

纳米石墨/聚乙烯复合材料电导特性模拟仿真

韩宝忠¹, 高思明², 李春阳¹, 李长明¹, 韩志东¹

(1. 哈尔滨理工大学 电介质工程国家重点实验室培育基地, 黑龙江 哈尔滨 150080;

2 国家电网黑河供电公司, 黑龙江 黑河 164300)

摘要: 为研究各因素对纳米石墨/聚乙烯复合材料电导特性的影响, 在仿真计算的基础上绘制了具有不同微结构的纳米石墨/聚乙烯复合材料的电导率与外施电场强度关系曲线。通过改变纳米石墨的添加量、径厚比和取向程度设计了不同结构的纳米石墨/聚乙烯复合材料仿真模型, 在其上下表面间施加直流电场后, 利用 COMSOL 仿真软件基于有限元法模拟计算各模型内的电流密度分布, 进而得到电流密度和电导率。研究表明: 在纳米石墨的体积分数相同时, 随着其径厚比和增加, 在相同电场强度下复合材料的电导率显著增加; 随纳米石墨沿外施电场方向取向程度的增大, 复合材料的导电性明显提高。通过改变纳米石墨/聚乙烯复合材料的微结构可有效调控其电导特性。

关键词: 纳米石墨; 聚乙烯; 电导; 仿真

中图分类号: TM201.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2014)01-0090-05

Simulation on Electrical Conductivity of Nano Graphite/PE Composites

HAN Bao-zhong¹, GAO Si-ming², LI Chun-yang¹, LI Chang-ming¹, HAN Zhi-dong¹

(1. Key Laboratory of Engineering Dielectric and Its Application, Ministry of Education, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China; 2. State Grid Heihe Electric Power Supply Company, Heihe 164300, China)

Abstract: In order to investigate the electrical conductivity of nano graphite/polyethylene (PE) composites, the relationship curves between the external electrical field strength and the electrical conductivity of nano graphite/PE composites with different microstructures are generated based on numerical simulation. The simulation models of nano graphite/PE composites are designed through changing the contents, diameter to thickness ratio and orientation degree of nano graphite. After a DC electrical field is applied between upper and lower surfaces of the composites, the distribution of electrical current density is calculated based on the finite element method by using the COMSOL simulating software, and then the electrical current density and the electrical conductivity can be obtained. Research results indicate the electrical conductivity of the composites increases significantly with the increase of diameter to thickness ratio of nano graphite at the same nano graphite content and electrical field strength. As the orientation degree of nano graphite along external electrical field increases, the electrical conductivity of the composites obviously increases. It can therefore be concluded that change of the microstructures of nano graphite/PE composites is effective to control the electrical conductivity of the composites.

Key words: Nano graphite; PE; electrical conductivity; simulation

收稿日期: 2014-01-03

基金项目: 国家自然科学基金(51077030); 黑龙江省高校科技创新团队建设计划(2013TD008)。

作者简介: 韩宝忠(1970—), 男, 教授, 博士研究生导师, E-mail: hbzhj@163.com;

高思明(1985—), 女, 硕士, 助理工程师;

李春阳(1991—), 男, 硕士研究生。

0 引言

石墨层间的范德华力使其导带与价带交叠,因而具有较好的导电性. 当石墨微片具有微米级程度(1 ~ 10 μm) 和纳米级厚度(5 ~ 100 nm) 时,其较大的径厚比有利于在聚合物基体中形成导电通道,使得复合体系具有较低的逾渗阈值^[1-3]. 此外,当纳米石墨微片在聚合物基体中取向分布时,复合材料中易形成有序的导电网络,表现出电导各向异性^[6-7]. 因而,近年来纳米石墨微片/聚合物复合材料的制备与性能研究得到国内外学者的广泛关注^[8-13]. 陈国华等^[14]报道,纳米石墨微片/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料的逾渗阈值低于质量分数 1%,远小于普通石墨复合材料的逾渗阈值低于质量分数 5.5%; SASHA Stankovich 等^[15]制备出纳米石墨微片/聚苯乙烯复合材料,其逾渗阈值为体积分数 0.1%; ZHANG 等^[16]通过熔融共混制备出纳米石墨微片/聚对苯二甲酸乙二酯导电复合材料,逾渗阈值为体积分数 0.047%,电导率达到 10^{-6} S/cm; 吴福荣等^[17]报道,所制纳米石墨/高密度聚乙烯复合材料的逾渗阈值为质量分数 8%,明显低于炭黑/高密度聚乙烯复合材料的逾渗阈值质量分数 14%; 程博等^[18]的研究结果表明,当纳米石墨添加达到质量分数 10% 时,聚氯乙烯基复合材料的体积电阻率达到 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$,比纯聚氯乙烯的体积电阻率低 12 个数量级; 赵卫峰^[19]在对纳米石墨微片进行磁改性后,将其均匀分散在环氧树脂预聚物中,通过磁场处理获得二维有序复合材料,表现出电磁屏蔽各向异性; 王海泉等^[20]报道,在直流电场作用下,纳米石墨微片在不饱和树脂基体中取向,复合薄膜的透光率显著提高; 本课题组近期研究发现,在纳米石墨/聚乙烯复合材料的热压成型过场中施加磁场会导致其沿磁场方向的电导率增大.

近年来,计算机仿真技术发展迅速,在材料研究领域的应用日益增多,仿真计算与实验研究、理论分析相互支撑、相互辅助、相互验证,已成为聚合物体系研究的有效手段之一. 本文利用 COMSOL Multiphysics 软件通过模拟仿真研究了纳米石墨的添加量、径厚比和取向程度对聚乙烯基复合材料电导特性的影响.

1 纳米石墨/聚乙烯复合材料仿真模型和电场计算模型的建立

在建立纳米石墨/聚乙烯复合材料仿真模型时,

将石墨微片设置为高度为纳米尺度的圆柱体,各纳米石墨微片在空间上随机分布于边长为 $5 \mu\text{m}$ 的立方体中,基体材料为聚乙烯. 考虑到实际情况,模型中的任意两个圆柱体都不能相交或嵌入,建模时设计了圆柱体相交检测程序,主要应用层次包围盒法: 当包围盒不相交时,物体一定不相交; 当包围盒相交时,进一步对其所包裹的基本几何元素做相交检测. 为了提高相交检测效率,首先执行沿坐标轴的轴向包围盒 AABB (axis-aligned bounding boxes) 方法,然后再执行精确度更高的方向包围盒 OBB (oriented bounding box) 方法,具体流程如图 1.

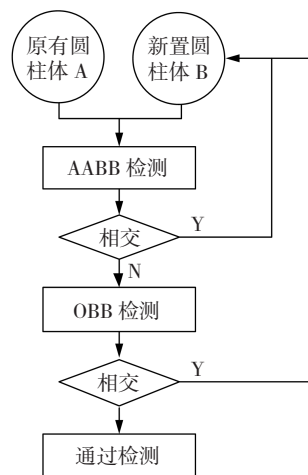


图 1 圆柱体相交检测流程图

仿真计算纳米石墨/聚乙烯复合材料在直流电场下的电导特性时,满足物理方程 $\nabla \cdot \partial(\epsilon_0 \epsilon_r \nabla V) / \partial t + \nabla \cdot (\sigma(E) \nabla V) = 0$, 研究中选用了选择 COMSOL 软件中 AC/DC 模块下的电流模块. 模型边界条件设置为: 上表面接电压 U , 下表面接地, 四周为电绝缘, 内部边界连续. 纳米石墨微片的相对介电常数设为 100, 电导率设为 10^3 S/m ; 聚乙烯基体的相对介电常数设为 2.3, 根据实验研究结果, 其电导率满足方程

$$\gamma = \begin{cases} 3.114 \times 10^{-16} \Omega \cdot \text{m} & E \leq 7.134 \times 10^6 \text{ V/m} \\ 1.546 \times 10^{-47} \times E^{4.56775} \Omega \cdot \text{m} & E \geq 7.134 \times 10^6 \text{ V/m} \end{cases}$$

2 结果与讨论

2.1 纳米石墨添加量对复合材料电导特性的影响

将纳米石墨微片设置为直径为 $1 \mu\text{m}$ 、厚度为 50 nm 的圆柱体, 建立纳米石墨的体积分数分别为 2.5 vol. %、5 vol. % 和 10 vol. % 的复合材料仿真模型 (见图 2), 纳米石墨在聚乙烯基体中的位置和取向均为随机分布.

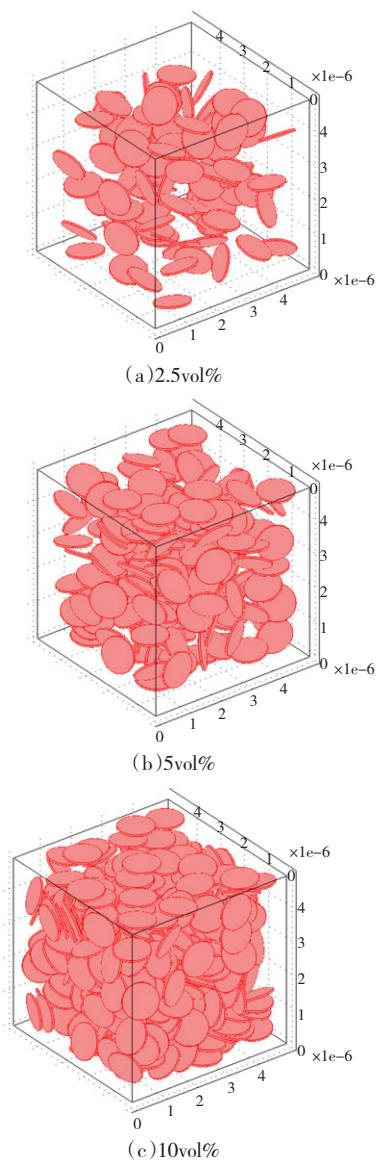
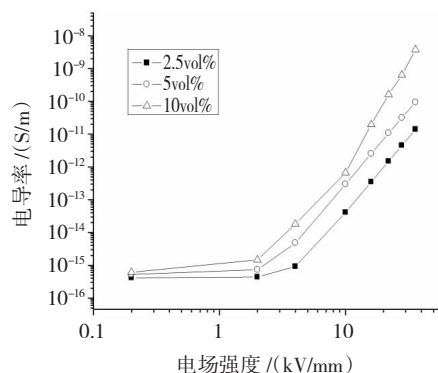


图2 纳米石墨/聚乙烯复合材料仿真模型

在纳米石墨/聚乙烯复合材料模型的上下表面间分别施加不同的直流电压,利用 COMSOL Multiphysics 软件基于有限元法仿真计算在各电压下模型上、下表面的电流密度分布,然后通过积分运算得到对应的电流值,进而计算出电导率。根据仿真结果绘制的纳米石墨/聚乙烯复合材料的电导率与电场强度关系曲线如图3。

由图3可见,当外施电场强度超过 2 kV/mm 时,纳米石墨/聚乙烯复合材料的电导率随电场强度提高而明显增大,即表现出较强的电导非线性特性,这与实验结果相一致;随纳米石墨体积分数的增加,复合材料的电导率明显增大。仿真结果与有效介质理论和渗滤理论相符,在纳米石墨微片的形状和尺寸一定时,其体积分数的增多使得聚合物基体内形成更多的

导电通道,这更有利于高场下复合材料电导率的增大。

图3 不同纳米石墨添加量的复合材料的 $\gamma-E$ 曲线

2.2 石墨微片的径厚比对复合材料电导特性的影响
在石墨微片的直径为 $1 \mu\text{m}$ 、添加量为体积分数5%时,另设置其径厚比分别为 10:1 和 5:1,建立复合材料仿真模型,如图4所示。根据仿真结果计算得到的含有3种径厚比石墨微片的模型材料的电导率随外施电场强度变化情况如图5所示。

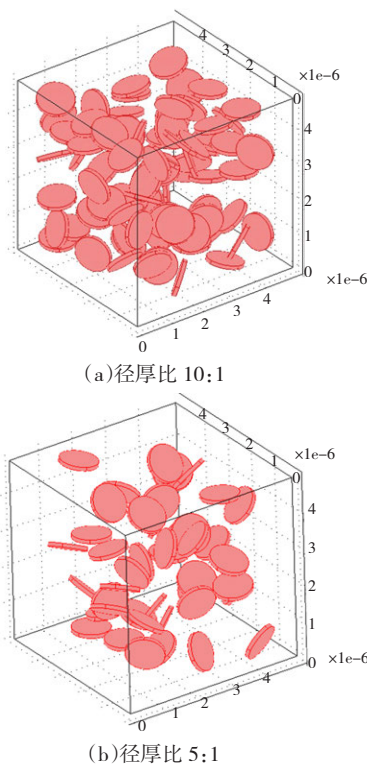
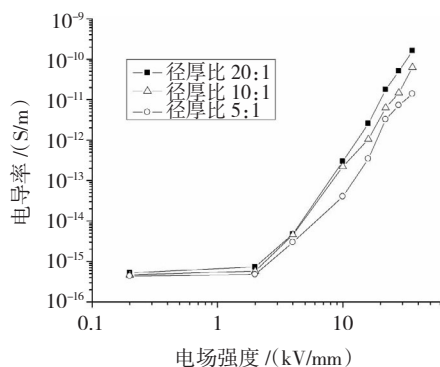


图4 添加不同径厚比石墨微片的复合材料仿真模型

图5表明,在石墨微片的直径和体积分数相同时,随其填料径厚比的增大,在相强度外施电场的作用下,复合材料的电导率增加。这说明石墨微片的厚度减小后,在不改变填充量时,其数量增多,彼此间距离减小,有利于在局部区域形成更多的导电通路,渗滤阈值降低。

图5 添加不同径厚比石墨微片的复合材料的 $\gamma-E$ 曲线

2.3 石墨微片的取向程度比对复合材料电导特性的影响

为研究石墨的取向程度对复合材料电导率的影响,建立了微片法向与外施电场方向夹角分别为 90° 、 45° 和 0° 的仿真模型,如图6所示,其中石墨微

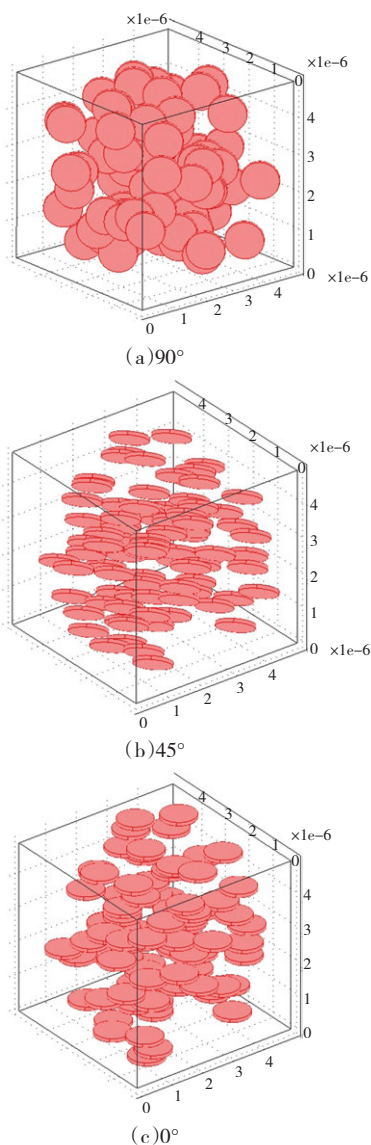
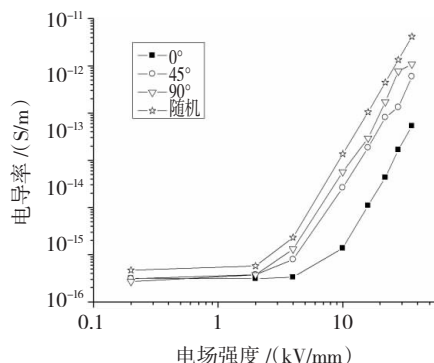


图6 不同石墨微片取向的复合材料仿真模型

片的直径为 $1\mu\text{m}$ 、径厚比为10:1.通过仿真计算得到的图6中各模型材料的电导特性与图4(a)所示的石墨微片随机分布的模型材料的电导特性对比如图7.

图7 石墨微片不同取向分布的复合材料的 $\gamma-E$ 曲线

由图7可见,在石墨微片的尺寸和添加量相同时,对于石墨微片取向分布的复合材料,在相同强度的电场作用下,随石墨微片平面与电场方向夹角减小,其电导率明显增大;但石墨微片随机分布的复合材料模型的电导率大于石墨微片取向分布材料模型的电导率.该结果表明,由于石墨微片具有较大的径厚比,随其在聚乙烯中沿电场方向取向程度的增大,在复合材料内部沿电场方向微片的间距减小,有利于载流子的迁移;但与图4(a)所示的石墨微片随机分布的材料模型相比,由于图6中石墨微片均平行排列,彼此间接触几率减小,不利于局部区域形成微导电网络.

3 结 论

- 1) 在石墨微片的属性不变时,随其添加量的增多,纳米石墨/聚乙烯复合材料的电导率明显增大.
- 2) 当聚乙烯中石墨的片径和添加量相同时,随石墨径厚比的增大,复合材料的导电性明显提高.
- 3) 随着石墨微片沿外施电场方向取向程度增大,复合材料内沿电场方向载流子迁移性提高,其电导率增大.

参 考 文 献:

- [1] 韩志东,门振龙,蔡泽星,等. 氧化镍负载纳米石墨微片/聚乙烯的热稳定性[J]. 哈尔滨理工大学学报,2013,18(2):11-15.
- [2] 张欣欣,齐暑华,杨永清,等. 聚吡咯/镀银纳米石墨微片复合材料的制备与表征[J]. 中国塑料,2012,26(5):35-39.
- [3] 贺捷,齐暑华,段国晨,等. 聚合物/纳米石墨微片复合材料的

- 研究进展 [J]. 中国塑料, 2009, 23(7): 12-17.
- [4] 张洪艳, 王海泉, 陈国华. 新型导电填料——纳米石墨微片 [J]. 塑料, 2006, 35(4): 42-45.
- [5] 张洪艳, 王海泉. 电场制备不饱和树脂/石墨微片复合材料的研究 [J]. 赤峰学院学报, 2009, 25(9): 165-166.
- [6] KUO W S, KO T H, LU H F. On the Thermally Conductive Behaviour of Compacted Graphite Nanosheets [J]. Micro&Nano Letters, 2010, 5(4): 219-221.
- [7] 吴新明, 齐暑华, 贺捷, 等. 高导电聚苯胺/纳米石墨微片复合材料的结构与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(4): 67-70.
- [8] 翁建新, 吴大军, 陈国华. 环氧树脂/石墨微片复合导电材料的导电性 [J]. 华侨大学学报, 2004, 25(4): 379-382.
- [9] 陈丹青, 蔡金超, 陈国华. 聚氨酯/纳米石墨微片复合泡沫塑料的制备及导电性能研究 [J]. 材料导报, 2009, 23(5): 21-22.
- [10] 吕明旭, 陈国华. 聚氨酯乳液/纳米石墨微片复合导电涂料的制备及其电磁屏蔽性能 [J]. 材料应用, 2008, 6: 69-72.
- [11] 翁建新, 陈国华. 环氧树脂/石墨微片复合导电材料的制备方法 [J]. 热固性树脂, 2004, 19(4): 13-15.
- [12] 张翼, 齐暑华, 段国晨, 等. 纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电电压敏胶的制备研究 [J]. 航空材料学报, 2011, 31(6): 62-67.
- [13] 应宗荣, 刘海生, 陈仁康, 等. 聚合物/石墨导电纳米复合材料制备方法进展 [J]. 中国塑料, 2008, 22(11): 9-14.
- [14] 陈国华, 吴翠玲, 吴大军, 等. 聚甲基丙烯酸甲酯/石墨薄片纳米复合及其导电性能研究 [J]. 高分子学报, 2003, (5): 742-745.
- [15] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, et al. Graphene-based Composite Materials [J]. Nature, 2006, 442(1), 282-286.
- [16] ZHANG H B, ZHENG W G, YAN Q, et al. Electrically Conductive Polyethylene Terephthalate/graphene Nanocomposites Prepared by Melt Compounding [J]. Polymer, 2010, 51(5), 1191-1196.
- [17] 吴福荣. HDPE/石墨烯微片复合材料的导电性能及其 PTC 特性的研究 [J]. 厦门: 华侨大学, 2012: 30-34.
- [18] 程博, 齐暑华, 何栋, 等. 纳米石墨微片/聚氯乙烯复合材料的制备与性能 [J]. 复合材料学报, 2012, 29(1): 8-15.
- [19] 赵卫峰. 磁场诱导环氧树脂/纳米石墨微片有序复合材料及其各向异性研究 [J]. 厦门: 华侨大学, 2007: 48-52.
- [20] 王海泉, 张洪艳. 电场诱导纳米石墨微片/不饱和树脂复合薄膜的制备及其光学性能研究 [J]. 化学工程与装备, 2007(5): 21-23.

(编辑: 温泽宇)

(上接第89页)

- [13] MARIO G Perhinschi, CHRISTOPHER Marlowe, SERGIO Tamayo, etc. Evolutionary Algorithm for Vehicle Driving Cycle Generation [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2011, 61(9): 923-931.
- [14] LAI Jinxuan, YU Lei, SONG Guohua, et al. Development of City-Specific Driving Cycles for Transit Buses Based on VSP Distribution: Case of Beijing, Journal of Transportation Engineering, 2013, 139(7): 749-757.
- [15] 唐邦强, 尹志宏, 张炳力, 等. 合肥市纯电动公交工况研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2011, 35(2): 293-296.
- [16] 齐敏芳, 付忠广, 景源, 等. 基于信息熵与主成分分析的火电机组综合评价方法 [J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(2): 58-64.
- [17] 宋宝珍. 西安市实际道路车辆行驶工况的研究 [J]. 长安大学, 2009: 31.
- [18] 杨漪, 姚晓栋, 杨建国, 等. 基于主成分分析与 BP 神经网络相结合的机床主轴热漂移误差建模 [J]. 上海交通大学学报, 2013, 47(5): 750-753.
- [19] 陶思羽. 基于主成分分析和粗糙集的聚类分析在经济指标数据中的应用 [J]. 吉林大学, 2012: 13.
- [20] 姜洋. 聚类主成分回归在经济指标数据中的应用研究 [J]. 吉林大学, 2010: 13.

(编辑: 关毅)