

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410020607.2

[51] Int. Cl.

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1328309C

[51] Int. Cl. (续)

H01B 1/24 (2006.01)

[22] 申请日 2004.5.26

[21] 申请号 200410020607.2

[73] 专利权人 中国科学院金属研究所

地址 110015 辽宁省沈阳市沈河区文化路
72 号

[72] 发明人 成会明 赫秀娟 英 哲 杜金红
李 峰

[56] 参考文献

WO03060002A 2003.7.24

CN1440574A 2003.9.3

CN1490363A 2004.4.21

审查员 曹敏芳

[74] 专利代理机构 沈阳晨创科技专利代理有限责
任公司
代理人 张 晨

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

一种具有正温度系数效应的导电复合材料及其制备方法

[57] 摘要

一种具有正温度系数效应的导电复合材料，由下述方法制备而成：取高密度聚乙烯溶于二甲苯中，一维纳米碳材料其它助剂加入乙醇中，超声分散 30min，在同时进行超声和搅拌的情况下，将聚乙烯溶液加入一维纳米碳材料的乙醇分散液中，继续搅拌一昼夜，用乙醇洗涤，过滤、干燥；在平板硫化机中模压成片后，再进行吸收剂量为 80KGy 的 γ -射线辐照。本发明复合材料在聚合物结晶熔点或玻璃化转变温度附近，具有显著的正温度系数效应。由于一维纳米碳材料具有优良的导电性能、导热性能、化学稳定性和热稳定性，改善了聚合物正温度系数材料的加工性能和使用性能，在自限温加热器、过电流保护器、传感器等方面有广泛应用前景。

1. 一种具有正温度系数效应的导电复合材料，由导电填料和高密度聚乙烯构成，所述导电填料为直径范围在 1~500nm 的一维纳米碳材料，即单壁纳米碳管、多壁纳米碳管、纳米碳纤维或者其复合物；一维纳米碳材料的重量含量为 0.1~50%，其特征在于所述导电复合材料由下述方法制备而成：取高密度聚乙烯溶于二甲苯中，一维纳米碳材料及其它助剂加入乙醇中，超声分散 30min,在同时进行超声和搅拌的情况下,将聚乙烯溶液加入一维纳米碳材料的乙醇分散液中,继续搅拌一昼夜,用乙醇洗涤，过滤、干燥；在平板硫化机中模压成片后，再进行吸收剂量为 80KGy 的 γ -射线辐照。

2. 按照权利要求 1 所述的具有正温度系数效应的导电复合材料，其特征在于：所述一维纳米碳材料的重量含量为 1~15%。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的具有正温度系数效应的导电复合材料，其特征在于：所述一维纳米碳材料经过化学改性处理。

一种具有正温度系数效应的导电复合材料及其制备方法

技术领域:

本发明涉及一种功能性一维纳米碳材料导电复合材料的组成和制备技术。特别是一种具有显著的正温度系数效应的一维纳米碳材料/聚合物导电复合材料的组成和制备技术。

背景技术:

正温度系数 (positive temperature coefficient, PTC) 效应是指材料的电阻率随温度升高而增加的现象。具有 PTC 效应的材料 (简称 PTC 材料) 在自限温加热器、过电流保护器、传感器等方面有广泛应用。PTC 材料主要有陶瓷基 PTC 材料和聚合物基 PTC 材料。陶瓷 PTC 材料主要是由经掺杂的钛酸钡构成的, 钛酸钡陶瓷的 PTC 转变发生在结晶的居里转变温度附近。聚合物基 PTC 材料是通常是由聚合物与炭黑, 碳纤维, 金属粉末等导电填料共混而成的, 当温度升高时, 在聚合物结晶熔点或玻璃化转变温度附近, 发生材料电阻率的突越, 呈现 PTC 效应。与陶瓷基 PTC 材料相比, 聚合物 PTC 材料具有制备工艺简单、成本低, 形状尺寸不受限制等优点, 因而得到越来越广泛的应用。目前聚合物 PTC 材料主要是以炭黑为导电填料, 存在着寿命短、稳定性差的缺点, 其原因, 一方面是由于炭黑易于附聚, 使得聚合物中炭黑的分布, 在循环使用过程中发生改变, 造成 PTC 强度下降; 另一方面是由于炭黑易于氧化, 造成使用过程中材料的室温电阻逐渐增高。

一维纳米碳材料则是纳米材料中的一个前沿研究方向之一, 由于其结

构独特、性能优异而受到世界各国的广泛关注和重视。一维纳米碳材料是指直径在 500 纳米以下的纤维状的碳材料，包括直径在 1—50nm 的纳米碳管和直径在 50—500nm 的纳米碳纤维，其中纳米碳管是九十年代初被发现的碳家族的新成员。具有由石墨片层卷曲而成的中空管状结构，按照构成纳米碳管管壁的碳层数目可分为单壁纳米碳管和多壁纳米碳管。一维纳米碳材料不但具有优异的力学性能，同时还具有优良导电性能、导热性能、化学稳定性和热稳定性。一维纳米碳材料的这些特点，使其在制备高性能 PTC 材料方面，与其它导电填料相比，具有显著优势。

发明内容：

本发明的目的在于提供一种具有正温度系数效应的导电复合材料及其制备方法，该种具有正温度系数效应的导电复合材料具有良好的材料加工性能和使用性能。

本发明提供了一种具有正温度系数效应的导电复合材料，由导电填料和高密度聚乙烯构成，所述导电填料为直径范围在 1~500nm 的一维纳米碳材料，即单壁纳米碳管、多壁纳米碳管、纳米碳纤维或者其复合物；一维纳米碳材料的重量含量为 0.1~50%，其特征在于所述导电复合材料由下述方法制备而成：取高密度聚乙烯溶于二甲苯中，一维纳米碳材料及其它助剂加入乙醇中，超声分散 30min,在同时进行超声和搅拌的情况下,将聚乙烯溶液加入一维纳米碳材料的乙醇分散液中,继续搅拌一昼夜,用乙醇洗涤，过滤、干燥；在平板硫化机中模压成片后，再进行吸收剂量为 80KGy 的 γ -射线辐照。

本发明具有正温度系数效应的导电复合材料中，一维纳米碳材料的最

优范围是 1~15%。

本发明具有正温度系数效应的导电复合材料中，所述一维纳米碳材料可以经过化学改性处理。

本发明具有正温度系数效应的导电复合材料中，所述一维纳米碳材料可以与炭黑、碳纤维等配合构成导电填料。

本发明具有正温度系数效应的导电复合材料中，另外还可以含有抗氧剂、交联剂、无机填料等助剂。

本发明所用的导电填料可以是单壁纳米碳管，也可以是多壁纳米碳管，或纳米碳纤维。可以是单独使用，也可以是其中两种以上配合使用，或其他导电填料如炭黑、碳纤维等配合使用。为了改善一维纳米碳材料在聚合物中的分散性和与聚合物的界面相互作用，可以其进行粉碎、氧化、包覆和表面有机化改性等处理。

本发明中一维纳米碳材料的重量含量为 0.1~50%，最优范围是 1~15%。选择不同的聚合物基体时，由于一维纳米碳材料与聚合物的相互作用能不同，达到聚合物中开始形成导电网络的渗流阈值不同，一维纳米碳材料用量将有所不同。另一方面，也可以根据使用性能的要求，通过改变一维纳米碳材料的用量，调节复合物的室温电阻率。

本发明中复合材料的制备方法可以采用直接共混，也可以采用原位复合。直接共混是指聚合物以粉末、溶液、乳液、熔体形式直接与一维纳米碳材料共混，原位复合是将一维纳米碳材料在聚合物单体中均匀分散，再引发单体原位聚合生成高分子。前者工艺简单易于实施，后者更有利于一维纳米碳材料均匀分散。控制一维纳米碳材料在聚合物基体中的分散状态

是本发明的技术关键。

本发明中复合材料可以采用化学法或高能射线辐照法使聚合物基体交联,以进一步改善材料的 PTC 性能稳定性。

本发明一维纳米碳材料/聚合物正温度系数材料主要具有以下优点：(1) 由于一维纳米碳材料具有优良的导电性和很高的长径比，采用较小的一维纳米碳材料用量就可以达到渗流阈值，对材料的力学性能和加工性能影响较小。而采用炭黑作为导电填料的聚合物 PTC 材料，由于炭黑的添加量较大，对材料的力学性能和加工性能造成较大的损害。(2) 一维纳米碳材料结构稳定，在空气中不易氧化，所以一维纳米碳材料/聚合物 PTC 材料室温电阻率更稳定。(3) 一维纳米碳材料与炭黑相比不易附聚，使制备的 PTC 材料循环稳定性更好，负温度系数（NTC）效应较小。

具体实施方式：

实施例中以高密度聚乙烯为例，但本发明所适用的聚合物基体并不局限于高密度聚乙烯和聚丙烯，所采用的一维纳米碳材料为多壁纳米碳管，但本发明所适用的导电填料并不局限于多壁纳米碳管。实施例中复合材料的 PTC 强度用电阻率-温度关系曲线上峰值处的电阻率与室温电阻率的比值表示。

实施例 1

取高密度聚乙烯 0.95g 溶于二甲苯中，多壁纳米碳管 0.05g 及适量其它助剂加入乙醇中，超声分散 30min,在同时进行超声和搅拌的情况下,将聚乙烯溶液加入纳米碳管的乙醇分散液中,继续搅拌一昼夜,用乙醇洗涤，过滤、干燥。在平板硫化机中模压成片后，再进行吸收剂量为 80KGy 的 γ -

射线辐照。得到的复合材料的 PTC 强度为 2.8×10^4 。

对比例 1

方法与实施例 1 相同，不经 γ -射线辐照，复合材料的 PTC 强度为 1.1×10^4 。

实施例 2-4

实施方法与实施例 1 相同，改变高密度聚乙烯和多壁纳米碳管的用量，结果如表 1 所示。

表 1

实施例	高密度聚乙烯 (g)	多壁纳米碳管 (g)	PTC 强度
2	0.97	0.03	2.6×10^3
3	0.92	0.08	1.6×10^4
4	0.90	0.10	2.0×10^3

实施例 5

多壁纳米碳管 5 g 加入乙醇中，超声分散 30min，加入 45g 高密度聚乙烯粉及适量其它助剂混合均匀，过滤除去大部分乙醇，在纳米碳管被乙醇浸润的松散状态下，与高密度聚乙烯粉一起研磨分散至原料基本干燥，放入真空烘箱彻底烘干。之后在密炼机中熔融共混，共混物在平板硫化机中模压成片，再进行吸收剂量为 80KGy 的 γ -射线辐照。复合材料的 PTC 强度为 4.9×10^6 。

对比例 2

方法与实施例 5 相同，用等量的导电炭黑代替多壁纳米碳管，复合材料基本没有 PTC 效应。

实施例 6

取高密度聚乙烯 37.5g，未经处理的多壁纳米碳管 12.5g，及其它助剂一起加入密炼机中，于 150℃混炼 15min，共混物在平板硫化机中 150℃模压成片，其 PTC 强度为 1.4×10^6 。

实施例 7

实施方法同于实施例 6，高密度聚乙烯和多壁纳米碳管分别为 35g 和 15g，复合材料的 PTC 强度为 6.8×10^5 。

实施例 8

实施方法同于实施例 6，高密度聚乙烯和多壁纳米碳管分别为 25g 和 25g，复合材料的 PTC 强度为 41。