

高温热处理对 HDPE/CB 导电复合材料性能的影响^{*}

王勇 黄锐

(四川大学高分子材料加工工程系,成都 610065)

摘要 在高密度聚乙烯(HDPE)中加入适量的炭黑(CB)制备了HDPE/CB导电复合材料。通过对HDPE/CB导电复合材料热处理前后性能的研究,发现高温热处理可以消除成型加工对导电复合材料导电性的不利影响,显著改善未交联HDPE导电复合材料的导电性;并发现在热处理的温度上可以突破传统的将热处理温度限制在HDPE熔点之下的做法,而使材料的热处理温度超过熔点。

关键词 热处理 高密度聚乙烯 炭黑 导电复合材料 体积电阻率

热处理是改善聚合物性能的有效手段之一。对炭黑填充的聚合物导电复合材料进行热处理,可以提高材料的导电性和正温度系数(PTC)强度,增强材料体积电阻率在热循环中的稳定性,改善PTC材料的开关性能。热处理温度一般选择在熔点以下,若高于熔点(仅针对交联材料)会使基体发生相变,炭黑粒子位置发生移动,导致电性能变差^[1~4]。以往多数文献的研究对象皆以基体在热处理前后的变化为主,对炭黑粒子在其中的变化重视不够;热处理的作用仅局限在对材料结晶度的影响上,对导电性的改善程度有限。笔者采用现有的测试手段,将热处理温度提高到熔点以上,研究了热处理对高密度聚乙烯/炭黑((HDPE/CB)导电复合材料性能的影响,目的是探索出一条对性能有明显改善的热处理途径。

1 实验部分

1.1 原料

HDPE: 5000S, 大庆石化总厂;

炭黑: 乙炔炭黑(CB1), V₄(CB2), 主要性能参数见表1, 自贡炭黑研究所。

表1 炭黑的主要性能参数

炭黑	CTAB ¹⁾ 表面积 / m ² · g ⁻¹	DBP ²⁾ 值 / cm ³ · (100 g) ⁻¹	pH 值	粒径 /nm
CB1	20.6	304	6.8	32
CB2	89.1	78	5.0	23

注: 1) 溴化十六碳烷基三甲铵;

2) 邻苯二甲酸二丁酯。

1.2 实验仪器、设备

超高阻仪: ZC-36型, 上海电表六厂;

数字万用表: DT-890B型, 深圳滨江电子有限公司;

平板硫化机: QLB-D400XZ, 青岛机床厂;

双辊开炼机: SK-160B, 上海橡胶机械厂。

1.3 试样制备及交联、热处理

将HDPE与炭黑按一定的比例在双辊开炼机上于140℃塑炼15 min, 拉片出料; 将片材剪裁、叠加用平板硫化机在180℃、10 MPa下压制10 min, 在室温、10 MPa下快速冷却。电极由铜网预压在试样的两端。

将制得的试样在室温、空气中进行电子辐射使之交联, 吸收剂量1.5 × 10⁵ Gy。

将试样分别放入150、180℃的烘箱内恒温30 min, 然后随烘箱缓冷至室温。

1.4 体积电阻率测试

(1) 所制试样的体积电阻率大于2 × 10⁸ Ω · cm时, 用超高阻仪测试, 电压为100 V; 低于2 × 10⁸ Ω · cm时, 用数字万用表测试, 电压为9 V。

(2) 体积电阻率-温度(ρ-T)特性测试 将试样置于电热烘箱中, 测得升温或冷却过程中的电阻, 然后折算成体积电阻率。

2 结果与讨论

2.1 热处理对室温体积电阻率的影响

表2是两种炭黑填充HDPE复合材料的未交联试样在不同热处理温度下热处理前后的室温体积电阻率(ρ_{RT})。表2的数据表明, 高温热处理可以明显改善未交联材料的导电性, 改善程度随温度升高而加大; HDPE/CB1复合材料的体积电阻率对温度的敏感程度高。目前文献中对上述现象及其产生的原

表2 HDPE/CB复合材料热处理前后的 ρ_{RT} Ω · cm

材料	未处理	热处理	
		150℃	180℃
HDPE/CB1(90/10)	1.93 × 10 ¹²	2.02 × 10 ⁴	7.87 × 10 ²
HDPE/CB2(90/10)	3.79 × 10 ¹³	2.62 × 10 ⁵	2.31 × 10 ³

^{*} 国家自然科学基金重点项目(29934070)

收稿日期: 2004-04-16

因尚无相关报道,因此笔者将详细地讨论热处理前后 HDPE 的结构与 CB1 含量等对导电性的影响。

经高温热处理,HDPE/CB 复合材料发生的最大变化是消除了成型加工中分子链由于剪切、拉伸产生的形变、取向,以及炭黑粒子与熔体分层等现象,使材料得以均化,并使上述现象造成的导电网络破坏基本得以恢复。一般而言,热处理温度愈高、时间愈长,恢复就愈彻底。因此材料表现出表 2 所示的性能。

至于 HDPE/CB1 复合材料在热处理前后体积电阻率变化较大的原因,首先归结于成型加工对电性能的影响。由于 CB1 为高次结构,在成型过程中极易破碎^[3],使得电性能较差。其次,高温热处理将成型所造成的导电网络缺陷消除,其高次结构对导电性的贡献得以体现,因而表现出更好的导电性能。

图 1 是 HDPE/CB1 复合材料热处理前后体积电阻率与炭黑含量的关系曲线。由图 1 可见,热处理后炭黑含量依然存在渗滤阈值,只是其值远低于热处理前;热处理对炭黑含量低的材料改善效果更为明显。

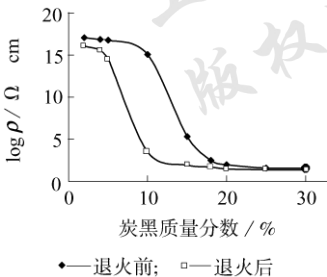


图 1 HDPE/CB1 复合材料电阻率与炭黑含量的关系

上述试验结果表明,高温热处理可以显著改善未交联的 HDPE/CB1 导电复合材料的导电性,改善程度随温度高低、时间长短、炭黑含量及炭黑性能的差异而有所不同。

至于热处理对交联材料的影响,根据笔者对交联的理解,辐射交联 HDPE 的交联主要发生于非晶相,交联的作用限制了分子链的活动性,因而也使炭黑的运动受限,所以交联材料在熔点温度以上其分子链及炭黑粒子的位置不易发生改变,这样在加工中所造成的缺陷大部分仍将保留,高温热处理对未交联材料的作用在此无法体现。加之在冷却重结晶过程中因分子链活动受限,使结晶受到影响,导致结晶度下降,因此高温热处理对交联材料的导电性不会有大的改变。表 3 是 CB1 与 CB2 填充 HDPE

复合材料交联后热处理前后的 ρ_T 。由表 3 可见高温热处理不但不能改善导电性,反而使 ρ_T 略有升高,并随温度升高而增大。这说明上述分析是正确的。

表 3 交联复合材料热处理前后的 ρ_T $\Omega \cdot \text{cm}$

材料	未处理	热处理	
		150℃	180℃
HDPE/CB1(75/25)	18.8	28.3	31.2
HDPE/CB2(75/25)	78.7	113	129

两种炭黑填充 HDPE 复合材料在热处理前后的表现同未交联材料类似。

2.2 热处理对 PTC 强度的影响

作为 PTC 材料,人们所关注的是材料的 ρ_T 及 PTC 强度。如上所述,通过高温热处理可使 HDPE/CB 复合材料的 ρ_T 明显改善,例如像 CB1 这种极为普通的材料,在质量分数仅为 10% 时其复合材料的体积电阻率只有 10^2 数量级(表 2)。因此就室温下的导电性而言,高温热处理可使之满足使用要求,然而另一个关键指标——PTC 强度是否合格则需进一步研究。一般说来,材料的 ρ_T 低,其 PTC 强度亦较低。那么热处理后 ρ_T 明显下降,是否 PTC 强度也随之降低呢?这正是人们最为关心的问题。

由于研究材料 PTC 效应的温度较高,对未交联试样 PTC 强度的测定误差较大,故而往往以交联试样为对象来研究热处理对材料 PTC 效应的影响。热处理试样是指先热处理然后辐射交联的试样;未热处理试样是指按实验部分所述方法制成样条直接进行交联的试样。

图 2 是炭黑(CB1)含量不同的两种 HDPE 复合材料热处理后的 $\rho-T$ 曲线。与未热处理试样的 $\rho-T$ 曲线(图 3)相比,前者的 ρ 较低,峰值体积电阻率与室温体积电阻率之比(ρ/ρ_T)也较小(见表 4)。但如果按 ρ_T 相近比较,热处理后材料的 PTC 强度却高得多。虽然热处理使材料的导电网络发达, ρ_T 下降,并且晶相在峰值出现时的温度(T_p)熔

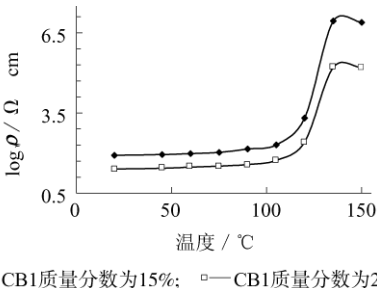
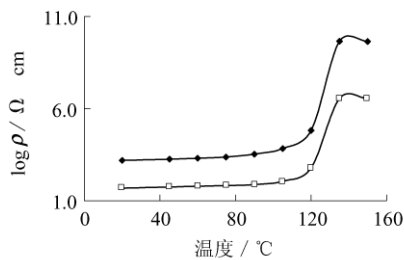


图 2 热处理后 HDPE/CB1 复合材料体积电阻率与温度的关系



●—CB1质量分数为15%; □—CB1质量分数为20%

图3 未热处理 HDPE/CB1 复合材料体积电阻率与温度的关系

融时对导电性的影响减弱,材料的 PTC 强度降低。但与未处理的 ρ_{RT} 相近的材料相比较,由于材料中炭黑粒子的含量较少,在 T_p 时晶相熔融,高温下新网络构成的限制无疑将增大,其 ρ 较高是正常的。所以从这点来看高温热处理并不会使材料的 PTC 强度降低,反而有所增大,能够保证 PTC 材料对 ρ_T 与 ρ/ρ_T 的双重要求。

表4 还列出 HDPE/CB2 复合材料热处理后的 ρ_{RT} 和 ρ/ρ_T 。表4表明,对 PTC 强度的影响并未因热处理而改变,不同性质的炭黑在热处理后对 PTC

表4 HDPE 复合材料的 ρ_{RT} 和 ρ/ρ_T 值

项目		CB1 质量分数/%		CB2 质量分数/%	
		15	20	15	20
热处理前	$\rho_{RT}/\Omega\cdot\text{cm}$	2.43×10^4	2.87×10^2	6.48×10^4	7.28×10^2
	ρ/ρ_T	2.91×10^6	7.34×10^4	7.67×10^6	8.56×10^4
热处理后	$\rho_{RT}/\Omega\cdot\text{cm}$	8.32×10^1	2.54×10^1	1.32×10^2	5.24×10^1
	ρ/ρ_T	1.05×10^5	6.31×10^3	2.94×10^5	7.58×10^3

材料的影响依然遵循热处理前的原则。

3 结论

(1) 高温热处理可以明显改善未交联复合材料的导电性,以 CB1 质量分数为 10% 的复合材料为例,材料的室温体积电阻率下降了 10^8 数量级,仅为 $10^4\ \Omega\cdot\text{cm}$;而材料的 PTC 强度略有降低,但仍远高于未经处理的室温电阻率相近的复合材料的 PTC 强度;可以明显消除成型加工对复合材料导电性的不利影响,提高成型加工中材料体积电阻率的重复性和稳定性以及制品的成品率。

(2) 热处理可明显改善未交联复合材料导电性的原因是,消除了成型加工对复合材料导电性的不利影响,使原来对导电性没有贡献的炭黑粒子重新加入到导电网络中,增加了导电粒子的密度。

参考文献

1 Hou Yanhui, Zhang Mingqiu, Mai Kancheng . Heat treatment-induced multiple melting behavior of carbon black-filled polymer blends in relation to the conductive performance stabilization. J Appl Polym Sci, 2001, 80: 1267

2 罗延龄,王庚超,方斌,等. 热处理对聚乙烯/炭黑导电复合体系形态结构及 PTC 特性的影响. 功能高分子学报, 1996, 9(3): 329

3 罗延龄,王庚超,张志平. 掺炭黑的聚偏氟乙烯/氟橡胶导电复合材料的电热性能. 功能材料, 2001, 32(2): 190

4 Harland W G, Khadr M M, Peters R H. High-density polyethylene: Thermal history and melting characteristics. Polymer, 1972, 13: 13

5 Sichel E K. Carbon Black-Polymer Composites. NewYork: Marcel Dekker Inc, 1982.

EFFECT OF HEAT TREATMENT AT HIGH TEMPERATURE ON PROPERTIES OF HDPE/CB CONDUCTIVE COMPOSITE

Wang Yong, Huang Rui

(Department of Polymer Processing Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT High density polyethylene/carbon black(HDPE/CB) conductive composite is prepared by adding proper CB to HDPE. By investigating the difference of composite's properties before and after heat treatment, it is discovered that heat treatment at high temperature can eliminate disadvantageous effect of processing on conductivity and can improve conductivity of uncrosslinked conductive composite obviously. And the traditional heat treatment whose temperature is below melting point is broken, the heat treatment temperature is increased to be beyond the melting point.

KEYWORDS heat treatment, high density polyethylene, carbon black, conductive composite, volume resistivity

PC 向大型液晶显示器市场进军

随着液晶显示器需求的急剧增加,以及聚碳酸酯(PC)性能的提高,以往只能在小型液晶显示器上应用的 PC 现正走向大型液晶显示器领域。

以前大型监视器用液晶材料一般选用透光率高的丙烯酸类树脂、非晶聚烯烃,而移动电器等小型液晶显示器用液晶材料一般选用聚碳酸酯和非晶聚烯烃。现在,PC 的性能有了进一步改进,使其能在这领域走向大型化,从而开辟

了新的市场。

液晶导光板材料要求必须有高亮度和良好的透光率,具有加工成型性和图像转移性,以及吸尘小等特点。最近日本三菱工程塑料公司对其以前开发的导光板专用 PC 进行了改进,已成功地应用于大型液晶显示器。欧洲一些公司也开发出大型液晶显示器用 PC。据预计,随着导光板的薄壁化,液晶在家电中的用量会进一步增加,将会要求更多地采用耐冲击、耐热和阻燃的 PC 牌号。

(雄伟)