

Influence of Process on Microstructure and Properties of PE/TiB₂ Composites

Yilin Du¹, Jianfeng Wang², Wenzhao Shi², Xiaodong Du^{2*}

¹Hefei No. Eight Senior High School, Hefei

²School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei

Email: *hfutdxd@126.com

Received: Nov. 24th, 2014; revised: Dec. 13th, 2014; accepted: Dec. 20th, 2014

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The PE/TiB₂ electric conductive composites were prepared by melting blending process. The influences and causes of process on the room-temperature resistivity, positive temperature coefficient (PTC) of PE/TiB₂ composites were investigated. The results show that the composites have better properties after molded with 6 - 12 MPa at 150°C - 170°C for 15 min, followed by cooling for 30 min.

Keywords

Titanium Diboride, PTC Effect, Thermostability, Conductive Polymer Composites

工艺条件对PE/TiB₂复合材料组织和性能的影响

杜怡林¹, 王建峰², 施文照², 杜晓东^{2*}

¹合肥市第八中学, 合肥

²合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥

Email: *hfutdxd@126.com

收稿日期: 2014年11月24日; 修回日期: 2014年12月13日; 录用日期: 2014年12月20日

*通讯作者。

摘要

采用熔体共混法制备了聚乙烯/二硼化钛导电复合材料。研究了不同工艺条件对PE/TiB₂复合体系室温电阻率、PTC强度的影响及成因。并从组织结构方面研究了工艺对PTC性能的影响。结果表明,制备良好性能的PE/TiB₂复合材料的最佳模压条件是:模压压力为6~12 MPa,模压温度为150℃~170℃,模压时间选用15分钟,模压后的冷却时间为30分钟。

关键词

二硼化钛, PTC效应, 热循环稳定性, 导电复合材料

1. 前言

由导电添加剂与聚合物构成的有机正温度系数(PTC)导电材料是当前发展极为迅速的功能高分子材料之一[1]。复合型导电高分子材料的性能主要取决于导电粒子在其中长程相关而形成的导电逾渗通道或网络,而体系中逾渗网络的形成及完善与聚合物大分子链的运动行为、聚合物的聚集态结构以及在聚合物中的分布状况密切相关[2]。因此这类材料的制备工艺对材料的性能影响很大。不同结构的导电填料,对复合材料 PTC 性能的影响机制不同。为了拓宽 PTC 材料的应用领域,本课题组尝试利用具有超高导电性能的二硼化钛制备 PTC 导电复合材料。文献对聚乙烯/炭黑复合材料的制备及工艺研究较多,但二硼化钛的六方晶系层状结构不同于炭黑的网状结构,且粒径、吸附性等特性也与炭黑有较大差别,所以有必要进行系统的研究。本研究以 PE/TiB₂ 复合体系为对象,研究加工工艺对复合体系组织与性能的影响。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

主要实验原料包括:高密度聚乙烯(HDPE)T50-2000:熔点 135℃,变形温度为 76℃,熔融指数为 20 g/10 min,维卡软化点 123℃,密度 0.953 g/cm³;低密度聚乙烯(LDPE):熔点 110℃,变形温度为 76℃,熔融指数为 24 g/10 min,维卡软化点 89℃,密度 0.924 g/cm³;二硼化钛(TiB₂):粒径 5~8 μm,电阻率 14.4 × 10⁻⁸ Ω·m,含量大于 99%,宁夏机构研究所生产;超导炭黑(CB):粒径 33 nm,密度 1.8 g/cm³;其它辅助填料包括:硬脂酸钡(润滑剂)、1010 抗氧剂、十溴二苯乙烷(阻燃剂)、乙烯基三甲氧基硅烷(偶联剂)等,均为工业级原料。

2.2. 样品制备

将一定质量配比的 HDPE 与 TiB₂ 及其它辅助填料组成的混合物加入 SK160 型双辊混炼机上混炼,混炼温度 160℃~180℃,混炼时间 25~30 min。将混炼好的 PE/TiB₂ 复合材料加在已放入特制金属膜的自制模具中,在 HX100-400 × 400 × 2 型平板硫化机上模压成型。样品形状为直径 Φ22 mm,厚度 3 mm 的圆形薄片。PE/TiB₂ 复合材料体系的组成如表 1。

Table 1. Component of PE/TiB₂ composite material

表 1. PE/TiB₂ 复合材料各组分的质量百分数

原料	HDPE	LDPE	TiB ₂	阻燃剂	硬脂酸钡	抗氧剂 1010	偶联剂
Wt%	30	14	45	10	1.5~2	0.1~0.3	0.1~2

2.3. 样品性能测试

模压好的样品在室温下放置 24 小时后用 UNI-T 型数字万用表测量其室温电阻率；将试样两端电极焊上导线，然后放入 101-0 型恒温干燥箱中用自制微机控制的阻温测试仪测定电阻 - 温度曲线，升温速率是 2°C/min。对试样多次升温测试，比较 PTC 强度的变化及 PTC 效应的稳定性。样品用液氮冷冻后，在脆断的截面上镀金，用 JEOL JSM 6490LV 型日立扫描电子显微镜分析断口的 SEM 形貌。

3. 结果与讨论

3.1. 模压压力对样品室温电阻率和 PTC 强度的影响

在模压温度 150°C、模压时间 15 分钟和模压后样品温度降到室温所用时间为 30 分钟条件下，考察模压压力对样品室温电阻率及 PTC 强度的影响，结果如图 1 所示。

由模压压力和室温电阻率的关系曲线知，模压压力对 PE/TiB₂ 复合材料的室温电阻率有很大的影响。由导电复合材料单轴压力 - 电阻特性的唯象模型[3]，可以推出，如果模压压力太小，TiB₂ 聚集体本身不易发生形变，结构不受破坏，TiB₂ 在复合材料中也很少发生迁移行为，这样由导电填料 TiB₂ 相互接触形成的导电链就相对少些，复合材料表现出的室温电阻率就稍大；当压力由小逐步增大时，压缩作用使 TiB₂ 聚集体在轴向方向上相互靠近接触而产生新的导电通路，复合材料导电网络进一步完善，导致电阻率随应变的增大而降低。进一步加压时，基体大分子的横向滑移变得显著，驱使 TiB₂ 聚集体沿横向滑移，使轴向的部分接触点断开，临时导电网络(主要是轴向方向上的导电链)受到损伤破坏，导致电阻率增加。压力太大，也会使 TiB₂ 较易于发生迁移，从而导致复合材料中已经形成的 TiB₂ 导电链发生临时的部分断裂，这些变化有不可逆的性质，从而导致复合材料的室温电阻率增加。只有当模压压力适中时，才既有利于 TiB₂ 在复合材料中可以进行适度的迁移，进入到 PE 的结晶区中并形成在低温下较难形成的晶区导电链，又不至于使 TiB₂ 太易于迁移而过多的发生 TiB₂ 的团聚现象而使形成的总导电链减少，并使已形成的 TiB₂ 导电链被部分破坏掉。实验结果显示(如图 1)，要使实验样品的室温电阻率小，合适的模压压力在 6~12 MPa 之间。

由图 1 所示，不同压力下样品的 PTC 强度变化很小，在所取的压力范围内，样品 PTC 强度的最大值与最小值仅差 0.25。要使样品的 PTC 强度尽可能大，在硫化机上压片时合适的模压压力为 10 MPa 左右，与室温电阻最小时的模压压力最佳取值范围一致。分析其原因是当模压压力达到一定程度时，PE/TiB₂

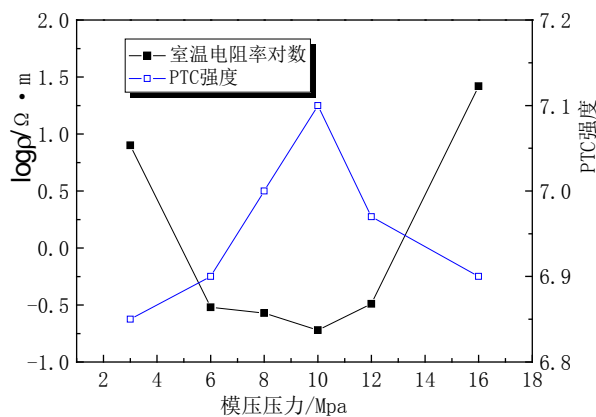


Figure 1. Influence of mould pressing pressure on room temperature resistivity

图 1. 模压压力对 PE/TiB₂ 复合材料室温电阻率的影响

复合材料的组织致密性很好，而压力的提高并没有改变聚合物的结晶程度，所以在此温度范围内试样的 PTC 强度并没有改变多少。而当模压压力为 10 MPa 附近时，试样的室温电阻最小，所以 PTC 强度相对较大。

3.2. 模压温度对样品室温电阻率和 PTC 强度的影响

3.2.1. 模压温度与样品室温电阻率及 PTC 强度的关系

取模压压力为 10 MPa、模压时间 15 分钟和模压后样品温度降到室温所用时间为 30 分钟条件下，考察不同模压温度对样品室温电阻率及 PTC 强度的影响，结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出，不同模压温度对样品室温电阻率及 PTC 强度的影响是很大的。从实验结果发现，模压温度小于 150℃时，样品的室温电阻率随模压温度的升高而下降，当模压温度在 150℃~160℃之间时，试样的室温电阻率较小，随后样品的室温电阻随模压温度的升高而增加。在 130℃~170℃的模压范围内，PTC 强度的最大值与最小值之间相差 2.1，在模压温度为 160℃时样品的 PTC 强度最高，随后样品的 PTC 强度有所降低。当模压温度在 130℃以下时，此温度低于复合材料的熔融峰对应的温度(135℃)，样品还没有完全熔融，只是有些软化，破碎的复合材料颗粒很难形成完整的交联网络，体系中 HDPE 和 LDPE 晶体仍然可以大量存在，从而限制了高分子链的热运动，并影响 TiB₂ 颗粒在复合材料中的均匀分布，造成 TiB₂ 颗粒的聚集，从而减少 TiB₂ 导电链的数量，造成样品的室温电阻率明显偏大，从而也导致了 PTC 强度较低；当温度达到 170℃以上时，TiB₂ 在样品中比较容易迁移，这样一方面会使部分 TiB₂ 发生团聚现象，导致 TiB₂ 在样品中的分布不均匀；另一方面 TiB₂ 的比较容易迁移也会使形成的导电通道发生暂时的断裂，即 TiB₂ 在复合材料中形成的导电链的密度变小，如果冷却速度快，则会使较高温度下形成的 TiB₂ 不均匀分布不能完全回复到平衡时的均匀分布，并引起样品的室温电阻率也有一定程度的升高，也会引起 PTC 强度的增加。

3.2.2. 不同模压温度试样的 SEM 照片

图 3 的 SEM 结果显示：不同模压温度下压制试样的组织形貌是有很大差别的。图中亮色颗粒部分代表分散在复合材料中的 TiB₂ 聚集或单个 TiB₂ 颗粒，直径在 5~8 μm 左右。从图 3(a)发现，混炼好后在 130℃温度下压制的样品中 TiB₂ 的分布是不均匀，有局部的团聚现象。分析其原因可能是 130℃温度较低，

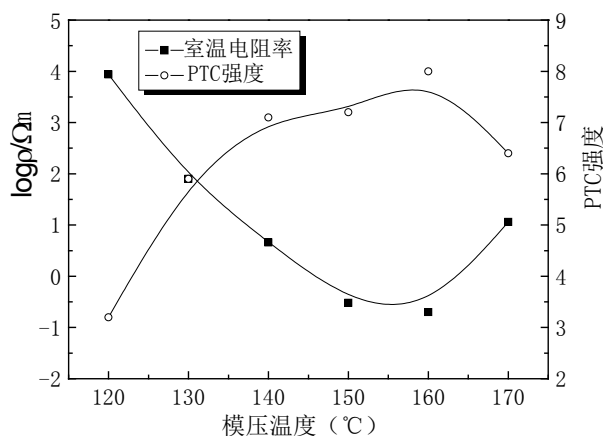


Figure 2. Influence of mould pressing temperature on room temperature resistivity and PTC strength
图2. 模压温度对PE/TiB₂复合材料室温电阻率及PTC强度的影响

TiB₂ 还没有获得足够的能量来发生“自由”迁移，且此时聚乙烯并没有完全熔融，TiB₂ 在 10 MPa 的压力下只是发生局部迁移，所以在基体中分布不均，不利于形成完善的导电通道。图 3(b)显示，模压温度为 160℃时 TiB₂ 能够在聚乙烯基体中自由移动，所以分布比较均匀，TiB₂ 间形成了良好的导电链，此时样品的室温电阻最小，PTC 强度最大。模压温度为 177℃时，聚乙烯大分子链及 TiB₂ 粒子都获得了大量的能量而运动，为了降低聚乙烯与 TiB₂ 之间的界面能，TiB₂ 就会聚集在一起，就会产生图 3(c)中的团聚现象，也会造成导电电路不完善。

3.3. 模压时间对样品室温电阻率和 PTC 强度的影响

取模压压力为 10 MPa、模压温度为 150℃和模压后样品温度降到室温时所用时间为 30 分钟的条件，考察模压时间对样品室温电阻率及 PTC 强度的影响，如图 4 所示。

从图 4 可以看出，在所选定的实验条件下，模压时间对样品室温电阻率的影响相对较小，而且在模压 15 分钟后各样品的电阻率变化不大，说明 TiB₂ 在 HDPE、LDPE 基体中经过 15 分钟即可达成分布平衡。但要使复合材料的室温电阻率尽可能的小，并适当提高工作效率，合适的模压时间是 15~30 分钟。由于自制模具的缺陷，为防止复合材料在高温下从模具中溢出，本课题采用的模压时间为 15~20 min。

模压时间对样品的 PTC 强度影响较小。在所选定的模压时间范围内 PTC 强度的最大值与最小值之间相差 0.7 左右。这是由于不同的热模压时间，对复合材料而言就有不同的热历史，而不同的热历史对 TiB₂

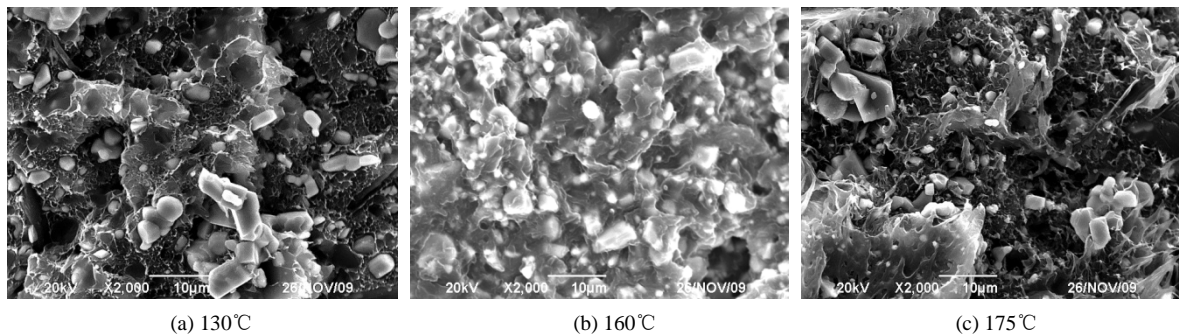


Figure 3. SEM images in different mold press temperature

图3. 不同模压温度SEM照片

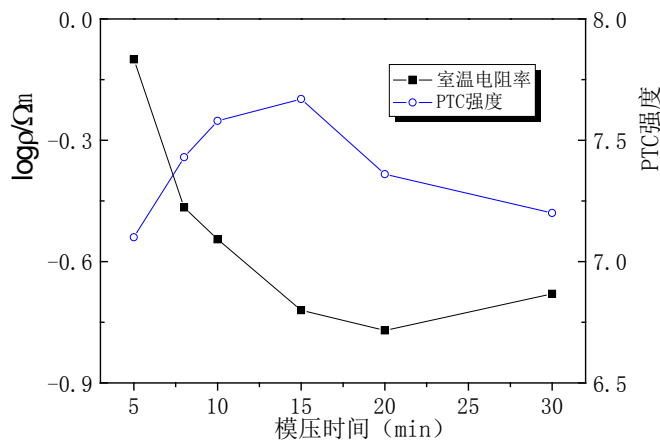


Figure 4. Influence of mould pressing time on room temperature resistivity

图4. 模压时间对 PE/TiB₂ 复合材料室温电阻率的影响

在复合材料中的分布有一定的影响,从而使复合材料的电阻率有较小的变化。要使 PTC 强度较大,合适的模压时间是在 15 分钟左右,与模压时间对样品室温电阻率的影响基本吻合。

3.4. 冷却时间对样品室温电阻率和 PTC 强度的影响

对于热压成型的 PE/TiB₂ 复合材料,直接冷却不能形成完善的结晶结构,热处理主要的作用是利用改善外界条件,使得基体材料内形成完善的结晶结构,从而改善复合材料的各项性能[4]-[9]。

为了验证理论推测的合理性我们设计了实验进行研究,使用高密度聚乙烯、低密度聚乙烯和二硼化钛(含量为 50 wt%)进行共混,在一定条件下(模压压力 10 MPa、模压温度 150℃、模压时间 15 min)模压成型后,在不同的冷却时间下冷却。冷却时间对室温电阻率和 PTC 强度的影响如图 5 所示。

3.4.1. 冷却时间对样品室温电阻率和 PTC 强度的影响

由图 5 可见,模压后样品冷却到室温所用时间对样品室温电阻率的影响相对较大,电阻率对数最大值与最小值之间相差 2 个数量级以上。当冷却时间从 5 分钟增加到 30 分钟时,室温电阻率随冷却时间的延长而降低;在冷却时间为 30 分钟时室温电阻率最小,为 0.1 Ω·m;随后随冷却时间的延长,室温电阻率逐渐升高。如果是快速冷却,有些分子链段本身来不及运动,导致样品的结晶度降低或结晶不完善,小晶区增多,体积压缩比较小,这相当于减小了 TiB₂ 颗粒的浓度,从而使样品的室温电阻率相对大些。此时,由于快冷导致试样内应力无法释放材料内部产生孔洞等现象。当冷却时间较长时,分子链段运动比较充分,TiB₂ 聚集体有充分的机会发生附聚,甚至发生团聚现象,这样使复合材料中导电颗粒 TiB₂ 分布也不均匀,导致样品的室温电阻率也有所增加。随着冷却时间的增加,试样的结晶趋于完善,结晶度得到提高。根据前面提出的有机 PTC 复合材料导电的机理,由于结晶度的提高,使得导电粒子更多的聚集于无定相和界面之间而导致导电电路均有所增加,所以热处理能够提高室温电导率。要使样品的室温电阻率小,合适的冷却时间是 30 分钟左右。基于这种现象,为了提高高分子链组织的稳定性,在对试样进行阻-温测试之前要进行水煮交联处理。

由图 5 可知,模压后样品在模具中冷却到室温时的时间对样品的 PTC 强度也有一定程度的影响,当冷却时间在 5 min 时,试样的 PTC 强度较低,为 4.3。因为在模压后冷却过程中是聚乙烯结晶区中的 TiB₂ 颗粒向无定型区转移的过程,如果冷却时间过短则在结晶区会残留部分 TiB₂,这样就会使样品非晶区 TiB₂ 含量相对减少,在室温时的电阻率略大。升温后非晶区向晶区转移的颗粒量少也会使样品在高温时的电

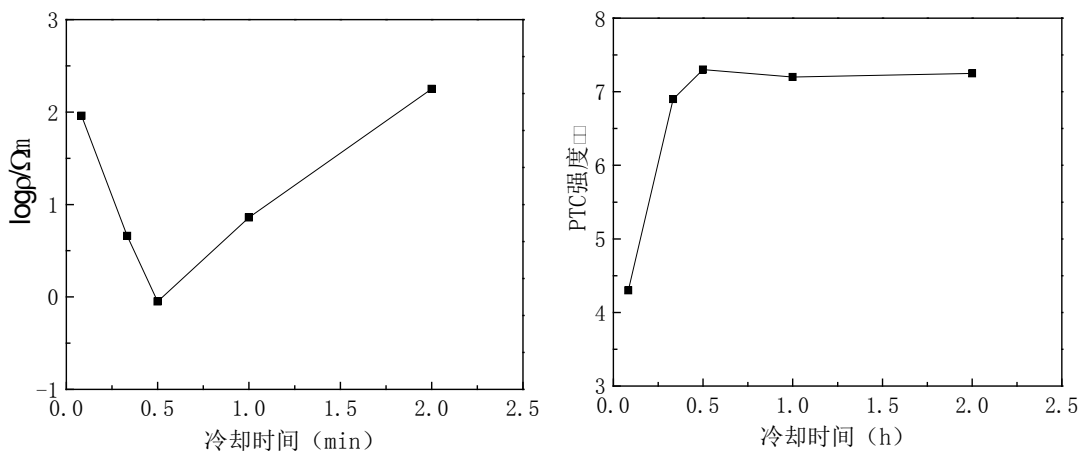


Figure 5. Influence of cooling time on room temperature resistivity and PTC strength

图 5. 样品冷却时间对 PE/TiB₂ 复合材料室温电阻率和 PTC 强度的影响

阻率略小, 这样总的结果是使样品的 PTC 强度降低。当冷却时间由 5 分钟增加到 30 分钟时, PTC 强度也随之提高; 当冷却时间在 20 分钟到 120 分钟时, 样品的 PTC 强度已达到 7.3 左右, 并趋于稳定。当冷却时间由 5 min 增加到 30 min 时, 试样的室温电阻率下降较大, 电阻率对数相差 2 个数量级, 而且由于冷却时间的增加, 聚合物结晶更加完善, 结晶度有所提高, 由于在聚合物熔点附近, 结晶相的膨胀率大于无定形相, 所以结晶度的提高有利于 PTC 强度的提高。当冷却温度继续增加时, 聚乙烯基体结晶基本完善, 所以 PTC 强度也趋于稳定。通过实验结果分析可知, 为了提高生产效率和有高的 PTC 强度, 冷却时间控制在 30 min 即可。

3.4.2. 不同冷却时间试样的 SEM 照片

图 6 是 PE/TiB₂ 复合材料在不同冷却时间的 SEM 图片, 从两幅图对比可以得知: 在快冷的条件下, 填充材料的均匀程度并不如在缓慢冷却的条件下填充材料的均匀程度高。图 6(a)显示, 当对试样进行快速冷却(水冷)时, 复合材料内会形成大的高分子聚集体; 而图 6(b)显示, 当冷却时间足够长时复合材料组织细密, 二硼化钛可均匀的分散在聚乙烯基体中, 而没有形成大的团聚。当高温时, 图 6(b)中的导电链被均匀的断开, 因而能产生较强的 PTC 强度。

4. 总结

1) 模压温度、模压压力和样品冷却时间都对样品的室温电阻率显著性的影响, 而模压时间对样品室温电阻率的影响较小。冷却时间和模压温度对样品 PTC 强度的影响较大。在 130°C~170°C 模压温度范围内, 室温电阻率对数相差 2.6 个数量级, PTC 强度的最大值与最小值之间相差 2.1; 冷却时间对样品的 PTC 强度影响较大, 当冷却时间由 5 分钟增加到 30 分钟时, PTC 强度也由 4.3 提高到 7.3。SEM 照片显示, 冷却时间为 30 分钟的试样与冷却时间为 5 分钟的试样相比, TiB₂ 在基体中的分布更均匀, 复合体系的组织也更加细密。

2) 不同模压温度下 TiB₂ 颗粒在基体中的分布不同, 模压温度太低会限制 TiB₂ 的迁移, 模压温度过高, 会导致 TiB₂ 的团聚, 只有温度适中时, TiB₂ 才会在基体中均匀分布。

3) 制备具有良好性能的 PE/TiB₂ 复合材料的最优模压条件为: 模压压力 10 Mpa, 模压温度 160°C, 模压时间 15 min, 模压后的冷却时间 30 min。此条件下得到的样品室温电阻率为 $10^{-2} \Omega \cdot m$, PTC 强度为 8.1。

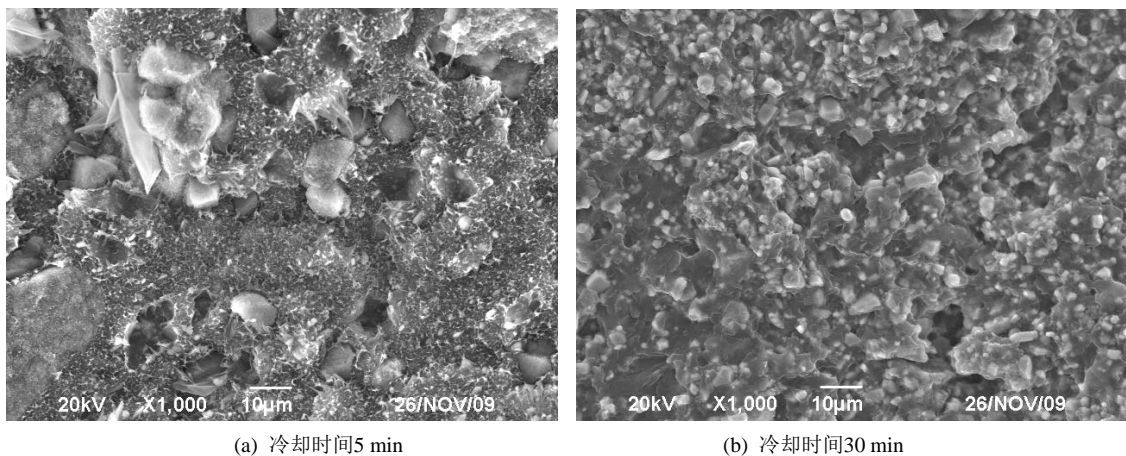


Figure 6. SEM images in different mold cooling time
图6. 不同冷却时间 SEM 图片

基金项目

安徽省教育厅自然科学重点项目(KJ2012 A232)。

参考文献 (References)

- [1] 李斌, 赵文元 (2006) 聚乙烯/石墨复合材料 PTC 效应的研究. *高分子材料科学与工程*, **1**, 158-160.
- [2] 梦雅新, 刘长海, 雷中利, 等 (2004) HDPE/CB 复合体系 PTC 行为的工艺研究. *现代塑料加工应用*, **5**, 5.
- [3] 宋义虎, 郑强, 潘颐, 等 (2000) 单轴压力对高密度聚乙烯/炭黑导电复合材料电阻特性的影响. *高等学校化学学报*, **3**, 475-479.
- [4] 中国科学技术大学高分子物理教研室 (1981) 高聚物的结构与性能. 北京科学出版社, 北京.
- [5] 苏战排, 李长明 (2001) 电力电缆绝缘挤出胀大率对其性能影响的研究. *电线电缆*, **5**, 19-21.
- [6] 宋名实, 杨志洪 (2000) 高分子熔体和浓溶液流变性能的研究. *化学物理学报*, **13**, 699-720.
- [7] 许小秋, 堂德敏, 等 (1999) LLDPE/HDPE 共混体系的结晶动力学及力学性能研究. *高分子材料科学与工程*, **2**, 86-89.
- [8] 王庚超, 骆文鑫, 等 (2000) 成核剂对聚乙烯/炭黑复合物的形态及 PTC 特性的影响. *高分子材料科学与工程*, **3**, 101-103.
- [9] 汪克凤, 麦堪成 (1999) 成核聚丙烯的研究进展. *合成树脂及塑料*, **16**, 49-51.

汉斯出版社为全球科研工作者搭建开放的网络学术中文交流平台。自2011年创办以来，汉斯一直保持着稳健快速发展。随着国内外知名高校学者的陆续加入，汉斯电子期刊已被450多所大中华地区高校图书馆的电子资源采用，并被中国知网全文收录，被学术界广为认同。

汉斯出版社是国内开源（Open Access）电子期刊模式的先行者，其创办的所有期刊全部开放阅读，即读者可以通过互联网免费获取期刊内容，在非商业性使用的前提下，读者不支付任何费用就可引用、复制、传播期刊的部分或全部内容。

