

填料形貌对高分子复合材料导电性能的调控研究

唐宇航

浙江瑞得滚塑科技有限公司 浙江 宁波 315200

摘要: 高分子复合材料兼具高分子基体易加工性与导电填料导电特性,在电子封装、电磁屏蔽等领域应用前景广阔。导电性能是其核心指标,取决于导电填料形成的导电网络结构,填料形貌是调控该结构的关键。本文系统研究球形、片状、纤维状及三维多孔状填料对高分子复合材料导电性能的影响,借助多种表征手段揭示不同形貌填料的导电网络构建机制。结果显示,纤维状与片状填料因长径比或径厚比高,低填充量就能形成连续导电网络,降低渗流阈值;球形填料需高填充量。且填料形貌还间接影响导电性能,为设计高导电、低填充量材料提供依据。

关键词: 高分子复合材料; 填料形貌; 导电性能; 分散性

引言: 电子信息、新能源等产业快速发展,对高分子材料导电性能要求提升。传统金属材料虽导电好,但密度大、易腐蚀、加工成本高,难以满足轻量化、集成化需求。高分子复合材料在绝缘高分子基体中添加导电填料,可结合两者优势,成为理想替代。导电填料分散状态与导电网络构建质量决定复合材料导电性能。现有研究多关注填料种类和填充量,对填料形貌探究不足。不同形貌填料空间几何特征差异大,分散、接触及网络构建效率不同,导致导电性能差异大。本文针对典型形貌填料,分析其对导电网络及性能的调控机制,为研发高性能材料奠基。

1 导电高分子复合材料的导电机制与核心评价指标

1.1 核心导电机制

导电高分子复合材料的导电性能源于导电填料在基体中构建的导电网络,其核心导电机制主要包括隧道效应与接触导电。接触导电是指当导电填料填充量达到一定阈值时,填料颗粒相互接触形成连续导电通路,电子通过填料颗粒直接传输,这是复合材料实现高导电性能的主要机制。隧道效应则是指当填料颗粒未直接接触但间距较小时(通常小于10nm),电子在电场作用下通过量子隧道效应跨越颗粒间的绝缘基体,形成间接导电通路,该机制在低填充量下对导电性能起主导作用。导电网络的构建效率直接决定复合材料的导电性能,而填料形貌通过影响颗粒间的接触概率与间距分布,显著调控导电网络的形成。例如,具有高长径比的纤维状填料,在基体中可通过“搭桥”作用快速连接形成连续网络;而球形填料需通过颗粒的紧密堆积才能形成导电通路,其网络构建效率远低于纤维状填料。另外,高分子基体与填料的界面结合状态也会影响导电性能,界面结合力过弱会导致填料团聚,破坏导电网络的

连续性;界面结合力过强则可能阻碍电子传输,降低导电效率。

1.2 核心评价指标

导电高分子复合材料的导电性能主要通过体积电阻率与渗流阈值两个核心指标评价。体积电阻率是指单位体积材料对电流的阻碍能力,数值越小表明导电性能越好,通常采用四探针电阻仪进行测定。渗流阈值是指复合材料体积电阻率发生突变时的最小填料填充量,是衡量导电网络构建效率的关键参数,渗流阈值越低,表明在相同导电性能下所需的填料量越少,可有效降低复合材料的成本并改善其力学性能^[1]。除上述核心指标外,导电性能的稳定性也备受关注,其指复合材料在温度变化、机械应力、长期使用等环境下保持导电性能稳定的能力。填料形貌通过影响导电网络的稳定性间接调控这一指标,例如,纤维状填料构建的导电网络具有更好的柔韧性,在机械应力作用下不易断裂,导电性能稳定性更高;而片状填料构建的网络在拉伸应力下易发生层间剥离,导致导电性能显著下降。

2 典型填料形貌对高分子复合材料导电性能的调控规律

2.1 球形填料

球形填料(如炭黑、球形银粉、球形石墨烯微球等)具有几何对称性好、流动性强的特点,易在基体中实现均匀分散,但因其径厚比接近1,颗粒间的接触概率较低,需较高填充量才能构建连续导电网络,因此渗流阈值相对较高。以炭黑/聚乙烯复合材料为例,当采用平均粒径为50nm的球形炭黑作为填料时,其渗流阈值约为15%~20%(质量分数),当填充量达到25%时,体积电阻率才能降至 $10^3\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。球形填料的导电性能调控主要依赖于颗粒尺寸与表面改性。减小颗粒尺寸

可增加比表面积,提升颗粒间的接触概率,从而降低渗流阈值。例如,将球形炭黑的粒径从50nm减小至20nm,炭黑/聚乙烯复合材料的渗流阈值可从18%降至12%。通过表面改性引入活性基团(如羟基、氨基),可增强填料与基体的界面结合力,减少团聚现象,进一步优化导电性能。此外,球形填料的堆积方式也会影响导电网络,紧密堆积的球形填料可形成更连续的导电通路,其导电性能优于松散堆积的填料。

2.2 片状填料

片状填料(如鳞片石墨、片状银粉、二维MXene等)具有较大的径厚比(通常大于10),在分子基体中易沿面内方向定向排列,形成类似“导电薄片”的结构,颗粒间通过面-面接触形成导电网络,其渗流阈值显著低于球形填料。以鳞片石墨/环氧树脂复合材料为例,鳞片石墨的径厚比约为50,其渗流阈值仅为5%~8%(质量分数),当填充量达到10%时,体积电阻率可降至 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。片状填料的导电性能与径厚比、排列方向密切相关。径厚比越大,填料在基体中形成的导电通路越短,电子传输阻力越小,导电性能越好。例如,径厚比为100的鳞片石墨/环氧树脂复合材料,其体积电阻率比径厚比为50的复合材料低一个数量级。排列方向方面,片状填料沿电流方向定向排列时,导电性能最佳;若垂直于电流方向排列,则会增加电子传输路径,降低导电性能。通过加工过程中的剪切作用,可实现片状填料的定向排列,进一步提升导电性能^[2]。

2.3 纤维状填料

纤维状填料(如碳纳米管、碳纤维、金属纤维等)具有极高的长径比(通常大于100),在分子基体中可通过“点-线”或“线-线”接触快速构建连续导电网络,是目前渗流阈值最低的一类填料。以多壁碳纳米管(MWCNTs)/聚丙烯复合材料为例,MWCNTs的长径比约为500,其渗流阈值仅为0.5%~1%(质量分数),当填充量达到2%时,体积电阻率可降至 $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,展现出优异的导电性能。纤维状填料的导电性能主要取决于长径比与分散性,长径比越高,填料的“搭桥”能力越强,越易形成连续导电网络。例如,长径比为1000的MWCNTs/聚丙烯复合材料,其渗流阈值比长径比为500的复合材料低0.3个百分点。但长径比过高的纤维状填料易发生团聚,反而破坏导电网络的连续性,因此需通过表面改性(如接枝聚合物链)或添加分散剂改善其分散性。此外,纤维状填料的长度也会影响导电性能,长度过长会导致加工困难,长度过短则会降低“搭桥”效率,通常选择长度为1~10 μm 的纤维状填料可实现导电性

能与加工性能的平衡。

2.4 三维多孔状填料

三维多孔状填料(如三维石墨烯泡沫、多孔碳球、三维金属网络等)具有独特的立体网络结构,其本身即可形成连续导电通路,将其引入高分子基体后,可直接构建贯穿整个复合材料的导电网络,因此渗流阈值极低,且导电性能优异。以三维石墨烯泡沫/硅橡胶复合材料为例,三维石墨烯泡沫的孔隙率高达90%,其渗流阈值仅为0.1%~0.3%(质量分数),当填充量达到0.5%时,体积电阻率可降至 $10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,接近金属的导电性能。三维多孔状填料的导电性能主要取决于孔隙率与网络连通性,孔隙率过高会导致填料与基体的接触面积减小,降低导电网络的稳定性;孔隙率过低则会增加填料的密度,影响复合材料的轻量化优势。网络连通性越好,电子传输路径越顺畅,导电性能越好。通过调控制备工艺(如模板法、自组装法),可精准控制三维多孔状填料的孔隙率与网络结构,实现导电性能的优化。另外,三维多孔状填料还可与其他形貌填料复合使用,进一步提升复合材料的导电性能与稳定性。

3 填料形貌调控导电性能的关键影响因素

3.1 填料分散性

填料分散性是影响导电性能的核心因素,不同形貌填料分散难度不同,影响导电网络构建。球形填料流动性好但易团聚;纤维状填料长径比高、范德华力强,分散最难,团聚最严重;片状填料分散性居中,易局部堆叠。分散性差会形成“导电孤岛”,提高渗流阈值。如未改性MWCNTs在聚丙烯基体中易团聚,渗流阈值达5%,改性后降至1%以下。改善方法有表面改性、机械分散和添加分散剂等,表面改性通过引入相容基团,能从根本上降低团聚倾向。

3.2 界面结合状态

高分子基体与填料的界面结合状态直接影响电子传输效率与导电网络稳定性。界面结合力过弱时,填料与基体间存在间隙,易导致填料团聚,破坏导电网络的连续性;界面结合力过强时,基体分子链会紧密包裹在填料表面,形成“绝缘层”,阻碍电子在填料间的传输,降低导电性能。不同形貌填料的界面结合需求存在差异,需针对性调控^[3]。例如,纤维状填料与基体的界面接触面积大,需适当增强界面结合力以提升网络稳定性,但需避免过度结合导致电子传输受阻;球形填料与基体的界面接触面积小,需通过表面改性增强界面结合力,减少间隙;片状填料的界面结合力主要取决于面内接触,需保证面内与基体的良好结合,同时避免层间结合

过强导致剥离困难。通过调控界面结合力，可实现导电性能与力学性能的协同优化。

3.3 加工工艺

加工工艺通过影响填料分散性、排列方向和网络结构，间接调控导电性能。不同形貌填料对工艺适应性不同，需选合适参数。纤维状填料熔融加工易被破坏，要控制温度和剪切速率；片状填料可定向排列提升导电性；球形填料适应性强。常见工艺有熔融共混、溶液共混、原位聚合等。熔融共混效率高、成本低，但影响纤维状填料长径比；溶液共混分散均匀，但有溶剂残留；原位聚合能增强界面结合力，适用于对界面性能要求高的复合材料。

4 典型应用场景下的填料形貌选择策略

4.1 电子封装领域

电子封装材料需具备优异的导电性能、导热性能与力学性能，同时要求填充量低以避免影响封装精度。纤维状与三维多孔状填料是该领域的理想选择，例如，MWCNTs与三维石墨烯泡沫复合填料可在低填充量下实现高导电性能，同时具备良好的导热性能与柔韧性。以MWCNTs/环氧树脂复合材料为例，填充量为2%时，体积电阻率降至 $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，导热系数提升至 $1.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，满足电子封装的性能要求。在实际应用中，需通过表面改性改善纤维状填料的分散性，避免团聚导致的性能波动；同时优化加工工艺，减少纤维状填料长径比的损失。对于高精度封装场景，可选择三维多孔状填料，其立体网络结构可保证导电性能的均匀性，避免局部导电性能不足。

4.2 电磁屏蔽领域

电磁屏蔽材料需具备高导电性能以实现电磁波的反射与吸收，同时要求材料具有轻量化、薄型化的特点。片状与纤维状填料的复合使用可实现电磁屏蔽性能的优化，例如，鳞片石墨与碳纤维复合填料，鳞片石墨可通过面内接触形成致密导电网络，碳纤维可通过“搭桥”作用提升网络连续性，二者协同作用可使复合材料在填充量为10%时，电磁屏蔽效能达到30dB以上，满足

民用电子设备的屏蔽要求。在选择填料形貌时，需根据屏蔽需求调整二者比例：若需提升低频段屏蔽效能，可增加片状填料比例；若需提升高频段屏蔽效能，可增加纤维状填料比例。同时，通过定向排列工艺使片状填料沿电磁波入射方向排列，可进一步提升屏蔽效能。

4.3 智能传感领域

智能传感材料需具备灵敏的导电响应性能，即在外力、温度等刺激下，导电性能发生显著变化。纤维状填料构建的导电网络具有良好的柔韧性与响应灵敏度，是该领域的首选填料。例如，碳纳米管/聚氨酯复合材料，在外力拉伸作用下，碳纳米管构建的导电网络会发生拉伸或断裂，导致体积电阻率显著变化，拉伸率为50%时，体积电阻率变化幅度可达 10^3 倍以上，可用于制备柔性压力传感器。在实际应用中，需选择长径比适中的纤维状填料，保证网络的柔韧性与响应灵敏度；同时通过界面改性增强填料与基体的结合力，避免在反复刺激下填料脱落导致响应性能衰减。此外，可通过复合球形填料优化导电响应的线性度，提升传感器的测量精度。

结束语

本文探究了球形、片状、纤维状及三维多孔状填料对高分子复合材料导电性能的调控规律。发现填料形貌影响导电网络构建、分散性与界面结合，主导导电性能。纤维状和三维多孔状填料因自身特性，渗流阈值低；球形填料分散好但需高填充量；片状填料定向排列时面内导电佳。分散性、界面及工艺是调控关键。针对不同场景给出填料选择策略，为研发提供指导。后续可研究多形貌协同机制，优化极端环境导电稳定性，拓展其在高端领域的应用。

参考文献

- [1]王博宇,张栋栋,袁继龙,等.无铅柔性高分子复合材料X射线屏蔽性能研究[J].辐射防护,2024,44(06):695-704.
- [2]柯明纯,刘洋,邱正茂.高分子复合材料-锡青铜水润滑摩擦性能试验研究[J].机电设备,2024,41(06):31-36.
- [3]张油军,叶耿昌,欧孝夺,等.新型导电水泥基复合材料导电性能研究[J].新型建筑材料,2024,51(7):39-43,107.