

文章编号: 0529-6579 (2000) 01-0050-04

热处理对碳黑填充热塑性共混体系电性能的影响^{*}

侯艳辉, 章明秋, 容敏智, 余 钢, 曾汉民

(中山大学材料科学研究所/聚合物复合材料及功能材料开放研究实验室, 广州 510275)

摘 要: 探讨了不同热处理温度对交联与未交联碳黑填充乙烯-醋酸乙烯共聚物及低密度聚乙烯 (EVA/LDPE) 共混体系电性能的影响, 对影响材料稳定性的各种因素进行了分析, 并提出可能的解决方法, 以达到既能保证材料功能稳定性, 又能提高生产效率的目的.

关键词: PTC 强度; 开关温度; 辐照交联

中图分类号: O631.2⁺3 **文献标识码:** A

PTC 材料 (正温度系数导电材料) 是利用其体积电阻率随温度的增加而急剧增加的特性作为自控温加热器件来使用的, 然而高分子基 PTC 材料和器件常存在着功能不稳定的缺点, 如其自限温温度 T_c 随使用时间和次数的增加而逐渐降低, 达不到自调自限温作用; 又如负温度效应不能完全消除, 导致材料在使用过程中可能过热, 并且 PTC 强度也有所下降. 近年来人们在理论和实验上对高分子基 PTC 材料的稳定性进行了很多探索^[1,2], 如加入稳定剂等, 虽对材料稳定性有一定改善, 但效果并不理想; 目前较有效的方法是交联处理, 能同时提高材料的稳定性和消除 NTC 现象. 本工作是探讨材料在交联前后最佳的热处理条件, 以期达到降低电阻率、提高 PTC 强度和使用稳定性的目的.

1 实验部分

1.1 原材料

低密度聚乙烯 (LDPE), $\rho=0.910 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$, 熔融指数每 10 min 0.3 ~ 7.0 g, 熔点为 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$; 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 (EVA), $w(\text{VA})$ 为 10% ~ 30%, $\rho=0.930 \sim 0.980 \text{ g/cm}^3$, 熔融指数每 10 min 2.0 ~ 8.0 g, 熔点 $85 \sim 90^\circ\text{C}$; 碳黑 (CB), 粒度 15 ~ 33 nm, 真密度 1.90 g/cm^3 .

1.2 样品制备

将 LDPE、EVA 及 CB 按一定顺序和比例加入上海轻机模具厂生产的流变仪中, 在 $140 \sim 160^\circ\text{C}$ 下混炼一定时间后造粒. 于平板硫化机上在一定温度和压力下模压成型并预埋电极.

^{*} 基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目 (59725307); 广东省自然科学基金资助项目 (970173)

收稿日期: 1999-03-15 作者简介: 侯艳辉 (1972~), 男, 硕士研究生, 通讯联系人: 章明秋.

1.3 辐照交联

采用⁶⁰Co 源，剂量率 0.1~1 Mrad/h，辐照剂量为 25 Mrad.

1.4 样品测试

电阻及电阻率-温度曲线的测定采用数字型万用表及超高阻仪测定样品的体积电阻并换算成体积电阻率. 电阻率-温度曲线采用 1 ℃/min 的升温速率测得. 热性能的测定采用 TA 公司的 DSC2910 型差热分析仪，N₂ 气氛，升温速率为 5 ℃/min.

1.5 样品的热处理

在恒温干燥箱中进行，用变压器控温，处理后试样室温放置 24 h 测量其性能.

1.6 凝胶率的测定

以二甲苯为溶剂，在回流温度下抽提 72 h，干燥恒质量，计算凝胶率.

2 结果与讨论

2.1 未交联样品的热处理

PTC 材料的 2 个重要指标是电阻率和 PTC 强度，此外使用的稳定性也是一个关键问题. 只要条件选择合适，通过热处理的办法能在降低电阻率的同时提高 PTC 强度. 本实验选择在 75、80、90、100 ℃对材料进行不同时间的热处理，结果如图 1 所示.

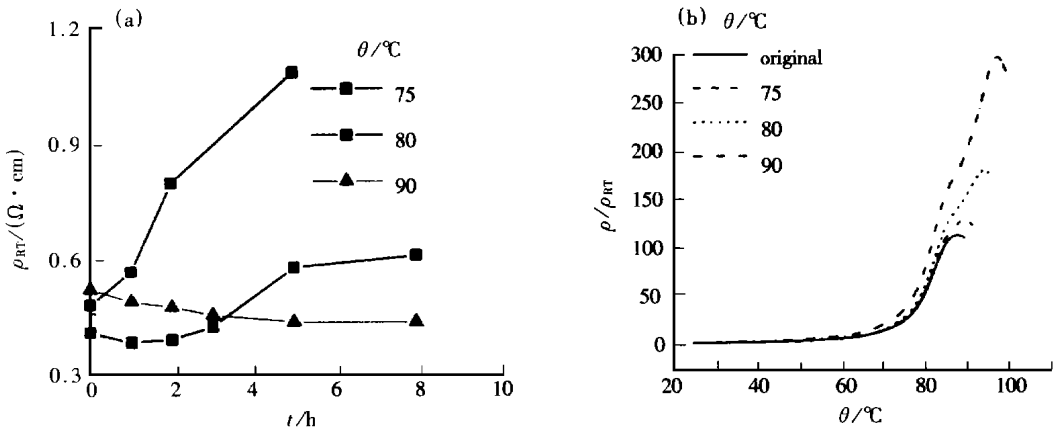


图 1 未交联试样不同热处理温度下室温电阻率与时间的关系
及相对电阻率随温度的变化关系

Fig.1 Time dependence of room temperature resistivity and temperature dependence of relative resistivity of uncrosslinked Specimens annealed at different temperatures

结果表明，材料的室温电阻率 ρ_{RT} 在 90 ℃热处理时，随着时间的延长而增加，PTC 强度 (ρ_{max}/ρ_{RT}) 有所提高，但是开关温度 T_s 降低. 需要说明的是这种 PTC 强度的增加是以牺牲材料的加热功率为代价的. 在 80 ℃进行热处理时，试样 ρ_{RT} 随处理时间的延长，先降低后升高并趋于恒定，PTC 强度略有提高， T_s 稍微下降，加热功率变化不大. 而在 75 ℃热处理时材料 ρ_{RT} 随着时间的延长而下降并逐渐趋于稳定，PTC 强度基本不变， T_s 略有升高. DSC 分析表明，试样中所用的共混基体之一 EVA 的熔点约在 87 ℃，90 ℃的热处理已高于 EVA 的熔点，基体中有 w 约为 50% 的结晶发生熔融，CB 粒子的运动空间较大，体系粘度减小，促使 CB 粒子的团聚加速，导电网络遭到破坏，并且在降温过程中这种破坏得

不到恢复，导致室温电阻率升高；而在 80 ℃特别是 75 ℃处理时，温度较低，结晶只有少部分熔融（分别为 18%和 28%），体系的粘度较大，CB 粒子运动阻力较大，且运动空间有限，CB 粒子有限团聚的结果促使导电网络更加完善。此外，在这一温度区间基体的结晶也进一步完善，CB 粒子间的接触机会增多，也使 ρ_{RT} 下降。因此对于未交联样品于 75 ~80 ℃间处理是比较适宜的温度，热处理时间以 10 h 左右为宜。实验表明延长时间，对电性能的改善无明显影响，并可能使材料老化。

2.2 交联样品的热处理

交联能够有效地抑制 CB 粒子的运动，提高材料功能的稳定性及 PTC 强度，防止 NTC 效应的出现，但也发现经⁶⁰Co 辐照交联后，由于晶格的限制作用，高分子体系中依然有活性自由基存在^[3]，通过抽提实验表明，在室温下自由基的寿命可达 15 d，因而在材料的使用过程中可继续交联，影响材料功能的稳定性。因此，有必要对材料进行退火处理以加快自由基的消除。在前述未交联试样研究的基础上，依然采用 75、80、90、100 ℃对材料进行退火处理，同时测量其 ρ_{RT} 、凝胶率及 PTC 强度（图 2）。结果表明，对于 75 ℃处理的样品，随处理时间的延长，凝胶率很快升高在 10 h 左右逐渐趋于稳定， ρ_{RT} 略有升高但变化不大。在 80 ℃处理时，凝胶率也随时间延长而很快升高并趋于恒定，但 ρ_{RT} 升高为原来的 3~4 倍。此外在 90 或 100 ℃处理时 ρ_{RT} 提高很大，为原来的十几倍甚至几十倍，材料几乎失去了使用价值。

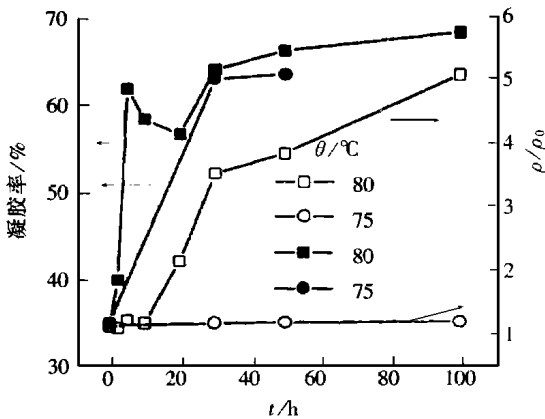


图 2 交联试样中不同热处理温度下凝胶率和电阻率变化与时间的关系

Fig.2 Time dependence of gel rate and resistivity variation of crosslinked specimens annealed at different temperatures

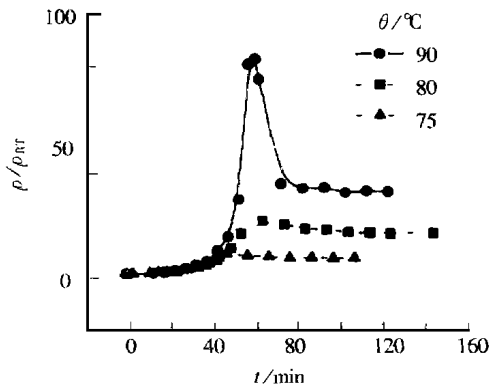


图 3 交联试样不同热处理温度下相对电阻与时间的关系

Fig.3 Time dependence of relative resistivity of crosslinked specimens annealed at different temperatures

造成材料电阻率升高的原因，一方面是由于在热处理初始阶段 CB 粒子的迁移与团聚，如在 90 ℃时材料的 ρ_{RT} 随时间很快升高并达一最大值，是室温时的 100 倍，而后又急剧下降稳定在室温时的 40 倍；80 ℃时 ρ_{RT} 先升高为室温时的 25 倍后再降为 19 倍（图 3），由此证明在对交联样品进行热处理的初始阶段 CB 粒子发生了严重的团聚现象^[4]，电阻率升高；另一重要的原因可能是辐照交联后，由于晶格的限制作用，材料中依然有活性自由基存在，高温时发生交联反应，凝胶率提高的同时，也使部分体积膨胀造成的电阻率升高

成为不可逆. 75 °C退火时 ρ_{RT} 升高为室温时的 9 倍再逐渐降低稳定在 8 倍, 变化很小, 这种 CB 粒子的有限团聚能够促进导电网络的完善. 另外, 自由基交联也造成电阻率的不可逆升高得以降低, 有关具体的细节及原因有待进一步的实验去研究和证明.

3 结 论

通过研究发现, 为保证材料功能的稳定性, 进行热处理是十分必要的, 而温度的选择则是其中的关键, 热处理温度过高将破坏材料的性能, 热处理温度过低效果不明显且延长处理时间, 降低了生产效率. 必须根据不同的共混体系选择不同的热处理温度和时间. 对于 CB/EVA/LDPE 的交联体系选择在 75 °C进行热处理比较合适, 可以取得较好的效果.

参考文献:

- [1] 余钢, 章明秋, 曾汉民. 碳黑/聚烯烃导电复合材料 PTC 效应的稳定化[J]. 高分子材料科学与工程, 1998(3): 5~7.
- [2] NARKIS M, RAM A, STEIN Z. Electrical properties of carbon black filled crosslinked polyethylene[J]. Polym Eng Sci, 1981, 21: 1049~1054.
- [3] 李宝忠, 张利华, 梁奇. 结晶-非晶界面对辐射效应的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 1998(3): 55~58.
- [4] WESSLING B. Electrical conductivity in heterogeneous polymer system V[J]. Polym Eng Sci, 1991, 31: 1200~1206.

Effect of Thermal Treatment on the Electrical Properties of Thermoplastic Blends Filled with Carbon Black

HOU Yan-hui^{*}, ZHANG Ming-qiu, RONG Min-zhi, YU Gang, ZENG Han-min

Abstract: In consideration of the fact that thermal treatment affects the electric properties of conductive polymer composites greatly, heat treatment at different temperatures was applied to CB/EVA/LDPE. 75 °C was found to be the most suitable treatment temperature because the residual free radicals can be scavenged quickly and the room temperature resistivity of the composite remained lower after the heat treatment.

Keywords: PTC intensity; switching temperature; radiation crosslinking

^{*} Materials Science Institute, Laboratory of Polymeric Composite and Functional Materials, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China