

The Preparation and Properties of Metallocene Ethylene-Propylene Elastomer/Carbon Black Composites

Xu-huang Chen, Peng Yu, Bi-wei Huang, Chun-qing Li, Rong Zhang

School of Chemical and Environmental Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan, China

Email: cxh213@126.com

Abstract: Metallocene ethylene-propylene elastomer/conductive carbon black (mEP/CB) composites were prepared by conventional melting and mixing method. The influence of the content of titanate coupling agent and CB on the conductivity and mechanical properties were studied. Results reveal that the best dosage of titanate which was used to deal with the surface of carbon black was 3% of quality of CB, and it could improve the dispersion of CB in the composite effectively and stable conductive network, when the amount of CB was more than 4%, the resistivity increased instead; Both tensile strength and maximum elongation with the CB content was first increased and then decreased; The conductive percolation threshold of the composites was about 8%, when the content of CB was lower, the electronic conductivity was the tunnel effect, and resistivity is very high; when it was higher, resistivity became very small for the ohmic conductivity and tends to moderate resistance.

Keywords: metallocene ethylene-propylene elastomer; carbon black; electrical conductivity; mechanical properties

茂金属乙烯-丙烯共聚物/炭黑复合材料制备和性能

陈绪煌, 余 鹏, 黄碧伟, 李纯清, 张 荣

湖北工业大学化学与环境工程学院, 武汉, 中国, 430068

Email: cxh213@126.com

摘 要: 采用熔融共混的方法制备了茂金属催化乙烯-丙烯共聚弹性体 (mEP)/导电炭黑 (CB) 复合材料, 探讨了偶联剂钛酸酯及炭黑含量对复合材料导电与力学性能的影响。结果表明: 用钛酸酯表面处理碳黑的最佳用量为炭黑质量的 3%, 此时可有效地改善炭黑在复合材料内部的分散效果, 稳定导电网络, 而当用量超过 4%, 电阻率反而增大; 拉伸强度和断裂伸长率均随着炭黑含量呈先增大后减小的趋势; 复合材料的导电渗滤阈值在 8% 左右, 当炭黑含量低于此值时为电子隧道效应导电, 电阻率大; 高于此值时为欧姆电流导电, 电阻率小, 电阻率变化趋向平缓。

关键词: 茂金属乙烯-丙烯共聚物; 炭黑; 导电性; 力学性能

1 引言

茂金属乙烯-丙烯共聚物 (mEP) 是聚丙烯和乙烯的半结晶聚合物, 具有等规立构化特性, 等规聚丙烯结晶度从 5% 到 15%, 与其他聚合物相容性好, 非常容易加工, 可以单独作原料, 也可以与其他聚合物共混, 它不仅与众多聚烯烃具有粘附性, 而且可以提高产品的弹性、柔软性、韧性和曲挠性^[1]。

炭黑对高分子材料电性能的影响一直以来都引起

基金项目: 湖北工业大学人才基金资助项目 (2007D00001)

通讯联系人: 陈绪煌, 主要从事多相聚合物的结构与性能、光固化材料及密封功能材料的研制与开发工作, E-mail: cxh213@126.com

学者们很大的关注, 炭黑的电阻率远远低于高分子材料, 用其填充高分子材料时可赋予复合材料良好的防静电性和导电性能。研究表明^{[2][4]}, 要提高复合材料体系的导电性, 炭黑必须在高分子材料的基体中形成一种由炭黑颗粒 (或其聚集体) 组成的空间网络结构, 使复合材料形成电子传导的通道, 增加导电性。利用 mEP 的良好加工性, 本文采用熔融共混的方法制备了 mEP/CB 复合材料, 研究了偶联剂处理炭黑和未处理炭黑对复合体系电性能及力学性能的影响。

2 实验部分

2.1 实验原料

炭黑: N550, 青岛德固赛化学有限公司; mEP: VMX-1100, 美国美孚公司; 硬脂酸: 化学纯, 天津市四通化工厂; 钛酸酯: NXT-101, 南京裕德恒精细化工有限公司。

2.2 试样的制备

按实验配方, 在双辊开炼机 ((S)K160×320, 无锡市第一橡塑机械设备厂) 压片, 在制样机按国标制得测试的标样。电性能的试样: 空白样用高阻计测定, 试样为直径为 100mm 的圆形试样; 填充有炭黑的试样用万用表测定, 试样为 10mm×10mm 的样片。

2.3 性能测试

2.3.1 导电性能测试

测试制得的标样, 用高阻计 (高阻计, ZC36, 中国上海精密科学仪器有限公司) 测试炭黑含量为 0 的试样 (空白样) 的电阻, 用万用表 (万用表, Model- 1009, 日本共立仪器公司) 测试填充炭黑的复合材料的电阻 (原理同四探针法测薄膜的电阻)。

2.3.2 力学性能测试

按国标 GB/T1040-1992 用电子拉力试验机 (CMT4204 系列, 美特斯工业系统中国有限公司) 测试复合材料的拉伸强度和断裂伸长率。

3 结果与讨论

3.1 钛酸酯含量的影响

用不同含量的偶联剂钛酸酯处理炭黑, 然后与 mEP 共混, 制样测性能以确定偶联剂的最佳用量, 其中炭黑为 5 份, 钛酸酯占炭黑的重量。

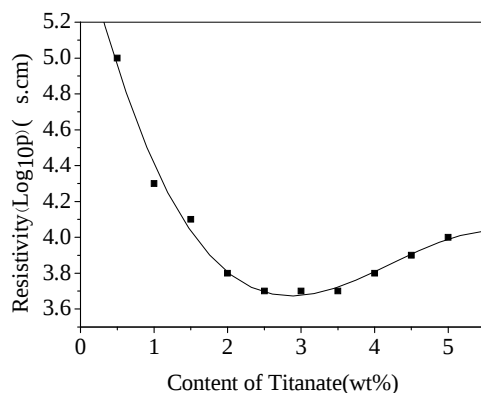


Figure 1. Effect of titanate content on resistivity of mEP/CB composites

从 Figure 1 中我们看到, 当炭黑含量为 5 份时, 复合材料的电阻率随偶联剂含量的增加显著降低后变化不大, 偶联剂加入量存在一个最佳值, 在 3% 左右电阻率最低。偶联剂用量 3% 时能很好起到改善材料分散效果的作用。当继续增加偶联剂含量, 高于 3% 以上, 炭黑的分散合适了, 再增加用量对分散性影响不大, 当用量超过 4%, 包裹太严重, 电阻率反而增大。所以, 控制适当的偶联剂用量, 对研究炭黑/mEP 复合体系较为重要。

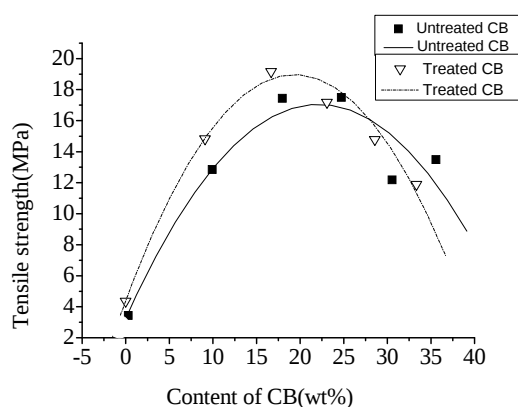


Figure 2. Effect of CB content on tensile strength of mEP/CB composites

3.2 炭黑含量对拉伸强度的影响

将炭黑分为两部分: 一部分用钛酸酯进行表面处理, 另一部分不处理, 做对比实验, 其中钛酸酯的量为炭黑质量的 3%。由 Figure 2 可知, 由于炭黑的补强作用, 随着炭黑含量的增加, 材料的拉伸强度随之增大, 在炭黑含量为 23% 时出现峰值, 随后拉伸强度降低。炭黑与弹性体 mEP 之间的结合反应是炭黑对 mEP 有补强作用的基本原因, 这种结合有物理作用和化学作用。炭黑和 mEP 以分子间作用力 (范德华力) 形式出现的物理吸附, 虽然很弱, 但由于炭黑的比表面积大, 粒径小, 从而使这种物理吸附是炭黑补强作用的重要组成部分。另一方面, mEP 分子和炭黑表面活性点、表面官能团的化学吸附, 虽然结合点不多, 但更牢固, 因此也起重要作用, 但相对橡胶来说, mEP 的表面反应活性点更少。从 Figure 2 中的对比可以看到, 炭黑的含量相同时, 经过表面处理的炭黑填充的复合体系拉伸强度比没有处理的大。即加入偶联剂后炭黑表面的极性羟基、羧基基团与偶联剂的活性基团相互作用, 减少了炭黑在材料内部局部区域的聚集, 使体系内的

炭黑分布情况得到改善^[5]，从而提高了复合材料的拉伸强度。

3.3 炭黑含量对断裂伸长率的影响

由 Figure 3 可以很明显的看出炭黑的补强作用使得复合材料断裂伸长率增加到峰值，然后随着炭黑含量的增加，断裂伸长率迅速下降。其原因可能是炭黑含量过高，使得炭黑在基体中分布不均而使得材料断裂伸长率降低（即韧性变差）。同时断裂伸长率在一定程度可表征聚合物的韧性，起始阶段断裂伸长率的增加表明韧性变好。关于无机刚性粒子即炭黑的增韧机理，一般认为，随着粒子的细微化，比表面积增大，与聚合物基体的界面也增大。当复合材料受到外力时，微小的刚性粒子可引发大量银纹，同时粒子之间的塑料基体也产生塑性变形，吸收能量，即达到增韧效果^[6]。由 Figure 3 可以发现，炭黑的含量相同时，经过表面处理的炭黑填充复合体系断裂伸长率比没有处理的大，即韧性更好。并且处理后的炭黑填充时，即使填充量较大，也能保持较大的断裂伸长率，即偶联剂钛酸酯的加入在一定程度上改善了炭黑的表面化学性质，进而增加与 mEP 的相容性，使共混体系的力学性能之断裂伸长率有所改善^[7]。

3.4 炭黑含量对电阻率的影响

Figure 4 为 mEP/炭黑复合体系中炭黑含量对室温电阻率的影响。当炭黑填充量较低时，炭黑聚集体间的距离较大，不能形成导电通路，表现为 mEP 的绝缘性质。随着炭黑含量的增加，间距减少到能发生隧道效应，此时初步形成导电网络，但是电阻率仍然较高，电路中的电流为低浓度的隧道电流。随着炭黑的浓度进一步增加，隧道电流不断增强，电阻率迅速下降。当炭黑达到某一特定值时，形成了少量欧姆电流与隧道电流并存，即发生渗流转变。炭黑浓度再进一步增加，增加的粒子进入导电网络，炭黑聚集体间的距离进一步减少，使部分粒子互相直接接触，欧姆电流几乎完全代替隧道效应导电，即达到渗流阈值，此后电阻率下降缓慢，最后趋于定值。根据 Figure 4，可认为 mEP/炭黑复合体系的渗流阈值在 8% 左右。从图中可以看到，未加入偶联剂的 mEP/炭黑复合体系电阻率较高，而加入偶联剂后炭黑表面的极性基团与偶联剂钛酸酯的极性基团相互作用，减少了炭黑在基体材料内部局部区域的聚集，使体系内的炭黑分布情况得到改善，从而一定程度上降低了复合材料的电阻率^[8]。

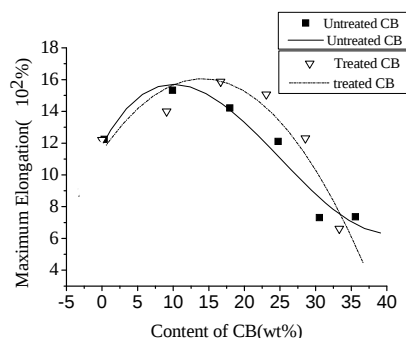


Figure 3. Effect of CB content on maximum elongation of mEP/CB composites

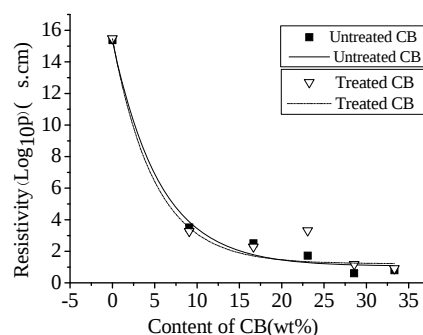


Figure 4. Effect of CB content on resistivity of mEP/CB composites

4 结论

通过熔融共混制备 mEP/炭黑复合体系，偶联剂钛酸酯的最佳含量为 3%，可以有效地改善炭黑在复合材料内部的分散相容效果，而且还具有稳定导电网络的作用。复合体系的导电渗流阈值在 8% 左右，当炭黑含量低于此值时为电子隧道效应导电，电阻率很大。高于此值时为欧姆电流导电，电阻率降低。由于炭黑的补强作用，随着炭黑填充量的增加，拉伸强度在炭黑含量为 20-25% 时达到峰值，而后随着炭黑的增加，拉伸强度又有所下降，复合材料的断裂伸长率先增加后下降。

References (参考文献)

- [1] CHEN X H, MA G Q, LI J Q, *et al.* Study on the morphology and fractal character of phase in polypropylene alloys with copolymer of ethylene and propylene by SEM [J]. *Polymer*, 2009, 50: 3347-3360.
- [2] MIYASAKA K, WATANABE K, JOJIMA E, *et al.* Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content [J]. *Journal of Materials Science*, 1982, 17: 1610-1616.
- [3] TCHOUDAKOV R, BREUER O, NARKIS M, *et al.* Conductive polymer blends with low carbon black loading:

- polypropylene/polyamide [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1996, 36: 1336-1346.
- [4] BREUER O, TCHOUDAKOV R, NARKIS M, *et al.* Segregated structures in carbon black-containing immiscible polymer blends: HIPS/LLDPE systems [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 64: 1097-1106.
- [5] HUANG J C. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends [J]. *Advances in Polymer Technology*, 2002, 21:299-313.
- [6] AL-SALEH M H, SUNDARARAJ U. Mechanical properties of carbon black-filled polypropylene/polystyrene blends containing styrene-butadiene-styrene copolymer [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2009, 49: 693-702.
- [7] DAS N C, CHAKI T K, KHASTGIR D. Effect of filler treatment and crosslinking on mechanical and dynamic mechanical properties and electrical conductivity of carbon black-filled ethylene-vinyl acetate copolymer composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90: 2073-2082.
- [8] CARMONA F, RAVIER J. Electrical properties and meso-structure of carbon black-filled polymers [J]. *Carbon*, 2002, 40:151-156.