

# 共结晶对复合体系正温度系数特性的影响

彭朝荣 汪秀英 陈竹平 周雪梅 邓华川 周应才

(四川省原子核应用技术研究所 成都 610066)

**摘要** 将不同共结晶度的高密度聚乙烯(HDPE)/乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)复合体系经 $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 射线辐射交联,考察该复合体系共结晶性对其正温度系数(PTC)特性影响。结果表明,共结晶提高该复合体系的开关温度畸变性和热稳定性,但对开关温度重现性影响不显著。

**关键词** 共结晶, 正温度系数, 辐射交联

**中图分类号** TL99

复合型导电高分子材料作为一种新型功能材料,不但具有重要的理论研究价值,同时还具有广泛的应用前景。由于多组分高聚物/炭黑复合体系较单组分高聚物/炭黑体系具备更优良的机械性能和加工性而备受人们关注。为了获得综合性能优良的多组分复合 PTC 材料,人们在高聚物结晶度和组分相容性方面作了较为深入的研究<sup>[1]</sup>。但就各组分间共结晶性对复合体系 PTC 特性的影响方面的研究国内尚未见报道。本工作选用 HDPE/EEA 为基材,导电炭黑为导电填料,研究 HDPE/EEA 复合体系的共结晶性对其 PTC 特性的影响。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 原材料

高密度聚乙烯(HDPE), 5000S, 熔体指数:  $0.9\text{g}/10\text{min}$ , 兰州化学公司; 乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA), 丙烯酸乙酯含量: 5%, 日本 6169; 导电炭黑(CB), XC-72, CABOT, US。

### 1.2 试样制备

采用上海勤奋机械厂生产的 LG-160 型双辊开炼机混炼, 辊温控制在  $160^\circ\text{C}$ , 时间 30min, 将试样放入特制的模具中, 在平板硫化机上加热模压成型, 制成带有两根平行镀锡铜铰线缆, 在  $0-90\text{kGy}$  范围内, 经 $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 射线辐射交联。

### 1.3 测试方法

1.3.1 DSC 曲线测试 美国 P-E 公司生产的 DSC-2C 测试仪, 采用氮气保护。

1.3.2 阻-温特性测试 将试样放入烘箱(鼓风式)中加热, 逐步升温, 以  $10^\circ\text{C}$  为间隔, 每个温度点恒定 20min, 测其体积电阻值。

1.3.3 热稳定性测试 将试样升温至  $130^\circ\text{C}$  恒定 10 min, 再将试样取出空冷至室温( $28^\circ\text{C}$ ), 测其电阻值, 上述步骤重复若干次。

1.3.4 开关温度重现性测试 将试样接入电路中, 通 220V 交流电, 记录开关温度, 通电 24h, 断电冷却至室温, 上述步骤重复若干次。

## 2 结果和讨论

### 2.1 炭黑含量对体系体积电阻率的影响

HDPE/EEA/炭黑复合体系体积电阻率与炭黑含量关系见图 1。从图 1 中可以看出, 该复

合体系炭黑临界浓度为 5%，即体系中炭黑浓度达到 5% 时产生“渗滤效应”<sup>[2]</sup>，体系的体积电阻率随炭黑浓度变化而显著变化。当体系炭黑含量继续增加到 20 份时，炭黑聚集体间距减小到可形成完整的导电网络，而使得体系的体积电阻率随炭黑增加而变化不大。

## 2.2 炭黑含量对体系 PTC 强度的影响

图 2 表示炭黑含量对体系 PTC 强度的影响，由图 2 可见，炭黑含量在临界浓度范围内体系 PTC 强度大(可达 3 个数量级)，当炭黑含量高于临界浓度时，体系的 PTC 强度很小。这是由于炭黑含量在临界浓度范围内体系主要通过隧道效应导电<sup>[2]</sup>，当温度升至聚合物熔点附近时晶相熔融，间距增大，使得在常温下产生隧道效应的导电网络断开，使体系的体积电阻率骤升。当炭黑含量高于临界浓度时，增加的炭黑粒子进入导电网络使部分聚集体相互接触，导电通路导电代替部分隧道效应导电，使得在熔点时晶相间距增大以至不能将导电网络完全断开，而使 PTC 强度降低<sup>[3,4]</sup>。同时，由于试样未经辐射交联处理而产生负温度系数效应即 NTC 效应<sup>[5]</sup>，因此，当温度高于 120℃ 时，随着温度升高，体积电阻率反而下降。

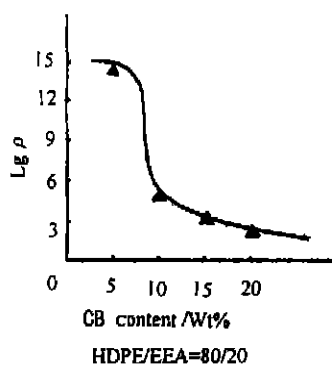


Fig. 1 The effect of CB content on resistance

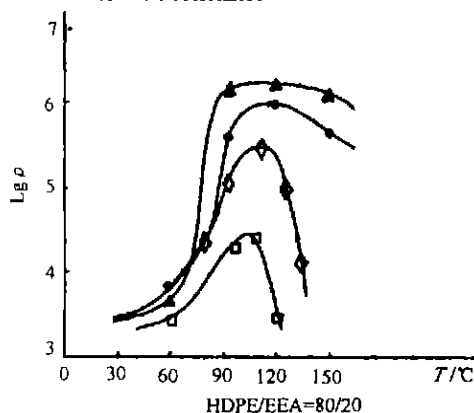


Fig. 3 The effect of temperature on resistance in different dose  
 ▲ 90kGy, ● 60kGy,  
 ◇ 30kGy, □ 0kGy

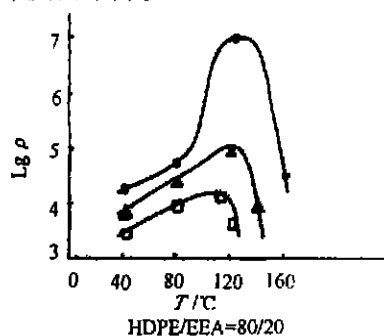


Fig. 2 The effect of CB content on PTC intensity  
 ● 30phr, ▲ 20phr, □ 10phr

## 2.3 辐射交联对 PTC 效应稳定性的影响

图 3 表示辐射交联对 PTC 效应稳定性的影响，从图 3 可以看出，一定剂量的辐照将消除复合体系的 NTC 效应。这是因为当升温至熔点时，体系流动性增加，炭黑粒子随之迁移而形成新的导电通道，产生 NTC 效应，使体系的体积电阻率下降，同时，冷却后炭黑粒子不能回复到原来位置，改变了体系导电结构，体系的回复性变差。辐射交联使炭黑粒子被包围在交联网络中，其迁移的机会大大减小，从而提高其 PTC 热稳定性<sup>[5]</sup>。就该体系而言，其辐照剂量在 60—90kGy 范围内为宜。

## 2.4 HDPE/EEA/CB 复合体系的共结晶性对其 PTC 特性的影响

### 2.4.1 配比对 HDPE/EEA 的共结晶性的影响

将 HDPE、EEA 分别按一定配比混合，测其结晶焓，结果见表 1。高聚物复合体系的焓值可以通过线性混合法则<sup>[6]</sup>进行计算。

$$H_c=H_{HDPE}(HDPE\text{ wt}\%) + H_{EEA} * (EEA\text{ wt}\%)$$

式中, $H_c$ 为复合体系结晶焓计算值,如: $H_{HDPE}$ 为纯 HDPE 结晶焓计算值, $H_{EEA}$ 为纯 EEA 结晶焓计算值。因此,对应于复合体系中某组分(如 EEA)的结晶焓计算值即为: $H_{EEA}=H_{EEA} * (EEA\text{ wt}\%)$ ,对于结晶性的多元复合体系,多组分间共结晶的形成必将导致各组分的结晶焓计算值与测量值产生差异,共结晶度越大,该差值也应越大,就 HDPE/EEA 复合体系而言,EEA 与 HDPE 产生共结晶必然导致 EEA 结晶焓增加。因此,我们用复合体系中 EEA 结晶焓的测量值与其计算值的差异程度即 $(H_c - H_t)/H_t * 100\%$ 来表示其共结晶度的大小<sup>[6,7]</sup>。复合体系共结晶度大小与配比关系如图 4 所示。

Tab.1 Enthalpy of EEA and HDPE in multivariat composition

|                          | HDPE  | EEA   | HDPE/EEA |       |       |       |
|--------------------------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|
|                          | 100   | 100   | 80/20    | 60/40 | 50/50 | 40/60 |
| $\Delta H_1(\text{Cal})$ | — — — | 12    | 1.24     | 3.99  | 5.25  | 6.99  |
| $\Delta H_2(\text{Cal})$ | 38    | — — — | 27       | 24.5  | 20    | 16    |

$\Delta H_1$  is the enthalpy of EEA,  $\Delta H_2$  is the enthalpy of HDPE

由图 4 可以看出,复合体系中 EEA 与 HDPE 的共结晶度随 EEA 的增加而下降,当 EEA 含量大于 50 份时,计算值与测量值非常接近,两者共结晶度非常小,就其原因,可能是结晶性的 EEA 与 HDPE 相容性较好,使 EEA 分子链在邻近聚乙烯球晶表面区域结晶,从而产生共结晶<sup>[8]</sup>,但随着 EEA 的增加,其分子间作用增强,与 HDPE 链间的作用减弱,从而使体系共结晶性下降。

2.4.2 复合体系共结晶对 PTC 开关特性的影响 图 5 为不同共结晶体系的电阻率—温度曲线。由图 5 可见,当体系 HDPE/EEA=80/20 时,两者产生共结晶,但当体系 HDPE/EEA=40/60 时,体系几乎无共结晶产生。从图 5 中还可看出,存在共结晶的体系,其 PTC 开关特性明显好于无共结晶的体系,即存在共结晶的体系的 PTC 畸变峰高,开关温度明显,无共结晶的体系则反之,这是因为 EEA 和 HDPE 均为结晶性高分子,它们具有不同的结晶熔融温度。在无共结晶产生的体系中存在两个不同开关温度,当温度为 80—90℃时,EEA 晶相开始熔融,产生一定的 PTC 效应,当温度在 130—140℃时,HDPE 晶相开始熔融,产生与之相应的 PTC 效

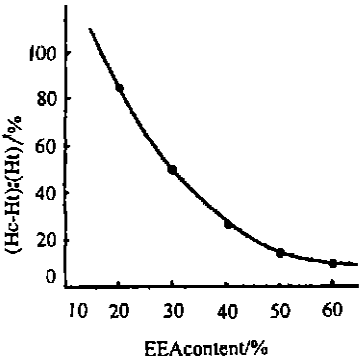


Fig.4 The relationship curve of between co - crystallization and EEA content

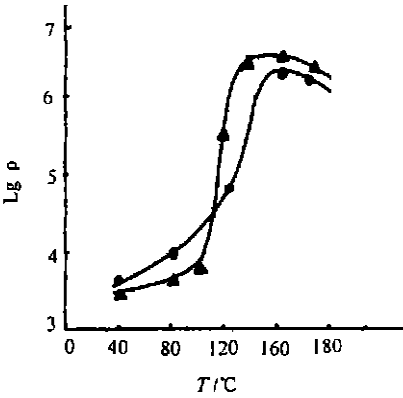


Fig.5 The effect of temperature on resistance  
▲ HDPE/EEA = 80/20, dos = 70kGy,  
● HDPE/EEA = 40/60, dos = 70kGy

应,两个 PTC 效应相迭加使整个天关温度范围拓宽,曲线变得平缓。而产生共结晶的体系,由于共结晶象“桥”一样连接 EEA 和 HDPE 晶相,使两相结晶温度向中间靠拢,整个熔融温度范围较单独两相熔融温度范围大为缩小,而使畸变峰变窄,开关温度尖锐明显。

2.4.3 复合体系的共结晶在反复加热时对体积电阻的影响 将不同配比的试样成缆,辐照交联,再将 PTC 缆放入烘箱中升温至 130℃,保温 15min,空冷至室温,测其体积电阻值,重复若干次,测试结果列于表 2。

Tab.2 Measurement results of resistance after henting(kΩ)

| Item | Order number |     |     |     |     |     |     |     |
|------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|      | 1            | 5   | 50  | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 |
| No.1 | 400          | 600 | 556 | 495 | 540 | 510 | 490 | 520 |
| No.2 | 100          | 200 | 220 | 280 | 260 | 300 | 320 | 350 |

No.1 DPE/EEA=80/20, No.2 DPE/EEA=40/60

从表 2 中可以看出,在有共结晶的体系中,其电阻值在初始几次循环中变化较大,其后便趋于一定值。本文认为这可能是由于成缆品中存在某些缺陷,经过热处理后缺陷逐渐消除。无共结晶体系其电阻值随循环变化较大,这可能是由于未交联的 EEA 晶相在循环温度下完全熔融,使得作为成核剂存在于晶相的极少数炭黑粒子发生迁移,产生附聚效应<sup>[9]</sup>,改变了原有的晶体结构,也改变了原有导电通路,使体系电阻值变化大。而共结晶体系中,EEA 和 HDPE 的共结晶部分象“偶联剂”一样将 HDPE 和 EEA 的晶相连接起来,大大限制了炭黑粒子向 EEA 晶区再附聚,使得体系较稳定。

2.4.4 复合体系的共结晶对其开关温度重现性的影响 分别将有无共结晶的试样成缆,辐照交联,再将 PTC 缆接入 220V 交流电路中,通电加热至恒温,保持 10h,记录温度,冷却至室温,重复若干次,结果如表 3 所示。

Tab.3 Measurement result of ternperature after electrifging

| Item | Order number |    |       |       |       |     |       |
|------|--------------|----|-------|-------|-------|-----|-------|
|      | 1            | 50 | 100   | 200   | 300   | 400 | 500   |
| No.1 | 77           | 77 | 76—77 | 76    | 76    | 76  | 76    |
| No.2 | 79           | 79 | 78    | 77—78 | 77—78 | 77  | 77—78 |

No.1 HDPE/EEA=40/60, No.2 HDPE/EEA=80/20

从表 3 中可以看出,复合体系产生共结晶与否对其开关温度重现性影响不明显,这可能是由于开关温度低于 80℃,整个加热过程对复合体系的结晶部分影响很小,故而共结晶与否对该性能影响不明显。

3 结论

在 HDPE/EEA/CB 复合体系中,共结晶能提高开关温度热稳定性和开关温度畸变性,但对开关温度重现性影响不显著。

参 考 文 献

1 张雄伟,黄锐.功能材料,1994,(25)(6):492—499

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www

ZHANG X W, HUANG R. *Funct Mater*, 1994, **25**(6): 492—499

2 张雄伟, 黄锐, 蔡碧华等. 功能高分子学报, 1998, **8**(1): 48—54

ZHANG X W, HUANG R, CAI B H *et al*. *J Funct polym*, 1998, **25**(6): 48—54

3 宣兆龙, 易建军, 杜仕国等. 现代化工, 1999 **19**(2): 20—23

XUAN Z L, YI J, DU S G *et al*. *Mod Chem Ind*, 1999, **19** ( 2): 20—23

4 周啸, 潘高峰. 聚合物学报, 2000, (4): 510—512

ZHOU X, PAN G F. *Polym J*, 2000, (4): 510—512

5 Mingyin Zhang Wentao Jia. *J Appl Polym Sci*, 1996, **62**: 743—747

6 Nielsen E. *Mixture rules in science and engineer* . Mrcel Debber Inc, 1978, 5—9

7 Wentao Jia. *J Appli Polym Sci*, 1994, **54**(9): 219—221

8 高乃奎, 彭宗仁, 谢恒. 塑料, 1998, **27**(3): 22—29

GAO N K, PENG Z R, XIE H. *Plastics*, 1998, **27**(3): 22—29

9 宣兆龙, 易建军, 杜仕国等. 化工进展, 2000, (2): 47—50

XUAN Z L, YI J J, DU S G *et al*. *Chem Ind Prog*, 2000, (2): 47—50

EFFECT OF co—CRYSTALLIZATION ON PTC PROPERTY

PENG Chaorong    WANG Xiuying    CHEN Zhuping    ZHOU Xuemei  
DENG Huachuan    ZHOU Yingcai  
(*Sichhuan Province Institute of Applied Nuclear Technology, Chengdu 610066*)

**ABSTRACT**    The HDPE/EEA composition of different co—crystallization was crosslinked by <sup>60</sup>Co γ rays. The effect of co—crystallization on PTC properly of multivariate composition in polymer was investigated in the paper. The results showed that the co—crystallization of the multivariant composition could improve the PTC anomaly and thermal stability, but it didn't take dominant effect on recoverability of switch temperature.

**KEYWORDS**    co—crystallization, Positive temperature, Coefficient radiation crosslink  
**CLC**    TL99