

辐射交联 CB/EVA 导电复合物热氧稳定研究

张华明 刘光耀 陈川 卢涛 陈天锡 刘国良

(中国工程物理研究院应用技术研究中心 成都 610003)

摘要 研究 CB/EVA 半导体聚合物复合物电阻的热氧稳定性与辐照剂量的关系,并对辐照样品作了 DSC, IR 等分析。结果表明,合适的辐照剂量和复合热氧稳定剂体系能有效地提高半导体 CB/EVA 复合物电阻的热氧稳定性。

关键词 辐照剂量, 正温度系数行为, 热氧稳定性

导电碳黑 (CB) 与绝缘聚合物基材共混,得到具有电阻的正温度系数 (PTC) 效应的半导体材料^[1~5],但 PTC 行为在热氧和电联合作用下会发生不稳定和不重复,甚至会发生负温度系数 (NTC) 效应,这就要求采用合适的方法来实现 PTC 行为的稳定和重复。本文主要考察辐照剂量和复合抗氧体系对 CB/EVA 复合物电阻热氧稳定性的影响,尤其在温度高于基材结晶熔化温度时,辐照交联和复合抗氧体系对电阻稳定性和重复性的影响;实验样品经过加速热空气老化前后,PTC 曲线的重复性以及在高温下 ($T \leq T_m$) 复合物电阻的稳定性,用 DSC, IR 对样品进行了分析,以期获得合适的辐照剂量和热氧稳定方法。

1 实验

1.1 主要材料和设备

乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA), $T_m = 76 \sim 99^\circ\text{C}$, 上海化工研究院产;导电碳黑 (CB)(粒径 $< 100\mu\text{m}$, 自贡), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (粒径 $0.6\mu\text{m}$, 西力达公司), 复合热氧稳定剂 (Hals LC40, Ciba-Geigy)。双辊机 (160 型, 上海橡塑机械厂), 平板硫机 (45 吨, 上海橡塑机械厂), 加速器 (10 mA, 3 MeV, 日新高压), 数字式万用表 (胜利公司), 高阻计 (ZC-36 型, 上海电表厂)。

1.2 CB/EVA 半导体复合物的制备

将 EVA 在双辊机上塑化完全之后,按配方加入氢氧化铝、复合热氧稳定剂,各种填料塑炼均匀,加入导电碳黑,薄通,混炼 5 min,得到分散性好的 CB/EVA 半导体复合物,复合物的体积电阻率为 $10^3\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.3 样品制备及辐照

将 CB/EVA 复合物置于模具内,预埋入两股铜导线(每股截面积为 1.0mm^2 ,每股为 19 根镀锡铜绞股而成),在 130°C 下预热 20 min,加压 20 MPa 保持 10 min,制成样品规格为 $140 \times 10 \times 3\text{mm}^3$ 。将样品在加速器下辐照 50 kGy、100 kGy、150 kGy 等剂量。

1.4 热氧老化实验及样品分析

将辐照样品置于烘箱内,在 100°C 热空气中老化 168 h,测试样品常温下体积电阻率的变化,PTC 曲线,并对样品进行 IR, DSC 分析。

中国工程物理研究院基金资助

收稿日期: 初稿 1997-02-26, 修回 1997-09-23

2 结 果 与 讨 论

2.1 辐照交联 CB/EVA 导电复合物的 PTC 效应

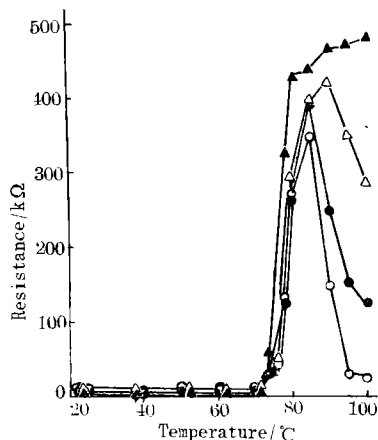


Fig.1 Resistance-temperature curves upon radiation doses. Radiation crosslinked CB/EVA composites

Dose(kGy): (○) 0 (◐) 50 (△) 100 (▲) 150

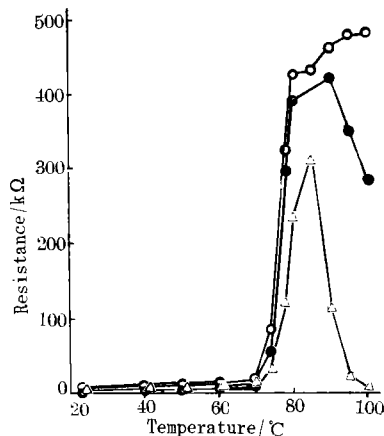


Fig.2 The stabilization effect of resistance of CB/EVA composites 100°C, 168 h

(○) Composites containing stabilizer (150 kGy)
(◐) CB/EVA composite (150 kGy) (△) CB/EVA composite

图 1 是 18%(wt) 碳黑的 CB/EVA 样品经过不同剂量的电子束辐照之后, 样品电阻随外界温度的变化。结果表明, 在 EVA 熔点 (70 °C) 以下时, 样品电阻随外界温度升高而增加; 当外界温度超过 70 °C 一个很小范围时 (10 °C), 样品电阻跃迁达 2 至 3 个数量级; 但低剂量辐照的样品在外界温度超过 85 °C, 电阻急剧下降, 即发生负温度系数 (NTC) 效应。随着辐照剂量的增加, NTC 效应的强度逐渐降低, 当辐照剂量达 150 kGy 时, NTC 效应被消除。

未交联或交联不充分的聚合物导电复合物在聚合物基材熔点以上会发生 NTC 效应^[5,6]。因为导电粒子在聚合物基材中随机分布, 在温度升到聚合物熔点以上时, 相当自由的导电粒子在基材熔体中发生 CB 粒子的凝聚和重排, 形成新的有效导电葡萄串结构, 降低了体系的电阻, 于是就发生了 NTC 效应; 当 CB/EVA 交联适度之后, 一方面一部分导电碳黑表面的活性基团与基材发生化学反应, 被固定 (attached) 在基材网络上^[6], 另一方面基材交联形成三维网状立体结构, 使未被固定的碳黑粒子在高温下自由移动的空间缩小, 有效地抑制了碳黑粒子的重排和凝聚, 降低了形成新导电通路的几率, 所以辐照交联能消除 CB/EVA 复合物在基材 EVA 熔点以上发生的 NTC 效应。图 1 表明完全消除 CB/EVA 的 NTC 效应的辐照剂量为 150 kGy。但是 EVA 基材在温度高于其熔点时, 未交联部分处于融化状态, 极易被氧化导致 EVA 分子链降解, 降低了 CB/EVA 复合物的力学性能和电性能, 因此, 加入合适热氧稳定剂是关键。

2.2 PTC 效应的稳定和重复

图 2 为含受阻胺-受阻酚-CaCO₃ 复合热氧稳定剂的辐照交联 CB/EVA 样品经过 100 °C、168 h 加速热氧老化之后, PTC 行为与常规热氧稳定剂样品的对比。图中未辐照和常规热氧稳定剂的样品在加速热氧老化之后, PTC 行为发生明显变化, 即使交联很好 (辐照剂量 150 kGy, 凝胶含量为 0.6) 的样品在 EVA 熔点以上也会发生电阻的降低, 说明 EVA 基材在高温和氧作用下发生了

降解。在 IR 谱图中 (见图 3), 看到含常规热氧稳定剂的样品在热老化后比老化前有更强的羟基、羧基 ($3400 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$) 和羰基 (1636 cm^{-1}) 吸收峰, 表明 EVA 被氧化, 同时 $1400 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 的羰基吸收峰显示出 EVA 热氧老化后 $\text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}$ 链的 $-\text{C}-\text{O}-$ 键发生断裂; 从图 4 可看到, CB/EVA 复合物在老化前后 IR 谱图变化不大, 说明复合热氧稳定剂对提高 EVA 基材抗热氧能力是有效的。而且复合热氧稳定剂对辐照交联 CB/EVA 半导体复合物电阻在 EVA 熔点以上有辅助稳定作用。

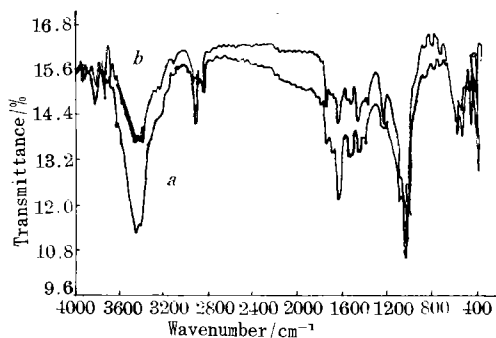


Fig.3 IR spectra of radiation crosslinked CB/EVA composites containing conventional stabilizer

(a) Before aging (b) After aged

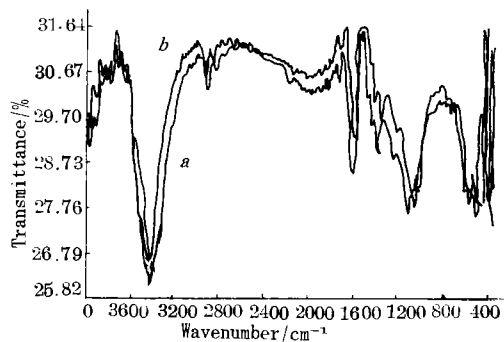
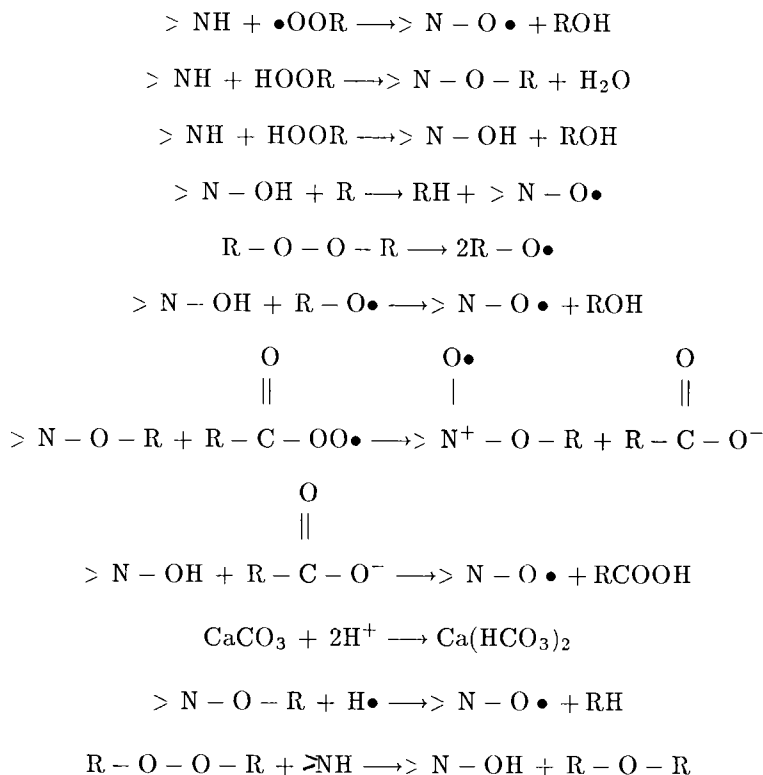


Fig.4 IR spectra of radiation crosslinked CB/EVA composites containing multiple stabilizers

(a) Before aging (b) After aged

EVA 在热氧作用下裂解为 $\text{R}\cdot$ 、 $\text{ROO}\cdot$ 、 H^+ 等自由基, 复合热氧稳定剂的关键结构为 $>\text{NH}$, 复合热氧稳定剂对 EVA 的稳定机理为:



由以上步骤可看出, 受阻胺基团在抑制自由基过程中可重复和再生成更强的抗氧基团 $>\text{N}-\text{O}\cdot$ 和 $>\text{N}-\text{OH}$, 克服了常规抗氧剂在抑制聚合物裂解成自由基过程时被消耗的缺点, CaCO_3 能吸收

EVA 裂解放出的质子、降低了质子在高温下对 -C-O- 的破坏，提高了 PTC 复合物的寿命和抗氧能力，表 1 给出各样品的降解温度，含复合抗氧剂的辐照样品比常规抗氧剂样品热降解温度高 20℃，证明复合热氧稳定剂对 EVA 基材具有良好的稳定作用。

Tab.1 DSC analysis of CB/EVA conductive composites

Example ⁽¹⁾	Tm range/ °C	Tpeak/ °C	Tdecomp/ °C
1	76~99	87	238
2	81~90	87	254
3	83~92	86	276

(¹)CB/EVA composite; radiation crosslinked CB/EVA composite containing conventional stabilizer; radiation crosslinked CB/EVA composite containing multiple stabilizer

3 结 论

CB/EVA 半导体复合物经过电子束辐照之后，消除了复合物电阻在 EVA 熔点以上的负温度系数 (NTC) 效应，但是 CB/EVA 半导体复合物在高温和氧存在下保持长时间后，EVA 链发生降解，导致在 EVA 熔点以上复合物电阻的降低，加入受阻胺 - 受阻酚 -CaCO₃ 复合抗氧剂提高了 CB/EVA 复合物的抗氧能力，复合抗氧稳定剂不但能抑制 EVA 降解的链式反应，还可在抑制过程中再生，因此它有效地提高了 CB/EVA 半导体复合物的寿命。

致谢 本工作得到胡福敏教授的指导，在此深表谢意

参 考 文 献

1 严晓华, 宋家升, 张凯莹. 塑料, 1988, 17(6):32
2 Narkis M, Ram A, Flashner F. J Appl Polym Sci, 1978, 22:1163
3 Yang Huali, Tang Hao, Piao Jianhui et al. Radiat Phys Chem, 1993, 42(1~3):135
4 Tang Hao, Piao Jiahui, Cheng Xingfang. J Appl Polym Sci, 1993, 48:1795
5 Narkis M, Ram A, Stein Z. J Appl Polym Sci, 1980, 25:1515
6 Narkis M, Ram A, Stein Z. Polym Eng Sci, 1981, 21(16):1049

THE STABILIZATION OF RADIATION CROSSLINKED CB/EVA
CONDUCTIVE COMPOSITES

Zhang Huaming Liu Guangyao Chen Chuan Lu Tao Chen Tianxi Liu Guoliang
(Research and Development Center of Applied Technology of CAEP, Chengdu 610003)

ABSTRACT The radiation effect of CB/EVA conductive composites was studied with different radiation doses. Experimental results showed that the negative temperature coefficient (NTC) effects of resistance of CB/EVA above the T_m were eliminated when the radiation dose was higher than 150kGy. The multiple stabilizers were added to the CB/EVA conductive composites and the conductive composite has the excellent heat-oxidation stabilization. The composites containing multiple stabilizers have good electrical reproducibility.

KEYWORDS Radiation dose, Negative temperature coefficient behaviour, Heat-oxidation stabilization

The project was supported by The Science Foundation of CAEP