

辐射交联对聚合物/炭黑导电复合物影响的评述

谢鸿峰 董丽松 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 辐射交联是提高热塑性炭黑导电复合物的电学稳定性、消除负温度系数(NTC)效应的主要方法。介绍了正温度系数(PTC)的基本原理,辐射交联对 PTC 效应和 NTC 效应的影响,辐射交联的优点,以及辐射交联在导电复合物中的新应用。

关键词 炭黑,辐射交联,导电复合物,PTC/NTC 效应

中图分类号 O644.23

炭黑(CB)与聚合物共混的研究已有多年的历史,在许多应用中,特别是在汽车轮胎中,炭黑通常用作橡胶的补强剂。具有高导电性的炭黑还可以与绝缘的半结晶聚合物(如聚乙烯)共混,使绝缘的聚合物导电,制成导电复合材料。如自控温伴热带、电流保护器件、传感器等^[1,2]。这些产品都是利用聚合物/炭黑复合物的正温度系数(PTC)特性,即正温度系数效应(Positive Temperature Coefficient Effect),当填料浓度达到一定数值时,复合物的电阻率随温度增加而增加,在聚合物的熔点附近,电阻率会突然增大几个数量级,复合物电学性能发生从导体转化为绝缘体的变化^[3-7]。通常伴随着 PTC 效应的发生,电阻率还会随温度增加而减小,也就是产生 NTC 效应(负温度系数效应, Negative Temperature Coefficient Effect)^[6,8](见图1)。

负温度系数(NTC)效应的存在,限制了 PTC 特性在实际中的应用,辐射交联是使 PTC 效应稳定的主要方法,本工作评述了辐射效应对热塑性复合物/炭黑复合物的导电性能的影响及其应用前景。

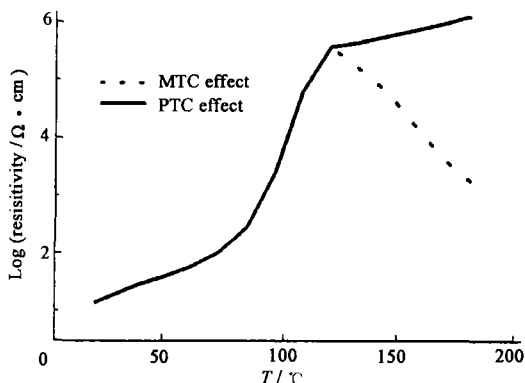


Fig.1 Typical resistivity-temperature curve for a carbon black-filled polymer.

军工项目资助

第一作者:谢鸿峰,男,1974年8月出生,2002年毕业于中国科学院长春应用化学研究所,高分子化学与物理专业,博士。

收稿日期:初稿 2002-03-11,修回 2002-04-22

1 PTC 效应的基本原理

聚合物的 PTC 效应是 1945 年 Frydman^[9]首先发现的,由于现象并不明显,未引起人们的注意。1961 年 Kohler^[10]又重新研究了这一现象,与文献[9]不同,文献[10]观察到电阻率有 1 个数量级的显著变化,自此人们对以聚合物为基材的导电复合物进行了广泛地研究,但到目前为止,还没有令人满意的理论来解释 PTC 形成的机理。

关于导电填料填充半结晶聚合物 PTC 效应的文献很多,大多数都是炭黑填充聚合物得到的实验结果。Kohler^[10]认为,在聚乙烯中导电机理是由于填料和基质热膨胀的差异而引起的,他提出了炭黑在聚合物中开始分布时形成一条导电链的假设。当材料被加热时,导电粒子进一步分离,这样电阻率升高。达到聚合物熔点时,聚合物基质体积的突然膨胀是体系由导电状态向绝缘状态突然转变的原因。许多研究者都认为结晶聚合物明显的 PTC 效应与熔融范围内聚合物较大的热膨胀有关^[11-14]。

Ohe 等^[15]假设在较低温度时相邻导电粒子间的间距是均匀分布的,但在较高温度时变成了无规分布。因此,升温时平均粒子间距增加,电阻率增加。这一理论并未提出任何物理解释,也没有任何实验依据。Matsushige 等^[16]通过原子力显微镜观察到了电子运动通道的微观位置,认为原子隧道可能是炭黑分散到聚合物中的主要导电机理。

Meyer^[17]在实验的基础上,认为 PTC 强度与聚合物的熔点和热膨胀系数无关,这些结果与 Kohler^[10]和 Ohe^[15]的结论刚好相反。Meyer^[17]认为,导电粒子被 30nm 厚的结晶膜所隔离,并假定这些结晶膜和无

定形膜相比,是导电的。聚合物熔融时,粒子间的结晶膜消失。因此,粒子间的间距变大,隧道效应减弱,从而使电阻率急剧增大,这样就产生了 PTC 效应。在聚合物熔点以上,聚合物无定形区中被压缩的炭黑粒子开始向新的无定形区运动,形成新的连续的导电链,这样就形成了 NTC 效应。但是,正如 Meyer^[17]自己承认的那样,这一理论是建立在聚合物结晶膜是导电的假设基础上。研究发现,当将交联的 LDPE/CB 复合物中的溶胶(未交联的聚乙烯)抽提除去后,室温下复合物仍然具有较低的电阻率,而当温度在聚合物熔点附近时,电阻率变化却不大($<10^2$),也就是说 PTC 效应很小。上述结果说明在复合物中聚乙烯晶区是不导电的,与文献[17]的结果不同^[18]。

对于热固性的环氧树脂而言,可以认为是均一的基质,其结构和热行为不受炭黑的影响。因此,虽然环氧树脂是无定形的,还是可以得到较大的和较陡的电阻率转变,这一现象目前还没有明确的解释^[19-21]。Strumpler^[21]的研究认为,有一种环氧树脂的 PTC 效应与聚合物的膨胀有关,并且 PTC 效应的转变温度与环氧树脂固化的温度有关。

综上所述,还需要进行更细致的研究工作以及进一步弄清聚合物/炭黑复合物的 PTC 效应形成的机理。

2 辐射交联对 PTC 效应和 NTC 效应的影响

聚合物交联的方法有化学交联和辐射交联。化学交联的成型过程是在聚合物的熔点以上,较高的熔体粘度使交联剂在基体中的分散性变差,出现交联不均匀现象,同时交联用的过氧化物的分解温度与聚合物的熔融温度比较接近,在加工成型时使过氧化物部分损失,这样很难控制交联程度^[22];而硅烷交联剂的分解需要水做引发剂,由于水分的侵入,材料的介电性能劣化,所以很少应用于聚合物基导电材料的交联。而聚合物的辐射交联在室温下就可以发生,聚合物的交联分布均匀,并且交联度容易控制。另外,辐射交联无需添加任何交联剂,就可以得到高纯度的交联产物。

2.1 辐射交联对复合物电学稳定性的影响

虽然炭黑填充聚合物得到的复合材料应用起来很简单,但复合物的导电特性却受到很多因素的影响,如炭黑的性质(粒径的大小、结构、多孔性和表面活性基团)^[23-26]、聚合物的性质(化学结构和结晶度)^[27]以及加工方法和加工工艺等的影响^[28, 29]。由于炭黑在热塑性聚合物熔点附近的冷/热循环中结构发生变化,伴随着升温-降温循环的膨胀-收缩导致炭黑粒子以及

其凝聚物的运动不能回到原来的位置^[30],这样就导致在升温-降温循环中复合物的电学稳定性下降,电学稳定性差制约了 PTC 效应的应用。为了增强炭黑/石蜡混合物的稳定性, Bueche^[31]在混合物中添加橡胶作为“力学稳定剂”。另外,还有通过在聚乙烯中添加两种不同性能互补的炭黑来改善导电复合物电学稳定性的^[32],也有人将季戊四醇 $[C(CH_2OH)_4]$ 添加到 CB/PE 体系中得到了良好的 PTC 效应稳定性^[33]。虽然这些方法都能在一定程度上提高复合物的电学稳定性,但不能有效的消除 NTC 效应。因此,很少用于实际应用,利用交联的方法,可以形成交联网络使得碳粒子被束缚起来,限制碳黑粒子的运动,升温时由于基质膨胀使碳黑间的间距变大,但降温后碳黑粒子会回到原来的位置,这样就提高 PTC 效应的重复性^[34-37]。从图 2 中可以看出,经过辐射交联后, PTC 曲线的重复性显著升高^[38]。

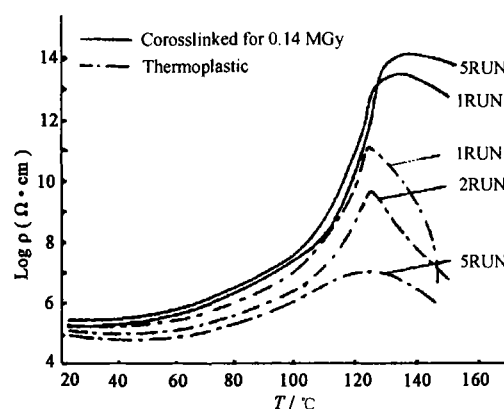


Fig.2 The effect of radiation cross-linking on the electrical reproducibility of carbon black-filled HDPE composites^[38].

2.2 辐射交联对室温电阻率的影响

炭黑填充聚合物的复合物经过辐照后,室温电阻率增大,从图 3 中可以看出。聚合物经过高能射线辐照后,虽然辐射裂解和辐射交联是同时进行的竞争过程,主要的反应取决于聚合物的化学结构、辐照过程中产生自由基的稳定性和聚合物所处的物理态。只要辐照很小的剂量,高分子结构就会发生很明显的变化^[39-42]。对于聚乙烯等结晶聚合物而言,辐射交联占优势,属于交联型聚合物。用高能电子束或 γ 射线辐照后,交联优先发生在聚乙烯的无定形区^[40, 43]。而交联过程中辐射裂解的存在会使部分分子的主链断裂,并且还有部分双键生成,这样就使得无定形区的成分略有增加,炭黑在其中分布的浓度相应减小,LDPE/CB 复合物的室温电阻率略有增加^[44]。

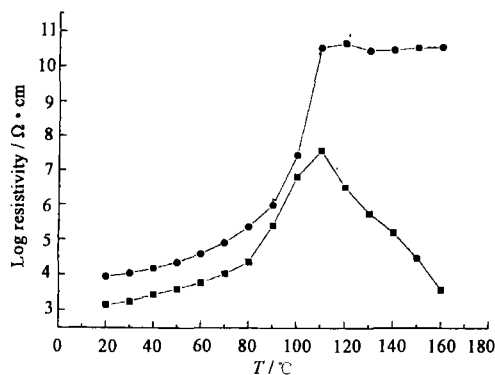


Fig.3 Resistivity-temperature behavior of LDPE/CB composites unirradiated and irradiated at by γ -ray at dose of 400kGy. ■ 0kGy, ● 400kGy^[44].

2.3 辐射交联对 PTC 强度的影响

为了确定 PTC 效应的大小,通常将电阻率、温度曲线中,峰值电阻率与室温电阻率比值的对数定义为 PTC 强度。辐射交联对 PTC 强度的影响有不同的观点^[38, 44-46]。Narkis 等^[45]认为,经过化学交联后,PTC 强度降低,而文献^[38]的研究表明,辐射交联对 PTC 强度的影响并不明显。研究发现,与热塑性 LDPE/CB 复合物相比,交联后的复合物的 PTC 强度显著增加,并在一定范围内 PTC 强度随辐照剂量的增加而增加,达到最大值(400kGy)后,随剂量的增加逐渐减小^[44]。文献^[46]的研究也得到了同样的结果。这主要是由于辐射交联对炭黑复合物 PTC 强度的影响与聚合物的性质(结晶度)和炭黑的性质(表面活性基团)有关。

2.4 不同辐射条件对 PTC 效应的影响

聚合物的辐射交联一般是在常温固态下进行,Voet^[11]研究了聚合物熔点以上交联对炭黑填充复合物的影响,结果发现,电阻率变化不明显,PTC 效应减弱。文献^[47]报道了熔融状态下交联得到的 PTC 效应与室温交联得到

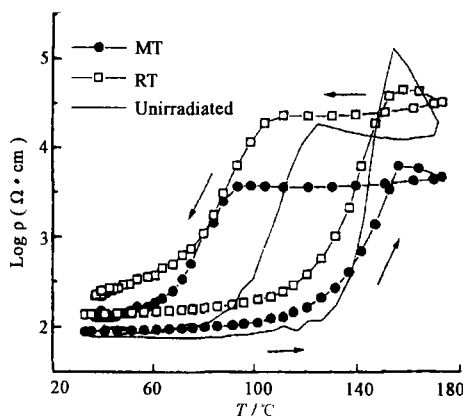


Fig.4 Resistivity-temperature behavior of HDPE/CB composites irradiated at an electron beam dose of 20 kGy^[47].

的 PTC 效应(见图4),图4中 MT 和 RT 分别代表复合物在熔融和室温条件下交联后得到的电阻率-温度曲线。当聚合物熔融和重结晶时进行辐射交联,结晶度受到极大的破坏,这是因为分子中任何辐照形成的交联点和氧化点都将产生非结晶链效应,阻碍了重结晶过程,使得聚合物的结晶度降低^[42]。因此,室温电阻率升高,使得最大电阻率与室温电阻率之间的差值减小,PTC 强度降低。

2.5 交联对 NTC 效应的影响

NTC 效应的机理目前还不清楚,不过与温度超过聚合物熔点以后,炭黑粒子在聚合物基质中再分布有关。炭黑填充到半结晶聚合物中,炭黑粒子被排除在晶区之外,主要分布在非晶区^[48],而聚合物的交联也主要发生在非晶区^[49, 50]。这样非晶区内的炭黑粒子交联以后就被束缚在交联链网格内,在温度超过聚合物熔点后高分子链的运动受到限制,NTC 效应被减弱直至消除。辐射交联消除 NTC 效应,受到辐射剂量的影响,在低剂量时,NTC 效应减少,但 NTC 效应仍然存在,随着剂量增加达到一定辐射剂量时,NTC 效应才得以消除。Narkis^[45]认为,消除 NTC 需要达到一定的凝胶含量(70%—80%)。当辐射剂量超过某一临界值时,NTC 效应又重新出现(见图5)^[45, 51]。文献^[51]认为,NTC 效应又重新出现的原因是在有氧气存在的条件下,长时间在空气中交联链发生了氧化裂解,炭黑粒子发生絮凝作用,使导电性降低,NTC 效应重新出现,用加速器进行辐照,NTC 效应被完全消除。研究表明,如果样品在真空中辐照,NTC 效应被消除后继续增加辐照剂量,没有 NTC 效应重新出现的现象,这一结果充分说明氧气存在下,自由基将和氧发生作用,使得导电复合物的结晶受到破坏,复合物的交联结构受到破坏。因此,NTC 效应会重新出现。文献^[52]

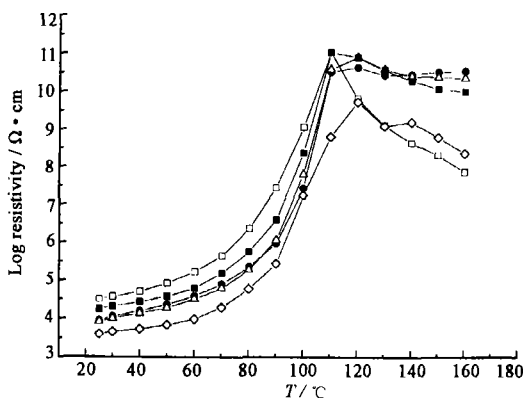


Fig.5 Resistivity-temperature behavior of LDPE/CB composites irradiated at different dose. □ 200kGy, ● 400kGy, △ 600kGy, ■ 900kGy, ◇ 1200kGy^[44].

研究了三元乙丙橡胶 (EPDM/CB) 复合物体系, 发现半结晶的复合物 PTC 效应不明显, NTC 效应却很显著; 而无定形的 EPDM/CB 复合物只有 NTC 效应。经过辐射交联后, 不仅复合物的 NTC 效应得以消除, 而且复合物的 PTC 效应更明显了。

3 辐射交联在炭黑/聚合物导电复合物中的新应用

单一聚合物得到的导电复合物中, 为了得到较明显的导电特性, 往往是炭黑浓度较高, 使得复合物的成本增加、加工变难、力学性能变差。为了降低炭黑的浓度, 通常用不相容的共混物来代替单一的聚合物^[53-56]。Breuer 等^[55, 56]系统地研究了高抗冲聚苯乙烯(HIPS)/ γ 交联的超高分子量聚乙烯(UHMWPE/CB) 复合物的力学性能和电学性能。UHMWPE 经过交联以后, 力学性能显著增强; 当交联的 UHMWPE 在体系中的比重增加时, 体系的导电性增加。Chan 将炭黑、聚乙烯复合物辐照后破碎成粉末 (粒径<250nm) 制成复合物填料填充到聚乙烯中得到新的复合物^[57]。该复合物的炭黑浓度-电阻率曲线变得平滑, PTC 效应应用的区间变宽 (见图 6)。并且可以通过复合物填料的电阻率、形状和粒径来决定炭黑浓度-电阻率曲线。Lee 等^[58]将交联的 HDPE 粉末填充的 HDPE/CB 复合物中, 发现随着交联的 HDPE 粉末浓度增加, 体系的室温电阻率与未填充交联的 HDPE 粉末的复合物比较降低了, 并且得到的复合物交联以后, 重复性提高, 在一定的辐射剂量下, NTC 效应被消除。

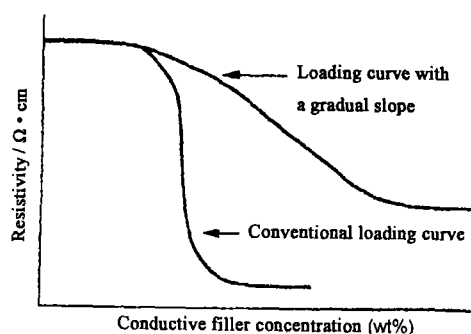


Fig. 6 Loading curves^[57].

综上所述, 辐射交联是提高聚合物/炭黑导电复合物电学稳定性和消除 NTC 效应的有效方法。对于特定的聚合物基质, 还可以提高 PTC 强度。因此, 辐射交联在聚合物基 PTC 材料生产和研制过程中的应用日趋广泛。

参考文献

1 Strumpler R, Maidom G, Rhyner J. *J Appl Phys*, 1997,

81:6786-6794

- 2 Mclachlan D S, Blaszkiewicz M, Newnham R E. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73:2187-2203
- 3 Klason C, Kubat J. *J Appl Polym Sci*, 1975, 19: 831-845
- 4 Miyasaka K, Watanabe K, Sumita M *et al*. *J Mater Sci*, 1982, 17:1610-1616
- 5 Heaney M B. *Appl Phys Lett*, 1996, 69:2602-2604
- 6 Foulger S H. *J Appl Polym Sci*, 1999, 72:1573-1582
- 7 Jia W, Chen X. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66:1885-1890
- 8 Hindermann-Bischoff M, Ehrburger-Dolle F. *Carbon*, 2001, 39:375-382
- 9 Frydman E. *U K Patent Spec* 604 695 I 718 14S, 1945
- 10 Kohler F. *U S Patent No* 3,243,753 I (29 March 1966)
- 11 Voet A. *Rubber Chem Technol*, 1981, 54:42-50
- 12 Sherman R D, Middleman L M, Jacobs S M. *Polym Eng Sci*, 1983, 23:36-46
- 13 Moffatt D M, Runt J P, Halliyal A. *J Mater Sci*, 1989, 24:609-614
- 14 Al-Allak H M, Brinkman A W, Woods J. *J Mater Sci*, 1993, 28:117-120
- 15 Ohe K, Naito Y J. *Jap J Appl Phys*, 1971, 10: 99-108
- 16 Matsushige K, Kobayashi K, Iwami N *et al*. *Thin Solid Films*, 1996, 273:128-131
- 17 Meyer J. *Polym Eng Sci*, 1973, 13:462-468
- 18 Xie H, Deng P, Dong L *et al*. *J Appl Polym Sci*, 2002, 85:2742-2749
- 19 ShROUT T R, Moffatt D M, Huebner W. *J Mater Sci*, 1991, 26:145-154
- 20 Fournier J, Boiteux G, Seytre G. *J Mater Sci Lett*, 1997, 18:1677-1679
- 21 Strumpler R. *J Appl Phys*, 1996, 80:6091-6096
- 22 Narkis M, Vaxman. *J Appl Polym Sci*, 1984, 29:1639-1652
- 23 Sircar A K, Wells J L. *Polym Eng Sci*, 1981, 21:809-815
- 24 Mather P J, Thomas K M. *J Mater Sci*, 1997, 32:401-407
- 25 Mather P J, Thomas K M. *J Mater Sci*, 1997, 32:1711-1715
- 26 Yu G, Zhang M Q, Zeng H M. *J Appl Polym Sci*, 1998, 70:559-566
- 27 Yu G, Zhang M Q, Zeng H M *et al*. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73:489-494
- 28 Zhang M, Jia W, Chen X. *J Appl Polym Sci*, 1996, 62:743-747
- 29 Luo Y, Wang G, Zhang B *et al*. *Eur Polym J*, 1998, 34:1221-1227
- 30 Narkis M, Ram A, Stein Z. *J Appl Polym Sci*, 1980, 25:1515-1518
- 31 Bueche F. *J Appl Phys*, 1973, 44:532-533

- 32 Narkis M, Ram A, Flashner F. *Polym Eng Sci*, 1978, **18**:649-653
- 33 Brodeur S A, Huebner W, Runt J P *et al.* *J Mater Res*, 1991, **6**(1):175-182
- 34 Yang G. *Polym Comp*, 1997, **18**: 484-491
- 35 Tang H, Liu Z Y, Piao J H *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1994, **51**:1159-1164
- 36 Yang H, Tang H, Piao J *et al.* *Radiat Phys Chem*, 1993, **42**:135-137
- 37 Jia W, Chen X. *J Appl Polym Sci*, 1994, **54**:1219-1221
- 38 Tang H, Piao J, Chen X *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1993, **48**:1795-1800
- 39 Charlesby A. *Atomic Radiation and Polymers*, London: Pergamon Press, 1960, 198-257
- 40 Dole M. *Polym -Plast Technol Eng*, 1979, **13**(1): 41-64
- 41 Mukherjee A K, Gupta B D, Sharma P K. *J M S-REV. Macromol. Chem Phys*, 1986, **C26**:415-439
- 42 Bhateja S K, Duerst R W, Martens J A *et al.* *JMS -REV Macromol Chem Phys*, 1995, **C35**(4):581-659
- 43 Patel G N, Keller A. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1973, **13**:323-332
- 44 谢鸿峰, 邓鹏飏, 孙家珍等. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2001, **19**(4):294-298
- XIE H F, DENG P Y, SUN J Z *et al.* *J Radiat Res Radiat Process*, 2001, **19**(4):294-298
- 45 Narkis M, Ram A, Stein Z. *Polym Eng Sci*, 1981, **21**:1049-1054
- 46 Yi X, Wu G, Pan Y. *Polym Inter*, 1997, **44**:117-124
- 47 Yi X, Zhang X, Zheng Q *et al.* *J Appl Polym Sci*, 2000, **77**:494-499
- 48 Meyer J. *Polym Eng Sci*, 1974, **14**:706-716
- 49 Bhateja S K. *J Appl Polym Sci*, 1983, **28**:861-872
- 50 Keller A, Ungar G. *Radiat Phys Chem*, 1983, **22**:155-181
- 51 Jia W, Chen X, Li S. *J Appl Polym Sci*, 1996, **60**:2317-2320
- 52 He X, Wang L, Chen X. *J Appl Polym Sci*, 2001, **80**:1571-1574
- 53 Sumita M, Sakata K, Hayakawa Y *et al.* *Colloid Polym Sci*, 1992, **270**:134-139
- 54 Gubbels F, Blacher S, Vanlathem E *et al.* *Macromolecules*, 1995, **28**:1559-1566
- 55 Breuer O, Tzur A, Narkis M *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1999, **74**:1731-1744
- 56 Breuer O, Tchoudakov R, Narkis M *et al.* *Polym Eng Sci*, 2000, **40**:1015-1024
- 57 Chan C M. *Polym Eng Sci*, 1996, **36**:495-500
- 58 Lee M G, Nho Y C. *Radiat Phys Chem*, 2001, **61**:75-79

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF RADIATION CROSSLINKING INFLUENCE ON POLYMER/CARBON BLACK CONDUCTIVE COMPOSITES

XIE Hongfeng DONG Lisong SUN Jiazhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

ABSTRACT Radiation Crosslinking can improve the electrical stability and eliminate the NTC effect of carbon black filled thermoplastic composites. The paper gives a review on electrical mechanisms of the PTC effect, advantages of radiation crosslinking, radiation crosslinking influence on the PTC and NTC effect, and new applications of radiation crosslinking on conductive composites.

KEYWORDS Carbon black, Radiation crosslinking, Conductive composites, PTC/NTC effect

CLC O644.23