

辐射交联 LDPE/EVA 导电性复合 材料物理性能的研究*

李树忠 裴玉兰 何忠达 刘海英

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要 本文对添加导电填料的辐射交联 LDPE/EVA 共混多相体系的某些物理性能进行了研究。考察了导电填料含量和聚合物组份对共混体系的电学和力学性能的影响。同时进行了辐射交联 LDPE/EVA 导电性多相体系的力学性能温度谱, 热分析和 X 射线衍射分析的研究。

关键词 辐射交联, 共混, LDPE, EVA, 力学性能, 导电性

引言

辐射交联多相聚合物制成热收缩套管, 已用在电缆接头和终端头上^[1]。同时, 作为电线、电缆护层的高分子材料也逐渐用辐射交联法代替化学交联法。无论是电缆护层还是热收缩套管除需要绝缘材料之外, 还需要具有半导电性的聚合物复合体系, 以避免或消除电应力集中。于是研究共混高聚物或添加填料的聚合物多相体系的结构和性能以及辐射交联规律是人们日益感兴趣的问题^[2,3]。

文献上所报道的导电性复合材料, 大都是向单一聚合物中添加导电填料并且用化学交联法制成的^[4]。本工作的目的在于研究添加导电填料的低密度聚乙烯(LDPE)和乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)的共混物辐射效应, 从物理性能上研究这种辐射交联复合体系是否具有导电性或半导电性特征, 讨论 γ 射线辐照对 LDPE/EVA 复合材料力学性能和热性能的影响。

实验部分

1. 材料

LDPE: 北京燕山石化总公司前进化工厂产, 牌号 1F7B, 熔融指数(MI)为7; EVA: 日本三菱公司制造, 牌号 630, VA 含量 18%, MI 为 2; 导电填料及其它加工助剂。

2. 试样的制备

称取一定比例的 LDPE、EVA 和填料之后, 在双联滚筒上或密炼机内于 140℃ 左右将材料混炼均匀, 而后热压成型。

* 国家自然科学基金资助课题

3. 辐照

在 $2.22 \times 10^{15} \text{Bg}^{60}\text{Co}$ γ 射线源中进行辐照, 常温, 限量空气。

4. 凝胶含量测定

用二甲苯回流萃取法测定 LDPE/EVA 共混物的凝胶含量。

5. 物理性能测定

用 CGZ-17 B 型高阻表测量高电阻; 用 DB-3 型半导电橡塑电阻测试仪测量低电阻。用 DL-1000 B 型电子拉力试验机测量力学性能。热性能是用 PE DSC-2 型测定的。X 射线衍射分析是用 2028 型 X 射线衍射仪完成的。

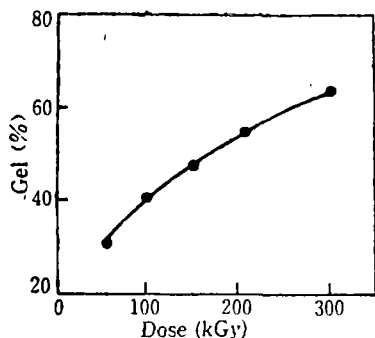


Fig 1. Relation between gel content and dose of LDPE/EVA.

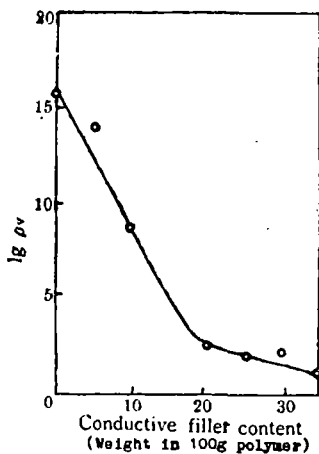


Fig 2. Relation between ρ_v and conductive filler content (dose: 100 kGy).

结果和讨论

1. LDPE/EVA 共混体系的辐射交联

为了制备具有导电性的热收缩材料, 除材料必须具有导电性之外, 还必须经 γ 射线辐照后能够形成网状结构。LDPE/EVA 共混物凝胶含量随辐照剂量的变化(见图 1), 表明该共混物属于交联型体系, 适宜做形状记忆材料。

2. LDPE/EVA 多相体系的导电性

一般说来, 高聚物是电绝缘材料, 其体积电阻率在 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。为了制备半导电性(体积电阻率为 $10^{-2} - 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$)的高分子复合材料, 必须向聚合物基材添加一定数量的导电填料, 使其具有导电性或半导电性。图 2 是 LDPE/EVA 多相共混体系的体积电阻率(ρ_v)与导电填料含量的关系。很明显, 随着填料含量的增加 ρ_v 愈小, 即导电性愈好。

应当指出, 对于相同百分含量(重量比)的体系来说, 由于填料种类不同, 粒子大小分布不同, 加工条件差异等都会给 ρ_v 带来影响, 这些都是值得深入研究的问题。

我们固定导电填料含量, 改变共混物中 LDPE 和 EVA 比例, 探讨了两者的配比的变化对导电性的影响(见表 1)。

从表 1 中选出三种不同配比的样品进行辐照, 经过 51 kGy 和 102 kGy 剂量辐照后样品的 ρ_v 没有改变(见表 2)。

从表 1 和 2 我们看到, 改变共混物中 LDPE 或 EVA 含量对 ρ_v 几乎没有影响。辐照以后, 材料的 ρ_v 基本保持不变。其原因是当共混体系中聚合物总量一定时, 导电率的大

小主要由导电填料含量多少所确定, 所以一旦填料含量固定后, 改变 LDPE 或 EVA 比例不会引起 ρ_v 的明显变化。辐射交联后也只是形成网状结构, 导电填料的含量没变, 当然 ρ_v 也不改变。

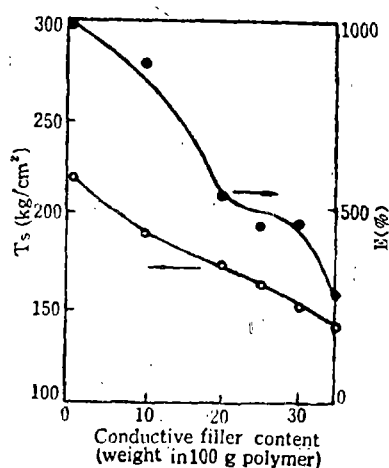
表 1 中各个不同比例的样品 ρ_v 值的偏差主要由混料引起的, 作为导电性复合材料这样的偏差是允许的。

Tab 1. The effect of ratio of LDPE/EVA on ρ_v

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
LDPE/EVA	10/0	9/1	8/2	7/3	6/4	5/5	4/6	3/7	2/8	1/9	0/10
$\rho_v(\Omega \cdot \text{cm})$	85	70	80	96	64	74	100	90	60	95	75

Tab 2. The effect of γ radiation on ρ_v

No	$\rho_v(\Omega \cdot \text{cm})$		
	unirradiation	51 kGy	102 kGy
3	80	75	76
5	64	60	62
8	90	88	90

Fig 3. The effect of conductive filler content on T_s and E (Dose: 100 kGy)○, T_s ; ●, E .

3. 力学性能

抗张强度(T_s)和断裂伸长率(E)是力学性能中的两个重要特性指标,影响导电性复合材料 T_s 和 E 的有下列因素:

(1) 导电填料含量 上述已表明导电填料含量愈多,样品的导电性愈良。图3所反映的则是导电填料含量对 T_s 和 E 的影响。从图中看到填料含量增加导致 T_s 和 E 下降。这是因为随着填料含量增加结构缺陷增多所致。

(2) 共混物配比 在 LDPE/EVA 多相共混体系中,固定填料含量,改变两种聚合物配比,对 T_s 和 E 产生明显的影响(见图4)。从图中观察到随着共混物中 EVA 含量增加, T_s 和 E 也增加,这是由于 EVA 的 T_s 和 E 比 LDPE 的高所引起的。从图中也看到经 100 kGy 辐照后 T_s 和 E 都有不同程度的提高。

(3) 温度 制备热收缩材料时,通常在聚合物熔点以上扩张定型,因此考察温度对 T_s 和 E 的影响是十分必要的。图5所示的则是 T_s 和 E 与温度的关系,图中明显地反映出在 120~130℃ 范围内有着最大的 E 和最小的 T_s 。所以说,这一温度范围也是辐射交联 LDPE/EVA 体系较为适宜的扩张温度。

4. 热分析

用 DSC 法测定了纯 LDPE 和 EVA 的结晶熔融温度分别为 107 和 90℃。二者共混物也出现两个结晶熔融温度,一个是 LDPE 的熔点为 104℃,另一个为 EVA 的熔点为 89℃(见图6(a)曲线1)。共混后结晶熔点的降低是因为共混后出现了结晶缺陷。共混物中存在两个结晶熔点表明二者是不完全相容体系。

显然,添加导电填料以后会产生更多的结晶缺陷,导致熔点进一步降低(见图6(b)曲线1)。辐照以后,无论是未加填料的 LDPE/EVA 共混物,还是添加填料的多相体系,其结晶熔点均有

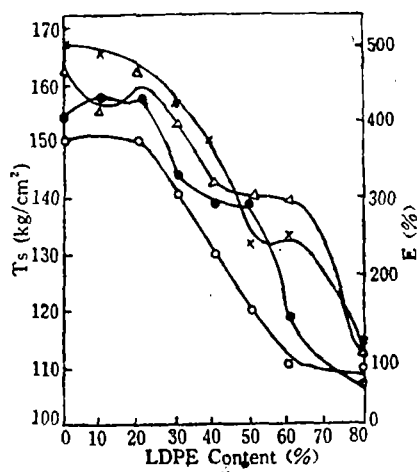


Fig 4. The effect of LDPE/EVA ratio on T_g and E .

○ Unirradiated, T_g ; ● Unirradiated, E ,
× Irradiated dose 100 kGy, T_g ;
△ Irradiated dose 100 kGy, E .

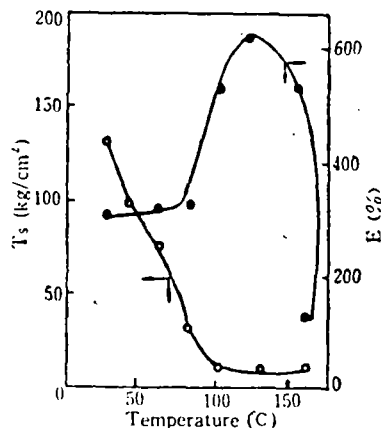


Fig 5. Relationship between T_g and E and temperature (Dose: 150 kGy).

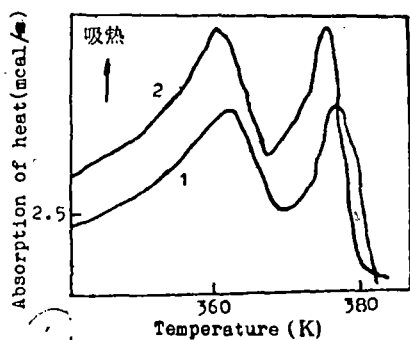


Fig 6(a). DSC curve of LDPE/EVA blend.

1. Unirradiated
2. Irradiated (Dose: 420 kGy)

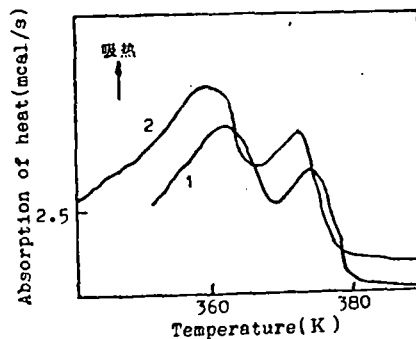


Fig 6(b). DSC curve of LDPE/EVA multiple phase system.

1. Unirradiated
2. Irradiated (Dose: 420 kGy)

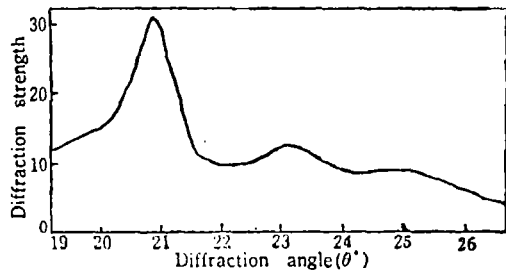


Fig 7. X ray plot of LDPE/EVA multiple phase system.

看到在 25° 附近出现一个平坦的衍射峰, 这是导电填料的非晶峰。

所下降(见图 6 曲线 2)。这是由于辐照以后结晶缺陷进一步增加所致。

5. 结晶行为

从 X 射线衍射图(见图 7)观察到两个结晶衍射峰, 一个在 21°, 另一个在 23°, 这既是 LDPE 又是 EVA 的结晶峰。由于 EVA 是乙烯和醋酸乙烯酯的共聚物, 其中 VA 含量仅占 18%, 于是 EVA 的结晶主要来自乙烯的贡献, 这就不难理解 LDPE 与 EVA 具有相同的衍射角, 所以出现衍射峰重合现象。在图中还

结 论

(1) 为了制备具有导电性和热收缩性的高分子复合材料, 需要控制导电填料含量、LDPE/EVA(或其它聚合物)的配比和辐照剂量。(2) 试验温度对材料的力学性能有明显的影响, 随着温度的提高辐射交联 LDPE/EVA 多相体系 T_g 下降而伸长率增加, 在 120—130°C 出现 $T_{g, min}$, 和 E_{max} , 130°C 以后 E 显著下降。(3) DSC 的结果表明, LDPE/EVA 共混物, 多相共混体系和辐照后的体系中 LDPE 和 EVA 的结晶熔融温度比单一 LDPE 和 EVA 的熔融温度相应降低。X 线衍射图和 DSC 谱图充分表明 LDPE/EVA 多相体系仍具有半结晶的特征, 而且在所利用的剂量范围内均保持这种特征。

参 考 文 献

- [1] S. Ota, 第三次国际辐射加工论文选辑, 上海科技大学, 科技资料, 1981, 第 146 页。
 - [2] 张月芳, 葛学武, 孙家珍, 辐射研究与辐射工艺学报, 3(1), 40(1985)。
 - [3] 李树忠, 刘海英, 王利聪, 原子能科学技术, 22(4), 385(1988)。
 - [4] 朱树新, 顾振军主编, 导电性高分子材料, 上海科学技术文献出版社, 1981, 第 334 页。
- (稿件收到日期: 1988 年 5 月 31 日)

PHYSICAL PROPERTY OF RADIATION CROSSLINKED LDPE/EVA CONDUCTIVE COMPOSITES

Li Shuzhong, Pei Yulan, He Zhongda and Liu Haiying
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia sinica, Changchun)

ABSTRACT The physical properties of radiation crosslinked LDPE/EVA conductive composites have been investigated. The results show that conductivity of the composite increases with increasing conductive filler content. The tensile strength (T_g) and elongation(E) decrease with the increase of filler and LDPE content in polymer blends. The effect of temperature on T_g and E is obvious, and the effect of LDPE or EVA, filler and radiation on crystal melting point was investigated. It was found that radiation crosslinked LDPE/EVA multiple phase system have good mechanical and conductivity properties.

KEY WORDS Radiation crosslinked, Blend, LDPE, EVA, Mechanical property, Conductivity