

HDPE/EPDM/硅橡胶/CB 的 PTC 材料 (挤出成型) 辐照前后的特性研究

贾少晋¹ 徐忠庭² 张志成³ 江平开¹ 修其辉¹ 王宗光¹

¹ (上海交通大学化学化工学院高分子科学与工程系 上海 200240)

² (芜湖佳宏新材料有限公司 芜湖 241000)

³ (中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘要 对掺杂了导电炭黑 (CB) 的高密度聚乙烯 (HDPE) /三元乙丙橡胶 (EPDM) 和 HDPE/EPDM/Si rubber (硅橡胶) 的挤出样品进行了辐照前后的电性能表征。研究了正温度系数 (PTC) 功能材料挤出后的特性, 发现挤出后粒子和聚合物取向对材料电性能都有较大影响。经 γ 射线辐照后 HDPE/EPDM/Si rubber/CB 功能复合材料稳定性大为提高, 初步探讨了辐射对 PTC 功能材料稳定性的影响。加入硅橡胶, 可增强 CB 粒子与基体的亲和力, 增加粒子的分散性, 提高电阻的长期稳定性, 并使工作温度得以长期保持。

关键词 高密度聚乙烯, 负温度系数, 正温度系数, 硅橡胶, 炭黑

中图分类号 Q615.4⁺3

正温度系数 (PTC) 高分子功能复合材料的实际应用时大多通过挤出成型。对这种高度热敏性导电材料, 由于加工工艺、添加剂及其含量的不同, 都会极大地影响和改变材料的导电性能和 PTC 特性。加工方法及工艺条件的不同, 对炭黑 (CB) 的分散及其聚集态结构产生不同的影响。要使 CB 在聚合物基体中均匀分散并形成稳定的导电网状链, 混炼方法和工艺条件极为重要。机械剪切有较强烈的破坏力量, 剪切速率、混炼温度、模头压力、挤出速度及塑炼时间等加工过程中的物理化学变化因素, 对 CB 填充型 PTC 导电功能效应材料的力学性能与导电性能有不同程度的影响。聚合物加工过程中的取向问题是很重要的一个因素, 关于研究聚合物取向和聚合物填料/取向方面前人已做了大量工作^[1-4]。但有关聚乙烯 (PE) /CB 复合材料的取向与导电性能的关系报道很少, 这是由于加工过程中的复杂性和固体粒子运动的瞬时性, 特别是研究方法的局限性带来很多困难。目前为止, 尚有许多问题不能系统阐述清楚^[5]。

高分子 PTC 复合材料在实际使用过程中其稳定性往往较差。通常采用基体交联、CB 粒子表面处理、复合物热处理等手段来提高 PTC 行为的稳定性^[6-8]。但这些方法对 PTC 效应的稳定作用均是相对的, 而不是绝对的。

此外, 基体聚合物的热稳定性对复合材料的导电性能也有影响。如果基体聚合物的分子链松弛,

结晶能力下降, 复合材料结构的重排, 导致 CB 粒子的重新分布, 从而破坏复合材料内部的渗流途径, 使导电性能明显下降和 PTC 临界温度下降。对 PTC 自控温电缆来说, 意味着加热电缆表面温度下降。CB 粒子的加入, 往往引起 PE 断裂伸长率下降, 以硅橡胶为基材加入导电 CB 制得的复合型导电材料具有导电、耐高低温、耐老化、成型加工性好等特点, 适于制造形状复杂、结构细小的导电橡胶制品, 可用于制造计算机、电话、移动电话键盘等设备的导电接触点。本工作研究了高密度聚乙烯 (HDPE) /三元乙丙橡胶 (EPDM) /硅橡胶共混物为基体材料的 CB 导电复合材料的 PTC 效应, 并进行了中试。为加热带的升级打下坚实的基础。

1 实验材料和方法

1.1 实验原料

HDPE, PE-LA500012, 熔融指数为 2.00 (g/10min), 兰州化学工业公司出品; 导电 CB 为福建南平化工厂乙炔 CB, 比表面 70—90 (m²/g), 粒径 (30—50) nm, pH 6—8。

1.2 实验设备

⁶⁰Co γ 射线辐射源, 中国科学技术大学; 双辊开炼机, 平板硫化机, 系南京橡塑机械厂生产; Hitachi II-800, 扫描电镜 (SEM), 日本日立公司产品; DT 930 F+ 数字万用表; ZE-36 型超高电阻测试

第一作者: 贾少晋, 男, 1968 年 10 出生, 2002 年在中国科学技术大学获博士学位, 高分子辐射化学专业

收稿日期: 初稿 2004-01-13, 修回 2004-04-12

仪,上海分析仪器厂生产;挤出机(L/D=20),芜湖佳宏电线电缆集团公司自组装;SCQ-100超声分散仪,上海申波超声公司;可程序控温烘箱自组装。

2 实验方法

2.1 共混及试样制作

将基体树脂与CB粒子按一定比例拌匀,经160℃高温混炼10min。在25t平板硫化机上经150℃、15MPa热压10min后,自然冷却得到厚试片。在平板硫化机上压制厚度为0.5mm片,并切割成12mm×125mm的条形样品,在其表面涂上一层导电银胶以确保电极与试片为电阻接触。用于电热性能的测试。

2.2 自控温电缆挤出及结构

造粒后用挤出机将混合材料挤包在两根平行的多股电极上,四段挤出温度为:165、180、185、190℃。内埋锡铜线。截面图如图1所示。

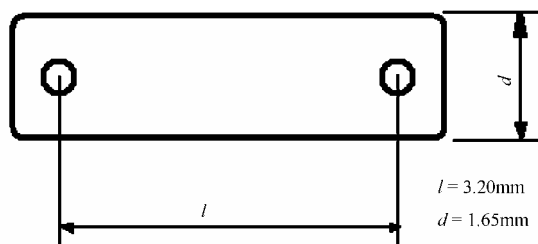


Fig.1 Cross section of a self-heating cable

2.3 辐照处理

将样品送入 ^{60}Co 源进行辐照。

2.4 PTC测试

将挤出芯带线裁成1m长,并附有加热恒温装置。升温速度为5℃/min,进行升温测试电阻,除少数结果经换算以电阻率对数表示,其余结果直接用电阻(ohm/m)表示。 $R_v \geq 2 \times 10^8 \Omega$ 时,用ZC 36型超高电阻测试仪测定; $R_v < 2 \times 10^8 \Omega$ 时,用DT 930 F+数字万用表测定。

PTC强度和NTC强度计算如下式(忽略了升温过程中体积变化):

$$\text{PTC 强度} = \rho_{\max}/\rho_0 = R_{\max}/R_0, \quad \text{NTC 强度} = \rho_{\max}/\rho_{140} = R_{\max}/R_{150}$$

2.5 SEM测试

将样品在液氮中脆断喷金后进行SEM测试,有的试样将进行刻蚀。刻蚀剂为95% H_2SO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 按5:1配制,将试样浸泡在里面用超声仪

进行刻蚀,后再依次分别用30% H_2SO_4 ,双氧水,丙酮和蒸馏水清洗。有些样品为轻度刻蚀。

3 结果和讨论

3.1 EPDM和硅橡胶对聚乙烯(PE)/CB的影响

3.1.1 渗流特性 CB是导电复合材料的主要成分,它影响PTC材料的电导率及开关特性。它的分布形态主要决定于其用量、表面活性、结构、粒径、比表面积和粒子在聚合物中的聚集态等。不同配比的HDPE/EPDM/CB和HDPE/EPDM/硅橡胶/CB共混物的室温电阻率(ρ_v)与CB含量的关系如图2所示。由图2可见,加入EPDM与硅橡胶后,同种

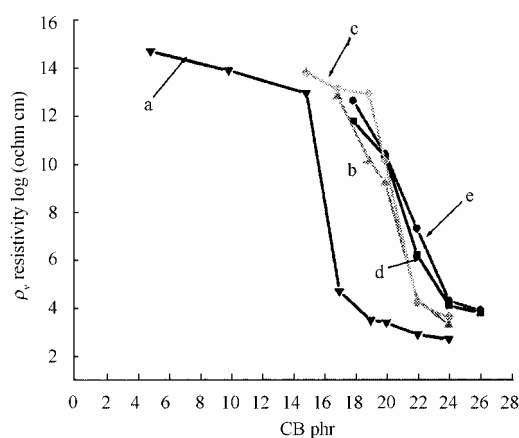


Fig.2 Room-temperature resistivity vs CB concentration
a. HDPE/CB (sheet), b. HDPE/CB (Line),
c. HDPE/EPDM/CB (Sheet),
d. HDPE/EPDM/CB (Line),
e. HDPE/EPDM/Silicone rubber/CB (Line)

CB浓度的材料导电性能要弱于HDPE/CB,CB的临界浓度升高,并且在临界浓度附近,随CB含量增加电阻率下降的速度变缓。而硅橡胶的加入则使电阻率要低于EPDM。CB在共混物里的分布情况也一直备受关注,和许多功能复合材料一样,单一高分子材料常常不能满足PTC材料的实用要求。目前就CB在高聚物共混物中的分布及其对导电性能的关系研究已发现的规律表明,这主要取决于共混体系相间张力、界面能和形态结构,但仍有很多困惑之处未解决^[9,10]。文献[10]表明,EPDM的加入使聚合物基体的结晶度显著降低,而其CB复合物的CB临界浓度变化很少,其量变的程度与一般的CB分布模型不能很好吻合。在研制与生产PTC材料过程中也发现了这个情况,实验认为这是因为CB在相聚合物中不是等同分布造成的。CB表面有大 π 键,易与双键作用^[9],而EPDM和硅橡胶都含有较多的双键,CB粒子主要受EPDM和硅橡胶影响,因而结晶过程中相变所形成的内应力对CB在晶界

区富集所起的作用变小,影响导电通道的完善或加宽速度。因此推测,像这样较少依赖于结晶度的 PTC 材料,能经得起多次相变对 CB 聚集态结构平衡态的冲击,下面的实验将证实这个推测。图 3a、3b 和 3c 分别是 HDPE/CB (模压成型) 和 HDPE/EPDM/CB 模压成型和挤出成缆试样的 SEM。一般认为, CB 主要分散在无定形区,故而结晶度越高的材料渗流阈值越低^[9]。如图 3a 所示,经刻蚀后的 HDPE/CB 样品上看不到 CB 粒子。图 3b 为 HDPE/EPDM/CB 刻蚀后的 SEM 图,图 3c 为 HDPE/EPDM/CB 挤出成缆的照片,有明显的取向。在其他条件相同的情况下,挤出成型的 PE/CB 复合物的体积电阻率也要高于热压成型^[11]。



Fig.3 SEM image after sample etching of a. HDPE/CB, b. HDPE/EPDM/CB and c. HDPE/EPDM/CB cable

图 4 是 HDPE/EPDM/CB 和 HDPE/EPDM/Si rubber/CB 最大 PTC 强度与 CB 含量的关系。加入 Si rubber 后 PTC 强度几乎不变。

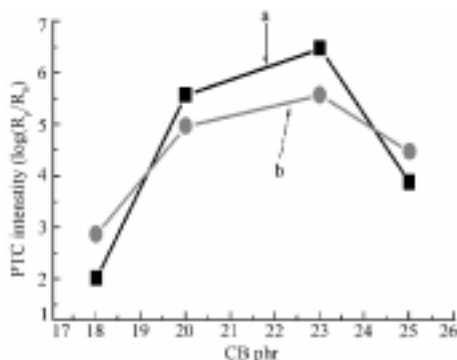


Fig.4 PTC intensity vs CB content
a. HDPE/EPDM/CB, b. HDPE/EPDM/Si rubber/CB

图 5 是 HDPE/EPDM/CB 与 HDPE/EPDM/Si rubber/CB 共混物的阻-温特性图,可以看到 Si rubber 的加入使 NTC 效应更加强烈,这应与硅橡胶拥有较低的粘度,其分子运动更强有关。图 6 是 HDPE/EPDM/Si rubber/CB 经 150kGy γ 射线辐照后的几次阻-温特性循环曲线图。加入 Si rubber 后,稳定性增强。但复合物的最大 PTC 强度几乎不变, PTC 强度曲线增宽。在更广阔的范围都具有适用性。使产品的工艺更有保障,不致于微小变化就使产品性能波动很大。

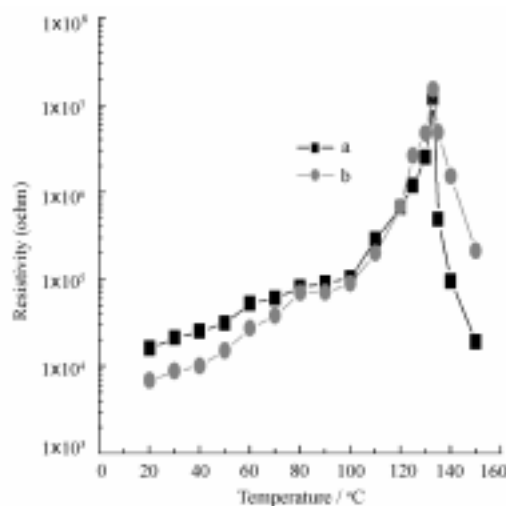


Fig.5 The resistivity vs temperature
a. HDPE/EPDM/Si rubber/CB (80/20/23),
b. HDPE/EPDM/Si rubber/CB (80/10/10/23)

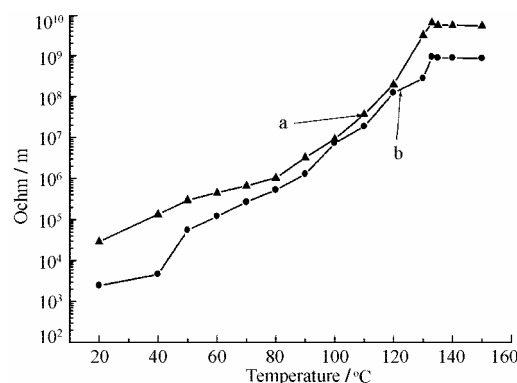


Fig.6 The resistivity vs temperature for HDPE/EPDM/Si rubber/CB (80/20/25) irradiated by 150kGy during thermal circle
a. 1 run, b. 5 run

4 PE/CB 电加热材料的自控温特性的工程评价

PE/CB 这种高分子复合功能材料的使用寿命推断不同于通常的高分子材料的使用寿命推断,即在高温下加速老化,因此该类材料目前尚没有制定国家标准。产业界经常使用的是电压下热循环老化试验和通断电循环试验。

图 7 为 HDPE/CB 体系交联后进行的恒温老化 (150 $\times$ 7d) 试验。可看到材料性能变化不是很大,这项试验并不能推断 PTC 电缆的“寿命”,需要同时加电压才能获得实际的老化情况。在实际使用中, PTC 材料的临界转变温度远低于 PTC/NTC 转变温度,控制 NTC 效应的出现,是保证材料在突发情况下能够正常使用、提高产品的可靠性和安全性的必要条件,和产品电缆的“寿命”没有明确的联系。该问题学术界很少有文章讨论。

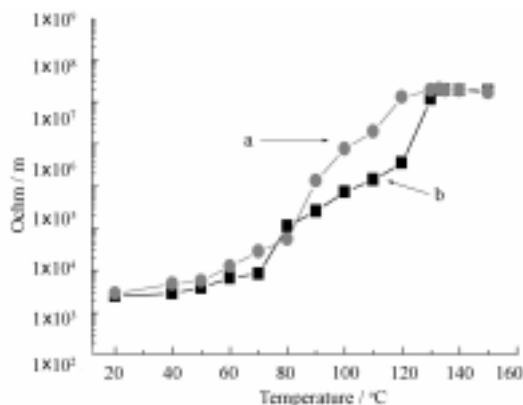


Fig.7 Resistivity vs temperature
HDPE/CB (100/18) irradiated by 150kGy before ageing and after ageing a—before ageing, b—after ageing

4.1 通断电循环过程

高分子 PTC 材料使用寿命是其能否有实用意义的关键。PTC 行为的通断电热循环稳定性,与高分子材料本身结构,和多相凝聚态体系的导电机理有密切关系。通断电热循环测试可揭示其稳定性不良的结构原因,为进一步改善 PTC 行为稳定性提供重要的工程评价。

图 8 给出了经过 500 次通断电循环过程中的 R 的变化。从曲线看,经过加速通断电老化试验,

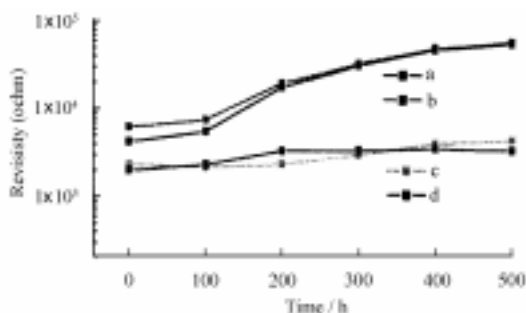


Fig.8 Resistivity VS Time
a. HDPE/CB, b. Irradiated HDPE/CB, c. HDPE/EPDM/Si rubber/CB (80/20/23), d. HDPE/EPDMSi rubber/CB (80/20/25)

HDPE/CB 体系的室温电阻变化很大,增加在 10^3 以上,而 HDPE/EPDM/CB 和 HDPE/EPDM/Si Rubber/CB 体系变化均不大。这说明加入橡胶可以在导电粒子与基体之间形成一种结合力,使发热材料结构及性能的恢复性提高,从而使电性能的稳定性提高,不弱于辐射交联的效果。为获得较大的 PTC 强度,PTC 材料工作区间应略超过渗流区域,故其电阻值易受条件变化的影响。在保持材料稳定性的情况下,有较大的 PTC 强度一直是 PTC 产业界不懈的追求。

4.2 电压下热循环老化试验

在工作电压下模拟工作状态实验,近似地反映

实际老化状况。

图 9 是一系列配方复合体系的工作温度随时间变化曲线。可以看出 rubber/CB (80/20/25) 在 2000h 的通过程中,其工作温度基本稳定在 (105 ± 5) ;而 HDPE/CB 发热温度下降很快,仅在 720h 就从 105 急剧下降到 50,最后在 30 左右稳定下来,但这时的 PTC 材料已失去了加热控温的意义。发热温度取决于基体的性能和环境温度。

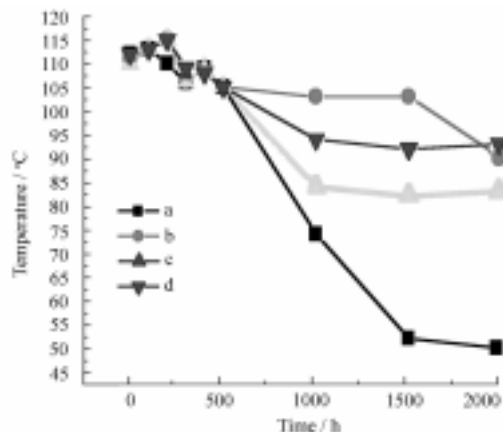


Fig.9 The temperature of wire vs time
a. HDPE/CB, b. Irradiated HDPE/CB, c. HDPE/EPDM/CB, d. HDPE/EPDMSi rubber/CB (80/20/25)

实验结果表明,对 PTC 功能复合材料来说,超过熔点以上的热循环对材料的重复性破坏最大,通断电次之,而长期热通电的结果所需时间较长。从以上情况看,对 PE/CB 复合功能 PTC 材料来说,其经历几次超过热循环(超过熔点以上)对材料性能破坏最大。目前对 PTC 材料的老化尚无科学的定义,只是一些工程标准和经验规律。

图 10 给出了 ^{60}Co 射线和电子加速器(黄石电缆厂,美国 RDI 公司,2.5MeV/40mA/1220mm)进行相同吸收剂量(150kGy)的辐射交联后的性能差异。 ^{60}Co 辐射交联凝胶含量(57%)低于电子束辐射交联凝胶含量(62%),而且长期通电后稳定性也弱于电子束辐射交联。图 10 所示温度为芯带温度,加护套后还将低 5—10。

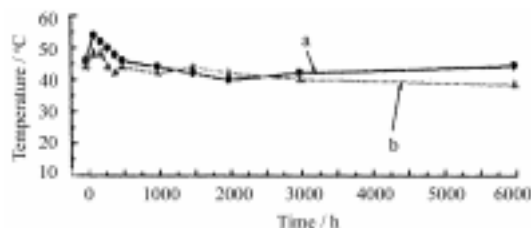


Fig.10 The temperature of wire vs time
a. Irradiated by ^{60}Co 160kGy, b. Irradiated by ^{60}Co 160kGy

^{60}Co 射线剂量率较小,PTC 辐射交联所需时间较长,空气中氧参与的氧化裂解不可避免。在无

法提供高真空或其他无氧环境的条件下,长时间辐照使得材料表面氧化裂解严重,材料的重复性得不到显著提高。电子束交联的有机 PTCR 材料的 PTC 特性及重复性要明显优于 γ 射线的辐射交联,而初始温度有上升的现象,类似于热处理的过程。

5 结论

加入 EPDM、和硅橡胶可改善 HDPE/CB 脆性和与 CB 粒子的亲和性,改善基体与 CB 的亲合力以抑制 CB 的附聚几率,从而达到增加 PTC 强度、提高稳定性的目的。通断电热循环稳定性和长期通电老化性能等工程评价也一并测试,为自限温加/伴热带的进一步升级打下扎实的基础。

参考文献

- 1 Gubbles F, Blacher S, Vanlathem E, *et al.* Macromolecules, 1995, **28**(10): 1559-1562
- 2 Heinrich G, Villgis T A. Macromolecules, 1993, **26**(5): 1109-1119
- 3 Mironi-Harpaz I I, Narkis M. J Appl Polym Sci, 2001, **81**(1): 104-115
- 4 Keroack D, Zhao Y, Prud'homme R E. Polymer, **40**(3): 243-251
- 5 宋义虎, 王浩江, 郑强, 等. 功能高分子学报, 2001, **14**(1): 39-44
SONG Yihu, WANG Haojiang, ZHENG Qiang, *et al.* 2001, **14**(1): 39-44
- 6 Chen J. United States Patent: 6, 2001, 238, 598, May 29
- 7 Lee M, Nho Y C. Radiation Physics and Chemistry, 2001, **61**(1): 75-79
- 8 Tsubokawa N, Fukumoto H, Takeuchi O, *et al.* United States Patent: 5, 1994, **12**(20): 374-379
- 9 Feng, J, Chan, C M. Polymer, 2000, **41**(19): 7279-7282
- 10 赫秀娟, 王丽杰, 刘志城, 等. 高等学校化学学报, 2001, **22**(1): 164-166
HE Xiujian, WANG Lijie, LIU Zhicheng, *et al.* Chemical research in Chinese Universities, 2001, **22**: 164-166
- 11 贾少晋, 徐忠庭, 张志成, 等. 功能高分子学报, 2003, **16**(4): 545-552
JIA Shaojin, XU Zhongting, ZHANG Zhicheng, *et al.* J Funct Polym, 2003, **16**(4): 545-552

Studies on the effects of EPDM, SR on PTC- of HDPE/CB before and after γ -radiation

JIA Shaojin¹ XU Zhongting² ZHANG Zhicheng³ JIANG Pingkai¹ XIU Qihui¹ WANG Zongguang¹

¹ (Department of Polymer Engineer and Science, School of Chemistry and Chemical Engineer, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

² (Wuhu Jiahong New Material Co. Ltd. Wuhu 241000)

³ (Department of Polymer Engineer and Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

ABSTRACT High-density-polyethylene (HDPE), Si rubber (SR) and ethylene-density-polyethylene (EPDM) were used as the polymer matrices, A kinds of carbon blacks was used as the conductive filler. The positive temperature coefficient (PTC) intensity of the HDPE/CB, HDPE/EPDM /CB composites flow during extrusion to produced was tested before and after irradiation. Compared to that of HDPE/CB composites, the electrical reproducibility of the irradiated HDPE/EPDM /CB composites of is better. The effects of γ -rays irradiation were also estimated. The results showed that the reproductive of the PTC effect was related to the adhesion between the interface of the polymer matrices and CB particles. These PTC phenomena and their distinctive aspects were described. The explanations were given from the structural characteristics of the blends, CB particles distribution and motion of polymer segments.

KEYWORDS High-density-polyethylene (HDPE), Negative temperature coefficient (NTC), Positive temperature coefficient (PTC) intensity, Si Rubber, Carbon black

CLC Q615.4⁺3