

辐射交联对 LDPE/CB 复合物 PTC 效应稳定性的影响

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 研究了低密度聚乙烯(LDPE)/炭黑(CB)复合物在升温、降温循环中的导电性能。利用示差扫描量热分析仪(DSC)研究了复合物的熔融行为,以及应用压力-体积-温度分析仪(PVT)研究了复合物在聚合物熔点时的体积膨胀性能。结果表明,辐射交联可以有效地提高复合物正温度系数(PTC)效应的重复性,纯凝胶复合物的 PTC 强度显著降低,说明溶胶在聚乙烯熔点时的体积膨胀是交联复合物正温度系数(PTC)效应的产生的重要原因。

关键词 炭黑,辐射交联,导电性复合物,PTC 效应

中图分类号 O644.23

聚乙烯填充炭黑后得到导电复合物,当炭黑达到一定填充浓度后就会产生正温度系数(PTC) (Positive Temperature Coefficient) 效应,即复合物的体积电阻率随温度的增加而增加,在聚合物的熔点附近,体积电阻率会突然增加几个数量级^[1]。通常 PTC 效应产生后,体系的体积电阻率会随着温度的增加而减小,也就是负温度系数(NTC) (Negative Temperature Coefficient) 效应^[2]。聚乙烯/炭黑复合物 PTC 效应的研究已有几十年历史了,主要应用于自控温伴热带、过流保护器和感温元件等^[3]。

PTC 材料在使用过程中,具有 PTC 效应衰减和 NTC 效应两大缺陷,尤其是后者,严重地限制了 PTC 材料的应用^[4]。研究人员研究了许多方法来提高材料 PTC 效应的稳定性,一种方法是使用几种炭黑的混合物,利用高结构炭黑提供的良好导电性和低结构炭黑粒径大、粒子间相互作用较差而不易附聚的特点,从而提高 PTC 效应的稳定性^[5];另一种方法是使用不同性质的聚合物基质,其中有一种基质与炭黑有较强的相互作用,阻止炭黑粒子的附聚^[6]。上述两种方法尽管使 PTC 效应的重复性有所提高,但都不能有效地消除 NTC 效应。目前,提高 PTC 效应的稳定性和消除 NTC 效应最有效的方法是对聚合物基质进行交联。其中,过氧化物交联由于加工温度在聚合物基质熔点以上,得到的导电复合物的体积电阻率较高,还存在交联不均匀等缺点。而辐射交联在室温下就可以进行,是一种较方便的提高 PTC 材料稳定性的方法。

在上一篇文章中,侧重研究了辐射效应对 PTC 效应强度和 NTC 效应的影响^[7],本工作将着重研究辐射交联对 PTC 效应稳定性的影响以及溶胶在交联低密度聚乙烯/炭黑复合物中所起的作用。

1 材料和方法

1.1 原料

1.1.1 LDPE 燕山石 112A-1,熔融指数为 2g/10min,密度为 0.921g/cm³。

1.1.2 乙炔黑 粒径 40—50nm,吸油值为 300—320mL/100g,比表面积为 60—70m²/g, pH 值为 5.0—7.0,浙江淳安化工厂。

1.2 试样的制备

100 份 LDPE 和 20 份乙炔黑以及抗氧化剂在密炼机中 160℃密炼 5min,切粒。再在开炼机上 160℃混炼 5min,切粒。25 t 平板硫机在 150℃,12—15MPa 下,压入电极并恒温 10min,再经 10MPa 冷压处理得到 100 mm×10 mm×3 mm 的试样。辐照过的样品在 135℃用二甲苯回流 72h,每 24h 换液 1 次,冷却后用乙醇洗涤,在 80℃的真空烘箱中干燥至恒重,得到交联 LDPE/CB 复合物的纯凝胶。

1.3 辐照

样品用塑料袋封后,用 ⁶⁰Co γ 射线辐照,剂量率为 14.3kGy/h,辐照后,放置 24h 以消除辐射后效应。

1.4 样品测试

电阻值在 2×10⁷Ω 以下,用 DT890C 型万用表测试,电阻值>2×10⁷Ω 时用 ZC-36 型高阻仪测出,然后换算成体积电阻率。升温在程序控温的烘箱中进行,升温速率为 3℃/min。

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 2002-03-28,修回 2002-04-26

1.5 示差扫描量热分析仪 (DSC)

聚乙烯/碳黑复合物的热力学行为实验在 DSC-7 型示差量热分析仪 (美国 Perkin-Elmer 公司) 上进行, 所有样品测试过程中均在氮气保护中进行, 以钢标样做仪器校正, 控温精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。熔化温度测量是将样品从室温下快速升温到 160°C 恒温 3min, 再快速降到室温 (25°C) 以消除热历史, 然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 160°C , 记录熔化曲线, 再 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降到室温记录结晶曲线。

1.6 压力-比容-温度分析 (PVT)

压力-比容-温度 (PVT) 性能用 PVT-100 分析仪 (德国 SWO Polymertechnik GmbH 公司) 测试。升温速率 $1^\circ\text{C}/\text{min}$, 测得比容的误差小于 $0.001/\text{cm}^3/\text{g}$ 。

2 结果和讨论

2.1 辐射交联对 PTC 效应稳定性的影响

图 1 是多次升温后得到的 LDPE/CB 复合物电阻率随温度变化的曲线。从图 1 中可见, 未经过辐射交联的 LDPE/CB 复合物, 经过 1 次热循环以后, PTC 效应明显减小, 室温体积电阻率也减小, 并且 NTC 效应也很明显。这主要是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/收缩导致碳粒子发生布朗运动不能回到原来所在的位置。因此, PTC 效应降低。另外, 在聚合物的升温过程中, 在范德华力的作用下, 炭黑粒子发生附聚作用, 炭黑在聚合物基质中分布变得更加均匀, 所以室温体积电阻率减小^[8]。

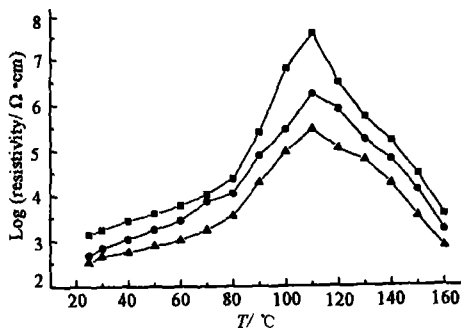


Fig.1 The reproducibility of resistivity-temperature curves of LDPE/CB composites upon repeated temperature cycling. ■ 1 run, ● 2 run, ▲ 3 run.

在以前的工作中, 我们发现对于 LDPE/CB 复合物而言, 400kGy 时得到最大的 PTC 效应, 并且 NTC 效应基本消除^[7]。图 2 是经过辐射 400kGy 后得到的 PTC 效应稳定性的关系曲线。从图 2 中可见, 交联以后, PTC 效应的重复性显著提高, 并且经过几次冷/

热循环后交联复合物的 NTC 效应的强度变化不大。这是由于聚乙烯交联形成的交联网络将炭黑粒子束缚起来, 使炭黑粒子的运动受到限制, 虽然升温时炭黑间的间距增大, 但降温以后聚乙烯发生重结晶, 炭黑粒子随着无定形区的减小而又回到了升温前的位置, 这样就使 PTC 效应变化不大, 稳定性增加。

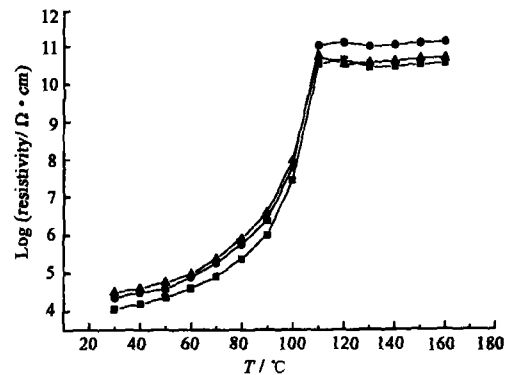


Fig.2 The reproducibility of resistivity-temperature curves of LDPE/CB composites irradiated at 400kGy upon repeated temperature cycling. ■ 1 run, ● 2 run, ▲ 3 run.

2.2 溶胶对 PTC/NTC 效应的影响

聚乙烯经过 ^{60}Co γ 射线辐照后发生最重要的变化就是在高分子链间形成交联网络。这些交联结构能使聚乙烯的线性结构转变成三维网络结构, 并使聚合物的许多性质发生变化^[9]。利用凝胶抽提技术可以将交联聚合物中的凝胶 (交联部分) 和溶胶 (未交联部分) 分离开来。图 3 是 400kGy 辐照后得到的 LDPE/CB 复合物 (溶胶和凝胶共存)、纯凝胶和溶胶的熔融曲线。从图 3 中可见, 交联复合物、纯凝胶和溶胶的熔点明显不同, 按照下列顺序递减

$$T_m(\text{sol}) > T_m(\text{sol} + \text{gel}) > T_m(\text{gel})$$

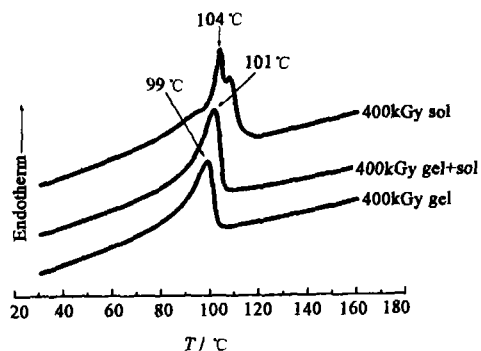


Fig.3 DSC melting curves of LDPE/CB composites irradiated at 400kGy .

也就是说, 交联的 LDPE/CB 复合物可以看作是由纯凝胶和溶胶混合而成。因此, 溶、凝胶共存的交

联复合物的熔点在凝胶和溶胶之间。如果将辐照 400kGy 的 LDPE/CB 复合物加热到 150℃后，然后淬火，在 110℃恒温 4h，冷却到室温，得到的样品以 2.5℃/min 的升降温速率测定 DSC 曲线，就可以得到了溶胶和凝胶的分峰现象（见图 4）。图 4 中低温峰是凝胶熔融峰，而高温峰是溶胶熔融峰。

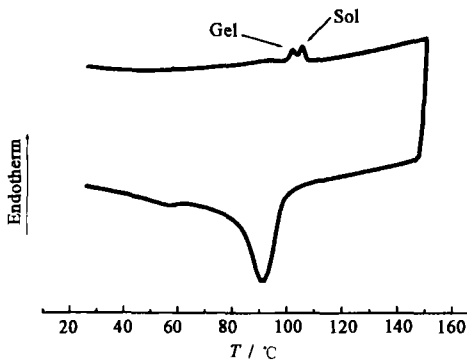


Fig.4 DSC thermogram of LDPE/CB composites irradiated at 400kGy.

上述结果说明，在交联的复合物中溶胶和凝胶是共同存在的，而两者对交联 LDPE/CB 复合物的 PTC 效应的影响不同。

图 5 是用二甲苯抽提后得到的 400kGy LDPE/CB 复合物纯凝胶的体积电阻率-温度曲线。与 400kGy 溶

胶和凝胶共存的体系比较（见图 2），图 5 中 PTC 效应的曲线的形状未发生变化，NTC 强度（ I_n ，体积电阻率-温度曲线中，最大体积电阻率和 160℃时体积电阻率比值的对数）基本不变，只是 PTC 强度（ I_p ，体积电阻率-温度曲线中，最大体积电阻率和室温体积电阻率比值的对数）变小了（见表 1）。从表 1 中可见，溶胶从交联复合物中抽提出去后，束缚炭黑的网络结构并未受到影响。因此，溶胶的存在与否对 NTC 强度影响不大，而体系的 PTC 强度急剧减小，并且 < 2 ，已经失去了作为 PTC 材料应用的价值。这说明溶胶的存在直接影响到 PTC 效应的大小。

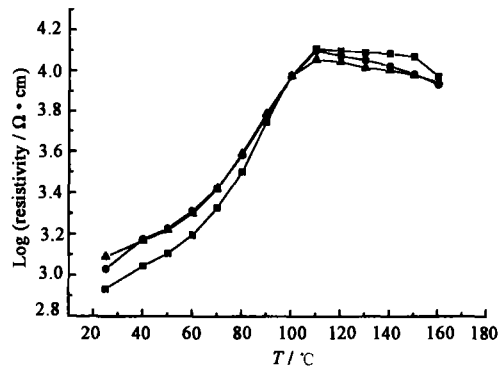


Fig.5 The reproducibility of resistivity-temperature curves of the gel of LDPE/CB composites irradiated at 400kGy upon repeated temperature cycling. ■ 1 run, ● 2 run, ▲ 3 run.

Tab.1 I_p and I_n for irradiated LDPE/CB composites and the gel

Sample ⁽¹⁾	$\rho_{RT} / \Omega \cdot \text{cm}$ (1 st run)	I_p , (1 st run)	I_n (1 st run)
Irradiated LDPE/CB composites	8913	6.85	0.24
Gel of irradiated LDPE/CB composites	831	1.23	0.26

⁽¹⁾ Both of samples were irradiated at 400kGy

图 6 是 400kGy LDPE/CB 复合物及其溶胶和凝胶的比容-温度曲线。从图 6 中可见，交联复合物的溶胶在其熔点时体积膨胀远大于复合物凝胶的体积膨胀。由上述结果可以看出，PTC 效应的产生与聚合物基质熔点时的体积膨胀有关。又由于溶胶部分主要是由未交联的聚乙烯和辐射裂解得到的小分子组成，而在一定的辐照剂量交联时不但不会破坏聚乙烯的结晶结构，而且还会使聚乙烯的结晶度增加。因此，未交联部分的聚乙烯主要来源于晶区^[10-12]。Meyer 认为^[13]，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，因此聚合物/炭黑复合物变得不导电。如果晶区不存在，那么复合物也不会导电，这个

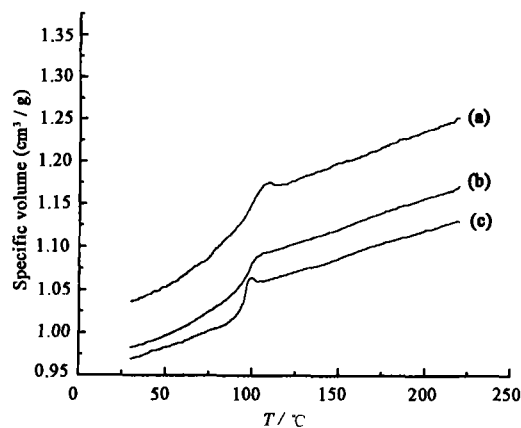


Fig.6 Thermal expansion behaviors of different materials: (a) sol of irradiated LDPE/CB composite at 400kGy, (b) irradiated LDPE/CB composite at 400kGy, (c) gel of irradiated LDPE/CB composite at 400kGy.

论据与上述讨论的结果刚好相反。因此,可以认为 Meyer^[13]的理论假定仍不够完善。

3 结论

通过对交联 LDPE/CB 复合物的电性能研究,我们得到以下结果:

(1) 经过辐射交联以后,复合物的 PTC 效应重复性显著提高;

(2) 交联复合物纯凝胶的 PTC 效应的重复性与溶胶和凝胶共存体系的相同,但 PTC 强度显著减小;

(3) 溶胶在聚合物熔点附近的体积膨胀大于凝胶的体积膨胀是交联聚合物/炭黑复合物得到较高 PTC 强度的直接原因。

致谢 感谢张影博士帮助测试 PVT 数据。

参考文献

1 Sherman R D, Middleman L M, Jacobs S M. *Polym Eng Sci*, 1983, **23**:36-46

- 2 Narkis M, Ram A, Stein Z. *Polym Eng Sci*, 1981, **21**:1049-1054
- 3 Mclachlan D S, Blaszkiewicz M, Newnham R E. *J Am Ceram Soc*, 1990, **73**:2187-2203
- 4 Voet A. *Rubber Chem Technol*, 1981, **54**:42-50
- 5 Bueche F. *J Appl Phys*, 1973, **44**: 532-533
- 6 Jia W, Chen X. *J Appl Polym Sci*, 1994, **54**: 1219-1221
- 7 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
- 8 Tang H, Piao J, Chen X *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1993, **48**:1795-1800
- 9 Keller A, Ungar G. *Radiat Phys Chem*, 1983, **22**:155-181
- 10 Hikmet R, Keller A. *Radiat Phys Chem*, 1987, **29**:275-281
- 11 Bhateja S K. *Polymer*, 1982, **23**:654-655
- 12 Asianian V M, Vardanian V I, Avetisian M H *et al.* *Polymer*, 1987, **28**:755-757
- 13 Meyer J. *Polym Eng Sci*, 1973, **13**:462-468

INFLUENCE OF RADIATION CROSSLINKING ON THE STABILITY OF PTC EFFECT OF LDPE/CB COMPOSITES

XIE Hongfeng DONG Lisong SUN Jiazhen

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

ABSTRACT Reproducibility of electrical conductivity of low density polyethylene (LDPE)/carbon black (CB) during the heating/cooling recycling was studied. The melting behavior and volume expansion behavior of the composites were investigated with differential scanning calorimetry (DSC) and press-volume-temperature (PVT) analyzer, respectively. It is found that reproducibility of PTC effect of the LDPE/CB composites was effectively increased after radiation crosslinking. PTC intensity of the gel of the composites decreased greatly as compared with the irradiated composites. This suggests that the volume expansion of the sol at the melting point of the polyethylene played an important role in the PTC effect.

KEYWORDS Carbon black, Radiation crosslinking, Electrical conductive composites, Positive temperature coefficient (PTC) effect

CLC O644.23