

辐射效应对 LDPE/CB 复合物电性能的影响

谢鸿峰¹ 邓鹏¹ 孙家珍¹ 李德才²

¹中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

²北华大学化学系 吉林市 132013)

摘要 研究了 γ 射线辐照交联后的低密度聚乙烯(LDPE)/碳黑(CB)复合物在不同温度下的导电性能。应用扫描电子显微镜研究了不同剂量对复合体系正温度系数(PTC)效应以及负温度系数(NTC)效应的影响。结果表明,辐射剂量对 PTC 和 NTC 效应的影响很大。在 400kGy 时,NTC 效应基本消除,当辐射剂量继续增加时,NTC 效应又重新出现。

关键词 碳黑,导电性复合物,辐射交联,PTC/NTC 效应

中图分类号 O644.23

聚合物中添加导电填料(如碳黑、石墨、碳纤维、金属粉末等)可以形成复合体系,当填料含量达到某一临界值时,电导率突然升高,使得复合物由原来的半导体变成导体,这一现象可由渗阈理论来解释^[1,2]。而一些半结晶型聚合物的复合体系,当温度达到熔点(T_m)附近时,电阻率急剧升高,产生正温度效应(PTC effect, Positive Temperature Coefficient effect)^[3,4]。PTC 现象的产生和导电填料与聚合物基质之间的体积膨胀差异有关,当温度达到复合物 T_m 附近时,聚合物基质膨胀使导电填料在室温形成的导电链断开,导致电阻率急剧增加。利用复合物的 PTC 特性可以制成热敏器件,如自控温伴热带和过流保护器等。在发生 PTC 转变后,继续升高温度复合体系常常会出现电阻率减小的现象,即 NTC 效应(负温度系数效应, Negative Temperature Coefficient effect)^[5,6]。这可能与复合物熔融后,碳黑粒子运动能力增强,形成新的导电通路有关。NTC 效应的出现限制了 PTC 效应的应用。

目前消除 NTC 的有效方法是对碳黑/聚合物复合体系进行辐射交联^[5,7-10]。聚乙烯等半结晶聚合物经过 γ 射线或电子束辐照后,物理和化学性能得到明显改善,如具有良好的耐热性、耐老化性、稳定的力学性能等。碳黑/聚乙烯复合体系经过辐射交联后,电学稳定性和热-冷循环的重复性明显提高,并且 NTC 效应得到有效的抑制。本工作研究了不同辐射剂量对 CB/LDPE 复合体系 PTC 效应以及 NTC 效应的影响。

1 材料和方法

1.1 原料

LDPE,燕山石化 1I2A,熔融指数为 2g/10min,密度为 0.921g/cm³。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 份乙炔黑以及其它助剂在密炼机中 160℃密炼 5min,切粒。再在开炼机

第一作者:谢鸿峰,男,1974年8月出生,1997年毕业于东北师范大学化学系,化学教育专业,博士生
收稿日期:初稿 2000—12—11, 修回 2001—07—09

上 160℃ 混炼 5min,切粒。25t 平板硫化机在 150℃,12—15MPa 下,压入电极并恒热 10min,再经 10MPa 冷压处理得到 100mm×10mm×3mm 试样。

1.3 辐照

样品经过⁶⁰Co γ 射线辐照,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,电阻值大于 2×10⁷Ω,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。若无特殊说明,本文电阻率均为直流下测得的体积电阻率。

1.5 凝胶的测试

辐照后的样品 135℃ 用二甲苯抽提 24h,洗涤,干燥后,由下式求出凝胶含量

$$\frac{W_2 - W_c}{W_1 - W_c}$$

式中, W₁ 为回流前样重, W₂ 为回流后样重, W_c 为样品中所含的碳黑的重量。

1.6 扫描电镜

辐照后的样品,135℃ 在二甲苯中回流 48h,每 24h 换一次溶剂。烘干后,在液氮中脆断,并在真空中镀金,用 JOEL JXA—840 扫描电镜观察形貌。

2 结果和讨论

2.1 辐射交联对室温电阻率和 PTC 强度的影响

图 1 为试样经过辐照后,室温体积电阻率和 PTC 强度(峰值体积电阻率和室温体积电阻率比值的对数)的变化。从图 1 中可以看出,经过辐照后体积电阻率升高。一般认为,CB 粒子分布在半结晶聚合物的非晶区或晶区与非晶区的界面上^[3],而辐射交联主要发生在非晶区,当交联度达到一定数值时,晶区表面的分子链参与交联,使晶区面积逐渐减少^[11]。这样就相当于 CB 浓度减小,因而室温电阻率增加。经过交联后,PTC 强度显著增加。由于 PTC 强度与 CB 粒子的运动能力有关,复合物交联以后,CB 粒子被固定在交联网络上,抑制了加热后 CB 粒子的附聚,提高了 CB 的分布,在熔点附近电阻率增加,PTC 强度增加。从图 1 中还可以看出,聚合物经过 400kGy 剂量的辐射交联后,NTC 效应基本消除。

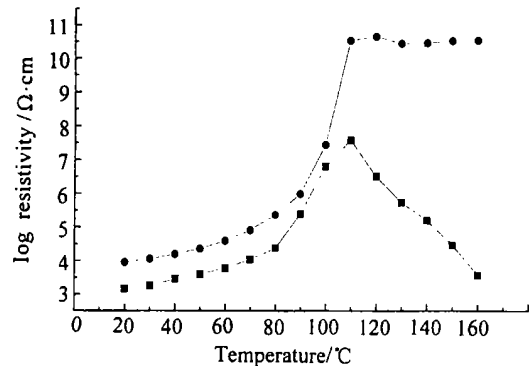


Fig.1 Resistivity—temperature behavior of LDPE/CB composites unirradiated and irradiated by γ ray dose of 400kGy
■ 0kGy, ● 400kGy

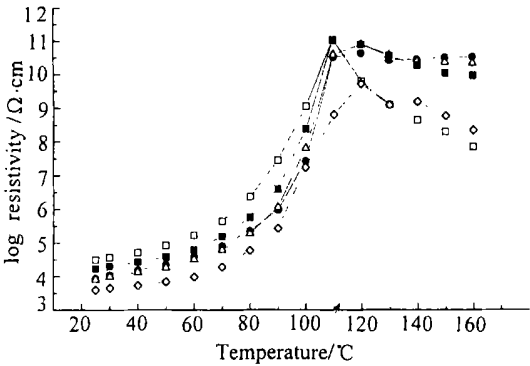


Fig.2 Resistivity—temperature behavior of LDPE/CB composites irradiated at different doses
□ 200kGy, ● 400kGy, △ 600kGy, ■ 900kGy, ◇ 1200kGy

2.2 辐射剂量对 PTC/NTC 效应的影响

图 2 是不同辐照剂量时 LDPE/CB 复合体系的阻温曲线,辐射剂量低于 400kGy,NTC 效应还存在,在 400kGy 时,NTC 效应基本消除,400kGy 以上时,NTC 效应又重新出现。辐射交联对 PTC 材料的影响还体现在 NTC 强度(峰值体积电阻率和 160℃时体积电阻率比值的对数)的变化上。交联后,LDPE/CB 复合物的 PTC 强度增加。图 3 是 PTC 强度随辐射剂量变化的曲线。结果说明交联样品的 PTC 强度要远大于未交联的,从 0—400kGy,PTC 强度随剂量的增加而增加;400—900kGy,PTC 强度保持不变;大于 900kGy,逐渐减小。与 PTC 强度相比明显不同,从 0—400kGy,NTC 强度随着剂量的增加而减小,大于 400kGy 时,却随剂量的增加而增加,如图 4 所示。以上结果表明,PTC 强度的增加和 NTC 强度的减少都与辐射交联有关。

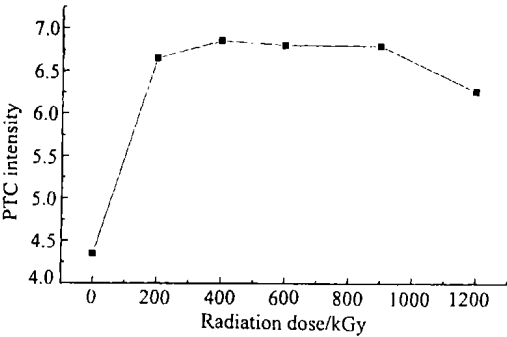


Fig.3 Influence of γ radiation on PTC intensity of LDPE/CB composites

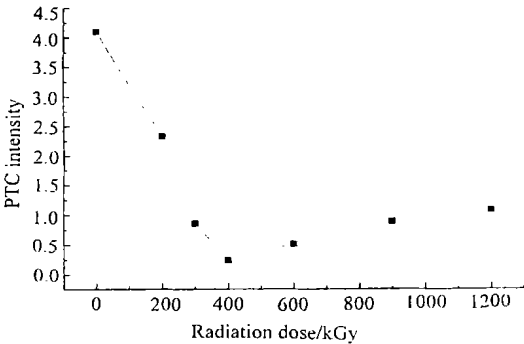


Fig.4 The influence of radiation crosslinking on the NTC intensity of LDPE/CB composites

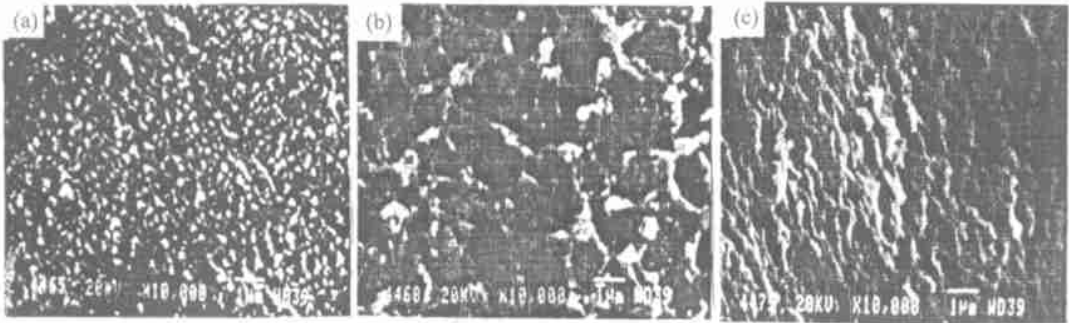


Fig.5 SEM photographs of LDPE/CB composites
(a) 200kGy, (b) 400kGy, (c) 900kGy

不同辐照剂量的 LDPE/CB 复合物的 SEM 照片如图 5 所示。从照片中可以看到许多孔穴。我们认为,当用二甲苯抽提交联后的复合物时,溶胶会从材料中分离出来,留在基质中的部分是形成交联网络的不溶部分^[12]。溶胶是由晶区中大部分和非晶区中少部分未交联的 PE 组成^[13]。如果 CB 分布在溶胶的任何区域,在抽提实验中将出现 CB 析出;但实验结果表明,在抽提出的溶胶中并未发现 CB,这与 Narkis 等的研究结果相一致^[7]。另一方面,因为理论上 LDPE 是非极性材料,CB 在使用前未用化学方面处理,CB 和基质之间的作用是物理吸附^[14]。因此,未交联复合物的 CB 很容易从溶剂中抽提出来。这些现象说明,辐射交联的复合物中,附聚物必定附着在交联网络上形成连续的导电链。在扫描电镜照片中,我们发现“孔穴”的大小与

NTC 强度有关。因为“孔穴”越大,TC 强度越小。交联方法是影响 PE/CB 复合物 PTC 和 NTC 效应的主要因素^[15]。

从上述结果中我们会发现,在 400kGy,PTC 强度达到最大值,而 NTC 强度趋近于 0,这就意味着 LDPE/CB 复合物在具有较高的 PTC 特性的同时,NTC 效应也几乎完全被消除了。随着辐射剂量的增加,溶胶含量增加随着凝胶含量的增加而减小,CB 粒子的运动受到交联网络的限制,因此 NTC 强度在 400 kGy 以内随剂量的增加而减小。400 kGy 时,NTC 效应被消除。但是当剂量超过 400 kGy 时,随着剂量的增加,凝胶含量增加而两交联点间的间距减小,(如图 5c 所示),溶胶“孔穴”减小,导电链更加靠近,因此,随温度的增加 NTC 效应重新出现,但 NTC 强度逐渐增加是由于进一步交联使凝胶含量逐渐增加(如图 6 所示),交联网络中的分子量变小的结果。

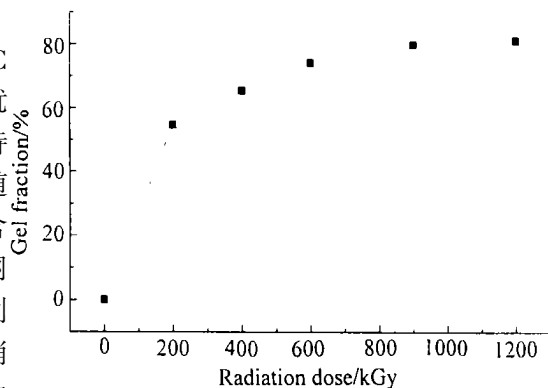


Fig.6 Influence of γ -radiation on gel fraction of LDPE/CB composites

3 结论

CB/LDPE 复合物经过辐照后,PTC 强度显著增加,室温电阻率增大。NTC 效应得到抑制。在低于 400kGy 时,NTC 强度逐渐减小,400kGy 时,NTC 效应基本消除。大于 400kGy 时,NTC 效应又重新出现。

上述结果说明,利用辐射交联可以提高 PTC 效应的稳定性,是消除 NTC 效应的有效方法,但对辐射剂量要进行一定的控制。

参 考 文 献

- 1 Kirkpatrick S. Rev Mod Phys, 1973, **45**: 574—588
- 2 ZHANG M Q, XU J R, ZENG H M *et al.* J Mater Sci, 1995, **30**, 4226—4232
- 3 Meyer J. Polym Eng Sci, 1973, **13**(6): 462—468
- 4 Voet A. Rubber Chem Technol, 1981, **54**: 42—50
- 5 Meyer J. Polym Eng Sci, 1974, **14**(10): 706—716
- 6 TANG H, PIAO J H, CHEN X F *et al.* J Appl Polym Sci, 1993, **48**: 1795—1800
- 7 Narkis M, Ram A, Stein Z. Polym Eng Sci, 1981, **21**(16): 1049—1054
- 8 Narkis M, Vaxman A. J Appl Polym Sci, 1984, **29**: 1639—1652
- 9 YI X S, ZHANG J F, ZHENG Q *et al.* J Mater Sci Lett, 1999, **18**: 1213—1215
- 10 YANG G C. Polym Comp, 1997, **18**(4): 477—483
- 11 ZHANG L H, ZHOU M T, CHEN D L. Radiat Phys Chem, 1994, **44**(3): 303—308
- 12 邓鹏, 谢鸿峰, 邓明宵 等. 辐射研究与辐射工艺学报 2000, **18**, 148—152
- 13 DENG P Y, XIE H F, DENG M X *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2000, **18**: 148—152
- 13 Hikmet R, Keller A. Radiat Phys Chem, 1987, **29**: 275—281
- 14 TANG H, PIAO J H, CHEN X F *et al.* J Appl Polym Sci, 1994, **51**: 1159—1164
- 15 Lee M. G, Nho Y C. Radiat Phys Chem, 2001, **61**: 75—9

THE INFLUENCE OF RADIATION EFFECT ON THE
ELECTRICAL RESISTIVITY OF LDPE/CB COMPOSITES

XIE Hongfeng DENG Pengyang SUN Jiazhen

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

LI Decai

(*Department of Chemistry, Beihua University, Jilin 132013*)

ABSTRACT The electrical conductivity of low density polyethylene (LDPE)/carbon black (CB) irradiated by γ ray was investigated at different temperature. The relationship between the PTC and NTC effects was investigated by using scanning electron microscopy (SEM). The radiation dose was shown to have remarkable effects on the positive temperature coefficient (PTC) and negative temperature coefficient (NTC) effects of the composites. An interesting phenomenon was founded that at 400 kGy the NTC effect was nearly eliminated and when the radiation dose raise, the NTC effect reappears. The explanation of this particular behavior was discussed.

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

CLC O644.23