DOI:10.13700/j.bh.1001-5965.2000.06.001
2000年 12月 北京航空航天大学学报 December 2000
第26卷 第6期 Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics Vol.26 No.6

聚合物基PTC材料稳定性的研究

王济娥 李小兵 冀小强 谢优华
(北京航空航天大学 材料科学与工程系)

摘 要:提高导电复合材料的PTC(Positive Temperature Coefficient)强度和稳定室温电阻的重现性,是研究和使用聚合物基PTC材料所追求的目标.PTC材料经过在开关温度及其以上的较宽温度范围内重复热循环后,室温电阻升高,PTC强度降低.研究了辐射交联和在不同气氛中长时间热老化对聚合物基PTC复合材料的室温电阻、PTC强度、结晶度和开关温度等性能的影响.结果表明:辐射交联和氮气氛保护均有利于提高PTC材料的电性能稳定性,室温电阻和PTC强度的变化率相对较小.

关 键 词:高聚物;稳定性;辐射交联;导电复合材料;热老化
中图分类号:TQ 325.1
文献标识码:A **文 章 编 号**:1001-5965(2000)06-0621-03

聚合物基复合材料对氧化降解具有一定的敏感性,特别是聚烯烃类更容易遭受氧气的破坏.随着聚合物分子链上各处过氧化物和其它各种含氧基团的形成,不同程度地引起分子链的断裂,仅发生一次断裂就能使聚合物分子链缩小一半,即使聚合物材料的体积不发生变化,氧化降解也能对材料的粘度、强度、硬度、伸长率及其它性能产生显著影响[1].热氧化稳定问题对聚合物基PTC复合材料来说极其重要.该材料在转变温度附近重复热循环后,聚合物基体吸氧而改变其结构,减少其结晶度,直接影响复合材料的室温电阻率、PTC强度和重复性能.从目前掌握的理论来确定PTC性能各种机理之间的关系是困难的,但热老化直接导致聚合物基PTC材料电性能的变化很可能是与聚合物相关的主要参数所引起的,如聚合物的结晶度,熔融温度和膨胀系数等.在热老化过程中材料的吸氧是很难避免的,有关资料[2]介绍,聚乙烯的热氧化过程是一个自催化的自由基机理,一旦热老化开始,氧化降解就发生,材料的结晶度就减少,并且不存在诱导时间.所以我们十分关注导电复合材料在重复使用和长时间高温状态下PTC性能的稳定性.根据PTC现象的特征,本研究的数据和结论是在高于聚合物的熔点温度进行连续热老化实验获得的,因而能够较全面地揭示影响聚合物基PTC材料稳定性的各种因素对其室温电阻,PTC强度,结晶度以及转变温度等性能的影响.

1 实验与测试

1) 辐射交联

用^{60}Co源γ射线辐射制备好的PTC元件.

2) 空气中热老化处理

将PTC元件置于空气加热炉中,温度145℃,间隔一定时间取出一部分样品进行室温电阻和阻-温特性的测定.

3) 氮气氛中热老化处理

将PTC元件置于有氮气保护的加热炉中,温度145℃,间隔一定时间取出样品进行室温电阻和阻-温特性的测定.

4) 阻-温特性的测试

将PTC元件置于加热炉中央,加热炉以4℃/min的速度升温,此时,用万用表和电位差计显示样品的电阻随温度的变化.同时记录下室温电阻以及峰值电阻用以计算PTC强度.以温度为x轴,电阻为y轴,用计算机绘出阻-温特征曲线.

2 结果与讨论

2.1 辐射交联对PTC材料稳定性的影响

聚乙烯受到适当剂量的辐射交联,首先提高了材料的热稳定性,结构稳定性,诸如弹性模量、耐腐蚀等性能也有一定的提高.用于热敏元件的聚合物基PTC材料用高能辐射交联更是不可缺少的.辐射后的材料即使热老化数百小时,仍有较稳定的室温电阻和PTC强度,有效地提高了聚合

收稿日期:1999-07-16
作者简介:王济娥(1948—),女,河南济源人,高级工程师,100083,北京.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

物基PTC材料的使用价值.

图1、图2分别反映了辐射交联和未辐射交联的复合材料在空气中连续热老化对阻-温特征曲线的影响.表1则是辐射和未辐射的PTC样品经历不同时间热老化后,有关室温电阻和PTC强度变化的实验结果.

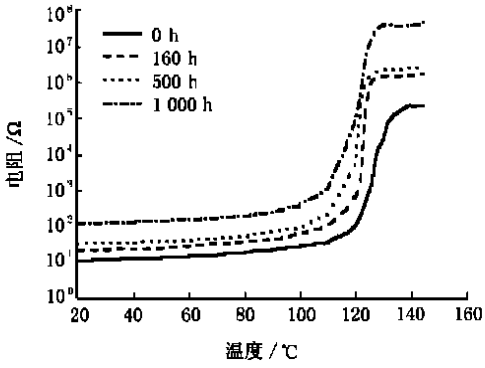

图1 辐射样品不同时间连续热老化的阻-温曲线

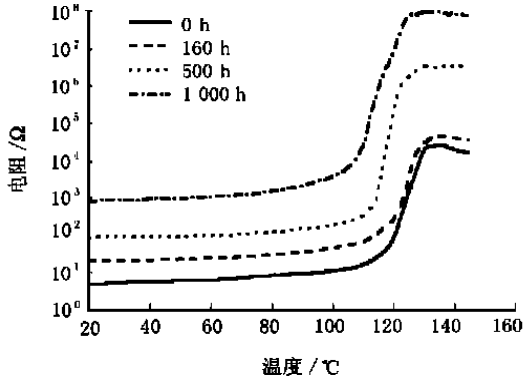

图2 未辐射样品不同时间连续热老化的阻-温曲线

表1 辐射对不同时间热老化后材料的室温电阻和PTC强度的影响

老化时间/h	辐射		未辐射		辐射的PTC强度	未辐射的PTC强度
	电阻/Ω	增长率/%	电阻/Ω	增长率/%		
0	11	0	6	0	2.7×10^4	2.5×10^4
60	15	36	16	166	1.0×10^5	8.7×10^4
100	20	82	18	200	5.9×10^5	6.0×10^4
160	22	100	20	233	3.0×10^5	5.8×10^3
300	30	172	40	566	8.0×10^4	4.2×10^3
400	35	218	50	733	4.0×10^4	8.0×10^3
600	80	627	200	3233	5.0×10^4	5.0×10^3
1000	160	1355	1000	16566	2.0×10^5	2.0×10^4

从表1可以看出,辐射交联的材料其室温电阻有明显的优越性,尤其随着老化时间的延长,室温电阻和其增长率都远远低于未交联材料的电阻.这是因为聚合物的降解大多发生在无序区[2],而交联使聚合物形成的网络结构一般将抗氧剂浓缩到无序区[1],这是非常有利的.而有序区的透氧性差,不易受到氧的攻击.交联使无序区抗氧剂浓度增加,使抗氧剂的效能得到提高.这样,长期老化的结果使未交联材料的室温电阻越来越高,电阻增长率明显高于交联材料,电性能极不稳定,电重复性降低.表1中数据还表明交联材料的PTC强度明显高于未交联的材料.图1、图2的阻-温特征曲线更能明显看出交联对材料电性能稳定的效果.聚合物辐射后由线型结构变为体型结构,炭黑通过化学键与聚合物分子链相连,有效地阻碍了导电粒子在聚合物中的自由移动,提高了材料的结构稳定性和导电网络的稳定性,使炭黑在聚合物熔点以上不易附聚,活动能力受到极大的限制,阻止了PTC强度的衰减,并且提高了PTC强度,消除或降低了NTC(Negative Temperature Coefficient)效应,理论分析与图1、图2的结果相吻合.

用另一种说法进一步解释辐射交联是如何提高材料稳定性的.在线型聚合物中单个共价键的断裂就能导致整个链的断裂,但经过辐射形成的三维空间网络体系中,分子碎裂的几率减少.因为要形成挥发性产物需要每个环有两个或多个键断裂,辐射后由于网络增加,分子量和挥发性产物的释出速率降低,实验证实聚乙烯的三维网络结构比线型结构更为稳定[1].

2.2 连续热老化对PTC材料稳定性的影响

表2的数据是在氮气保护下未经辐射的材料用同样温度连续热老化处理后的室温电阻和电阻增长率及PTC强度.图3是在氮气氛中未经辐射的材料连续热老化的阻-温特征曲线.

表2 氮气氛中热老化后材料的室温电阻和PTC强度

老化时间/h	室温 R/Ω	电阻增长率/%	PTC强度
0	6.5	0	1.5×10^4
60	6.6	9	3.6×10^4
160	9.2	52	5.6×10^4
300	12.0	98	8.2×10^4
400	16.3	169	9.6×10^4

表2的数据表明气氛对材料导电性能的影

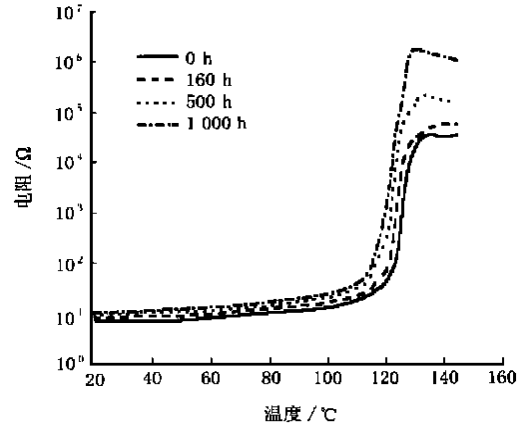

图3 氮气氛中热老化后材料的阻-温曲线

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

响.氮气保护下进行连续热老化处理,PTC 材料的室温电阻以及其随时间的增长率远小于空气中的数据,经相同时间热老化后 PTC 强度要比空气中的高约一个数量级,而且没有下降趋势.用阻-温曲线的变化来证实高浓度氧的存在比其它方法都更加直接,把图 2 和图 3 加以比较可以说明氧的存在对 PTC 材料稳定性的影响起着很大的作用,空气和氮气这两种气氛的差别也就在于一种和氧接触,另一种和氧隔绝,相信随着老化时间的继续,材料的性能会有更大的差异.

聚合物与氧的反应是一个普遍的现象,氧是 PTC 材料老化的重要原因.聚乙烯热氧化过程是自催化的自由基机制,即按照典型的自由基链式历程进行,其中在聚合物链上形成了由氢过氧化物分解的一系列不同含氧基团,特别是大量连接在分子链上的羰基使聚合物的晶体结构发生扭曲,增加了电子隧穿的难度[2].这种学说也能解释在大气中连续热老化后材料室温电阻升高,PTC 强度降低的现象.

2.3　结晶度对 PTC 材料稳定性影响的研究

大量研究表明,精细的炭黑粒子和具有一定结晶度的聚合物的复合体系,在温度接近结晶性物体的熔点时而显示出 PTC 效应,而无定型的聚合物就不显示 PTC 现象或者 PTC 现象很弱[3],如果将两种不同熔点不同结晶度的聚合物共混作为 PTC 材料的基体,就会发现阻-温特征曲线上有两个对应的转变温度[2],显示的 PTC 现象强弱和聚合物的结晶度成正比,而且随着结晶度的增加而增加.因此聚合物基 PTC 材料的转变温度是和晶相的开始转变相对应的,连续热老化后PTC材料电性能的变化直接反映的是结晶度变化的结果.

从图 1～图 3 可以看出,随着热老化时间的延长,除了室温电阻升高和 PTC 强度降低这两种现象外,还有一个值得注意的现象,即材料的开关温度降低和转变温度不明显,即整个体系在结晶熔点附近正常的体积膨胀减小.尤其图 1、图 2 更为明显,这种现象也是在大气中热老化特有的效应,显然是由于材料吸氧增加了结晶度畸变和链断裂的产物,最终降低聚合物的结晶度和熔点.有关资料[2]介绍连续老化 50 d,聚合物的结晶度将降为零.

3　结　论

聚合物基 PTC 材料经连续热老化后将影响材料的使用稳定性.聚合物经过辐射交联由线型结构变成三维网状结构,提高了 PTC 复合材料的结构稳定性和热稳定性,经过长时间连续热老化,室温电阻、PTC 强度好于未交联的材料.聚合物基 PTC 复合材料在氮气氛中进行连续热老化,比同一时间在空气中的电性能有明显改进,有较低的室温电阻和较高的 PTC 强度.增加聚合物的结晶度能有效提高 PTC 强度,长时间连续热老化影响材料的结晶度和 PTC 转变温度.

参　考　文　献

[1] 霍金斯 W L. 聚合物的稳定化[M]. 北京: 轻工业出版社, 1981. 1～612.

[2] Meyer J. Stability of polymer composites as positive temperature coefficient resistors[J]. Polym Eng and Sci, 1974,(14):10～15.

[3] 张雄伟,黄　锐. LDPE/炭黑复合导电材料 PTC/NTC 效应形成机理的探讨[J]. 成都科技大学学报, 1994,(5):3～8.

Study on Stability of Polymer-Based PTC Composites

WANG Ji-e　LI Xiao-bing　JI Xiao-qiang　XIE You-hua

(Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Dept. of Materials Science and Engineering)

Abstract: The objective in studying and using polymer-based PTC (Positive Temperature Coefficient) materials is to increase PTC intensity of conductive composites and stabilize the reproducibility of the room temperature resistivity. On repeated heating cycling through the switch temperature or above it, the room temperature resistivity rises and the PTC intensity decreases. The effects of radiation cross-linking and continuous thermal aging in various atmospheres for a long time on the properties of the polymer-based PTC materials, such as the room temperature resistivity, PTC intensity, crystallinity and switch temperature, were studied. The results indicated that radiation cross-linking and nitrogen atmosphere were both favor of improving the electricity stability of PTC materials, the variety ratios of the room temperature resistivity and PTC intensity were relatively small.

Key words: polymers; stability; radiation crosslinking; conductive composite; thermal aging

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net