

## ●研究论文●

# 聚乙烯基炭黑复合 PTC 材料的研究

李荣群 姚思德 张 聪 李 威 韩镇辉 林维真

(中国科学院上海原子核研究所辐射化学开放实验室 上海 201800)

**摘要** 研究了以两种不同的高密度聚乙烯为基体炭黑复合材料的电阻正温度系数(PTC)特性与填料浓度、加工工艺及后处理条件的关系,给出了最优化工艺条件。实验结果表明,两种聚乙烯/炭黑复合材料在材料的混炼和后处理工艺、以及室温电阻  $R_0$  和 PTC 特性等方面都表现出较大的差异。具有高熔融指数的聚乙烯/炭黑复合体系(PE20/CB)具有良好的易混炼性和材料的均匀性,并且当炭黑含量在 18%—26% 范围内变化时,材料具有较理想的  $R_0$  和 PTC 性能。低熔融指数聚乙烯/炭黑复合体系(PE2/CB)则在材料的稳定性和 NTC 现象的消除方面胜出一筹。

**关键词** 聚乙烯/炭黑复合材料, PTC 效应, 加工工艺

**中图分类号** TQ325.1<sup>+2</sup>, TQ 317, O631.2<sup>+3</sup>

正温度系数(PTC)特性是指材料的电阻率随温度上升而上升的现象。具有显著 PTC 特性的材料被称为 PTC 材料,主要分为陶瓷 PTC 材料和高分子 PTC 材料两大类<sup>[1,2]</sup>。其中,高分子 PTC 材料作为一种新型的 PTC 材料,由于其成本低廉、易于加工制备和特殊的材料性能而受到世人的重视与青睐,成为 PTC 材料研究和发展的主要方向之一。目前已经在通信、电子、汽车、计算机、网络、以及各种加热器材等领域被广泛应用,成为一种重要的电子材料<sup>[3,4]</sup>。实际应用的高分子 PTC 材料主要是以聚乙烯为基体、以炭黑为导电填料的高分子 PTC 材料。本工作研究了两种聚乙烯(PE)/炭黑(CB)复合 PTC 材料的优化工艺条件及其相应的材料性能,希望能为高分子 PTC 材料的实际生产提供有益的帮助。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

两种高密度聚乙烯,熔融指数分别为 2、20 (文中记为 PE2 和 PE20),分别为齐鲁石化和上海石化的商业产品。炭黑为焦作鑫达化工有限公司生产的乙炔炭黑商品,文中记为 CB,平均粒径为 40nm,附聚团簇均径为 200nm。阻燃剂、抗氧化剂、交联剂和助剂均为商业化产品。

### 1.2 实验方法

高密度聚乙烯分别与不同比例(重量比)的乙炔炭黑以及各种助剂充分混合后在双辊混炼机上热炼,混炼时间和混炼温度都依实验条件而定。混炼好的样品用硫化机模压成厚度为 1mm 的薄片。为了便于电阻测量,样品两边模压上金属箔片。电阻率测定在我们自行设计的一种可控温平台上由数字万用表或 ZW-36 高阻仪测定。为消除材料的负温度系数(NTC)现象,部分样品在电阻测量前经  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  射线辐照处理,辐照剂量由实验条件而定。

第一作者:李荣群,男,1974年9月出生,1996年毕业于吉林大学高分子化学专业,1999年获硕士学位,并考入中国科学院上海原子核研究所读博士,2002年获博士学位,从事功能高分子材料和高分子共混材料方面的研究

通讯联系人:姚思德

收稿日期:初稿 2002-02-22, 修回 2002-04-02

## 2 实验结果

### 2.1 炭黑的临界浓度

图 1 是 PE20/CB、PE2/CB 两共混体系材料室温电阻率随炭黑含量变化的情况。从图 1 可见,材料室温电阻率皆随炭黑含量的增加而降低。对于 PE20/CB 体系,当炭黑含量达到 14% 时,材料电阻率急剧下降,同样的转变在 PE2 体系中发生在炭黑含量为 20% 时,因此两体系的阈值分别为 14%、20%,按体积比分别为 7% 和 10%。

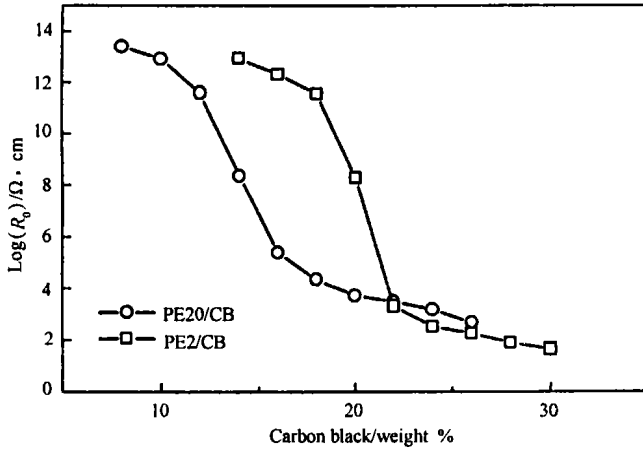


Fig. 1 The room-temperature resistivity of PE20/CB system and PE2/CB system as function of CB concentration

我们知道,当无机填料与高分子材料混合时,无机填料存在一个临界含量  $\Phi_c$ ,只有当填料含量超过  $\Phi_c$  值时,无机填料才可能在基体中因随机排列而构成无限连通的导电网络,因而绝缘的高分子材料才具有了导电性。复合材料的这一行为被称为渗逾现象<sup>[5]</sup>。渗逾理论认为理想条件下无机填料的临界含量  $\Phi_c$  值为 16% (体积比),然而在实际中  $\Phi_c$  值受众多因素的影响而上下波动。在我们的实验里无论是 PE20/CB 的 7% 还是 PE2/CB 的 10% 都与 16% 的炭黑理论值相去甚远。这主要是因为炭黑作为一种古老的纳米材料,其纳米尺寸微小粒径使炭黑本身有很强附聚成链的特性,从而使炭黑具有不同与一般粒子的高级结构。当炭黑与高分子混合时,不仅可以随机成链,而且其本身也可在基体内附聚成链,因而炭黑作为导电填料在基体中形成导电网络的能力远大于一般导电粒子,相应的  $\Phi_c$  值就往往低于 16% 的理论值。PE20/CB、PE2/CB 两体系具有不同的临界  $\Phi_c$  值,除了受材料基体极性和结晶度不同的影响之外<sup>[6]</sup>,还同基体与炭黑的混溶性相关。具有较高熔融粘度的 PE2 在混炼过程中对炭黑附聚网链的破坏比 PE20 体系更厉害,因此其  $\Phi_c$  值更高。

### 2.2 混炼条件对材料性能的影响

图 2 是 PE20/CB 体系材料室温电阻率  $R_0$  和 PTC 强度随混炼时间和混炼温度变化的情况。从图 2 可见,混炼工艺对高分子 PTC 材料的制备和最终性能都有很大影响,无论是混炼时间还是混炼温度都存在着一个最佳的时间或温度范围。如果混炼时间过短,各组分混合不充分,  $R_0$  比较高、PTC 强度也比较低;如果混炼时间过长,由于高分子基体在混炼中于较高温度的氧化变质及炭黑高级结构的严重破坏,材料  $R_0$  变大、PTC 强度也降低。同样,如果混炼温度过低,高分子基体不能充分熔融,与炭黑难以混合均匀,材料  $R_0$  较高、PTC 强度低;如果混炼温度过高,由于基体高分子高温氧化加剧,材料性能变差。

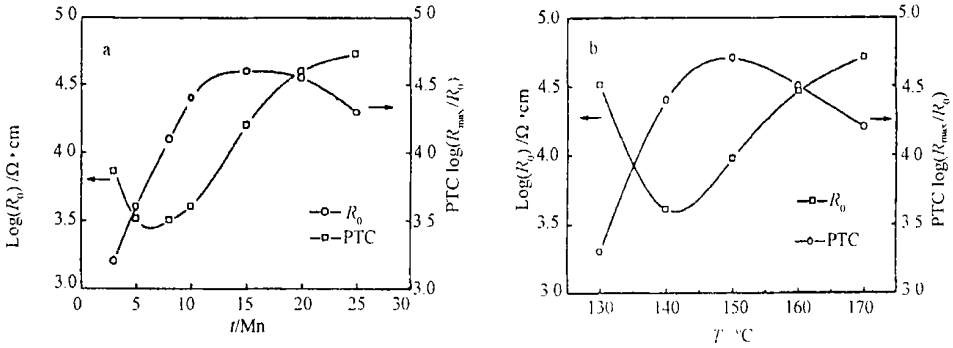


Fig. 2 The influences of mixing conditions on the properties of PE20/CB (22%) composite, room-temperature resistivity and PTC intensity

高分子 PTC 材料在实际应用中往往不仅要求材料具有相当的 PTC 强度,而且对材料的室温电阻  $R_0$  也有很高的要求。因此,综合考虑混炼条件对材料室温电阻率  $R_0$  和 PTC 强度两方面性能的影响,我们认为 PE20/CB 体系的适宜混炼条件是在 140—150°C 的温度下双辊混炼 10—12min, PE2/CB 体系的适宜混炼条件是温度为 180—190°C,时间为 15—20min。

在研究中,亦就高分子基体和碳黑的预混合对 PTC 材料性能的影响进行了探讨。发现,在某些情况下预混合对产品的均一性是至关重要的。

### 2.3 助剂添加剂对材料性能的影响

通常,高分子 PTC 材料中添加某些助剂是十分必需的。例如:抗氧化剂 1010、交联剂 TAIC、阻燃剂  $\text{Al}(\text{OH})_3$  等,这些助剂的添加对材料电学性能也有很大的影响。表 1 和表 2 是 PE20/CB 和 PE2/CB 两体系在添加助剂前后材料室温电阻率  $R_0$  和 PTC 强度变化的情况。从表 1 可见,材料添加助剂后其  $R_0$  显著降低、PTC 材料强度也有所提高。室温电阻率  $R_0$  的降低,主要是由于助剂的添加有效地加强了基体对炭黑团聚结构的破坏,使炭黑在基体中的宏观分布更加均匀,最终增加了材料的导电性,对于熔融指数较高的 PE20/CB 体系  $R_0$  降低则更加显著。对于 PE2/CB 体系而言,由于基体粘度较大,基体本身就能充分破坏炭黑的团聚,使炭黑在基体中有较良好的分散,因此,加入助剂后材料的导电性能提高不十分显著。

Tab. 1 The room-temperature resistivity of PE20/CB composites and PE2/CB composites without additives and with additives (additives)

CB %	PE20/CB / $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$	PE20/CB+additives / $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$	PE2/CB / $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$	PE2/CB+additives / $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$
16	241	4.6		
18	21	3.1		
20	5.14	0.47	$1.87 \times 10^4$	$1.10 \times 10^3$
22	4.35	0.22	1.981	1.249
24	1.5	0.16	0.332	0.14
26	0.45	0.08	0.175	0.115
28			0.076	0.042
30			0.043	0.034

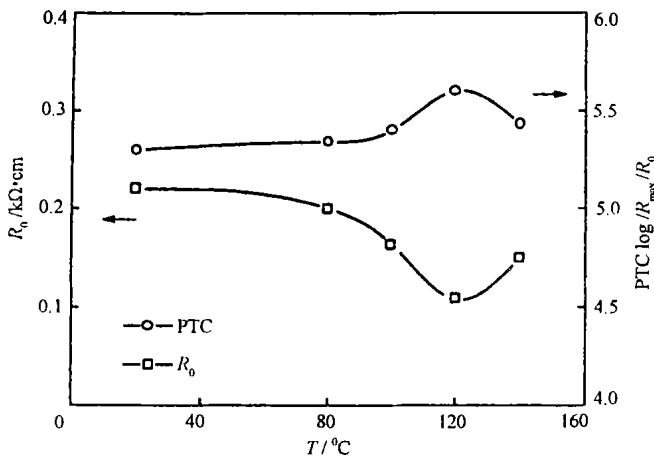
**Tab.2 The PTC intensity of PE20/CB composites and PE2/CB composites without additives and with additives (additives) respectively**

CB%	PE20/CB	PE20/CB+additives	PE2/CB	PE2/CB+additives
	Log( $R_{max}/R_0$ )	Log( $R_{max}/R_0$ )	Log( $R_{max}/R_0$ )	Log( $R_{max}/R_0$ )
16	3.03	4.57		
18	3.7	5.0		
20	4.3	5.2	—	—
22	4.4	5.3	4.5	4.8
24	3.9	4.6	4.6	5.2
26	3.7	4.5	4.9	5.4
28			3.7	4.1
30			2.1	3.3

## 2.4 热处理对材料性能的影响

由于炭黑是通过混炼分布在高分子基体中,因此由炭黑粒子随机构成的导电网络链在基体中是处于非平衡状态。随着加工应力的释放,炭黑导电网络链会在基体中发生相应的改变,这会严重影响高分子 PTC 材料电学性能的稳定性,因而高分子 PTC 材料在辐照交联前适当温度的退火处理是十分必要的。高分子 PTC 材料适当温度的退火处理不仅有助于加速炭黑粒子在基体分布状态的调整而增加材料的稳定性,而且也有助于材料中材料结构和导电网络链的调整和完善,从而大幅度地提高材料的性能。

如图 3 所示,PE/CB(22%)样品经适当温度的退火处理后材料室温电阻  $R_0$  有所降低、PTC 特性的强度有所增加。当然,热处理的退火温度必须适宜,如果热处理温度过低,退火效果不够,炭黑粒子难以进行充分的调整;如果温度过高,材料高温氧化明显影响材料性能。我们的研究表明,PE20/CB 体系适宜的退火温度为  $120^{\circ}\text{C}$ ,PE20/CB 体系的适宜温度在  $135-140^{\circ}\text{C}$  之间,即都略高于基体的熔融温度。



**Fig.3** The room-temperature resistivity and PTC intensity of PE/CB(22%) composite as function of heating treatment temperature

## 2.5 辐照处理对材料性能的影响

由于高分子 PTC 材料在温度高于基体熔融温度之上通常会出现电阻急剧降低的 NTC 现象,这对于材料使用的安全性是一种威胁。因此,高分子 PTC 材料一般都需要经过交联处理

以消除材料的 NTC 现象,其中辐照交联是最常用的一种交联方法<sup>[7]</sup>。同时,辐照工艺对材料的室温电阻  $R_0$  和 PTC 强度都有很大影响。我们研究了不同辐照剂量对材料性能的影响。

PE20/CB(22%)样品经<sup>60</sup>Co  $\gamma$ 射线辐照处理后材料电阻率随辐照剂量增加而有一定的增大,PTC 强度也有所增加。辐照处理后材料电阻率增大可能是由于部分炭黑与高分子基体发生化学键合作用,从而降低了基体中炭黑的导电性;而 PTC 强度增加主要是由于聚乙烯高分子经辐射交联增强了整个基体材料的稳定性和炭黑填料与基体间的相互作用。但是 PE20/CB 体系经<sup>60</sup>Co 辐照处理后,并未能有效消除材料的 NTC 现象,材料在温度超过基体熔融温度后其电阻率仍然出现大幅度的降低,如图 4 所示。这主要因为 PE20 分子量过小,材料在熔融后粘性蠕变太强,辐照形成的交联分子很难束缚炭黑在高温区的热运动。PE2/CB 材料经 150kGy 辐照处理后,其高温区的 NTC 现象基本消失,且材料 PTC 性能基本上保持稳定,如图 5 所示。

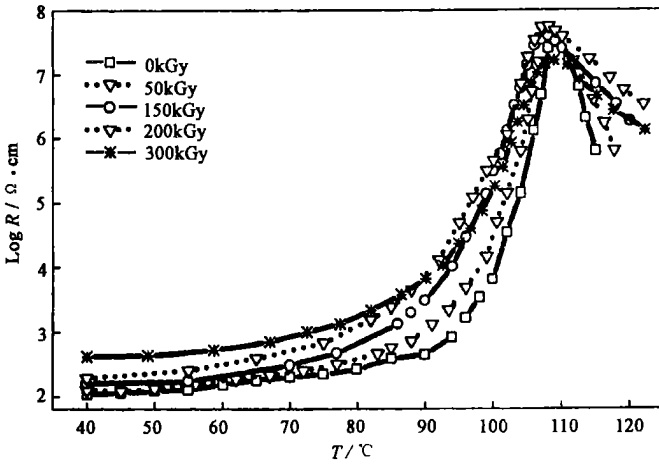


Fig. 4 The resistivity change with temperature of PE20/CB(22%) composite with different radiation dose

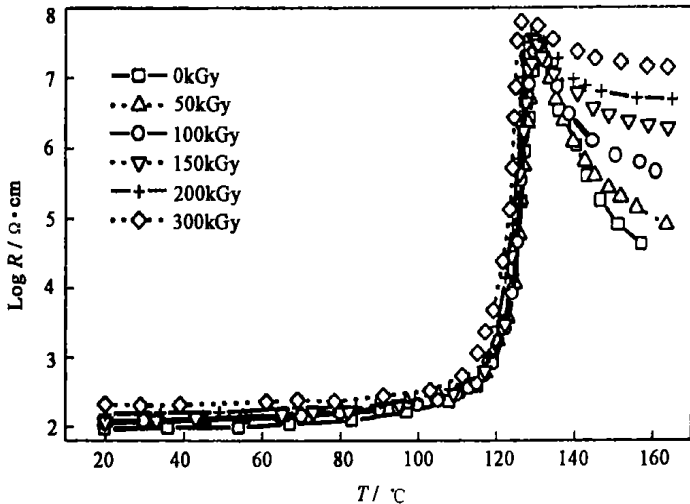


Fig. 5 The resistivity change with temperature of PE2/CB(26%) composite with different irradiation dose

### 3 结论

实验结果显示各种加工工艺,包括混炼时间、混炼温度、助剂添料、热处理和辐照处理等对聚乙烯/炭黑复合 PTC 材料的性能都有很大影响,并且随着聚乙烯基体的不同其 PTC 材料性能受影响的程度也不同。研究表明,PE20/CB 体系的加工工艺条件为:添加适当助剂,在 140—150℃双辊混炼 10—12min,混炼后的样品于 120℃退火 1h;PE2/CB 体系的加工工艺条件为:添加适当助剂在 180—190℃双辊混炼 15—20min,于 135—140℃退火 1h,并经适当的辐照剂量(150kGy)交联。PE20/CB 体系添加适当的助剂,在较低的炭黑含量和较大的炭黑变量范围内呈现低的室温电阻率和优异的 PTC 特性,具有优良的加工性和高的产品成品率。但是,就材料性能的稳定性和 NTC 消除性等方面 PE2/CB 体系比 PE20/CB 明显胜出一筹。

### 参 考 文 献

- 1 Heywany W. J Amer Ceram Soc, 1964, **47**:484—485
- 2 Bueche F. J Appl Phys, 1973, **44**(1):532—533
- 3 Carlson J R. Machine design, 1981, **10**:161—165
- 4 Hansson T. ABB Rev, 1992, **92**(4):35—38
- 5 Pike G E, Seager C H. Phys Rev B, 1974, **10**(4):1421—1446
- 6 Sumita M, Abe H, Kayaki H *et al*. J Macromol Sci Phys, 1986, **B25**: 171—184
- 7 Narkis M, Ram A, Stain Z. J Appl Polym Sci, 1980, **25**:1515—1558

## STUDY ON PTC MATERIALS MADE BY POLYETHYLENE AND CARBON BLACK COMPOSITES

LI Rongqun YAO Side ZHANG Cong LI Wei HAN Zhenhui LIN Weizhen  
(Laboratory of Radiation Chemistry, Shanghai Institute of Nuclear Research,  
the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

**ABSTRACT** The influences of processing conditions on polyethylene/carbon black composites with two types of PE are studies in this paper, including mixing temperature, mixing time, additives, heating treatment and irradiation. And the optimized process conditions are obtained. It is found that the composites based on different PE matrices exhibit different properties, which is attributed to the different viscosity of the matrices. PE20/CB composites show excellent mixing properties, low room temperature resistivity and considerable PTC effect when containing 18%—26% content of CB, while PE2/CB composites are much better in stability and the elimination of NTC effect. It is suggested that the combination of different matrices in one composite may be a convenient method to fabricate more superior polymeric PTC materials.

**KEYWORDS** Polymer composite, PTC effect, Processing conditions

**CLC** TQ325.1<sup>+</sup>2, TQ 317, O631.2<sup>+</sup>3