

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 23/08

C08L 23/16 C08K 3/04

C08K 9/00



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310115943.0

[43] 公开日 2004 年 11 月 17 日

[11] 公开号 CN 1546560A

[22] 申请日 2003.12.16

[21] 申请号 200310115943.0

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 杨宇明 王建颖 郭晓明 张延  
王军

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 聚乙烯/乙丙橡胶/碳黑高分子导电复合材料的制备

### [57] 摘要

本发明属于聚乙烯/乙丙橡胶/碳黑高分子导电复合材料的制备方法。采用聚乙烯/二元乙丙橡胶或聚乙烯/三元乙丙橡胶为高分子基体，采用带反应基团的聚氨酯或环氧树脂表面改性剂对碳黑粒子进行表面包覆改性，利用熔融加工方法制得聚乙烯/乙丙橡胶/碳黑高分子导电复合材料，在 30℃ 至 60℃ 温度下放置 20 至 72 小时。经上述方法制得的高分子导电复合材料具有体积电阻率低、碳黑含量低的特点。在低填充量(0.5% 至 5%) 下材料的体积电阻率达到  $10^6$  至  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种聚乙烯/乙丙橡胶/碳黑高分子导电复合材料的制备方法，是将重量百分比为 1%-5%的带反应基团的聚氨酯或环氧树脂表面改性剂与重量百分比为 99%-95%的碳黑在高速搅拌机中混合均匀制成表面改性碳黑，基体树脂采用聚乙烯/乙丙橡胶共混体系，在分子基体中聚乙烯的重量百分比为 94.5%-17%，乙丙橡胶的重量百分比为 5%-80%，在复合材料中碳黑的重量百分比为 0.5%-5%，熔融共混，产品在 30℃-60℃温度下放置 20 小时至 72 小时，制得聚乙烯/乙丙橡胶/碳黑高分子导电复合材料。

2 如权利要求 1 所述的聚乙烯/乙丙橡胶/碳黑高分子导电复合材料的制备方法，其特征在于所述乙丙橡胶为二元乙丙橡胶或三元乙丙橡胶。

## 聚乙烯/乙丙橡胶/碳黑高分子导电复合材料的制备

### 技术领域

本发明属于聚乙烯/乙丙橡胶/碳黑高分子导电复合材料的制备方法。

### 背景技术

随着电子技术的迅猛发展和电子产品的普及，导电高分子材料的需要与日俱增，应用范围不断扩大。根据导电本质的不同，导电高分子材料可分为结构型（或称为本征型）和复合型两种。结构型导电高分子材料自身具有导电功能，如聚苯胺、聚乙炔、聚吡咯等。但这种类型的导电高分子材料由于在批量生产以及应用方面存在许多难题，至今尚未普及。而复合型导电高分子材料则是利用机械共混的方法，通过在高分子基体中加入导电填料如金属粉末、金属纤维、碳纤维、碳黑，经过分散复合，层积复合等手段来赋予材料导电功能。与结构型导电高分子材料相比，复合型导电高分子材料具有成本低、工艺简单、易于加工成型的特点。

导电机理是：一方面是由于碳黑粒子之间相互接触形成导电通道；另一方面是由于碳黑粒子数量不足，当有电压时，电子可以靠隧道效应导电。实际上，在复合材料导电过程中，这两种机理是同时存在的，只是导电的效率不同而已。

对于碳黑填充高分子导电复合材料,为了获得良好的导电性且使聚合物具有综合的优良性能,一方面选择超导电的碳黑,另一方面是界面的复合技术。对于界面复合通常采用硅烷类、钛酸酯类或铝酸酯类偶联剂来处理碳黑粒子表面,使其与聚合物间形成良好的界面黏结,并改善了碳黑粒子与基体的相容与分散性能。这些偶联剂的分子结构特征,表现为一端亲高聚物,另一端亲碳黑粒子。采用这种偶联技术得到的材料,当碳黑在材料中的重量百分比超过10%以上时才能表现出好的导电性。

F. Gubbels 于1998年发表在 Chem. Mater. 上的研究结果表明,在以聚合物共混体系为树脂基体的高分子导电复合材料中,碳黑容易在界面上形成导电网络,有助于提高复合体系的导电性能和力学性能。2. 对碳黑表面进行有效改性以提高聚合物与碳黑的相容性,改善导电稳定性。Fujiki 等人发表在 Polym. J. 上的研究结果表明,经过单体的接枝聚合反应将反应基团引到碳黑表面可以获得良好的界面改性效果,使材料的导电性大幅度提高,而且导电稳定性也得到改善。但这种界面改性方法的成本较高,工艺复杂。

#### 发明内容

本发明的目的是提供一种聚乙烯/乙丙橡胶/碳黑高分子导电复合材料的制备方法。

本发明采用带反应基团的聚氨酯或环氧树脂表面改性剂对碳黑粒子进行表面包覆改性,使得碳黑粒子在基体中形成有效分散,提高了碳黑粒子在聚乙烯/乙丙橡胶基体界面处的富集能力,这样在碳黑

的重量百分比低于 5%以下时也能获得良好的导电材料。

本发明中将重量百分比为 1%-5%的带反应基团的聚氨酯或环氧树脂表面改性剂与重量百分比为 99%-95%的碳黑在高速搅拌机中混合均匀制成表面改性碳黑，基体树脂采用聚乙烯/乙丙橡胶共混体系，在 高分子基体中聚乙烯的重量百分比为 94.5%-17%，乙丙橡胶的重量百分比为 5%-80%，在复合材料中碳黑的重量百分比为 0.5%-5%，利用熔融加工方法制得聚乙烯/乙丙橡胶/碳黑高分子导电复合材料，在 30℃-60℃温度下放置 20 小时至 72 小时。经上述方法制得的高分子导电复合材料的体积电阻率达到  $10^6$  至  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

#### 具体实施方式

##### 实施例 1:

将重量百分比为 1%的带反应基团的聚氨酯表面改性剂与重量百分比为 99%的碳黑在高速搅拌机中混合均匀制成表面改性碳黑。

将 2 份上述改性碳黑与 78 份聚乙烯及 20 份二元乙丙橡胶经熔融共混，所得产品在 40℃下放置 48 小时。制得的高分子导电性材料的体积电阻率为  $4.05 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

##### 实施例 2:

将重量百分比为 3%的带反应基团的聚氨酯表面改性剂与重量百分比为 97%的碳黑在高速搅拌机中混合均匀制成表面改性碳黑。

将 5 份上述改性碳黑与 75 份聚乙烯及 20 份三元乙丙橡胶经熔融共混，所得产品在 60℃下放置 20 小时。制得的高分子导电性材料的体积电阻率为  $1.97 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

### 实施例 3:

将重量百分比为 5%的带反应基团的聚氨酯表面改性剂与重量百分比为 95%的碳黑在高速搅拌机中混合均匀制成表面改性碳黑。

将 3 份经上述处理的碳黑与 87 份聚乙烯及 10 份二元乙丙橡胶经熔融共混，所得产品在 30℃下放置 72 小时。制得的高分子导电性材料的体积电阻率为  $9.35 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

### 实施例 4:

将重量百分比为 5%的带反应基团的环氧树脂表面改性剂与重量百分比为 95%的碳黑在高速搅拌机中混合均匀制成表面改性碳黑。

将 1 份经上述处理的碳黑与 90 份聚乙烯及 9 份二元乙丙橡胶经熔融共混，所得产品在 50℃下放置 40 小时。制得的高分子导电性材料的体积电阻率为  $3.06 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

### 实施例 5:

将重量百分比为 3%的带反应基团的环氧树脂表面改性剂与重量百分比为 97%的碳黑在高速搅拌机中混合均匀制成表面改性碳黑。

将 0.5 份经上述处理的碳黑与 94.5 份聚乙烯及 5 份二元乙丙橡胶经熔融共混，所得产品在 40℃下放置 48 小时。制得的高分子导电性材料的体积电阻率为  $4.16 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

### 实施例 6:

将重量百分比为 1%的带反应基团的环氧树脂表面改性剂与重量百分比为 99%的碳黑在高速搅拌机中混合均匀制成表面改性碳黑。

将 3 份经上述处理的碳黑与 57 份聚乙烯及 40 份二元乙丙橡胶经

熔融共混，所得产品在 40℃下放置 48 小时。制得的高分子导电性材料的体积电阻率为  $5.36 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

#### 实施例 7:

将重量百分比为 1%的带反应基团的聚氨酯表面改性剂与重量百分比为 99%的碳黑在高速搅拌机中混合均匀制成表面改性碳黑。

将 3 份经上述处理的碳黑与 17 份聚乙烯及 80 份二元乙丙橡胶经熔融共混，所得产品在 30℃下放置 72 小时，使聚氨酯固化。制得的高分子导电性材料的体积电阻率为  $1.28 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

#### 实施例 8:

将重量百分比为 4%的带反应基团的环氧树脂表面改性剂与重量百分比为 96%的碳黑在高速搅拌机中混合均匀制成表面改性碳黑。

将 3 份经上述处理的碳黑与 17 份聚乙烯及 80 份三元乙丙橡胶经熔融共混，所得产品在 60℃下放置 20 小时，使聚氨酯固化。制得的高分子导电性材料的体积电阻率为  $1.46 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

#### 实施例 9:

将重量百分比为 4%的带反应基团的聚氨酯表面改性剂与重量百分比为 96%的碳黑在高速搅拌机中混合均匀制成表面改性碳黑。

将 3 份经上述处理的碳黑与 67 份聚乙烯及 30 份三元乙丙橡胶经熔融共混，所得产品在 40℃下放置 48 小时，使聚氨酯固化。制得的高分子导电性材料的体积电阻率为  $3.55 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

#### 实施例 10:

将重量百分比为 3%的带反应基团的环氧树脂表面改性剂与重量

百分比为 97%的碳黑在高速搅拌机中混合均匀制成表面改性碳黑。

将 4 份经上述处理的碳黑与 86 份聚乙烯及 10 份二元乙丙橡胶经熔融共混，所得产品在 40℃下放置 48 小时，使聚氨酯固化。制得的高分子导电性材料的体积电阻率为  $2.58 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

实施例 11：

将重量百分比为 2%的带反应基团的环氧树脂表面改性剂与重量百分比为 98%的碳黑在高速搅拌机中混合均匀制成表面改性碳黑。

将 3 份经上述处理的碳黑与 92 份聚乙烯及 5 份三元乙丙橡胶经熔融共混，所得产品在 30℃下放置 72 小时。制得的高分子导电性材料的体积电阻率  $3.34 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。