,出色地完成了他们自己的博士论文、硕士论文和本科毕业设计等。他们中与这本书关系较密切的研究生有吴国章博士、王炳喜博士、张诚博士、宋义虎博士、沈烈博士、张向武博士、张剑峰博士、王家俊博士、马冬玲硕士、危大福硕士、单海峰硕士、夏炯硕士、陶小乐硕士、黎洪斌硕士等。指导这群研究生并与他们共事是一件十分愉快的事,没有他们的努力,就没有这本书。如今,他们中有的人已经成为教授或科研骨干,许多已经工作在中国、日本、美国、德国、加拿大、新加坡等地的大学或研究机构里,这对我实在是一大快事。我感谢他们。

我还要感谢国家高技术新材料研究发展计划(863 计划)1995—1998 年度对本项目的资助(项目号 863 - 715 - 007 - 0080),感谢国家自然科学基金委员会 1997—1999 年度对本项目的资助(项目号 59683003),感谢浙江省科学技术委员会 1996—1999 年度对本项目的资助(项目号 959238),感谢齐鲁石油化学公司树脂研究所和先进复合材料国防科技重点实验室等对本项目的资助等。

到了北京的先进复合材料国防科技重点实验室之后,我的工作重点转向结构复合材料的应用研究,但从事复合导电高分子材料的研究经验仍然给予新的工作不少启示,例如书中第十一章中

① 白居易。春题湖上,见“西湖诗词”,杭州:浙江文艺出版社,1985。

关于连续碳纤维增强树脂基复合材料的电功能的利用,使纯粹的结构复合材料可能具有敏感性;或者是第七章里的电阻—容积—温度—力耦合技术,它可以使我们更多地了解高性能结构复合材料的微结构等。一个还正在开展的研究是连续碳纤维增强树脂基复合材料的自发热辅助焊接,以及自发热辅助修复等。相信这些研究将为挖掘高性能结构复合材料的结构—功能双重特性奠定一定的基础。

我问心有愧的是,这个项目本来的目标是复合导电高分子材料的 PTC 产品开发,但由于我个人功力不够,结果却做成了一个比较纯粹的应用基础研究。还要特别指出的是,尽管本书的绝大多数数据来源于作者及其在杭州和北京的研究组近年的研究工作积累,但这绝不意味着这些数据或结果是性能最好的、指标最高的、或最具代表性的,这些数据和结果更多地是用于解释复合导电高分子材料的结构与性能的关系。材料的配方以及制备技术与工艺对产品的结构与性能有着非常重要的影响,但本书也不做深入探讨,因为这里涉及大量的专利、企业的技术诀窍、甚至商业化的产品。本书仅仅以最一般的配方,以最常见的工艺技术手段制备典型的复合导电高分子材料及其器件,然后予以分析,找出其中的内在规律。

希望书中的结果能够对从事复合导电高分子材料 PTC 产品研究开发的人们有所帮助,更希望相关的研究思路能够为创新性地利用高性能结构复合材料的结构—功能双重特性,激发新的材料技术灵感而抛砖引玉。当然,书中所有的谬误和不足都完全归咎于我自己。

最后,我衷心感谢中国科学院院士叶恒强先生和中国工程院院士杜善义先生推荐本书申请国防科技图书出版基金成功,感谢国防工业出版社杜豪年先生的支持和帮助,感谢我的爱妻张丽东始终如一的理解、宽容和鼓励。

目 录

第一章 功能加和性质:渗流现象及其物理描述	1
1.1 导电粒子填充高分子材料的一般性质	1
1.2 通用有效介质方程	5
1.3 渗流导电行为的相变理论	8
1.4 小结	15
参考文献	16
第二章 功能乘积性质:PTC 阻—温特性及其理论模型	17
2.1 正、负温度系数(PTC、NTC)电阻现象	17
2.2 PTC 效应的数理模型与实验验证	21
2.3 描述 PTC 效应的双临界物理模型与验证	28
2.4 小结	37
参考文献	37
第三章 功能乘积性质的拓展:电阻—容积—力耦合及其理论模型	39
3.1 压阻现象及其理论模型	39
3.2 压阻模型的实验验证与参数调节	44
3.3 小结	58
参考文献	58
第四章 结构因素:基体熔融、结晶及电子束辐照处理	60
4.1 PTC 转变与基体的熔融、结晶	60
4.2 热处理的影响	63
4.3 电子束辐照的影响	66
4.4 GEM 方程等数理模型的应用	74
4.5 小结	79

参考文献	80
第五章 复相基体、非连续 1-3 及 1-0-3 型复合材料:	
渗流行为与阻—温特性	82
5.1 非连续 1-3 型复合导电高分子材料	82
5.2 复相高分子基体材料的影响	85
5.3 双渗流现象	88
5.4 非连续 0-1-3 型复合导电高分子材料	93
5.5 小结	98
参考文献	99
第六章 非线性机—电耦合行为的同步、原位测量:电阻—	
比体积—温度耦合作用	100
6.1 复合导电高分子材料的电阻—比体积—温度 联测技术	100
6.2 温度循环对阻—温特性的影响	107
6.3 电子束辐照对电阻—比体积—温度特性的影响 ..	110
6.4 小结	117
参考文献	117
第七章 高聚物的 P-V-T 性质及 PTC 材料的电阻—比体	
积—温度—力联测	119
7.1 高聚物的 P - V - T 性质及其测量技术	119
7.2 轴向压力对阻—温特性的影响	123
7.3 原位、在线测量技术	126
7.4 电阻—温度—力测试技术的应用拓展	130
7.5 小结	134
参考文献	135
第八章 熔态行为:NTC 现象与弛豫现象	138
8.1 复合导电高分子材料的 PTC→NTC 转变	138
8.2 熔态条件下的电阻弛豫现象及其数学描述	140
8.3 碳黑浓度的影响与饱和浓度	145
8.4 温度—体积膨胀—电阻弛豫的关系	148

8.5 电阻弛豫的微结构模型	151
8.6 小结	157
参考文献	158
第九章 熔态行为的再讨论:选择性吸附与自团聚	160
9.1 特殊相间的相互作用及其特殊导电行为	160
9.2 特殊表面结构与动态渗流现象	164
9.3 小结:一个动态渗流现象的机械模型	169
参考文献	169
第十章 电热行为:结构模型、环境因素与材料技术	171
10.1 关于无源自限温材料的应用技术	171
10.2 启动态电热特性	174
10.3 平衡态电热特性	177
10.4 电热过程的 PTC 特性与阻—温特性	183
参考文献	187
第十一章 连续 1-3 型复合:结构模型、导电行为与应用 技术	189
11.1 连续 1-3 型导电复合材料的导电模型	189
11.2 动态交变微载荷下的导电行为	195
11.3 准静态压入载荷下的导电行为	197
11.4 小结	203
参考文献	204
第十二章 低熔点合金/高分子杂化复合材料:结构、PTC 特性 与模型	205
12.1 低熔点合金/高分子杂化复合材料的制备与阻— 温特性	205
12.2 杂化复合材料的制备条件与导电微结构	207
12.3 杂化复合材料的体积膨胀与阻—温特性	214
12.4 小结	219
参考文献	220
第十三章 再论加和性质:0-3 结构的导热复合材料与	

功能模型	222
13.1 聚酰亚胺/氮化铝导热复合材料的制备与 Maxwell 方程	222
13.2 0-3 型复合材料导热方程的回顾与修正	225
13.3 导热方程的实验验证与参数调试.....	229
13.4 其他经验性的导热方程与实验验证.....	232
13.5 小结.....	234
参考文献.....	234

Contents

Chapter 1	Sum Property I: Percolation Phenomena in Filled Conductive Polymer Composites and the Function Descriptions	1
1.1	General Remarks on Conductive Particle Filled Polymer Composites	1
1.2	General Effective Media Equations (GEM) for Electric Properties of Conductive Composites	5
1.3	Percolation Behavior and Phase Transition Explanation	8
1.4	A Brief Conclusion	15
	REFERENCES	16
Chapter2	Product Property I: Positive Temperature Coefficient (PTC) Effect of Resistance in Conductive Composites and Theoretical Modeling	17
2.1	Positive and Negative Temperature Coefficient (PTC, NTC) Effect of Resistance in Conductive Composites	17
2.2	A Mathematic-Mechanic Model for PTC Behavior and the Experimental Verification	21
2.3	Binary Critical Phenomenon Theory and the Experimental Verification	28
2.4	A Brief Conclusion	37
	REFERENCES	37

Chapter 3	Product Property II: Coupling of Resistance- Volume Expansion - Mechanical Deformation and the Theoretical Modeling	39
3.1	Piezoresistivity Phenomena and a Theoretical Approach	39
3.2	Experimental Verification of the Piezoresistive Model and a Parameter Study	44
3.3	A Brief Conclusion	58
	REFERENCES	58
Chapter 4	Changes in Microstructure: Matrix Melting, Recrystallization and Treatment by Electron- Beam Radiation	60
4.1	PTC Transition and Matrix Melting and Recrystallization	60
4.2	Annealing Effect	63
4.3	Effect of Electron-beam Radiation	66
4.4	Application of GEM Equation and the Experimental Verification	74
4.5	A Brief Conclusion	79
	REFERENCES	80
Chapter 5	Diphasic Polymer Matrix System and Composites of Discontinuous 1-3 and 1-0-3 Connectivity: Percolation Behavior and Resistance-Temperature Relationship	82
5.1	Conductive Polymer Composites of discontinuous 1-3 Connectivity Pattern	82
5.2	Effect of Diphasic Polymer Matrices	85
5.3	Double-percolation Phenomenon	88
5.4	Conductive Polymer Composites of Discontinuous 0-1-3 Connectivity Pattern	93

5.5	A Brief Conclusion	98
	REFERENCES	99
Chapter 6	Non-linear Mechanic-electric Coupling and <i>In-situ</i> and Simultaneous Measurement: Resistivity-Volume Expansion-Temperature Relationship ...	100
6.1	<i>In-situ</i> and Simultaneous Measurement of Resistivity-Volume Expansion-Temperature Relationship	100
6.2	Effect of Temperature Cycle on the Resistivity-Temperature Behavior	107
6.3	Effect of Electron-beam Radiation on the Resistivity-Temperature Behavior	110
6.4	A Brief Conclusion	117
	REFERENCES	117
Chapter 7	<i>P-V-T</i> Relationship of Polymers and Simultaneous Measurement of Resistance-Volume Expansion-Temperature-Pressure Relationship	119
7.1	<i>P-V-T</i> Relationship of Plastics and the Experimental Techniques	119
7.2	Effect of Axial Pressure on the Resistivity-Temperature Behavior	123
7.3	<i>In-situ</i> and Simultaneous Measurement Trials	126
7.4	Demonstration of the Resistance-Temperature-Compression Measurement	130
7.5	A Brief Conclusion	134
	REFERENCES	135
Chapter 8	Conductivity Behavior in Polymer Melt I: NTC Effect and Resistivity Relaxation Phenomena	138