

研究简报

超高分子量聚乙烯基导电复合材料的电性能和自发热性能的研究

宾月珍*, 陈 茹, 张 荣, 唐 萍, 松生胜

(大连理工大学化工与环境生命学部高分子材料系, 大连 116024)

摘要:超高分子量聚乙烯(UHMWPE)具有优异的综合性能,本文采用凝胶结晶溶液方法制备了分别以碳纤维(CF)和镀镍碳纤维(NiCF)为导电填料,UHMWPE为基体的3个系列导电聚合物复合材料—UHMWPE/CF、UHMWPE/NiCF和UHMWPE/EMMA/CF复合体系,并分别对它们进行了室温伽马射线辐射处理,重点研究了这些材料的电性能和自发热性能,利用DSC、SEM、WAXS、DMA和体积膨胀等仪器进行了一系列测试表征。结果表明,NiCF作为导电填料时体系的逾渗阈值最低,为3vol%。伽马射线辐射处理不仅能有效提高材料的PTC效应,而且在合适的辐射剂量时也能有效提高材料的自发热性能。对材料介电性能的研究揭示了材料的交流电阻率与温度、频率的依赖关系。

关键词:超高分子量聚乙烯; PTC效应; 自发热性能; 伽马射线辐射

引言

电阻的正温度系数效应材料(PTC材料)是一种材料电阻具有非线性正温度系数特征的智能材料。正是由于PTC材料的这种独特的热电开关性能,它可应用于自控温加热材料、热敏电阻材料和传感器等领域。聚合物基PTC材料由于其质轻、价廉、制备工艺简单等特点而备受关注。早在十九世纪六七十年代,美国Raychem公司就成功开发出高分子PTC自控温加热电缆等成熟的产品和技术,但国内同行业起步较晚,尚存在一定差距。

影响PTC材料广泛工业应用有以下几个方面的原因:(1)负温度系数效应(NTC效应)。材料PTC效应常伴随存在NTC效应,即随温度继续升高,材料的电阻下降的现象,这是由于导电填料在聚合物熔体中迁移运动,重新聚集形成了新的导电通路引起的。NTC效应是PTC材料的潜在隐患,会造成器件烧毁;(2)热重复性差。热重复性是指经历数次升降温热循环后,PTC效应的重现性。由于材料内部存在热应力,热循环后,原有的导电通路不能完全恢复。热重复性与器件的使用寿命相关;(3)PTC强度不高,影响材料功能的灵敏度。理想的PTC材料应该具有较高的PTC强度^[1],以保证材料的灵敏度,一般大于 10^6 ,室温电阻率低于 $10\Omega\cdot\text{cm}$;无NTC效应及良好的热重复性。

典型的聚合物基PTC材料是以炭黑(CB)填充的高密度聚乙烯(HDPE)或低密度聚乙烯(LDPE)复合材料为代表^[2, 3]。但常存在严重的NTC效应及热重复性差问题。为了抑制或消除NTC效应,提高材料的热重复性,一般采用对CB粒子进行表面处理,提高CB与聚合物基体的粘附性^[4];或采用化学交联或辐射交联的方法^[5, 6],稳定导电通路;或者采用两相聚合物基体,产生双PTC效应来稳定导电相^[7, 8]。

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)具有优异的综合性能,如高熔融黏度、高温稳定、耐磨、耐候、耐化学品、耐冲击、韧性好。正是由于UHMWPE的高熔融黏度的物性特征,使以UHMWPE为基体制备的PTC材料具有高温形貌稳定性和限制填料运动从而抑制NTC效应的特点,因此,UHMWPE基PTC材料是近来的研究热点。

收稿:2011-7-10; 修回:2011-7-18;

基金项目:国家自然科学基金资助(No. 20774014);

作者简介:宾月珍,女,教授,博士,主要研究方向为聚合物结构与性能,高分子复合材料,E-mail:binzyz@dlut.edu.cn.

由于 UHMWPE 的极高的熔融粘度,采用常规制备工艺如熔融混合方法制备 UHMWPE 基 PTC 材料非常困难。文献研究表明^[8~12]采用烧结法,或先机械混合再研磨最后热压成型或熔混法制备的 UHMWPE 基复合材料,普遍存在 PTC 强度不高的现象,其 PTC 强度均不大于 4 个数量级。这是由于 UHMWPE 粘度大,热膨胀系数较小导致。但正是由于其高熔点、高熔融黏度的特征,可以获得高温稳定的导电性能及良好的机械性能。Matsuo 研究组采用凝胶结晶溶液方法对 CB、CF、CNTs 等填充的 UHMWPE 基导电复合材料进行了导电性能的一系列研究^[7,13~15],CF/LMWPE/UHMWPE 和 CB/LMWPE/UHMWPE 等样品均取得了良好的 PTC 效应,PTC 强度高。

碳纤维(CF)是传统的增强型及功能型填料,具有优异的物理性能,如高强高模,耐温耐腐蚀,导电导热性及生物相容性。此外,CF 填充的发热材料具有安全环保,远红外保健功能。导电聚合物复合材料的导电性能与导电填料密切相关,而镀镍碳纤维(NiCF)兼具金属级导电性和 CF 质轻高强的特征。

伽马射线辐射是提高聚合物基导电复合材料的 PTC 效能的有效技术^[6,16]。伽马射线辐射处理一般室温进行,工艺简单、快速有效,无化学试剂污染。在适宜的辐射剂量下,辐射交联可以有效限制导电填料的运动,稳定导电通路,抑制或消除 NTC 效应,提高 PTC 效应。伽马射线辐射提高 PTC 材料发热性能的研究还未见报道。

因此,我们采用 CF 及 NiCF 为导电填料,采用溶液法,制备了一系列 UHMWPE 基 PTC 材料,并对其 PTC 效应、介电性能及自发热性能进行了详细研究。本文根据我们近期的研究结果,介绍 UHMWPE 基导电复合材料的导电性能、介电性能的温度依赖性,以及伽马射线辐射对这种复合材料的电性能和自发热性能的影响。

1 实验部分

采用 UHMWPE 和乙烯基甲基丙烯酸甲酯(EMMA)为聚合物基体。UHMWPE(Mitsui Chemicals, Hizex),黏均分子量 6.3×10^6 。EMMA(Sumitomo Chemical Co. Ltd.)的熔点约 85°C ,数均分子量 4.3×10^4 。CF(Teijin Co., Japan),平均直径约 $7\mu\text{m}$,平均长度 $40\mu\text{m}$ 。并对导电填料 CF 进行了表面化学镀镍,制备了镀层均匀的 NiCF, NiCF 的镍层厚度约 $100 \sim 150\text{nm}$ 。采用二甲苯和十氢萘为溶剂。采用溶液方法,分别制备了三个系列的样品,即 UHMWPE/CF, UHMWPE/NiCF, UHMWPE/EMMA/CF。其中,UHMWPE/EMMA 的比例分别为 1/1、1/3、1/6 和 1/9。并分别对这三个系列的复合材料进行了室温伽马射线辐射处理,辐射剂量率为 10kGy/h ,辐射剂量分别为 100、200、300、400、500 和 1000kGy 。

2 结果与讨论

2.1 三个 UHMWPE 基导电复合材料体系的浓度逾渗曲线

室温下复合材料的体积电阻率对导电填料含量的依存关系,表现为电阻率曲线从绝缘体到导体的 S 形转变,这是典型的逾渗行为。这种绝缘体到导体转变的逾渗行为,可以用如下的逾渗方程来表示,

$$\rho = \rho_0 (\Phi - \Phi_c)^{-t} \quad (\Phi > \Phi_c)$$

式中, ρ , 复合材料的电阻率, ρ_0 , 导电填料的电阻率, Φ , 导电填料的体积含量, Φ_c , 导电填料的逾渗阈值, t , 普适指数, 与填料的形状、尺寸等因素有关。将上述方程取对数, 得到 $\text{Log}\rho \propto \text{Log}(\Phi - \Phi_c)$ 的线性关系式, 其斜率则为指数 t 。

图 1 所示为三个不同复合体系的电阻率-浓度逾渗曲线, UHMWPE/CF, UHMWPE/NiCF 和 UHMWPE/EMMA/CF 的逾渗值分别约为 20vol%、3vol% 和 18vol%。复合材料的电阻率在填料含量低于逾渗值时达到 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上, 在逾渗阈值时, 电阻率迅速降低, 随导电填料含量的继续增加, 复合材料的电阻率降低趋缓。可以看出, 三元复合体系的逾渗阈值小于相应的二元体系, 而填料为 NiCF 的复合体系的逾渗阈值远小于填料为 CF 的二元复合体系。值得指出的是, 与 CB, CF 和金属颗粒做填料相比, NiCF 的逾渗值 3vol% 是非常低的^[17,18], NiCF 填充聚乙烯基复合材料, 体积分数为 4% 时室温电阻率

达到 $10^0 \Omega \cdot \text{cm}$, 电导率比同体积分量 CB, CF 和金属颗粒填充的复合材料高很多。

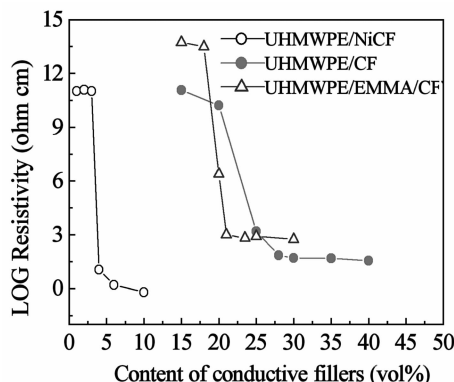


图 1 UHMWPE 基复合材料在不同导电填料含量时的电阻逾渗曲线

Figure 1 Conductive filler content dependence of the volume resistivity of UHMWPE-based composites

2.2 UHMWPE 基复合材料的直流导电性能及其伽马射线辐射的影响

2.2.1 UHMWPE/CF 体系

由图 2(a) 可见, 未辐射 UHMWPE/CF (30vol%) 样品的 PTC 强度明显小于 UHMWPE/CF (25vol%) 样品, 表明填料含量远大于逾渗阈值时, PTC 效应减弱。CF 含量为 25vol% 和 30vol% 的样品均未出现明显的 NTC 效应, 这可归因于 UHMWPE 自身极高的熔融黏度限制了 CF 在聚合物基体中的迁移运动。

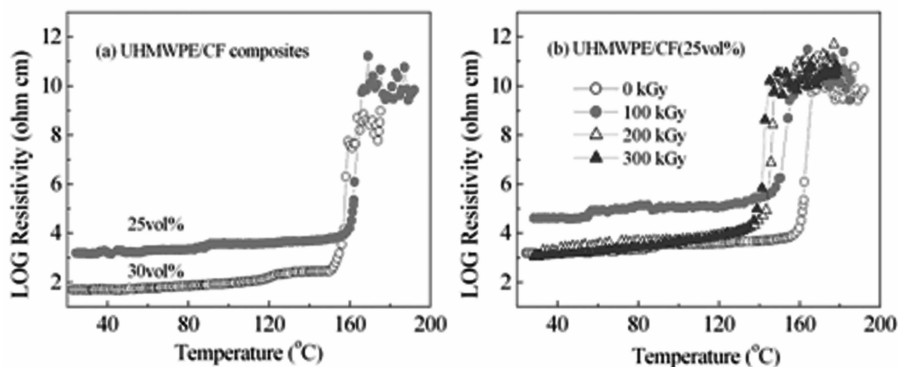


图 2 UHMWPE/CF 样品的 PTC 效应

(a) 浓度依赖性, (b) 伽马射线辐射的影响

Figure 2 PTC effect of UHMWPE/CF composites

(a) dependence of content of conductive fillers, (b) effect of gamma ray irradiation.

UHMWPE/CF (25vol%) 样品经伽马射线辐射后, 样品的电阻跳跃温度降低, 如原始样品 PTC 转变温度为 160°C , 经不同辐射剂量辐射后分别下降至 150°C 、 145°C 和 138°C 。这是由于伽马射线辐射引起交联结构, 而交联结构的形成会抑制 UHMWPE 从熔体冷却过程的结晶, 随伽马射线辐射剂量增加, 材料内交联结构也逐渐增长, 对应于结晶温度的逐步降低, UHMWPE 结晶尺寸的减小、熔点降低, 导致 UHMWPE 熔融而引起的电阻跳跃温度降低。100kGy 剂量辐射的材料室温电阻比未辐射样品的升高, 而随辐射剂量增加, 室温电阻又逐渐降低。

对 PTC 效应机理的研究已经很多^[18~23], 大概可以分为三种类型, 即体积膨胀理论、相变理论和内应力理论。根据隧道效应, 当导电粒子间距变大时, 电流将以指数式增大。而实验结果电阻随温度呈现远大于指数式的增长。Wang 等^[24]也报道了电阻随温度急剧增长, 用电子跃迁引起的电阻指数式增长无法解释。Zhao 等^[25]认为, 当聚合物基体发生体积膨胀时, 结晶相转变为无定形相, 填料向新形成的无定形

区运动,导致填料粒子的浓度相对降低,电阻将沿逾渗曲线向填料减小方向移动,这样可以合理解释电阻随温度呈现远大于指数的增长现象。为了探讨 UHMWPE 基复合材料的 PTC 效应机理,我们进行了样品的体积热膨胀实验。图 3 所示为 UHMWPE/CF(25vol%)样品的体积热膨胀及其伽马射线辐射影响的实验结果。如图可见,随温度增长,样品相对体积变化率逐渐增加,在 130℃ 附近出现体积的突变跃升,这是由于在 UHMWPE 熔点附近,结晶熔融引起体积膨胀。这与 PTC 效应曲线具有相似的变化趋势,因此可以说体积热膨胀是影响 PTC 效应的一个重要因素。但是体积膨胀引起的相对体积变化率最大为 20%,而电阻率的突变达到 10^{10} ,说明体积膨胀不是唯一制约因素。伽马射线辐射后,样品呈现相似的体积变化曲线,但低于熔点温度时相对体积变化率小于原始样品,表明伽马射线辐射处理后由于交联结构的制约作用,体积膨胀系数降低。而在熔点附近相对体积变化率大于原始样品,这表明样品结晶度增加引起的体积膨胀率增大。

2.2.2 UHMWPE/NiCF 体系

为了提高复合材料的导电性能,我们对导电填料 CF 进行了表面化学镀镍,制备了镀层均匀的 NiCF。镀层厚度为 100~150nm, NiCF 的导电性达到 $10^5 \sim 10^6 \text{ S/cm}$ 。

UHMWPE/NiCF 复合体系的逾渗阈值约为 3vol%, 为了获得理想的 PTC 材料,应该采用比逾渗阈值略高的填料浓度,这里我们重点讨论 NiCF 填充量为 4vol% 的导电复合材料的 PTC 效应。图 4 所示为不同辐射剂量(0, 100, 200, 300, 500kGy)时 UHMWPE/NiCF(4vol%)材料电阻率与温度的关系曲线。由图可见,未辐照样品在 PTC 转变后有明显的 NTC 现象,转变温度约 140℃。而伽马射线辐射后,PTC 效应显著提高。100kGy 的样品 NTC 效应明显减弱,200kGy 和 300kGy 辐照样品则完全消除了 NTC 现象,而且 PTC 强度大大提高。最佳 PTC 效应出现在 300kGy 的样品,室温电阻率比未辐射样品稍有降低,PTC 强度超过 10^{10} ,但 500kGy 辐照样品的电阻率随温度增长而缓慢增大。通过 DSC 测试表明,在 300kGy 时 UHMWPE 的结晶度最大,500kGy 时反而下降。

PTC 材料的导电稳定性是一个 PTC 材料的一个重要性能指标。图 5 是 UHMWPE/NiCF(4vol%)样品在 300kGy 辐射时,三次热循环过程的 PTC 曲线。第一次升温过程样品电阻率在 140℃ 时发生急剧跳跃,PTC 强度大约为 10^{10} 。而第二和第三次热循环中 PTC 跳跃温度转移到 120℃ 附近,且室温电阻率升高,PTC 强度有所减弱,但仍然超过 10^8 ,而且两次的电阻曲线重现性好。这是由于第二次热循环的结晶过程发生于第一次的聚合物熔体的降温过程,辐照引起的交联结构限制了 UHMWPE 的重结晶,导致第二次热循环的 PTC 转变温

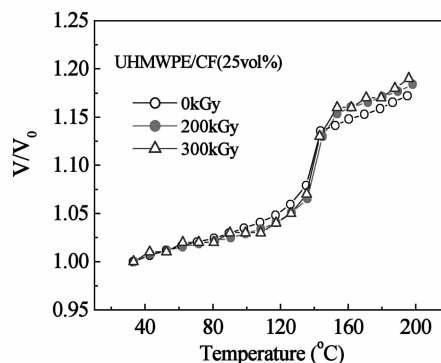


图 3 UHMWPE/CF 复合体系的体积和温度的关系曲线

Figure 3 Relationship between volume and temperature of UHMWPE/CF composites

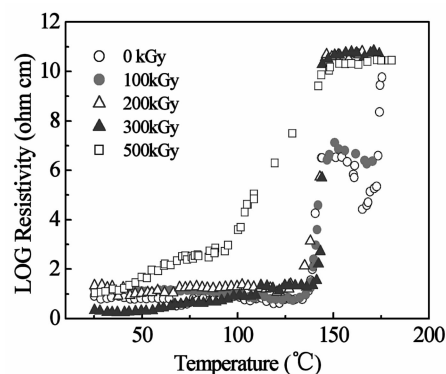


图 4 不同辐射剂量辐照对 UHMWPE/NiCF (4vol%)样品 PTC 效应的影响

Figure 4 Temperature dependence of resistivity at various radiation dose for the UHMWPE/NiCF (4vol%) composites

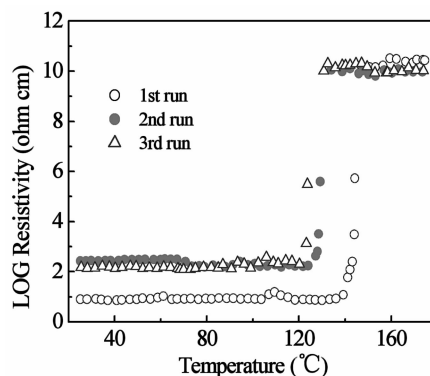


图 5 UHMWPE/NiCF(4vol%)样品在 300kGy 辐照时的热循环 PTC 曲线

Figure 5 Temperature dependence of resistivity for UHMWPE/NiCF(4vol%) composite at several heating runs.

度降低。UHMWPE 的熔融黏度和结晶度很大, NiCF 主要分布于无定形区, 而辐照引发的交联也在无定形区, 因此 NiCF 被束缚在无定形区的交联网络中, 运动受限, 因此辐射交联可以有效消除 NTC 现象并提高材料的热重现性。进一步测试结果显示三个循环后 PTC 效应保持稳定, 样品显示出良好的稳定性。

伽马射线辐射可以在 UHMWPE 基体内产生不溶不熔的三维网状结构, 其中不溶的凝胶可被检出。交联度是表征聚合物交联程度的物理量, 一般用凝胶含量的大小来表示。图 6 所示是样品的凝胶含量随辐射剂量的变化曲线。由图可见, 在辐射剂量低于 300kGy 时, 凝胶含量增长迅速; 当辐射剂量超过 300kGy 后, 凝胶含量增加明显缓慢。聚合物基体中形成的不溶不熔的三维交联网状结构, 使复合材料的 PTC 效应具有良好的重复性和并有效消除了 NTC 行为。

2.2.3 UHMWPE/EMMA/CF 体系

从上述结果看到采用溶液法制备的 UHMWPE/CF 及 UHMWPE/NiCF 体系均可以得到很好的 PTC 材料, 但是 PTC 转变温度较高, 也使其应用范围受限。为了拓宽材料的应用范围, 我们在 UHMWPE 中引入第二聚合物基体相 EMMA, 以制备 PTC 转变温度可调的, 熔体粘度下降的复合材料。EMMA 是一种低分子量、低熔点的共聚物, 具有聚乙烯主链, 侧链含有极性基团。研究结果表明, 这种 UHMWPE/EMMA 复合材料随 EMMA 含量的增加, 即基体比例从 1/1 向 1/3, 1/6 和 1/9 转变, 体系熔融粘度显著下降, 而相同基体比例时 UHMWPE/EMMA/CF 体系的熔融粘度大于 UHMWPE/EMMA 复合体系。因此 EMMA 的加入, 使 UHMWPE/EMMA/CF 三元复合体系的熔融粘度较纯 UHMWPE 体系大幅下降, 有利于 CF 的均匀混合。

我们制备了一系列 UHMWPE/EMMA/CF 三元导电复合材料, 其逾渗阈值约为 18vol%。图 7 所示为 CF 含量为 23.5vol%, 不同基体比例(1/1, 1/3, 1/6 和 1/9)的三元导电复合材料的 PTC 效应。由图可见, 随 EMMA 含量的增加, PTC 强度依次降低, 室温电阻率也逐渐降低, 但基体比例 1/9 时稍有升高。值得关注的是, 这些样品可以分为两组, 基体比例 1/1 和 1/3 的样品呈现明显的双 PTC 效应, 分别对应于 EMMA 和 UHMWPE 晶体熔解温度, 即 CF 在 EMMA 相的逾渗和 EMMA 相在 UHMWPE 相的逾渗组成了体系的双逾渗行为, PTC 强度较高。而基体比例为 1/6 和 1/9 的样品, 双 PTC 效应减弱, 而且 PTC 强度低, 这是由于 CF 优先分散于 EMMA 低粘度相, EMMA 含量高的聚合物基体中形成了大量的导电通路, 聚合物的体积热膨胀无法完全断开 EMMA 相中的导电通路, 从而导致 PTC 强度降低, 而且 PTC 转变温度降低至 EMMA 熔点范围。此外, DSC 热分析表明, 随 EMMA 含量的提高, 体系中 UHMWPE 的结晶度逐渐降低, 表明 UHMWPE 结晶受 EMMA 的干扰, 这与文献^[26]一致。

下面我们以基体比例 1/1 的样品为例来介绍 UHMWPE/EMMA/CF 三元导电复合材料的 PTC 效应及其伽马射线辐射的影响。

图 8 为 UHMWPE/EMMA/CF(1/1, 23.5vol%)样品的 PTC 效应曲线及其伽马射线辐射的影响。

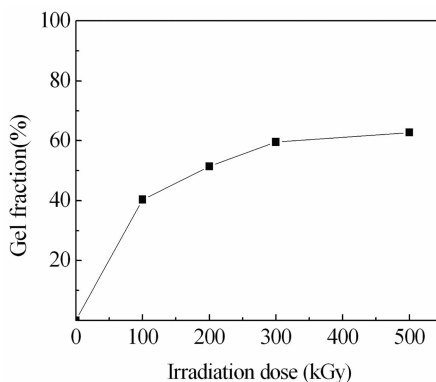


图 6 UHMWPE/NiCF(4vol%)样品凝胶含量随辐射剂量的变化曲线

Figure 6 Gel fraction of UHMWPE/NiCF(4vol%) composites as a function of radiation dose

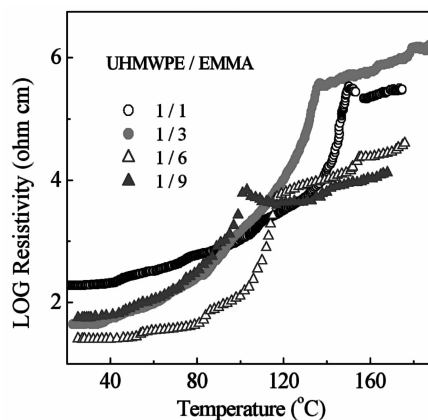


图 7 不同基体比例时 UHMWPE/EMMA/CF (23.5vol%)样品的 PTC 效应

Figure 7 PTC effect of UHMWPE/EMMA/CF (23.5vol%) composite with different matrix ratios

由图可见,随辐射剂量提高,PTC 强度依次增大,在 500kGy 时达到最大值,PTC 强度达到 10^9 ;1000kGy 辐射剂量时 PTC 强度下降,室温电阻率增大,表明过高的辐射剂量 1000kGy 对 PTC 效应具有负面影响。对基体比例 1/1 样品而言,辐射后双 PTC 现象变得不明显,电阻跳跃变得陡峭。另外,基体比例 1/3 样品的 PTC 效应在辐射后双 PTC 效应更加明显,这是 EMMA 含量不同引起的,凝胶含量测试结果表明,纯 UHMWPE 的凝胶含量小于纯 EMMA 凝胶膜的,而基体比例 1/1 样品的凝胶含量则小于 1/3 样品。如图 8(b)所示,UHMWPE/EMMA/CF(1/1,23.5vol%)样品的 PTC 效应经历几次热循环后,PTC 效应保持良好,只是室温电阻率有所升高,但 PTC 强度均大于 10^6 。

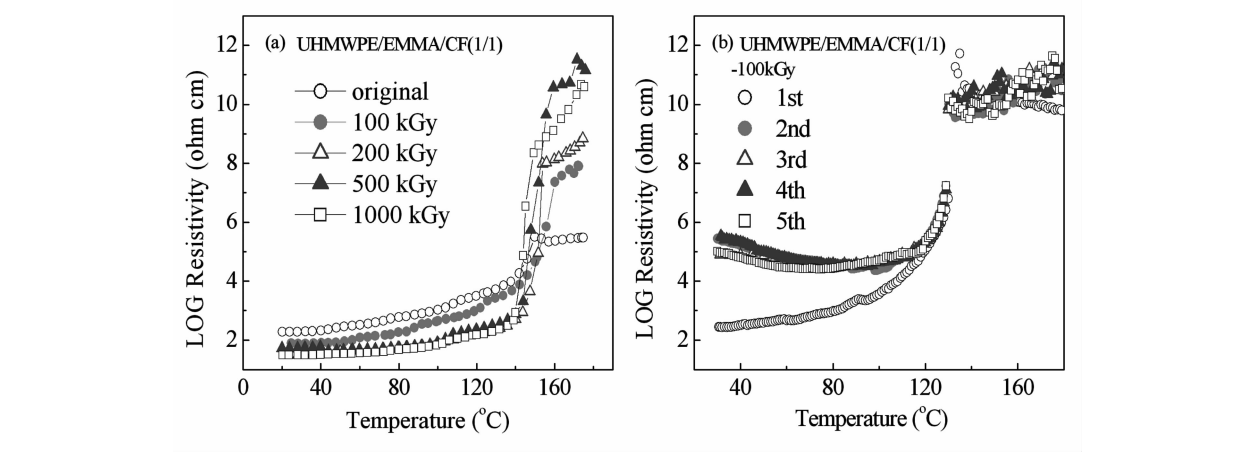


图 8 (a)不同剂量伽马射线处理对 UHMWPE/EMMA/CF(1/1,23.5vol%) 样品 PTC 效应的影响,(b)辐射对重复性的影响

Figure 8 (a)Effect of γ - irradiation with various irradiation doses on the PTC effect of UHMWPE/EMMA/CF (1/1,23.5vol%) composites, (b) Effect of γ - irradiation on the reproducibility of composites

对 UHMWPE/EMMA/CF(1/1,23.5vol%)样品进行多次 DSC 热性能分析,将第二次热循环的升温过程的热性能参数列于表 1 中。随着辐射剂量的增加,EMMA 的结晶熔融温度和热焓值显著降低,而随辐射剂量从 0 增加至 500kGy,UHMWPE 的熔点和结晶度逐渐增大,在 500kGy 达到最大值。但 1000kGy 的辐射样品表现出 UHMWPE 的熔点和结晶度的下降,表明辐射剂量过高会引起会损害材料的热性能。

图 9 所示是 UHMWPE/EMMA/CF(1/1,23.5vol%)样品辐射前后样品的 SEM 图。其中,图 a、b、c、d 分别为 0kGy、200kGy、500kGy 和 1000kGy 辐射样品。图 a 中样品的断面形貌粗糙而松散,含有大量孔洞,CF 松散地堆积于聚合物基体中,UHMWPE 的微纤结构清晰可见。随辐射剂量增加(图 b→d),样品断面结构逐渐变得致密,CF 埋覆于聚合物基体中。CF 拔出的痕迹变少。这表明 CF 和聚合物基体之间的浸润性在伽马射线辐射后有明显改善。界面性能的改善有利于材料内部应力的均匀分布和应力从聚合物基体向填料的有效转移,实验表明伽马射线辐射后材料的力学性能得到提高。

UHMWPE/EMMA/CF(1/1, 23.5vol%)	EMMA		UHMWPE		
	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta h_f(\text{J/g})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta h_f(\text{J/g})$	$X_c/\%$
original	85.6	5.7	131.9	40.8	48.4
100kGy	85.2	5.2	131.5	45.7	54.2
200kGy	84.0	5.9	133.3	50.9	60.4
500kGy	83.7	5.6	134.3	52.9	62.8
1000kGy	84.4	5.0	134.2	44.2	52.5

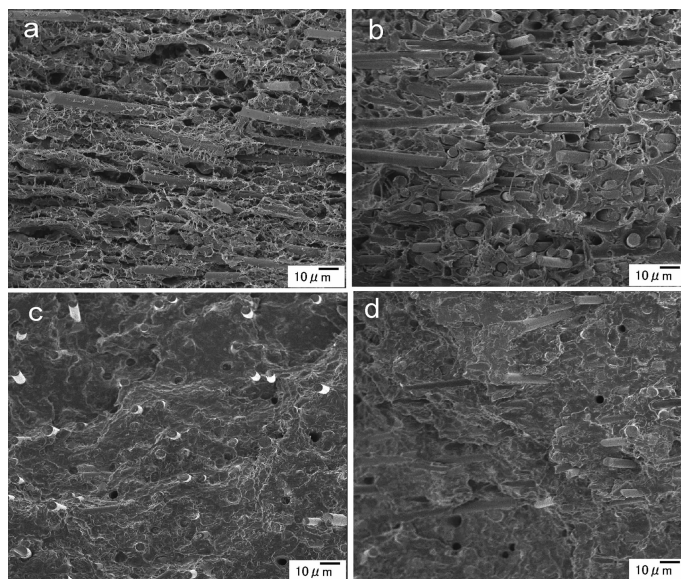


图 9 伽马射线辐射后 UHMWPE/EMMA/CF(1/1, 23.5vol%)样品的 SEM 图

(a)0kGy, (b)200kGy, (c)500kGy, (d)1000kGy

Figure 9 SEM images of UHMWPE/EMMA/CF(1/1, 23.5vol%) composites

(a)original, (b)200kGy, (c)500kGy, (d)1000kGy

2.3 UHMWPE 基复合材料的交流电阻率和介电性能及其伽马射线辐射的影响

对 PTC 效应的研究大多在低压直流条件下进行。而介电分析是从交流电场角度研究复合材料的电学性能,这种材料的电学松弛现象能够提供分子运动、极化和电导机理的信息,是研究结构与性能关系的重要手段。我们重点研究了 UHMWPE 基导电复合材料在升温过程中的交流电阻率和介电常数的变化,以及伽马射线辐射的影响。

图 10 所示为 UHMWPE/NiCF(NiCF=4vol%)复合材料电阻率与温度及频率的关系。由图可见,交流电压条件下材料的电阻率温度曲线与直流时类似,呈现 PTC 特征。当温度低于电阻率跳跃温度时,在整个频率范围内的交流电阻率的值接近恒定,说明此时复合材料具有良好的导电性,导电机理主要是电阻性导电。随着温度升高,聚合物结晶熔融,体积膨胀,其内部 NiCF 导电网络遭到破坏。此时 UHMWPE 基体中的导电通路遭到破坏而断开,形成了无数个微小的电容器,而 UHMWPE 则为填充于电容内的介质。在高温和高频外电场下,电子跃迁能力增强,容易形成隧道电流,表现为电阻率随频率升高而降低,交流电阻的 PTC 强度降低。伽马射线辐射对复合材料交流电阻率有重要影响,如图所示,伽马射线辐射后,在不同频率时样品的电阻率均大于相应的未辐射样品。随辐射剂量增加,电阻率跳跃温度逐渐降低,500kGy 时迁移至 50℃ 附近,表明伽马射线辐射后 UHMWPE 的结晶尺寸减小。

如图 11 所示为复合材料的介电常数与温度和频率的关系曲线,分别为未辐射样品和 100、200、300kGy 辐射剂量的样品。由图可见,未辐射样品介电常数很小(小于 1)。介电常数与聚合物基体的极性有关,极性聚合物的介电常数高,超高分子量聚乙烯属于非极性聚合物,因此纯聚乙烯及其复合材料的介电常数都很低。未辐射样品的介电常数在温度低于 120℃ 时几乎保持平行于较高值,在 120℃ 处发生转折,急剧降低。 $10^3 \sim 10^6$ Hz 范围的介电常数几乎相等,而低频和高频的介电常数较大。伽马射线辐射后样品的介电常数大大提高,并随频率提高逐渐降低,与未辐射样品相似,在 120℃ 处出现转折降低,并趋于一定值。这是由于聚合物基体在 120℃ 附近发生相转变,晶体熔融,体积膨胀,聚合物基体中的导电通路受到破坏,导电性能降低,因此复合材料的介电常数在高温时明显下降。

图 12 为 UHMWPE/EMMA/CF(1/3, 23.5vol%)三元复合体系及其 1000kGy 辐射样品的交流电阻率与频率的关系曲线,温度范围 30~150℃,升温速率为 5℃/min。由图可见,未辐射样品交流电阻率曲线可以分为两部分——低温和高温组分。温度低于 80℃ 时,在低频段复合体系以电阻性电导机理为主,

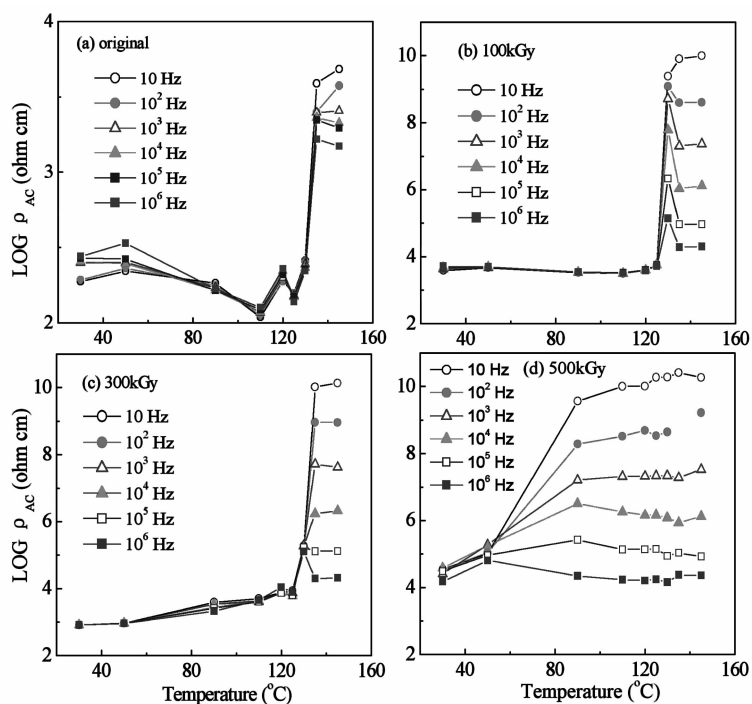


图 10 UHMWPE/NiCF 复合材料的交流电阻率与温度的关系

Figure 10 Logarithmic plots of the AC resistivity of UHMWPE/NiCF composites versus temperature at indicated frequency and irradiation doses

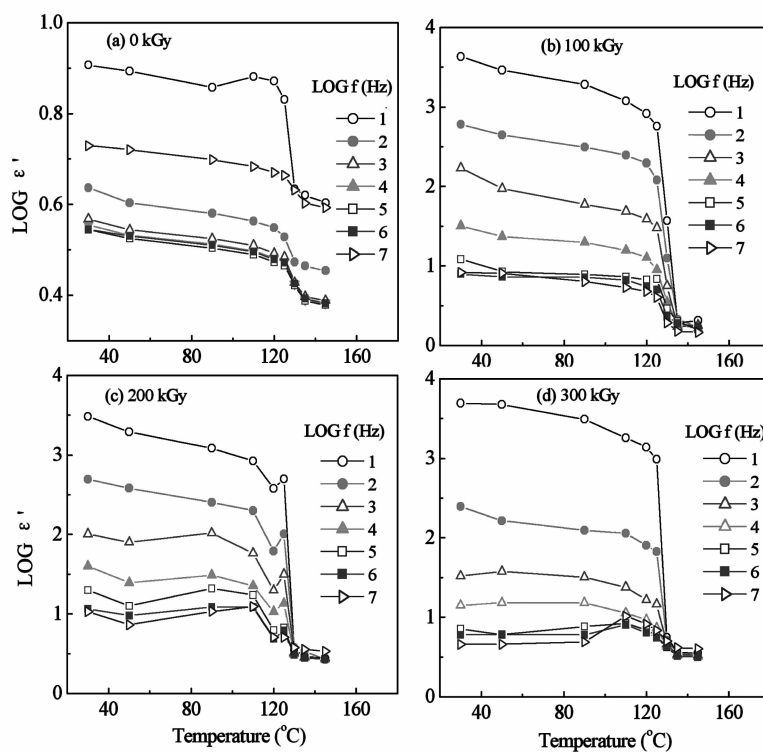


图 11 UHMWPE/NiCF 复合材料的介电常数与温度的关系

Figure 11 Logarithmic plots of permittivity versus temperature of UHMWPE-NiCF composites

随频率提高导电机理转为电容性导电。而且,随温度升高至 75℃,低频段电阻率逐渐升高,电容性导电

的转变点频率逐渐降低。在较低温度下,体系内导电通路保持稳定,为电阻性电导,随温度提高,EMMA微小结晶开始熔融,导电通路逐渐断开,形成无数微电容,在交流电场下为电容性电导。经伽马射线 1000kGy 辐射后的样品具有相似的交流电阻率温度曲线,但 80℃ 时电阻率曲线出现直流电阻平台,且电阻、电容型导电的转变点频率增大,表明伽马射线辐射形成的交联结构稳定了体系内的导电通路。

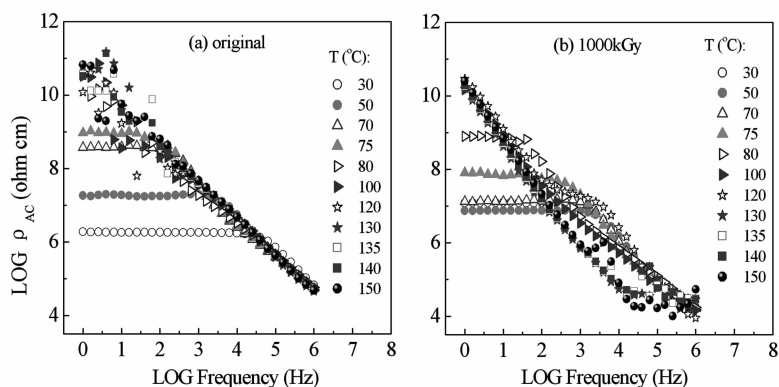


图 12 UHMWPE/EMMA/CF(1/3, 23.5 vol%) 及 1000kGy 辐射样品的电阻率与频率的关系
Figure 12 Logarithmic plots of the AC resistivity of UHMWPE/EMMA/CF(1/3, 23.5 vol%) composites versus frequency at indicated temperature and irradiation doses

图 13 为 UHMWPE/EMMA/CF(1/3, 23.5 vol%) 未辐射及 1000kGy 辐射后材料介电常数与频率的关系。图 14 为 UHMWPE/EMMA/CF(1/3, 23.5 vol%) 及其 1000kGy 辐射样品的介电损耗与频率的关系曲线。由图可见,未辐射样品的介电常数随频率提高而降低,尤其在低频段变化明显,这是典型的界面极化特征。而随温度的提高,介电常数逐渐降低。随温度升高,低频范围内介电常数的强烈分散以及介电损耗未出现损耗峰,这是典型的载流子系统的特征^[27]。伽马射线辐射后样品的介电常数具有与未辐射样品类似的变化趋势,值得注意的是,辐射后样品都存在一个共同现象,如 1000kGy 样品在 70℃ 和 130℃,分别对应于 EMMA 和 UHMWPE 的熔点,介电常数出现大幅降低而不稳定,这可能由于结晶的熔融导致导电性能突然下降所致,具体原因需要进一步研究。

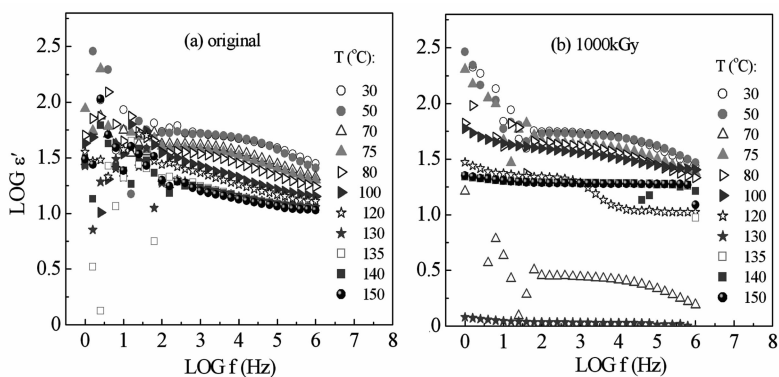


图 13 辐射前后的 UHMWPE/EMMA/CF(1/3, 23.5 vol%) 样品的介电常数与频率的关系
Figure 13 Relationship of dielectric permittivity versus frequency for UHMWPE/EMMA/CF(1/3, 23.5 vol%) composites before and after gamma irradiation

对未辐射样品而言,在温度低于 80℃ 时,介电损耗在低频段随频率提高而线性降低,这是直流电导的标志。而在温度高于 80℃ 时,聚合物基体中电荷载流子运动能力提高,界面极化效应为主。伽马射线辐射后,样品的介电损耗曲线与未辐射样品具有相似的特征,但在温度高于 80℃ 时的低频段,仍可以观察到介电损耗线性降低的直流电导特征。这表明伽马射线辐射交联结构起到稳定导电通路的作用。在高温高频段,由于载流子运动能力增强,介电损耗降低。

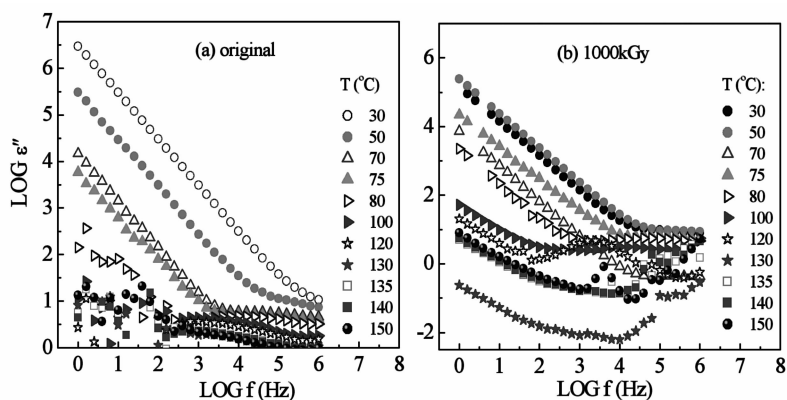


图 14 伽马射线辐射前后 UHMWPE/EMMA/CF(1/3, 23.5vol%)样品的介电损耗与频率及温度的关系

Figure 14 Logarithmic plots of dielectric loss versus frequency at indicated temperature and irradiation doses for UHMWPE/EMMA/CF(1/3, 23.5vol%)composites

2.4 UHMWPE 基复合材料的自发热性能及其伽马射线辐射的影响

PTC 材料的自发热性能是通过焦耳热效应将电能转变为热能。下面以 UHMWPE/EMMA/CF(1/1, 23.5vol%)样品为例讨论其自发热性能及其伽马射线辐射的影响。

图 15 所示为 UHMWPE/EMMA/CF(1/1, 23.5vol%)样品的表面温度 T_s 和电流 I 随时间 t 和外加电压 V 变化曲线。由图可见,当 $V < 10V$ 时,表面温度增长不明显;当 $V \geq 10V$ 时,样品表面温度随外加电压的增加而增大,随时间的延长,表面温度先快速增长,然后逐渐变平缓,最后达到一平衡值。相应的 I 则在 $V \geq 15V$ 时,随 V 增加先快速增长,然后降低至平衡状态值。文献^[28]曾报道 HDPE/CB 复合材料的焦耳热效应,存在一临界外加电压,大于此临界电压时样品表面温度随外加电压增长而明显增长。样品的表面温度反映了复合材料体系的焦耳热效应和焦耳热向表面扩散时材料的热传导性。热量通过结构致密的结晶相的热传导率远大于通过结构松散的无定形相的传导速率。有效的热传导不仅与填料粒子的导热能力有关,还与填料与聚合物基体之间的接触有关^[29]。

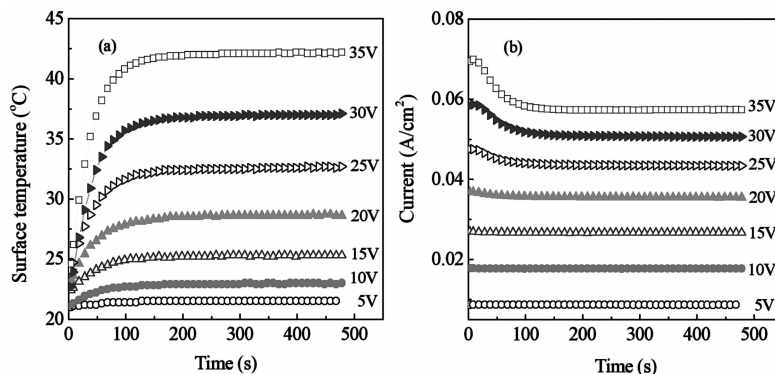


图 15 UHMWPE/EMMA/CF(1/1, 23.5vol%)样品的表面温度 T_s 和电流 I 随时间 t 的变化. (a) $T_s - t$, (b) $I - t$

Figure 15 Time dependence of surface temperature T_s and current of UHMWPE/EMMA/CF(1/1, 23.5vol%) composite with various applied voltages. (a) $T_s - t$, (b) $I - t$

$T_s - t$ 和 $I - t$ 曲线都在 100s 时间范围内达到平衡状态,表明材料较高的热转换效率。Isaji 等^[30,31]的研究表明,UHMWPE/LMWPE/MWNT 和 UHMWPE/EMMA/NiCF 分别在 50s 和 40s 内温度达到平衡值,表明更高的热转换效率。与 $I - t$ 曲线的平衡阶段不同, $T_s - t$ 曲线的平衡阶段体现了由于热传导过程引起的温度的时间滞后效应。与金属材料的热传导性质不同,聚合物复合材料的表面温度不会因电流增加而迅速增大,材料表面温度的增长滞后于内部温度。当在外加电压下,由于焦耳热效应材料内

部温度增大,从而发生体积膨胀,电阻增长,电流降低。当热膨胀达到特定外加电压时的最终状态时, T_s 和 I 也达到特定的平衡状态。

伽马射线辐射后,材料的自发热性能得到明显提高。图 16 所示为 UHMWPE/EMMA/CF(1/1, 23.5vol%)样品 T_s 和 I 与辐射剂量及 V 的关系曲线,其中辐射剂量分别为 0、100、200、500 和 1000kGy,外加电压范围为 1~35V,间隔 5V。由图可见,样品表面温度随外加电压增长而提高。在相同的 V 下, T_s 随辐射剂量增加显著提高,其最大值出现在 1000kGy。图(b)所示为样品 I 变化曲线。辐射剂量 ≤ 100 kGy 时,样品的电流随外加电压近似呈线性变化,遵循欧姆规律。当辐射剂量 ≥ 200 kGy 时,电流电压曲线在低压段遵守欧姆定律,而高压段则偏离欧姆行为。电流值随电压增加而降低的现象是 PTC 材料自我调节的特征,El-Tantawy^[32]曾报道了橡胶/超导陶瓷复合材料相似的表面温度和电流曲线。辐射剂量 1000kGy 时样品电流值低于 500kGy 的,表明过高剂量辐射导致聚合物基体的电阻率增加。

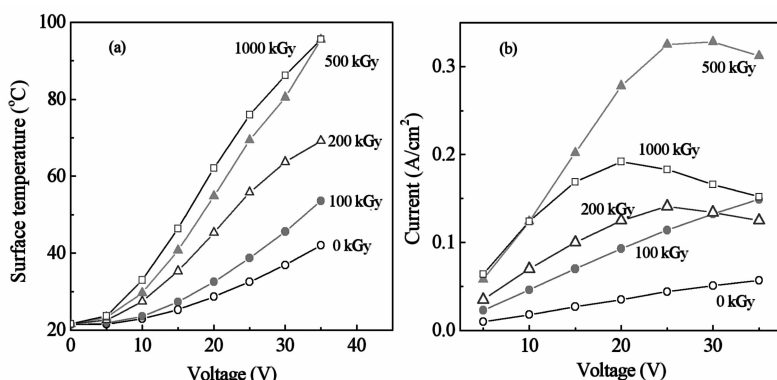


图 16 UHMWPE/EMMA/CF(1/1, 23.5vol%)样品在不同辐射剂量时的表面温度和电流与外加电压的变化曲线。(a) T_s-V , (b) $I-V$ 。

Figure 16 Voltage dependence of surface temperature and current of PEEM11 composites with various irradiation doses. (a) T_s-V , (b) $I-V$ 。

3 结论

本文介绍了以 CF 和 NiCF 为导电填料, UHMWPE 及 EMMA 为聚合物基体, 采用溶液法制备的三种 UHMWPE 基导电复合材料 UHMWPE/NiCF、UHMWPE/CF 和 UHMWPE/EMMA/CF, 对复合材料进行了伽马射线辐射处理, 探讨了 UHMWPE 基二元及三元复合体系的 PTC 效应、介电性能和自发热性能。结果表明, 以 NiCF 为导电填料制备的复合材料的逾渗阈值非常低, 达到 3vol%, 且得到了理想的 PTC 效应, PTC 强度达到 10^{10} 。伽马射线辐射能有效提高材料的 PTC 效应, 消除 NTC 效应, 提高 PTC 效应的重复性。UHMWPE/EMMA/CF 三元复合材料的研究表明, 随 EMMA 含量提高, PTC 转变温度降低, 这有利于制备转变温度可调的 PTC 材料。自发热性能的研究表明, 伽马射线辐射可有效提高材料的表面温度及自发热性能。

参考文献:

- [1] Yang G C, Teng R R, Xiao P. Polym Comp, 1997; 18(4): 477~483.
- [2] Narkis M, Ram A. Polym Eng Sci, 1978, 18(8): 649~653.
- [3] Narkis M, Vacam A. J Appl Polym Sci, 1984, 29(5): 1639~1652.
- [4] Zhang J, Zheng Q, Yang Y, Yi X. J Appl Polym Sci, 2002, 83(14): 3112~3116.
- [5] Lee M G, Nho Y C. Radiat Phys Chem, 2001, 61(1): 75~79.
- [6] Kim J, Kang P H, Nho Y C. J Appl Polym Sci, 2004, 92(1): 394~401.
- [7] Xi Y, Ishikawa H, Bin Y, Matsuo M. Carbon, 2004, 42: 1699~1706.
- [8] Feng J Y, Chan C M. Polymer, 2000, 41: 4559~4565.

- [9] Chan C M, Cheng C L, Yuen M M F. *Polym Eng Sci*, 1997, 37(7): 1127~1136.
- [10] Zhang C, Ma CN, Wang P, Sumita M. *Carbon*, 2005, 43:2544~2553.
- [11] Mierczynska A, Friedrich J, Maneck H E, Boiteux G, Jeszka J K. *Central Eur J Chem*, 2004, 2(2):363~370.
- [12] Gao J F, Li Z M, Peng S, Yan D X. *Polym Plast Technol Eng*, 2009, 48:478~481.
- [13] Bin Y, Xu T, Matsuo M. *Carbon*, 2002, 40: 195~199.
- [14] Chen Q, Xi Y, Bin Y, Matsuo M. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2008, 46:359~369.
- [15] Xi Y, Yamanaka A, Bin Y, Matsuo M. *J Appl Polym Sci*, 2007, 105: 2868~2876.
- [16] Jia W, Chen X, Li S. *J Appl Polym Sci* 1996, 60(13): 2317~2320.
- [17] Xu CY, Bin YZ, Agari Y, Matsuo M. *Colloid Polym Sci*, 1998, 276:669~679.
- [18] Vilcakova J, Saha P, Quadrat O. *Eur Polym J*, 2002, 38(12): 2343~2347.
- [19] Yacubowicz J, Narkis M, Benguigui L. *Polym Eng Sci*, 1990, 30:459~468.
- [20] Klason C, Kubat J. *J Appl Polym Sci*, 1975, 19(3): 831~845.
- [21] Yi X S, Shen L, Pan Y. *Comp Sci Tech*, 2001, 61(7): 949~956.
- [22] Carmona F. *Solid State Commun*, 1984, 51(4):255~257.
- [23] Ohe K, Natio Y. *J Appl Phys*, 1971, 10(1): 99~108.
- [24] Wang B X, Yi X S, Pan Y, Shan H F. *J Mater Sci Lett*, 1997, 16(24): 2005~2007
- [25] Zhao Z D, Yu W X, He X J, Chen X F. *Mater Lett*, 2003; 57(20): 3082~3088
- [26] Ma L, Azuma M, He C, Suzuki T, Bin Y, Matsuo M. *Macromolecules*, 2004(37):7673~7682.
- [27] Soares B G, Leyva M E, Barra G M O, Khastgir D. *Eur Polym J*, 2006, 42: 676~686.
- [28] Song Y H, Pan Y, Zhen Q, Yi X S. *J Polym Phys Part B: Polym Phys*, 2000, 38: 1756~1763.
- [29] Chung D D L. *Appl Therm Eng*, 2001, 21(16):1593~1605.
- [30] Isaji S, Bin Y, Matsuo M. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2009, 47(13): 1253~1266.
- [31] Isaji S, Bin Y, Matsuo M. *Polymer*, 2009, 50:1046~1053.
- [32] El-Tantawy F. *Eur Polym J*, 2001, 37:565~574.

Study on Electrical and Self-heating Properties of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene-based Conductive Composites

BIN Yuezhen*, CHEN Ru, ZHANG Rong, TANG Ping, MATSUO Masaru

(*Department of Polymer Science and Material, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

Abstract: Ultra-high molecular weight polyethylene(UHMWPE) possesses outstanding properties. Carbon fiber (CF) and nickel carbon fiber (NiCF) filled UHMWPE blends of UHMWPE/CF, UHMWPE/NiCF and UHMWPE/EMMA/CF composites were prepared by gelation/crystallization method, and after then gamma ray irradiation was performed on which at room temperature. The attention was focused on the electrical and self-heating properties of composites. Such equipment as DSC, SEM, WAXS and DMA were utilized to measure and characterize the composites. Results demonstrated that minimum percolation threshold value of 3vol% was obtained for UHMWPE/NiCF composites with NiCF as filler. Suitable level of gamma ray irradiation is effective to improve both the PTC effect and self-heating properties of composites. The dielectric properties of composites revealed the relationship between AC resistivity, temperature and frequency.

Key words: Ultra-high molecular weight polyethylene; PTC effect; Self-heating properties; Gamma ray irradiation