

LDPE/EVA/CB 导电泡沫复合材料的压阻行为

王炳辉, 茅文良, 陈海相, 陈文兴

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 研究了导电炭黑(CB)填充低密度聚乙烯(LDPE)/乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)泡沫复合材料的压阻行为(PRB)。结果表明,LDPE/EVA/CB 导电泡沫复合材料的电阻在低压力作用下就发生显著变化,呈现出电阻负压力系数(NPC)效应。复合材料的 NPC 效应依赖于 CB 填充质量分数,质量分数较低时,材料的 NPC 效应随质量分数的增加而增强;质量分数为 23%时,材料达到较强的 NPC 效应。复合材料在加载-卸载压力过程中, R/R_0 - F 曲线具有明显的电阻滞后行为,滞后性与循环次数和 CB 质量分数密切相关,增加循环次数或 CB 质量分数,都可有效提高材料的 PRB 稳定性。在恒定压力作用下,复合材料的电阻随时间呈非线性下降,表现为典型的电阻弛豫现象。

关键词: 低密度聚乙烯; 乙烯-醋酸乙烯酯; 导电炭黑; 泡沫; 压阻行为

中图分类号: O631 **文献标识码:** A

0 引言

填充型导电高分子复合材料作为一种新型的功能材料,具有良好的电学性能,而被广泛用于温敏传感器、过流保护开关等器件中^[1-2]。然而,这种导电高分子复合材料的电阻在外力作用下具有明显的压力依赖性,呈现压阻行为(PRB)^[3-4]。因而导电高分子复合材料广泛应用于电子控制元件及压敏元件,如接触控制开关、手表、压力传感器、机器人等^[5-7],在航天、汽车电器、机器人、环境监控等^[8]领域得到广泛应用,因而受到学术界和产业界的关注。

目前,对压阻材料的研究主要围绕密实性的导电高分子材料,大多数材料在较高的压力作用下才能表现出明显的 NPC 或 PPC^[5, 9-11]现象。以硅橡胶为主基体的少数导电高分子材料可以在较低的压力作用下表现出明显的压阻特性^[12-13],因硅橡胶本身就对力敏感。而泡沫型高分子复合材料具有易压缩、有弹性、比强度高特点而受到广泛应用,但未见有关泡沫型导电复合材料压阻特性的报道。本文研究了导电炭黑填充 LDPE/EVA 泡沫高分子复合材料在低压力作用下的压阻特性,发现较小的压力就使其电阻发生较大的变化,因此有望利用这种材料做成微压力式压阻传感器。

1 实验部分

1.1 主要原料

低密度聚乙烯(LDPE, PE-M-18D 012(18E), 中国石油大庆石化公司); 乙烯-醋酸乙烯酯(EVA, EVA18-3, 北京有机化工厂); 导电炭黑(CB, 纳米级, 绍兴仁飞炭黑有限公司); 偶氮二甲酰胺(AC3000, 工业级, 杭州海虹精细化工有限公司); 过氧化二异丙苯(DCP, 化学纯); 硬脂酸锌($ZnSt_2$, 分析纯)。

1.2 设备与仪器

X(S)K160-320 型开炼机(江苏常州市武进协昌机械有限公司); 25-D 型平板硫化机(湖州双力自动化科

技装备有限公司);电热恒温鼓风干燥箱(上海森信实验仪器有限公司);PC68 型数字高阻仪(上海精密科学仪器有限公司);DT9205M 数字万用表(漳州市威化电子有限公司);JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(日本电子(JEOL)公司)。

1.3 试样制备

将 LDPE、EVA、导电炭黑及其它助剂在 115℃ 下,用开炼机混炼,混炼时间为 15 min,室温放置 24 h。然后在平板硫化机上模压发泡(模压压力 15 MPa,温度 175℃,时间 9 min),将制备好的试样在 75℃ 下热平衡 2 h,放置过夜备用。

1.4 性能测试

微观结构观察:将试样置于液氮中冷冻,然后迅速脆断,用扫描电子显微镜观察 LDPE/EVA/CB 泡沫复合材料的微观结构。

室温电性能测试:室温电阻 R 低于 $10^8 \Omega$ 用 DT9205M 数字万用表,高于 $10^8 \Omega$ 用 PC68 高阻仪测量。测得的电阻按下述公式转换为体积电阻率:

$$\rho=R\times S/L$$
 (1)

式(1)中: R 为体积电阻(Ω), $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$, S 为样品面积(cm^2), L 为样品厚度(cm)。

PRB 测试:压阻测试采用图 1 的测试方法,加载或卸载压力每隔 2 min 记录数据 R ,一个循环后停 2 min,再进行下一循环,测试试样尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm。

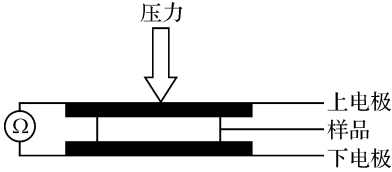


图 1 压阻测试装置示意图

电阻弛豫行为测定:采用图 1 的测试方法,随后分别加载 10、20 N 和 30 N 的力,每隔 10 s 记录电阻数据 R 。

2 结果与讨论

2.1 LDPE/EVA/CB 导电泡沫材料的微观结构与渗流行为

经过配方设计实验,在保证发泡工艺与导电性的前提下,确定以 LDPE 为主基体,EVA 为增韧剂,导电炭黑填充 LDPE/EVA 的体系,具有较好压阻特性的组分配比为:LDPE 与 EVA 质量比为 70 : 30,CB 含量为 23%,AC 含量为 4%,DCP 含量为 1%,ZnSt₂ 为 1%。所制备的 LDPE/EVA/CB 导电泡沫复合材料的密度为 0.215 7 g/cm³,为中发泡泡沫材料。图 2 为不同 CB 含量的 LDPE/EVA 导电泡沫复合材料的 SEM 断面图。从图 2 可以看出,CB 含量对导电泡沫复合材料的泡孔影响较小,泡孔空间为不规则多面体的泡沫结构,以闭孔结构为主,泡孔尺寸比较均一、致密,泡壁很好地交织在一起形成蜂巢状结构。

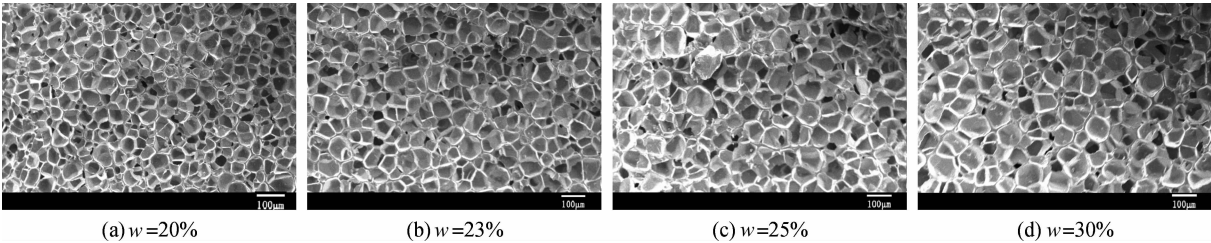


图 2 不同 CB 含量的 LDPE/EVA/CB 泡沫复合材料断面 SEM 图(×100)

图 3 为 LDPE/EVA/CB 导电泡沫复合材料室温体积电阻率随 CB 质量分数变化的关系曲线(渗流曲线)。从图 3 中可以看出, ρ_w 曲线出现两个明显的转折点,当 CB 质量分数达到 w_1 时,材料由绝缘体向半导体转变;当 CB 质量分数达到 w_2 时,此时的体积电阻率下降到 $4 \Omega \cdot \text{cm}$,材料由半导体转变为良导体。介于 w_1 和 w_2 之间的区域,称为渗流转变区,在此区域内体积电阻率随 CB 质量分数的变化高达 12 个数量级,呈现典型的渗流现象。Bueche F 掺杂型导电高分子导电无限网络理论^[14]认为,当导电填料的浓度达到临界值时,体系中的导电粒子会“列队”形成一种导电无限网络。当导电填料含量低于渗流阈值时,CB 粒子或其聚集体无规则的分散在基体中,难以形成贯穿整个材料体系的导电通路。随着 CB 质量分数的进一步增加,CB 粒子之间的距离逐渐减小。当导电填料含量高于渗流阈值时,CB 粒子之间开始出现相互接触或团聚,通过隧道效应或电子跃迁形成连续的导电通路或导电网络,电阻率发生突变。再继续增加 CB 质量分数,电

阻率变化很小,渐趋稳定。实验结果表明,LDPE/EVA/CB 导电泡沫复合材料的渗流阈值约为 21.87%。

2.2 泡沫复合材料的 NPC 效应

图 4 为 CB 质量分数 23% 时的泡沫复合材料试样重复测试 6 次得到的电阻 R 与压力 F 的关系曲线。由图 4 可见,试样在低压力作用下电阻 R 均随压力的增加而减小,6 次循环加载压力曲线的变化趋势基本一致,均呈现明显的电阻负压力系数(NPC)效应,这与泡沫复合材料的结构有关。泡沫材料可以认为是聚合物和气体组成的复合材料,在加载压力瞬间,泡沫复合材料中的气体被压缩并引起泡孔壁的弯曲变形。而 CB 粒子不发生形变,使基体中的 CB 粒子的含量相对增加,瞬间产生很多新的导电网络,增加了导电通路,电阻 R 迅速下降。随着加载压力的继续增大,电阻 R 下降变缓,这是因为泡孔壁的弯曲变形和内部气体压力而产生的泡孔壁拉伸逐渐趋于平衡,使基体的形变几乎不发生变化,即 CB 粒子在基体中的间距变化几乎为零,产生很少或没有产生新的导电通路,电阻 R 下降变缓并趋于平稳。通过重复加载试验发现,从第 2 次试验开始曲线基本趋于重合。由于实验初导电粒子很难在基体中分散均匀,没有形成稳定的导电链,在反复加载压力作用下,导电粒子被重组,形成了稳定的导电通路。因此在多次加载压力作用后,试样的压阻特性表现出良好的稳定性。

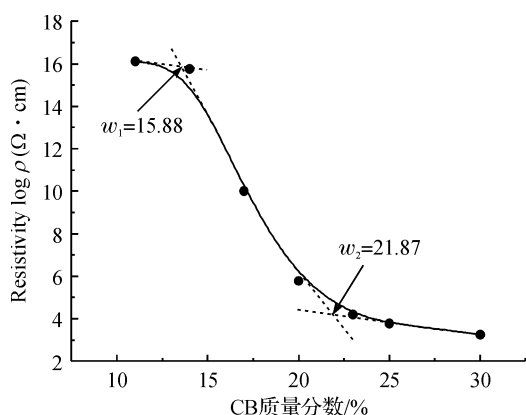


图 3 LDPE/EVA/CB 泡沫复合材料的渗流曲线

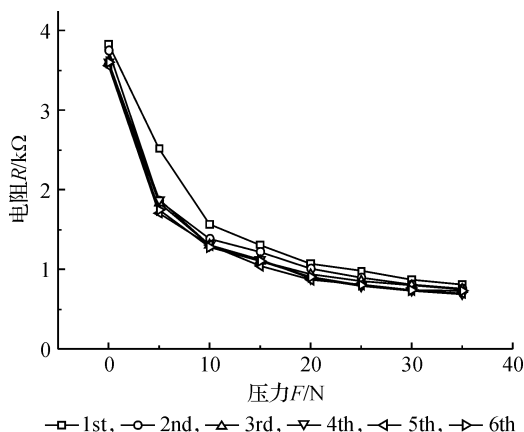


图 4 LDPE/EVA/CB 泡沫复合材料压阻特性循环曲线($w=23\%$)

图 5 为 CB 质量分数不同的试样在第 6 个循环加载压力过程中相对电阻(R/R_0) (R_0 为加载前的电阻, R 为加载后的电阻)与压力的关系曲线。从图 5 中明显的看到,对 CB 质量分数不同的试样, R/R_0 均随压力的增加而下降。这与 CB 粒子质量分数有关,质量分数越少, CB 粒子在基体中的平均间距就越大, R 就越大,反之, R 就越小。从图 5 中还表现出另一现象, R/R_0 随压力增加而下降的程度与 CB 粒子质量分数也有密切关系。当 CB 质量分数大于或小于 23% 时, R/R_0 下降的幅度均小于 CB 质量分数为 23% 的试样,可能是由于 $w=23\%$ 时, CB 粒子质量分数正好处于隧道穿透几率上升前的含量。泡沫复合材料试样受压后的电阻主要由隧道效应传导所决定,同时存在部分欧姆传导^[15], R/R_0 下降幅度更大,即 NPC 效应最明显。

2.3 电阻滞后效应

由于聚合物本身具有粘弹性,聚合物材料在受到压力作用时产生形变,在卸载压力后,这种形变的回复需要时间,故产生的形变迟缓于应力。对 LDPE/EVA/CB 导电泡沫复合材料进行压力加载-卸载试验发现,导电泡沫复合材料具有明显的电阻滞后性。图 6 给出了 CB 质量分数 25% 和 30% 的两个试样在首个循环和第 6 个循环加载-卸载的电阻滞后曲线。CB 质量分数为 25% 试样(a 和 c)的两个电阻滞后面积大小差异明显,即第 6 个循环的电阻滞后行为明显小于首个循环,说明在多次加载-卸载压力可以使 CB 粒子在基体中

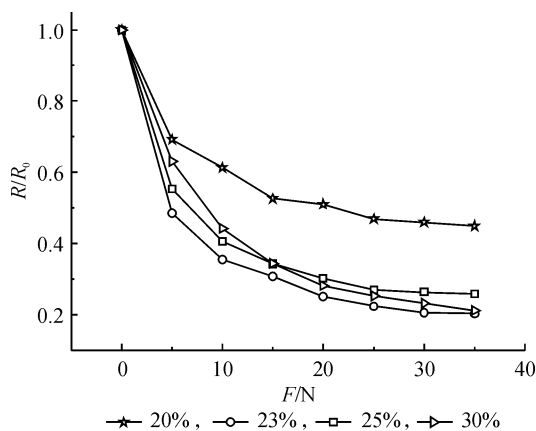


图 5 不同炭黑质量分数试样的压阻特性曲线

的分布趋于动态平衡^[6],可以有效提高材料压阻行为的稳定性。材料电阻的滞后行为还与 CB 质量分数有密切关系,基体中导电粒子含量越多,CB 粒子在基体中的平均距离越小,在压力加载-卸载过程中导电网络破坏的速度和重建的速度趋于动态平衡。从图 6 中很清楚地看到,CB 质量分数为 30% 试样(b 和 d)的滞后环相对较小,并且首个循环和第 6 个循环的电阻滞后面积基本保持一致。

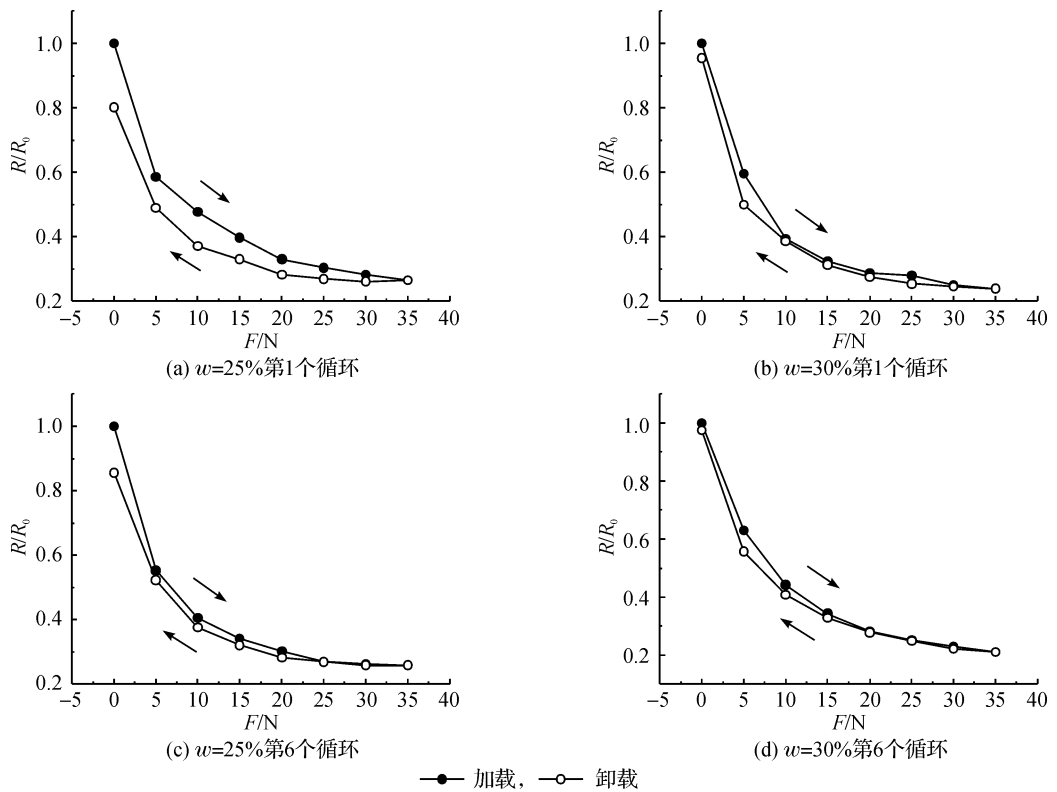


图 6 LDPE/EVA/CB 泡沫复合材料首个和第 6 个循环的电阻滞后曲线($w=25\%$ 和 $w=30\%$)

2.4 电阻弛豫行为

导电泡沫复合材料在恒定压力作用下,材料的电阻随时间呈非线性下降,具有典型的电阻弛豫行为。图 7 为导电泡沫复合材料分别加载 10、20 N 和 30 N 压力作用下,材料电阻随时间下降的变化曲线。从图 7 中可看出,在刚开始加载压力时,电阻下降的幅度比较明显,而在随后的时间内电阻变化比较缓慢,并趋于平衡。一方面,由于 CB 粒子在压力方向上进一步相互靠近而产生新的导电通路,因而在加载压力后电阻 R 迅速下降。另一方面,在恒定压力作用下,高分子链的蠕变促使 CB 粒子发生重排、重新接触,进而形成新的导电通路,使电阻 R 随时间逐渐降低,并趋于平衡。电阻弛豫现象很大程度上影响了敏感材料的灵敏性,对于如何消除电阻弛豫现象将是一个重要的研究方向。

3 结 论

LDPE/EVA/CB 导电泡沫复合材料在低压力作用下,表现出明显的电阻负压力系数(NPC)效应,是一种优异的力敏导电材料。实验表明,LDPE/EVA/CB 导电泡沫复合材料经多次加载-卸载压力后,具有良好的 PRB 稳定性,有望应用于力敏传感器、触觉传感器等领域,也有望应用于柔性接触压力测量场合。

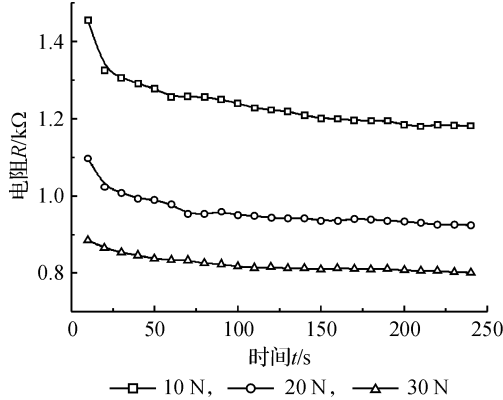


图 7 恒定压力作用下 LDPE/EVA/CB 泡沫复合材料的电阻弛豫特性曲线($w=23\%$)

参考文献:

- [1] Tressler J F, Alkoy S, Dogan A. Functional composites for sensors, actuators and transducer[J]. Composites: Part A, 1999, 30(2): 477-482.
- [2] 刘 静, 潘 颀, 张向武. Sn-Pb 合金填充聚合物导电复合材料的 PTC 效应[J]. 复合材料学报, 2002, 19(6): 115-119.
- [3] Lundberg B, Sundqvist B J. Rseistiivty of a composite conducting polymer as a function of temperature, pressure, and environment; applications as a pressure and gas concentrat on transducer[J]. Appl Phys, 1986, 60: 1074-1079.
- [4] Carmona F, Canet R, Delhaes P J. Piezoresistivity of heterogeneous solids[J]. Appl Phys, 1987, 61: 2550-2557.
- [5] Lu J R, Weng W G, Chen X F, et al. Piezoresistive materials from directed shear-induced assembly graphite nanosheets in polyethylene[J]. Adv Funct Mater, 2005, 15: 1358-1363.
- [6] Wang Peng, Ding Tianhui. Conductivity and piezoresistivity of conductive carbon black filled polymer composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116: 2035-2039.
- [7] 黄 英, 高 峰, 仇怀利, 等. 用于接触压力测量的柔性力敏导电胶研究[J]. 功能材料, 2008, 39(2): 177-180.
- [8] 许 利, 代 坤, 许向彬, 等. 炭黑填充复合型导电聚合物的压阻特性[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(8): 79-83.
- [9] 周剑锋, 宋义虎, 郑 强, 等. 短碳纤维填充 HDPE 复合体系渗流网络与压阻行为[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(7): 1338-1341.
- [10] 施 健, 闻获江. 聚丙烯/尼龙/玻璃纤维/炭黑四元双逾渗复合体系的压阻行为[J]. 纤维复合材料, 2009, 26(1): 35-38.
- [11] 王 鹏, 丁天怀, 徐 峰, 等. 炭黑填充型导电复合材料的压阻计算模型及实验验证[J]. 复合材料学报, 2004, 21(6): 34-38.
- [12] Chen L, Chen G H, Lu L. Piezoresistive behavior study on finger-sensing silicone rubber/graphite Nanosheet nanocomposites[J]. Adv Funct Mater, 2007, 17: 898-904.
- [13] 吴菊英, 黄渝鸿, 范敬辉, 等. 炭黑/橡胶力敏复合材料压阻特性的研究[J]. 橡胶工业, 2010, 57(1): 34-38.
- [14] Bueche F. Conductive polymer composites[J]. J Appl phys, 1972, 43(11): 4837-4838.
- [15] 霍玉云, 关锐锋, 曾庆东. 感压导电弹性体的研究: 第 3 报 感压导电机理[J]. 特种橡胶制品, 1991(2): 18-22.

Piezoresistance Behavior of LDPE/EVA/CB Foam Conductive Composites

WANG Bing-hui, MAO Wen-liang, CHEN Hai-xiang, CHEN Wen-xing

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology(Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The piezoresistive behavior(PRB) of low-density polyethylene/ethylene-vinyl acetate-matrix foaming composites filled with conductive carbon black(CB) is investigated. The results reveal that the foaming composites exhibite a sharp negative pressure coefficient(NPC) effect of the resistance under very low pressure. The NPC phenomenon of the composites depends on the CB mass fraction. In the scope of low CB mass fraction, the NPC phenomenon becomes more apparent with the increase of the CB mass fraction. When the CB mass fraction is 23%, the composites display almost the most strong NPC effect. There exists a clear hysteresis loop on the R/R_0 - F curve during the cycle of pressure loading-unloading process, which is closely related to the CB mass fraction or the number of cycles. The PRB stability of composites can be significantly improved by increasing the CB mass fraction or the number of cycles. It can also be found that the resistance of the composites decreases non-linearly at a given constant pressure, and presents a typical relaxation behavior.

Key words: low-density polyethylene; ethylene-vinyl acetate; conductive carbon black; foam; piezoresistive behavior

(责任编辑: 许惠儿)