

聚合物基导电复合材料的热敏开关特性*

益小苏 沈烈 潘颐

(浙江大学)

摘 要 聚合物基复合材料 PTC 转变区的电阻率突变与渗流曲线在临界体积分数附近的电阻率突变在导电机制上是同一的。只要复合材料具有近似开关性质的渗流导电特性,室温下填料的体积分数决定 PTC 转变温度及 PTC 转变点的温度系数。

关键词 体积膨胀 热敏开关 PTC 材料设计

分类号 TB332

文章编号 1005-3093(2000)01-0047-04

A MODEL ON THE THERMAL-SWITCH PROPERTY OF CONDUCTIVE PARTICLES FILLED POLYMERS

YI Xiaosu** SHEN Lie PAN Yi

(Department of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

ABSTRACT The volume fraction of conductive particles is a switch from insulator to conductor in the polymeric positive temperature coefficient (PTC) of resistance composite. The thermal volume expansion is a leading factor of the PTC effect. The theory and experiment proved that the conductive mechanism of abrupt resistivity increase at PTC transition range was equivalent as abrupt resistivity increase at the percolation curve close to the critical volume fraction. The prediction results suggested that PTC transition temperature and temperature-coefficient were influenced by the conductive particle loading level, if the composite had percolate conductive character. The PTC materials can be designed by controlling the conductive particle fraction.

KEY WORDS volume expansion, thermal-switch, PTC, materials design

具有正温度系数 (PTC) 的聚合物基导电复合材料,其电阻率随温度上升而增大,在熔点附近急剧增大,具有热敏开关特性。PTC 效应的产生是导电填料和基体的热膨胀系数不同造成的。本文利用理论模型描述和预测聚合物基 PTC 复合材料的热敏开关特性。

* 八六三计划新材料领域资助项目 715-007-0080、国家自然科学基金资助项目 59683003 及浙江省科委九五攻关项目。1999年5月11日收到初稿;1999年6月11日收到修改稿。

本文联系人: 益小苏, 教授, 杭州市 310027, 浙江大学高分子科学与工程系

** To whom correspondence should be addressed

1 实验方法

高密度聚乙烯、碳黑及辅料在 150 °C 下在双辊炼塑机上混炼 10min^[1] 后, 在平板硫化机上热压成片, 模压温度为 160 °C, 压力为 100MPa, 时间为 20min. 将金属网电极热压在片状 PTC 材料的两面, 并在 120 °C 下热处理 15min, 然后切割成测试样品并焊上电极引线. 室温电阻用 7150P 智能万用表测定. 用微机控制的阻温测试仪测定电阻 - 温度曲线, 升温速率为 3~5 °C /min. 体积膨胀用毛细管玻璃膨胀计测定.

2 结果与讨论

2.1 理论模型

描述两相复合材料电导率与导电填料体积分数之间关系的有效介质普适方程 (General Effective - Media Equation, 简称 GEM 方程)^[2,3] 为: $\frac{(1-\phi)(\sigma_m^{1/t}-\sigma^{1/t})}{\sigma_m^{1/t}+A\cdot\sigma^{1/t}} + \frac{\phi(\sigma_f^{1/t}-\sigma_m^{1/t})}{\sigma_f^{1/t}+A\cdot\sigma^{1/t}} = 0$, 其中 $A = \frac{1-\phi_c}{\phi_c}$, ϕ 和 ϕ_c 分别为导电填料的体积分数和临界体积分数, σ 、 σ_m 和 σ_f 分别为复合材料、基体和导电填料的电导率 (电阻率为 $\rho = \sigma^{-1}$), t 为参数.

复合材料电导率与导电填料碳黑的体积分数的关系的实验曲线列于图 1. 用 GEM 方程拟合实验数据, 得到理论渗流曲线和 GEM 方程的四个参数: $t=1.2$, $\sigma_m=2.51\times 10^{-14}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\sigma_f=0.61\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\phi_c=0.161$. 由图可见, 理论渗流曲线的特点是关于对称中心 180° 旋转对称, 临界体积分数对应渗流阈值, 产生近乎开关性的导体-绝缘体转变. 设导电粒子填充的聚合物基复合材料的初始体积为 V_0 , 聚合物的体积为 V_m , 导电填料的体积为 V_f , 空隙的体积 V_a , 则 $V_0=V_m+V_f+V_a$, 导电填料的体积分数为: $\phi = \frac{V_f}{V_f+V_m+V_a}$. 考虑到温度变化对导电填料体积的影响远小于对聚合物的影响和气体的可压缩性, 假设复合材料中孔隙的体积也不随温度变化, 有 $\phi = \frac{V_f}{V_f+V_m(T)}$, 其中 $V_m(T)$ 为温度的函数, V_f 为常数. 进一步可得 $\phi = \frac{\phi_0}{(1-\phi_0)\cdot\frac{V_m(T)}{V_{m0}} + \phi_0}$, 其中 ϕ_0

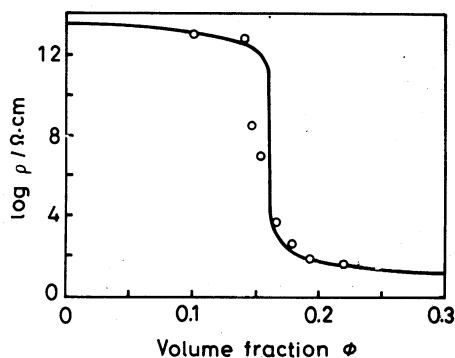


图 1 GEM 方程拟合 CB/PE 复合材料电阻率与 CB 体积分数曲线

Fig.1 Resistivity of CB/PE composite vs CB volume fraction curve fitted by GEM equation

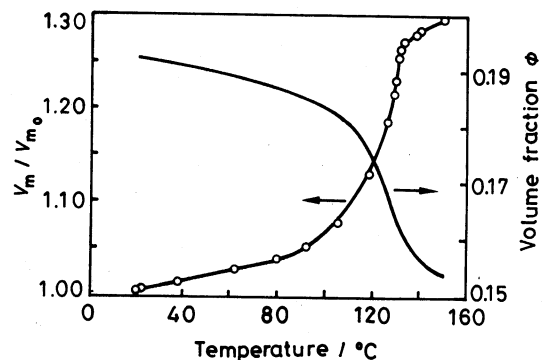


图 2 PE 体积膨胀和 CB 体积分数与温度的关系

Fig.2 Dependence of PE volume expansion and CB volume fraction on temperature

$=V_f/(V_f + V_{m0})$, $\frac{V_m(T)}{V_{m0}}$ 为聚合物的体积膨胀, 其中 V_{m0} 为室温下聚合物的体积.

从图 2 可见, 温度低于 120 °C, 聚乙烯体积膨胀随温度增加较缓地线性增大, 在 120 °C 左右, 体积膨胀率有一个突然的增大. 根据图 2 和 ϕ 与 $\frac{V_m(T)}{V_{m0}}$ 的关系可以得到填料体积分数随温度的变化 $\phi(T)$, 可见, 在温度低于 120 °C 以后, 填料的体积分数有一个突然的减小. 将 $\phi(T)$ 曲线关系再代入拟合的 GEM 方程, 得到复合材料电阻率与温度的关系 $\rho(T)$, 如图 3. 可以看到随着填料粒子体积分数的减小, 复合材料的 PTC 转变温度逐渐移向低温, 低于基体的熔点, 说明只要填料的体积分数减小到临界体积分数就会产生 PTC 现象, 而体积分数的减小在熔融开始前主要是由于基体的体积膨胀引起的. 根据本模型, 任何具有渗流导电性质的复合材料都会具有 PTC 性质, 无论基体是否会熔融, 或是否有熔点. 这就解释了碳黑填充非晶材料如聚苯乙烯, 或热固性树脂如环氧树脂体系的 PTC 现象^[3]. 渗流导电的微观结构、或渗流曲线的宏观形态决定了 PTC 转变的升阻比及转变温度. 基体的低膨胀线性渐变性质导致较小的 PTC 升阻比, 突变的体积膨胀导致大升阻比, 由此解释了膨胀性质对 PTC 升阻比及 PTC 转变温度的占主导性的影响地位.

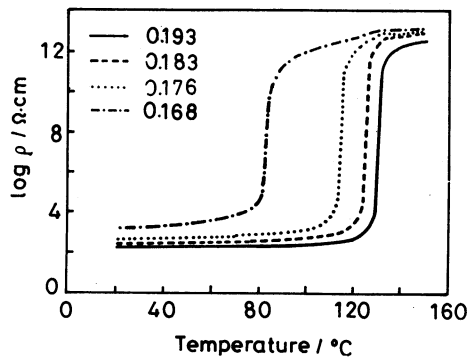


图 3 CB 体积分数对复合材料 PTC 现象的影响

Fig.3 Effect of CB volume fraction on PTC phenomenon

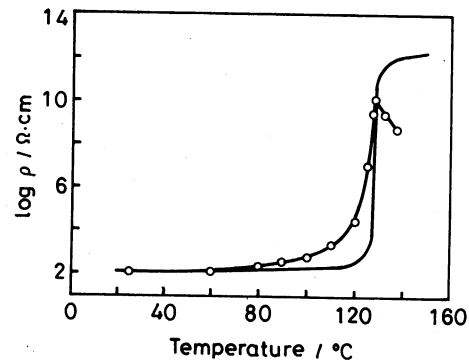


图 4 CB 体积分数为 19.3% 的阻温曲线实验值与理论预测比较

Fig.4 Comparison of resistivity-temperature curve of experiment and theoretic prediction with 19.3% CB volume fraction

理论计算与实验值的比较见图 4 和图 5, 模型给出的材料 PTC 转变温度比实测值高, 可能是在熔点附近基体的晶区结构与非晶区结构发生变化所致.

2.2 PTC 材料的设计

图 6 表明, 碳黑的体积分数大于 0.193, PTC 转变温度 T_p 不再升高, 基本保持一个恒定值, 其极限值是基体的熔点. 室温下填料的体积分数也决定了阻温特性曲线上 PTC 转变点的温度系数 $(\frac{\Delta\rho}{\Delta T})_p$. 这个系数反映了材料作为温度开关的敏感程度, 它亦随 ϕ_f 的增高而趋近于一个平衡值. 应注意的, 本模型未设置基体在熔点处膨胀的“拐点”特性, 也没有考虑在熔点及高于熔点的 NTC 转变^[4], 因此, 图 6 上的平衡值不能外推外延.

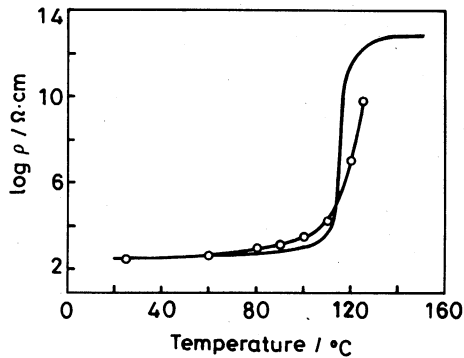


图 5 CB 体积分数为 17.6% 的阻温曲线实验值与理论预测比较

Fig.5 Comparison of resistivity-temperature curve of experiment and theoretic prediction with 17.6% CB volume fraction

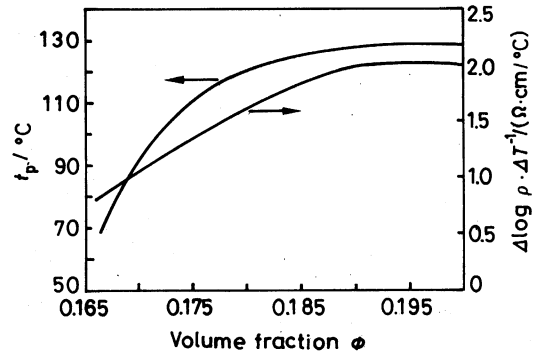


图 6 CB 体积分数对 PTC 转变温度和温度系数的影响

Fig.6 Dependence of PTC transition temperature and resistivity-temperature coefficient on CB volume fraction

3 结 论

只要导电填料的体积分数减小到渗流曲线上的临界体积分数,材料就会产生 PTC 效应.室温下填料的体积分数决定了 PTC 转变温度及 PTC 转变点的温度系数.

参 考 文 献

- 1 X.S.Yi, Journal of Material Science Letters, **16**, 2005(1997)
- 2 D.S.McLachlan, J.Phys.C: Solid State Phys., **20**, 865(1987)
- 3 D.S.McLachlan, M.Blaszkiewicz, R.Newnham, J.Am.Ceram.Soc., **73**, 2187(1990)
- 4 潘 颀, 吴国章, 益小苏, 浙江大学学报, **30**, 25(1996)