

利用反向有效介质理论研究 CB/HDPE 复合 导电体系太赫兹波段的介电性质

陈西良^{1,2}, 朱智勇²

(1. 黄河水利职业技术学院, 河南 开封 475003;

2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘要: 通过熔融共混然后压片的方法将碳黑 (CB) 颗粒分散在对太赫兹光透明的高密度聚乙烯 (HDPE) 基体中, 采用太赫兹时域光谱装置测量了该体系的介电信息, 首次尝试采用反向有效介质理论, 在 CB 浓度固定、只改变去极化因子的情况下, 提取了 CB 颗粒在该波段的介电常数实部和虚部、折射率和吸收系数等信息。研究发现, 从不同浓度的复合体系中提取的数据吻合较好, 结合直流电导率测量结果发现去极化因子与体系内部颗粒的浓度和存在状态紧密相关, 在逾渗阈值处去极化因子显著降低。采用偶极子弛豫模型对提取的结果进行了理论分析, 得到了 CB 颗粒的弛豫时间、弛豫强度和电导率等信息。

关键词: 碳黑 (CB); 太赫兹; 有效介质理论; 偶极子弛豫

中图分类号: O649 文献标识码: A

Dielectric properties of CB/HDPE composites in terahertz band with reversed effective medium theory

CHEN Xi-Liang^{1,2}, ZHU Zhi-Yong²

(1. Yellow River Conservancy Technical Institute, Kaifeng 475003, China;

2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: Carbon black (CB) was dispersed into high density polyethylene (HDPE), which was transparent to terahertz wave, by melt-mixing and compressing method. The dielectric properties of the composites in terahertz region were then investigated. Reversed effective medium approach (REMA) was firstly applied to the analysis of the composites. The real part and imaginary part of dielectric constants, refractive index and absorption coefficient of the pure CB particles were extracted with REMA from that of the composites with fixed concentration and an alterable parameter of depolarization factor. The results indicate that the calculated dielectric constants, absorption coefficient and refractive index of CB from different concentrations coincide well with each other. Combined with the direct current conductivity test, the depolarization factor was found to be correlated to the CB concentration and its distributing state in the composites. It has an apparent decrease at the percolation threshold of CB/HDPE composites. The extracted results were then analyzed with the dipole relaxation model. The relaxation time, relaxation strength and dc conductivity of the pure CB particles were obtained.

Key words: carbon black (CB), terahertz, reversed effective medium approach (REMA), dipole relaxation

PACS: 06.30.Ft, 78.20.Ci, 78.47.+P

引言

导电颗粒填充的高分子复合材料在抗静电、灵敏元件、电磁屏蔽和气相传感器等方面具有广泛的应用。其中碳黑/高密度聚乙烯 (CB/HDPE) 是较早

被认识的具有正温度系数效应 (PTC) 的导电复合材料^[1]。目前有关 CB 复合导电体系的研究包括体系的导电机理、机械性质、流变学性质以及 CB 在复合体系中的微观分布等^[2-3]。这些研究对加深复合体系导电机理的认识、探讨其加工性能以及推动导电复

收稿日期: 2013-09-16 修回日期: 2014-10-16

基金项目: 国家自然科学基金 (10875161, 21003037, 2010CB832903)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (10875161, 21003037, 2010CB832903)

作者简介 (Biography): 陈西良 (1981-), 男, 山东莱芜人, 博士, 主要从事复合材料的太赫兹光谱学研究。E-mail: cxliang2006@163.com

Received date: 2013-09-16 **revised date:** 2014-10-16

合体系的应用等具有重要的意义。但是,受研究手段的限制,这些方法所得到的结果往往都是复合体系整体性质的表现,无法通过对复合体系的测量得到体系中导电颗粒的相关信息。

二十世纪九十年代以来,先进材料和超快激光技术的进步极大地促进了太赫兹(THz)技术的发展。THz光谱在不同领域的应用研究^[4](如THz成像、超导材料和固体薄膜检测、THz安检等)迅速开展起来。利用THz光谱研究导电复合体系具有许多独到的优势,THz光子能量低,不会损坏样品,不会改变导电颗粒在体系内部的分布状况;THz对导电颗粒以及导电颗粒的分布状态非常敏感,可以通过THz测量获取导电颗粒在体系内部的分布信息;THz测量无需电极,避免了传统的电阻测量中接触电阻的影响;THz时域光谱(THz-TDS)测量为相干测量,能够同时得到振幅和相位的信息,避免了Kramers-Kronig转换所带来的不确定性。测量结果结合有效介质理论,为获取导电颗粒的介电信息提供了有利条件。利用有效介质理论研究碳纳米管、石墨等在THz波段的介电性质已经有较多的报道^[5-7],由于这些导电颗粒能强烈地吸收THz光,因此测试样品大多是通过原位生长或喷涂的方法使导电颗粒附着在对THz光透明的基底上,导电颗粒的浓度很难直接测量,为数据的分析增加了不确定性。

在前期的研究中^[8-9],曾经制备了CB/HDPE复合体系,采用THz-TDS测量了该复合体系的光电性质;比较了乙炔碳黑和高结构导电碳黑复合体系的THz光谱学性质的差异;并采用弛豫理论分析了体系的介电性质,得到了弛豫时间、弛豫强度等物理参数;这些研究结果有助于认识载流子的传输和偶极子的弛豫等物理性质,对开发该波段的复合材料也具有一定的借鉴意义。遗憾的是,没有得到CB在体系中的分布情况以及纯的CB颗粒的介电信息。本文在此基础上,采用反向有效介质理论从复合体系的介电性质中提取了CB的介电常数、吸收系数和折射率等信息;通过固定CB的浓度,只改变去极化因子,从不同浓度复合体系中提取了CB颗粒的介电信息。研究发现不同浓度得到的提取数据吻合较好,证实了方法的可行性;在此基础上采用偶极子弛豫理论研究了纯的CB颗粒的介电行为。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

HDPE7000F(日本三井):薄膜级,MFI=0.05 g/

10 min,密度:0.956 g/cm³,熔点:131 °C。抗氧化剂为硫代二丙酸双十二烷酯(DLTP:C₃₀H₅₈O₄S),山东省临沂市三丰化工有限公司;乙炔碳黑:焦作鑫达化工有限公司,比表面积75 m²·g⁻¹,孔隙率为3.2 mL·g⁻¹。CB颗粒的直径约为40~60 nm,CB颗粒聚集在一起,形成巨大的附聚结构。

1.2 实验方法

采用熔融共混然后压片的方法制备CB/HDPE复合体系,样品具体的制备过程如文献8和10所述,样品厚度为1 mm。用于电阻测量的样品在相对面压上铜网作为电极。少量的DLTP(1.5wt%)用于防止HDPE在混炼和模压过程中高温氧化,由于DLTP极性很弱且含量低,可以不用考虑它对太赫兹波的吸收。

电阻测量:直流电阻测量采用PC-68型高阻仪(上海精密仪器仪表有限公司)和LCR测试仪(HIOKI 3522-50),分别用于10⁸ Ω以上和以下直流电阻值的测量。

THz光谱测量采用THz-TDS装置,由掺钛蓝宝石飞秒激光器(美国光谱物理公司)和光路系统(美国Zomega公司)组成。由于空气中的水分对太赫兹光有强烈的吸收,所以测量前通氮气2 h,以消除水蒸气的影响。测试均在室温(21±1) °C下进行,有关THz装置和实验结果的处理方法的详细叙述如文献11所述。

2 结果和讨论

CB/HDPE复合体系的THz时域光谱如图1(a)所示,非极性聚合物HDPE在THz波段基本上是透明的,微小的吸收来自材料瞬态诱导偶极运动和杂质极化的贡献^[12]。相对参比信号,通过HDPE后的THz信号幅度变化不大,但是有明显的相位移动;由于CB颗粒对THz具有很强的吸收,随着体系中导电颗粒浓度的增加,穿过复合材料后的太赫兹信号强度显著降低,与参比的相位差依次增大。图1(b)是通过傅里叶变换得到的频域谱,由于CB/HDPE复合材料对THz波的吸收,太赫兹透射谱的功率急剧降低。

图2(a)给出了经数据处理后提取的复合材料的吸收系数 α 随频率的变化关系。从图中可以看出HDPE的吸收系数很小,在测量的频率范围内小于5 cm⁻¹。复合体系的 α 随频率的增加逐渐增大,并且随着CB的加入,体系的 α 迅速增大,这可归功于CB中的载流子对THz波的吸收。提高CB的浓度使

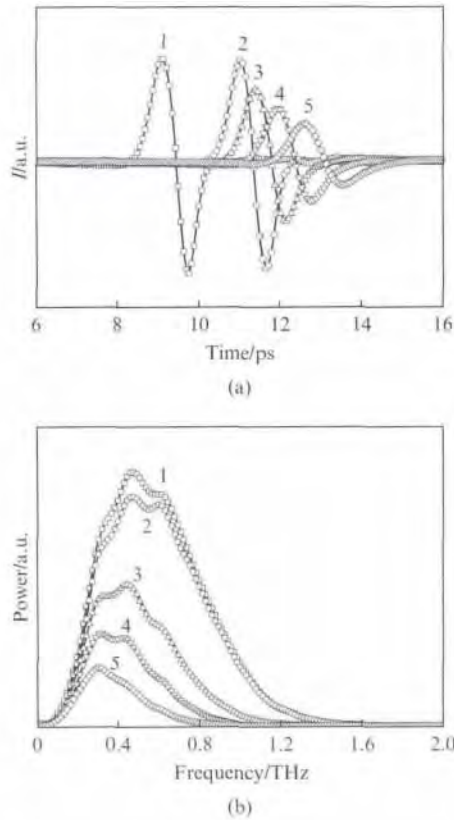


图1 (a) 参比和样品的太赫兹时域光谱和, (b) 经过傅里叶转换后的频域光谱(1-参比(N₂), 2-纯的 HDPE, 3-0.025 CB, 4-0.049 CB, 5-0.072 CB)

Fig.1 (a) THz time-domain, and (b) frequency-domain wave forms after Fourier transformations of the reference and samples filled with different volume concentration of CB(1-reference (N₂), 2-pure HDPE, 3-0.025 CB, 4-0.049 CB, 5-0.072 CB)

复合物体系中载流子数目增加,从而使吸收增强。CB 在 THz 区域的吸收很强,其浓度的增加会显著降低透射谱信号的幅度,使有效的频谱范围变窄。图 2(b) 给出了折射率 n 随频率的变化关系。HDPE 的折射率约为 1.52,随频率的变化不大,表现出典型的非极性聚合物材料的介电性质,而极性材料则往往表现为反常的色散性质,即介电常数实部或折射率随频率的增大而降低^[12]。复合体系的折射率随 CB 浓度的增加而增大。

3 理论分析

3.1 反向有效介质理论 (REMG) 拟合

利用各组分的本征电磁参数来计算复合材料的等效电磁参数,这种思想被称为有效介质理论 (EMA),它可以用于讨论多晶硅、非连续金属薄膜、

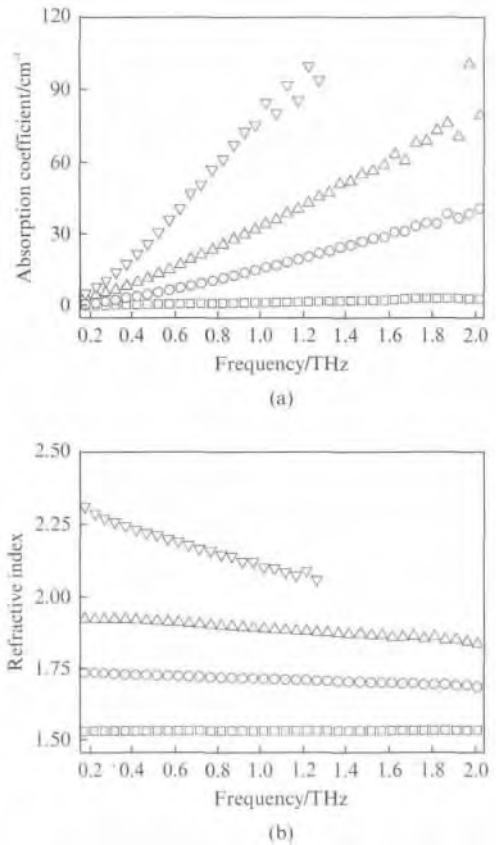


图2 吸收系数(a)和折射率(b)随频率的变化关系(□-纯 HDPE,○-0.025 CB,△-0.049 CB,◇-0.072 CB)

Fig.2 The frequency dependence of absorption coefficient (a) and refractive index (b) of the pure HDPE (□) and composites with various amounts of CB, 0.025 (○), 0.049 (△), 0.072 (◇)

纳米复合材料、多孔材料等多种材料的电学、光学和磁学性质。常用的有效介质理论包括 Lorentz-Lorentz (LL) 理论、Maxwell-Garnett (MG) 理论、Bruggeman (BR) 理论等。其中, MG 理论适用的条件是浓度不太高, 填料颗粒的尺寸小于电磁波长的情况。由于 THz 光子的波长(本文中为 150 ~ 1 500 μm) 远大于研究体系中 CB 颗粒的尺寸(几十 nm), 因此 MG 理论适用于该体系低浓度的情况。MG 理论^[13] 的表达式为:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_i \frac{[D + f(1 - D)] \varepsilon_m(\omega) + (1 - D)(1 - f) \varepsilon_i}{D(1 - f) \varepsilon_m(\omega) + (fD + 1 - D) \varepsilon_i} \quad (1)$$

其中 $\varepsilon(\omega)$ 为复合体系的有效介电常数, $\varepsilon_i(\omega)$ 和 $\varepsilon_m(\omega)$ 分别为基体和导电颗粒的介电常数, f 为填料的体积分数。在公式中只有一个拟合参数 D , 即去极化因子。对于球形颗粒, $D = 1/3$; 对于长的针状颗粒且其轴向平行于入射光, $D = 1/2$; 而当扁平状颗粒的轴向垂直于入射光的方向时 $D = 0$, 此时颗粒对电

磁波没有屏蔽,所有的边界都平行于电场;而当 $D = 1$ 时,代表最大屏蔽,所有的边界都垂直于电场^[13]. 如果已知复合体系和复合体系中某一相的介电常数,可以利用 MG 理论来计算另一相的介电常数,此即反向的有效介质(REMG) 理论.

在测量得到了 HDPE 和 CB/HDPE 介电信息的基础上,以 HDPE 基体作为有效介质,尝试采用 REMG 理论从 CB/HDPE 中提取了 CB 颗粒的介电信息. 图 3(a) ~ (d) 分别为采用 REMG 理论从实验数据中提取得到的 CB 在 0.2 ~ 2 THz 区域的介电常数实部和虚部、折射率和吸收系数,拟合得到的参数 D 如图 4 所示. 从图 3 可以看出从 5 个不同浓度(分别为 0.025, 0.049, 0.072, 0.114, 0.147) 提取得到的介电信息吻合较好,但是在高浓度时得到的数据,尤其是介电实部和折射率有较大的偏离,这是由于 REMG 理论忽略了颗粒与颗粒之间的相互作用,将颗粒作为单分散体系进行处理,因此更适用于浓度很稀的情况. 对于 CB/HDPE 这一复杂体系,在较高的浓度时体系将会达到逾渗阈值,导电颗粒彼此连接(或发生隧穿效应) 在基体内部形成导电网络结构,同时由于隧穿导电效应的存在使得 CB 颗粒很难作为独立的颗粒对待,这在 REMG 理论中没有被考虑到,因此在高浓度时数据有一定的离散. 另外,

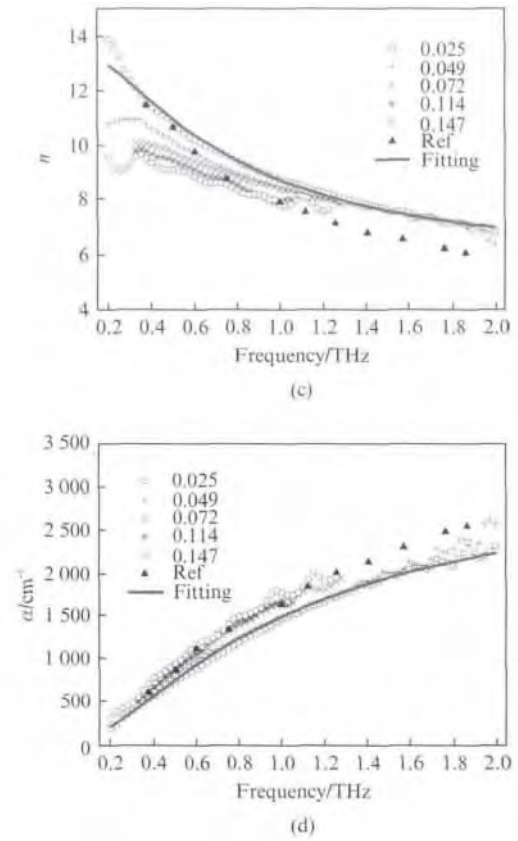
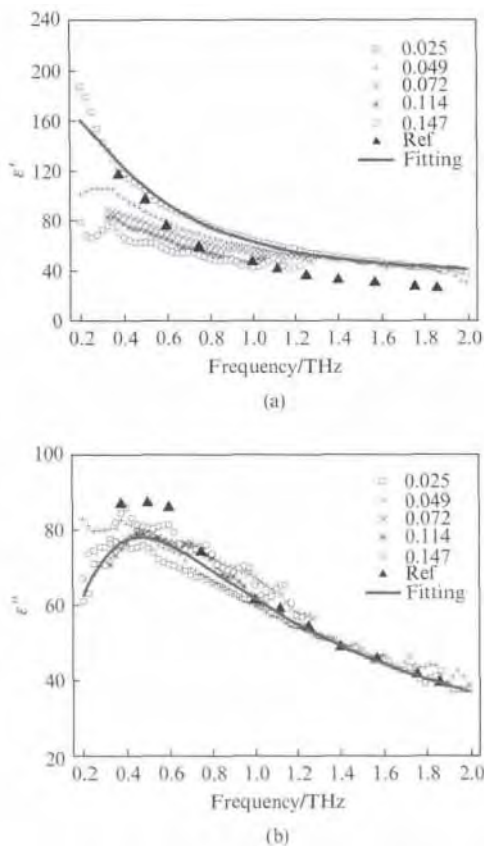


图 3 采用 REMA 从不同浓度的 CB/HDPE 复合体系中获得纯 CB 的介电常数实部(a) 、介电常数虚部(b) 、折射率(c) 和吸收系数(d) 随频率的变化关系(实线为 Cole-Cole 模型对 CB 数据的拟合结果)

Fig. 3 Frequency dependence of real part (a) and imaginary part (b) of dielectric constant, refractive index (c), and absorption coefficient (d) for pure CB obtained by REMA (The solid lines are the Cole-Cole fittings to the data of pure CB)

图中还给出了文献 [14] 通过远红外测量并经过 Kramers-Kronig 转换得到的碳颗粒的介电常数、折射率和吸收系数(用 \blacktriangle 表示) ,与本文得到的结果具有较好的可比性,印证了该方法的可行性;两者的不同之处可能来自于实验方法以及原料的不同.

如前所述,体系中导电颗粒的去极化因子与其形状是紧密相关的. 一般认为, CB 颗粒近似球状,因此其去极化因子在 1/3 左右. 然而拟合的结果却显示去极化因子远小于 1/3,如图 4 所示,去极化因子在 0.05 ~ 0.08 之间,并且随着颗粒浓度的增加,去极化因子有减小的趋势. CB 颗粒的结构可以用经典的 Sid Richardson 碳黑公司的模型来表示,碳黑初级结构的表面是由一些紊乱的石墨微晶组成的,在这些微晶之间分布着很多无序的无定形碳结构,颗粒的密度总体上呈现表层高、中心低的趋势,因此碳黑

的结构并非严格的、均一的球体. 而且, 在初级颗粒之间由于存在较强的范德华力, 初级碳黑颗粒会进一步发生团聚, 形成附聚的高级结构. 在这些高级结构之间, 电子可以发生隧穿效应. 这种微观效应的存在反映在宏观领域将使 CB 颗粒的表现偏离球状, 因此其去极化因子偏离 $1/3$. 因此, 衡量 CB 的结构不能只考虑其初级结构, 还应兼顾其高级结构以及电子隧穿效应等的影响. 这在一些文献也有类似的报道^[14]. 如图 4 所示, 在 CB 浓度为 $8\% \sim 10\%$ 之间, 去极化因子突然有大幅度的降低. 结合直流电导率测量结果可以发现 CB/HDPE 复合体系的逾渗阈值在 $8\% \sim 10\%$ 附近 (图 4). 逾渗结构的形成伴随着去极化因子降低的现象, 也进一步说明 CB 颗粒的对电磁波的屏蔽性能 (对应着去极化因子的变化) 与导电颗粒的浓度和分布状况具有密切的关系. CB 的高级结构是由 CB 颗粒聚集形成的, CB 颗粒之间存在一定的范德华作用力. 在与高分子材料进行熔炼共混时, 一部分高级结构被破坏, 同时还有一部分这种结构得以保持. Balberg^[15] 的研究也发现越是高结构 CB, 其颗粒单分散的可能性越小, 形成附聚结构的可能性越大. 虽然该结构之间的结合力较弱, 但是电子仍然可以在 THz 电场作用下在不同的 CB 颗粒间发生隧穿导电. Meier^[16] 研究发现当 CB 颗粒间的距离在 $2 \sim 5 \text{ nm}$ 时, 载流子可以在相邻的 CB 颗粒之间发生隧穿效应导电. 因此 CB 颗粒不能看做单纯的球形颗粒, 这种隧穿效应的存在使其去极化因子的值也远远偏离了 $1/3$. 而当该结构足够庞大, 可以贯穿整个基体从而形成网络时, 便达到了逾渗阈值. 在聚合物基体内部形成了逾渗网络. 此时, 无论光波从哪一个方向入射, 由于导电网络结构

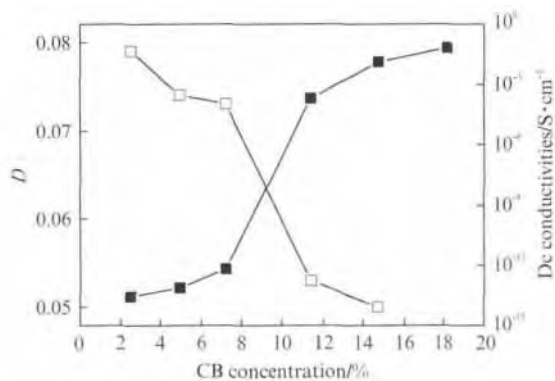


图 4 复合体系的去极化因子 (□) 和直流电导率 (■) 随 CB 浓度的变化关系

Fig. 4 Depolarization factor (□) and dc conductivities (■) of the composites at different CB concentrations

的形成, 其屏蔽作用越来越弱, 逐渐接近于 0.

3.2 Cole-Cole 模型拟合

在 THz 交变电场的作用下, CB 颗粒中的荷电载流子在团簇中的相对移位可近似为偶极子的转向. 以此为根据, 尝试用偶极子弛豫理论对提取得到的纯 CB 颗粒的介电性质进行分析讨论^[10], 即采用 Cole-Cole 公式对结果进行拟合:

$$\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\beta}} + \frac{\sigma_{dc}}{i\omega\varepsilon_0} = (n + ik)^2, \quad (2)$$

该公式中包含了由直流电导率 σ_{dc} 产生的介电损耗. ε_0 为真空电容率, n 为体系的折射率, k 代表消光系数. ε_s 和 ε_∞ 分别代表静态介电常数和高频介电常数. τ 为偶极子弛豫时间, β ($0 \leq \beta \leq 1$) 是表征弛豫时间 (τ) 分布的参数. 当 $\beta = 0$ 时表示体系具有单一的弛豫时间, 也即 Debye 模型所描述的情形.

如图 3 中实线所示, 采用 Cole-Cole 公式对实验数据进行了拟合, 拟合数据如图中实线所示. 拟合得到的物理参数如表 1 所示. 从图 3 可以看出, 拟合结果和实验数据吻合较好. 拟合结果与已有的文献值^[15] 比较接近, 但是弛豫强度和电导率略显偏低. 这主要是因为文献中所用的碳黑为高结构的导电碳黑, 而本文中所用的为乙炔碳黑, 导电碳黑本身电导率要大于乙炔碳黑. 另外, 弛豫时间 (表 1) 与文献报道的石墨的弛豫时间的结果非常相近, 反映了碳黑颗粒中石墨碎片结构对 THz 光子的吸收和散射行为. 石墨的费米速度 v_F 为 10^{-6} m/s ^[17], 由弛豫时间可以得到在一个 THz 交流电场的周期内, 电子的平均自由程为 280 nm , 大于碳黑颗粒的直径, 进一步说明碳黑颗粒不是孤立存在的, 而是彼此吸附形成巨大的附聚体. 碳黑颗粒之间可以在太赫兹电场作用下发生隧穿导电.

表 1 从 Cole-Cole 拟合中得到的参数

Table 1 The optical parameters obtained from Cole-Cole fittings

$1 - \beta$	ε_∞	ε_s	$\Delta\varepsilon$	τ/ps	$\sigma_{dc}/\text{S} \cdot \text{m}$
0.9	33.71	160.57	126.86	0.28	3.94
0.64	—	—	220	0.2	5.8 ^[15]

4 结论

利用熔融共混、压片的方法制备了 CB/HDPE 复合材料, 采用太赫兹时域光谱研究了复合体系在太赫兹波动的介电性质; 首次尝试采用反向的有效

介质理论,在 CB 浓度固定只改变去极化因子的情况下提取了 CB 颗粒在该频段的介电常数实部和虚部、折射率和吸收系数等信息.研究发现, CB 颗粒对太赫兹波具有很强的吸收,少量 CB 即可大幅度提高复合体系的吸收系数和折射率;反向有效介质理论的研究表明从低浓度的复合体系中提取的数据吻合较好,表明该方法可以用于提取复合体系中导电颗粒的介电信息;结合直流电导率测量结果发现去极化因子与体系内部颗粒的存在状态紧密相关,在逾渗阈值处去极化因子显著降低;最后采用偶极子弛豫模型对提取的结果进行了分析,得到了 CB 颗粒的弛豫时间、弛豫强度和电导率等信息.

References

- [1] Frydman E. UK Patent 604695, 1948: 8.
- [2] Gangopadhyay R, De A. Conducting polymer nanocomposites: a brief overview [J]. *Chem. Mater.*, 2000, **12**(3): 608-622.
- [3] Flandin L, Prasse T, Schueler R, et al. Anomalous percolation transition in carbon black epoxy composite materials [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**(22): 14349-14356.
- [4] Han P Y, Tani M, Usami M, et al. A direct comparison between terahertz time-domain spectroscopy and far-infrared fourier transform spectroscopy [J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, **89**(4): 2357-2359.
- [5] Xu X L, Song L, Shi Y L, et al. Light-induced dielectric transparency in single-walled carbon nanotube films [J]. *Chem. Phys. Lett*, 2005, **410**: 298-301.
- [6] Han J G, Zhu Z Y, Wang Z X, et al. The conductivity of single walled nanotube films in Terahertz region [J]. *Phys. Lett. A*, 2003, **310**: 457-459.
- [7] Seo M A, Lee J W, Kim D S. Dielectric constant engineering with polymethylmethacrylate-graphite metastate composites in the terahertz region [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**: 066103.
- [8] CHEN Xi-Liang, MA Ming-Wang, SONG Yu-Feng, et al. THz time-domain spectroscopic study of composites filled with different carbon black [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (陈西良, 马明旺, 宋玉峰, 等. 不同结构碳黑填充的复合体系的太赫兹时域光谱研究. *光谱学与光谱分析*) 2011, **31**(4): 906-910.
- [9] SONG Yu-Feng, ZHU Zhi-Yong, JI Te, et al. THz Time domain Spectroscopic Study of Polyethylene-Carbon Black Composites [J]. *Acta Phys.-Chim Sin.* (宋玉峰, 朱智勇, 吉特, 等. 聚乙烯-碳黑复合材料的太赫兹时域光谱研究. *物理化学学报*) 2007, **23**(2): 177-180.
- [10] CHEN Xi-Liang, MA Ming-Wang, Yang Xiao-Min, et al. Electrical and optical properties of MWNTs/HDPE composites in THz region [J]. *Acta Phys.-Chim Sin.* (陈西良, 马明旺, 杨小敏, 等. MWNTs/HDPE 复合体系在太赫兹波段的光电性质. *物理化学学报*) 2008, **24**(11): 1969-1974.
- [11] CHEN Xi-Liang, CHEN Xin, ZHU Zhi-Yong. Electrical and optical properties of MWNTs/HDPE composites in terahertz region [J]. *Nucl. Sci. Tech.*, 2012, **23**: 156-162.
- [12] CHEN Xi-Liang, CHEN Xin, ZHU Zhi-Yong. THz-TDS spectra study of polymer materials with different polarity [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (陈西良, 陈欣, 朱智勇. 不同极性聚合物材料的 THz-TDS 光谱测量研究. *红外与毫米波学报*) 2013, **32**(2): 150-153.
- [13] Giordano S. Effective medium theory for dispersions of dielectric ellipsoids [J]. *J. Electrostat*, 2003, **58**: 59-79.
- [14] Preibisch Th, Ossenkopf V, Yorke H W, et al. The influence of ice-coated grains on protostellar spectra [J]. *Astron. Astrophys.*, 1993, **279**: 577-588.
- [15] Balberg I. Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **59**(12): 1305-1308.
- [16] Meier J G, Mani J W, Klüppel M. Analysis of carbon black networking in elastomers by dielectric spectroscopy [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **75**(5): 054202.
- [17] Kuzmenko A B, Heumen E, Carbone F, et al. Universal optical conductance of graphite [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**(11): 117401, 1-4.