

分类号: O63

学校代码: 10363

密 级: 保密

学 号: 2220610105

题 目 氟树脂基 PTC 复合伴热材料热稳定性提升研究

题 目 Research on the improvement of thermal stability
of fluororesin-based PTC composite heat tracing
materials

学生姓名: 宋玉全

校内导师: 潘梦 (副教授)

校外导师: 刘洪平 (芜湖佳宏新材料股份有限公司

研发部技术总监)

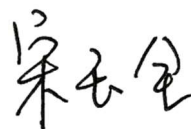
专业学位类别: 材料与化工

研究方向(领域): 功能高分子材料合成与应用

论文答辩日期: 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

论文作者签名： 
日期： 2025 年 5 月 20 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于保密 ☒，在 2 年解密后适用本版权书。

学位论文作者签名：宋玉全 指导教师签名：潘梦

日期：2025 年 5 月 20 日

日期：2025 年 5 月 20 日

氟树脂基 PTC 复合伴热材料热稳定性提升研究

摘 要

随着新能源的发展, 聚合物基正温度系数 (PTC) 复合材料受到越来越多的关注, PTC 复合伴热材料被广泛应用于石油开采, 工业管道, 居家取暖等领域。氟树脂基 PTC 复合材料是一种新型耐高温材料, 在高温伴热方面具有巨大的应用潜力。然而 PTC 复合材料在使用时会出现电热性能不稳定, 严重制约了其实际应用, 并且关于氟树脂基 PTC 复合伴热材料的研究目前较少, 因此提高氟树脂基 PTC 复合材料的热稳定性具有重要意义。

本文首先对氟树脂偏聚氟乙烯 (PVDF) 接枝马来酸酐 (MA) 小分子, 然后通过熔融混合炭黑 (CB) 得到一系列不同接枝程度的 PTC 复合材料样品, 克服了现有 PTC 复合材料制备过程中存在的操作复杂、接枝困难等问题。利用 FT-IR、SEM、DSC、MFR、TG 等一系列手段对制备的 PTC 复合材料进行了表征, 结果表明其 MA 成功接枝在 PVDF 分子链上, 并提高了 CB 在 PVDF 基质中的分散性。在制备的 PTC 复合材料样品中 M-2 样品在 312h、150℃ 的热老化测试下热稳定性最佳, 电阻率衰减率由空白样的 19.25% 降低至 M-2 样品的 12.77%, 功率变化率由空白样的 24.00% 降低至样品 M-2 样品的 13.16%, PTC 强度变化率由空白样的 19.90% 降至样品 M-2 样品的 0.6%。

本文其次利用 KH550 硅烷偶联剂与 TMC931 钛酸酯偶联剂分别对炭黑进行不同程度的表面处理, 然后与 PVDF 熔融共混得到一系列 PTC 复合材料。利用 XPS、SEM、DSC、MFR、TG 等一系列手段对制备的 PTC 复合材料进行了表征, 结果表明偶联剂成功修饰于炭黑表面, 并且在偶联剂的作用下 CB

与 PVDF 分子链形成更为稳定的结构，同时提高了 CB 的分散性。在经过 KH550 处理后的样品中 K-3 样品在 560h、155℃ 的热老化测试下热稳定性最佳，电阻率衰减率由空白样的 21.50% 降低至 K-3 样品的 20.70%，功率变化率由空白样的 31.36% 降低至 K-3 样品的 28.57%，PTC 强度变化率由空白样的 38.12% 降至 K-3 样品的 10.76%。在经过 TMC931 处理后的样品中 T-2 样品在 560h、155℃ 的热老化测试下热稳定性最佳，电阻率衰减率由空白样的 21.50% 降低至 T-2 样品的 12.70%，功率变化率由空白样的 31.36% 降低至 T-2 样品的 16.67%，PTC 强度变化率由空白样的 38.12% 降至 T-2 样品的 14.12%。

本文最后利用气相二氧化硅与炭黑混合，以填料杂化的方式与 PVDF 熔融混合制备 PTC 复合材料。利用 SEM、DSC、MFR、TG 等一系列手段对制备的 PTC 复合材料进行了表征，结果表明在少量的气相二氧化硅的引入有利于提高 CB 的分散性，但通过 460h、155℃ 的热老化测试下，发现引入气相二氧化硅并未对材料的 PTC 效应的稳定性有太大的提升。

总之，本文通过熔融共混法以氟树脂 PVDF 为聚合物基质，以炭黑 CB 为导电填料制备氟树脂基 PTC 复合材料，通过 PVDF 接枝改性、CB 的表面处理、导电填料的杂化三种方法来提升氟树脂基质 PTC 复合伴热材料的热稳定性，取得了较理想的效果，具有一定的参考价值。

关键词：PTC 复合伴热材料，氟树脂，热稳定性，接枝改性，表面处理。

RESEARCH ON THE IMPROVEMENT OF THERMAL STABILITY OF FLUORORESIN-BASED PTC COMPOSITE HEAT TRACING MATERIALS.

ABSTRACT

With the development of new energy, polymer-based positive temperature coefficient (PTC) composites have attracted more and more attention, and PTC composite heat tracing materials are widely used in oil exploration, industrial pipelines, home heating and other fields. Fluororesin-based PTC composites are a new type of high-temperature resistant materials with great application potential in high-temperature heat tracing. However, the electrical and thermal properties of PTC composites are unstable when used, which seriously restricts their practical application, and there are few studies on fluororesin-based PTC composite heat trace materials, so it is of great significance to improve the thermal stability of fluororesin-based PTC composites.

In this paper, a series of PTC composite samples with different grafting degrees were obtained by grafting polyvinylidene fluoride (PVDF) with fluorine resin and maleic anhydride (MA) small molecules, and then by melting mixed carbon black CB, which overcame the problems of complex operation and grafting difficulties in the preparation of existing PTC composites. The prepared PTC composites were characterized by a series of methods such as FT-IR, SEM, DSC, MFR, TG, etc., and

the results showed that the maleic anhydride MA was successfully grafted on the PVDF molecular chain and the dispersion of CB in the PVDF matrix was improved. Among the prepared PTC composite samples, the thermal stability of the M-2 sample was the best under the thermal aging test of 312h and 150°C, the resistivity attenuation rate decreased from 19.25% of the blank sample to 12.77% of the M-2 sample, the power change rate decreased from 24.00% of the blank sample to 13.16% of the M-2 sample, and the PTC intensity change rate decreased from 19.90% of the blank sample to 0.6% of the M-2 sample.

In this paper, KH550 silane coupling agent and TMC931 titanate coupling agent were used to treat carbon black with different degrees of surface treatment, and then a series of PTC composites were obtained by melting and blending with PVDF. The results show that the coupling agent is successfully modified on the surface of carbon black, and the molecular chains of CB and PVDF form a more stable structure under the action of coupling agent, and the dispersibility of CB is improved. Among the samples treated with KH550, the thermal stability of the K-3 sample was the best under the thermal aging test of 560h and 155°C, the resistivity attenuation rate was reduced from 21.50% of the blank sample to 20.70% of the K-3 sample, the power change rate was reduced from 31.36% of the blank sample to 28.57% of the K-3 sample, and the PTC intensity change rate was reduced from 38.12% of the blank sample to 10.76% of the K-3 sample. Among the samples treated with TMC931, the thermal stability of the T-2 sample was the best under the thermal aging test of 560h and 155°C, the resistivity attenuation rate decreased from

21.50% of the blank sample to 12.70% of the T-2 sample, the power change rate decreased from 31.36% of the blank sample to 16.67% of the T-2 sample, and the PTC intensity change rate decreased from 38.12% of the blank sample to 14.12% of the T-2 sample.

Finally, PTC composites were prepared by mixing fumed silica with carbon black and melting and mixing with PVDF in the form of filler hybridization. The results show that the introduction of a small amount of fumed silica is conducive to improving the dispersion of CB, but under the thermal aging test of 460h and 155°C, it is found that the introduction of fumed silica does not greatly improve the stability of the PTC effect of the material.

In conclusion, in this paper, fluororesin-based PTC composites were prepared by melt blending method with fluororesin PVDF as the polymer matrix and carbon black CB as the conductive filler, and the thermal stability of the fluororesin matrix PTC composites was improved by three methods: PVDF grafting modification, CB surface treatment, and hybridization of conductive fillers, which achieved ideal results and had certain reference value.

KEY WORDS: PTC composite heat tracing material, fluororesin, thermal stability, graft modification, surface treatment.

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
目 录	VI
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 高分子基 PTC 材料发展历史	1
1.3 高分子基 PTC 材料相关理论	2
1.3.1 导电机理——逾渗阈值	2
1.3.2 PTC 效应机理	4
1.4 提升高分子 PTC 材料的热稳定性的方式	6
1.4.1 高分子聚合物基质功能化处理	7
1.4.2 导电填料功能化处理	8
1.4.3 加工工艺调控	9
1.4.4 辐射交联	10
1.5 论文选题	11
1.5.1 选题背景	11
1.5.2 研究内容	13
第 2 章 氟树脂基 PVDF 改性对 PTC 复合伴热材料热稳定性提升研究	15
2.1 引言	15
2.2 实验部分	16
2.2.1 原料与设备	16
2.2.2 样品制备	17
2.2.3 表征	18

2.2.4 热稳定性测试.....	19
2.3 结果与讨论	20
2.3.1 表征分析.....	20
2.3.2 热稳定性评价.....	24
2.4 小结	27
第 3 章 导电填料 CB 表面改性对 PTC 复合伴热材料热稳定性提升研究	28
3.1 引言	28
3.2 实验部分	29
3.2.1 原料与设备.....	29
3.2.2 样品制备.....	29
3.2.3 表征.....	30
3.3 结果与讨论	30
3.3.1 KH-550 处理炭黑的 PTC 复合材料的表征分析	30
3.3.2 KH-550 处理炭黑的 PTC 复合材料的热稳定性评价	35
3.3.3 TM-931 处理炭黑的 PTC 复合材料的表征分析	38
3.3.4 TM-931 处理炭黑的 PTC 复合材料的热稳定性评价	43
3.4 小结	46
第 4 章 填料杂化对 PTC 复合伴热材料热稳定性提升研究.....	47
4.1 引言	47
4.2 实验部分	48
4.2.1 原料与设备.....	48
4.2.2 样品制备.....	48
4.2.3 表征.....	48
4.2.4 热稳定性测试.....	48
4.3 结果与讨论	49

4.3.1 表征分析.....	49
4.3.2 热稳定性评价.....	51
4.4 小结	54
第 5 章 总结与展望	55
5.1 论文总结	55
5.2 创新之处	56
5.3 展望	56
参考文献.....	58

第 1 章 绪论

1.1 引言

导电高分子复合材料是一类通过将导电填料与高分子基体复合制备的功能材料，其独特的电学响应特性使其成为现代电子工业的核心基础材料之一。这类材料通过调控导电网络的形成与破坏机制，能够实现电阻率跨越数个数量级的动态变化，在过流保护、自控温加热、智能传感等领域展现出不可替代的应用价值。随着半导体微型化、新能源存储技术革新以及柔性电子产业的快速发展，导电高分子复合材料已广泛应用于锂离子电池热管理系统、OLED 柔性显示背板、可穿戴生物传感器等前沿领域^[1-4]。材料的性能可设计性源于其组分与结构的双重可调性。在基体选择方面，不同高分子聚合物因其热力学特性的差异，可满足多样化应用场景需求^[5]：结晶性聚合物如高密度聚乙烯 (HDPE) 能提供稳定的机械支撑，适用于高精度温度传感器；而弹性体如硅橡胶则赋予材料优异的形变恢复能力，适合柔性应变传感器的开发。导电填料的种类选择同样具有策略性——零维炭黑颗粒因其高比表面积易于形成逾渗网络，适用于低阈值导电体系；一维碳纳米管通过构建三维互穿结构可显著提升材料韧性；二维石墨烯片层则能形成平行取向的快速导电通道，特别适合高导电透明薄膜的制备。

材料的热电阻效应主要表现为正温度系数 (PTC) 和负温度系数 (NTC) 两类典型响应行为。PTC 效应的本质源于温度升高引发的导电网络破坏：当环境温度超过基体玻璃化转变温度 (T_g) 时，聚合物链段运动加剧导致体积膨胀，使得导电填料间距超过电子隧穿临界距离 (通常 1-5nm)，电阻率呈指数级增长，这种特性被广泛应用于自限温伴热带。具备这种热电阻效应的材料称为 PTC 复合材料^[6-8]。从基质材料角度可以将 PTC 复合材料分为两大类：陶瓷 PTC 材料和高分子 PTC 材料；陶瓷 PTC 材料的研究远早于高分子基 PTC 材料，但前者因为硬度大，韧性差，难加工等特性限制了其发展应用范围。而高分子 PTC 材料其相关性能可以通过聚合物基体的种类、导电填料的功能化改性、工艺的优化等手段来进行调控，从而拥有成分可调控、易于加工、电学性能优异、成本低廉等优点^[9]。

1.2 高分子基 PTC 材料发展历史

第二次世界大战之后，高分子材料工业开始被重视，聚合物复合材料得到迅速的发展。1948 年，高分子 PTC 材料以及 PTC 效应就被 Frydman 发现与研究，但当时并没有让人们引起太大的研究兴趣；20 世纪 50 年代，一种可以屏蔽辐射的防静电涂料被发现，于是导

电复合材料得到了大量研究与空前的发展；约 10 年后，Kohler 制备聚乙烯/炭黑复合材料时，发现了一种特殊的温阻现象，于是高分子基 PTC 材料的价值逐渐被开发与运用；时间来到 1971 年，一种前所未有的自调控电伴热线缆被美国瑞坎 (Raychem) 公司发明量产，再一次拓宽了聚合物基 PTC 复合材料的实际应用。我国对于聚合物 PTC 材料的研究虽晚于美国十几年，但其发展迅速，广泛应用于设备阀门、精密仪表、工业管道等部位的恒温加热防冷防冻^[10]，至今发展已有几十年，其广泛应用在自限温电热器件^[11]、过流保护器^[12]、过热保护元件^[13]等电子元器件方面，随着科技的多样性发展，对高分子基 PTC 材料提出更高的性能需求，其潜力仍有待开发。

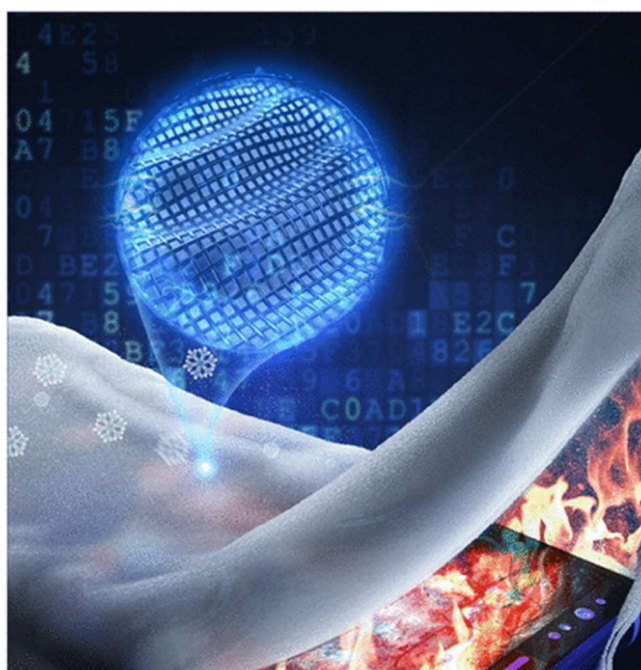


图 1-1 高分子聚合物电热器件材料^[11]

Fig. 1-1 Materials for polymer electrothermal devices^[11]

1.3 高分子基 PTC 材料相关理论

1.3.1 导电机理——逾渗阈值

逾渗阈值^[14-16]是指高分子聚合物复合材料中填料的体积分数、质量分数或者占有率增加到一定程度的时候，导电填料会突然产生一种长程相关性，这就使得如导电性或导热性等性质发生非线性突变的一种现象。我们在这篇文章中所探讨的逾渗阈值，其实就是能够让复合体系电导率快速大幅增加的最低导电填料含量。逾渗阈值与复合材料的相态结构以及填料粒子的分布紧密联系。其基本公式如下；

$$\sigma \propto \sigma_0 (f - f_c)^t \quad (1-1)$$

(1-1) 式中, σ 为复合材料的电导率, σ_0 为聚合物基体的初始电导率, f_c 为导电渗流阈值, t 为临界指数。

逾渗阈值是一种当导电填料在复合材料中刚好开始形成导电通路时的临界情况; 图 1-2 所示, 当在这个临界条件前就图中 part 1 过程, 导电填料虽然均匀的分散在复合材料之中, 但是由于含量不多, 所以其导电通路是不连续的不完整的; 在 part 2 这个过程中, 导电填料继续增加, 到达这个临界值时, 在复合材料基质中开始形成导电通路, 电阻率会在小范围内的导电填料添加量急剧下降; 到了 part 3 过程, 此时导电填料形成过于完整的导电网络, PTC 复合材料的室温电阻达到最低水平, 过于完整的导电网络导致 PTC 强度很低。逾渗阈值的主要因素由导电填料的尺寸形状及其分布状态, 树脂基质的相态结构所决定的^[17-19]。临界指数是指复合材料的电导率随着填料添加量的增加呈指数增长时的临界状态。当导电填料的含量超出逾渗阈值后, 该临界指数反映了导电填料对复合材料导电性能的改善速度。在现实中, 我们需要通过记录随导电填料增加而出现电导率突增来确定逾渗转变的区域, 在选择高于这个渗流阈值条件去进行探究。

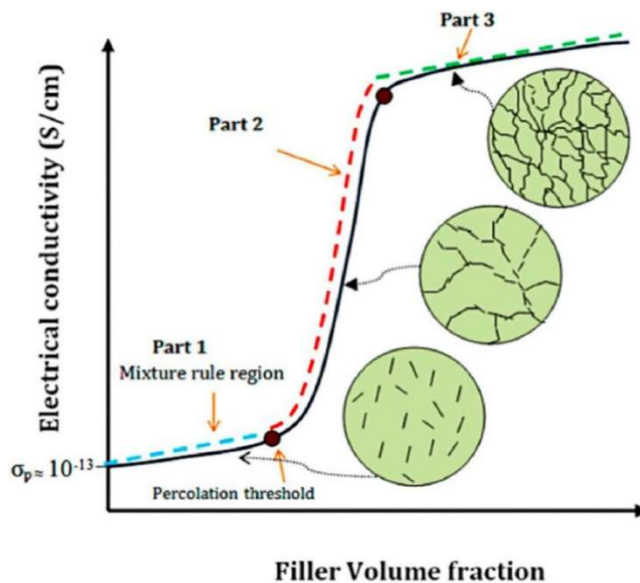


图 1-2 复合材料的电导率与导电填料体积分数之间的关系^[20]

Fig. 1-2 Relationship between the electrical conductivity of composite materials and the volume fraction of conductive fillers^[20]

Gong Tao^[21]等人运用一种新方法, 将聚丙烯 PP, 聚苯乙烯 PS 与炭黑混合, 通过溶剂剔除聚苯乙烯 PS, 然后获得一种特殊的材料结构, 并其逾渗阈值低至 0.37vol%, 远远低于 PP/CB 复合材料的 2.75vol%和 PP/PS/CB 复合材料的 3.23vol%。Dong Yeon Ha^[14]等人报道了一种通过磁场排列降低渗滤阈值的 Ni@Ag/硅橡胶复合材料, 使用外部磁场将磁性/导电颗粒排列并压缩成平行直线图案, 由此产生的伪一维 (1D) 形态将复合材料的逾渗阈值

降低了 20%以上, 并在 20%的循环拉伸下保持其电性能。Wilailak Chanklin^[22]等人研究了聚合物基质分子结构和完全不同的加工方法对碳填充聚合物复合材料导电行为的影响, 由挤出法制备的填充有 CNT 的尼龙热塑性塑料的非常不同的聚合物复合体系, 以预测其渗透行为。Li Qi 等人^[23]在制备并研究 PP/UHMWPE/CB 复合材料发现复合体系呈现较低的逾渗阈值, 并且 CB 的分布一般集中在聚合物相之间的界面, 同时在较少的 CB 添加量下, 仍然能够保持良好的导电网络。

1.3.2 PTC 效应机理

高分子基正温度系数 (PTC) 材料的性能机理研究始终是领域内的核心挑战。自上世纪 60 年代发现导电聚合物复合材料的 PTC 现象以来, 学术界相继提出了逾渗网络热膨胀模型、量子隧穿效应理论、界面势垒调控假说等十余种理论框架, 试图从不同维度揭示电阻率随温度跃升的物理本质^[24-26]。机理研究的瓶颈主要源于材料体系的极端复杂性, 未来或需借助机器学习构建材料基因组数据库, 通过高通量实验与多物理场仿真相结合, 最终建立涵盖逾渗、隧穿、界面效应的统一理论框架。

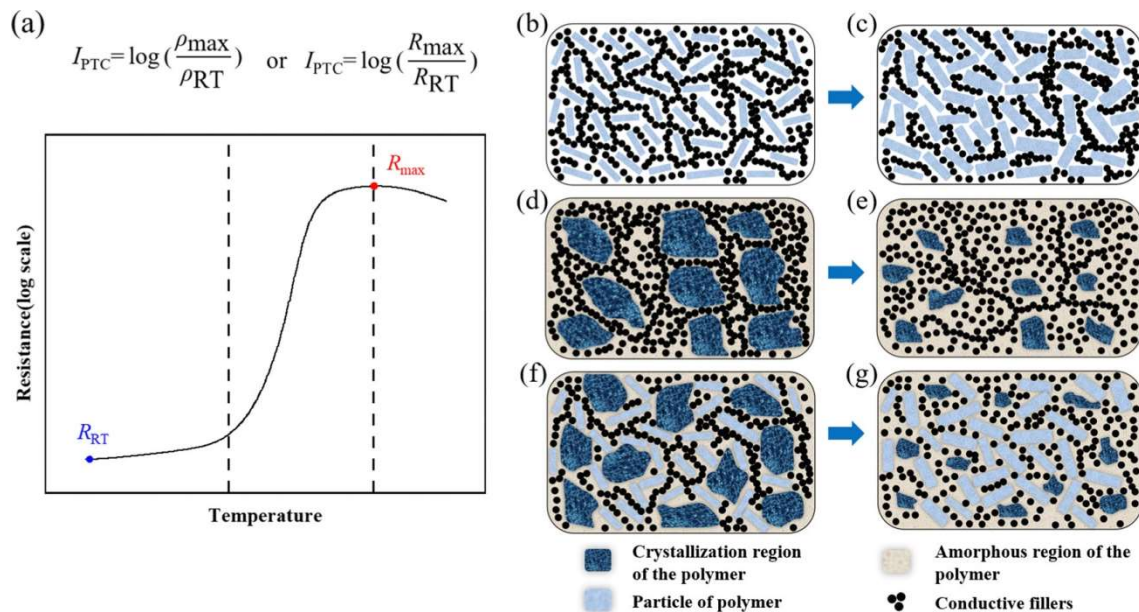


图 1-3 (a) PTC 复合材料的典型 R-T 曲线 PTC 效应模型的示意图: (b 和 c) 基于单组分聚合物和单组分导电填料的导电链和热膨胀模型, (d 和 e) 基于单成分结晶聚合物和单成分导电填料的微晶薄膜模型, 以及 (f 和 g) 基于结晶聚合物和另一种含有单组分导热填料的聚合物的双组分的热膨胀和结晶相结构变化模型

Fig. 1-3 (a) Schematic diagram of the PTC effect model of a typical R-T curve for PTC composites: (b and c) conductive chain and thermal expansion models based on one-component polymers and one-component conductive fillers, (d and e) microcrystalline thin film models based on single-component crystalline polymers and single-component conductive fillers, and (f and g) two-component thermal expansion and crystalline phase structure change models based on crystalline polymers and another polymer containing one-component thermally conductive fillers

1. 导电链和热膨胀理论

Kohler^[27]认为聚合物复合材料 PTC 效应是由于聚合物的热膨胀所造成的。在低温时, 聚合物基质中的导电填料粒子分散均匀, 并且粒子之间距离相近, 形成导电链和导电网络结构, 因此电阻率较低; 当温度升高, 聚合物也随之发生体积膨胀, 导致导电粒子之间产生间隔, 相应的导电链与导电网络结构被破坏; 当到达聚合物熔点温度附近时, 许多导电链被破坏, 从而电阻率剧增, 产生 PTC 现象。该理论模型在解释 PTC 效应方面提供了一定的理论基础。但该模型对以下方面具有一定局限性: (1) 当复合材料在受到外力拉伸等其他形式的应变时, 有时会出现 PTC 效应减弱的现象。该理论对这一现象难以解释; (2) 当以非晶体高分子聚合物为复合材料基体时, 复合材料在升温时虽然有明显的体积膨胀, 但却没有 PTC 效应; (3) 并且该理论无法解释 NTC 现象。

2. 微晶薄膜模型

Meyer^[28]利用高分子材料中的薄晶 (300 nm) 较同尺寸的无定形相 (因隧道效应) 有更高的电导率这一科学假说, 在熔体结晶状态下, 通过与导电粒子共混, 将导电填充物挤出至非晶区。在接近熔融时, 晶体结构发生变化, 使隧道电流受阻下降, 从而产生 PTC 效应; 接着, 在熔融状态下, 导电填充物颗粒受压, 又再形成传导通道, 从而使材料的电阻率下降。这一模型能较好地解释 PTC 的大部分物理现象, 其假设条件也已有明确的说明, 但仍然有许多争议。

3. 隧道导电模型

Ohc^[29]认为在低温状态下均匀分散在基质中的导电填料粒子之间的间隙很小, 能够产生隧道电流, 因此电阻率较低; 随着温度的上升, 导电粒子之间的距离也因基质受热作用影响而变大, 此时部分区域无法产生隧道电流, 所以电阻率变大。同样该模型无法解释一些现象: (1) 与导电链理论相较, 同样无法解释 PTC 复合材料在熔融之后为什么电阻会急剧下降, 即 NTC 效应; (2) 同时, 该理论也没有解释为什么在温度靠近熔点时, 导电填料粒子分布随机性。

4. 欧姆导电效应模型

H.M. Al-Allak 等人^[30]认为在所有的温度范围内, 导电复合物的电气性能都符合欧姆定律, 并将该模型命名为欧姆导电模型。他提出的该模型同时考虑了晶体熔融与体积膨胀两个因素。在常温条件下, 晶体相以连续的开放式网状结构存在于复合材料中, CB 分布于无定形相内, 压缩后可使其具有连续、稳定的导电网络结构。随着温度的升高, 结晶相逐渐向非晶相转变, 这一过程通常伴随着体积在短时间内显著膨胀。因此, 这些新形成的非晶

区域 (本质上是绝缘的且不含炭黑颗粒) 会快速膨胀, 而它们之间的间隙则大幅缩小, 从而阻碍并破坏了导电通路, 导致电导率下降。然而, 随着温度进一步升高, 填料颗粒由于移动性增强而重新活跃起来, 并重新聚集形成新的导电网络, 从而表现出负温度系数 (NTC) 现象。

5. 应力模型

虽然现在的与 PTC 效应相关的研究有大量的发表, 但是目前存在的 PTC 效应理论与模型都无法全面的解释 PTC 效应。为了能够解释不同类型聚合物基 PTC 材料在不同温度产生的 PTC 效应, 于是李荣群^[31]等人从应力的角度提出了一个全新的理论——应力理论。温度升高, 聚合物基体在接近熔点时, 会因为热力学因素的影响而产生急剧的变化, 内应力也由此产生。在此内应力的作用下, 导电填料粒子发生偏移, 导致导电通路破坏, 电阻率增大; 当超过熔点后, 基体开始吸收内应力, 内应力逐渐减小, 直至消失, 前面发生偏移的导电填料粒子也恢复原状, 于是电阻率又逐渐降低。尽管应力模型还没有得到有力的支持, 但是对 PTC 和 NTC 现象的解释是比较合理的。

1.4 提升高分子 PTC 材料的热稳定性的方式

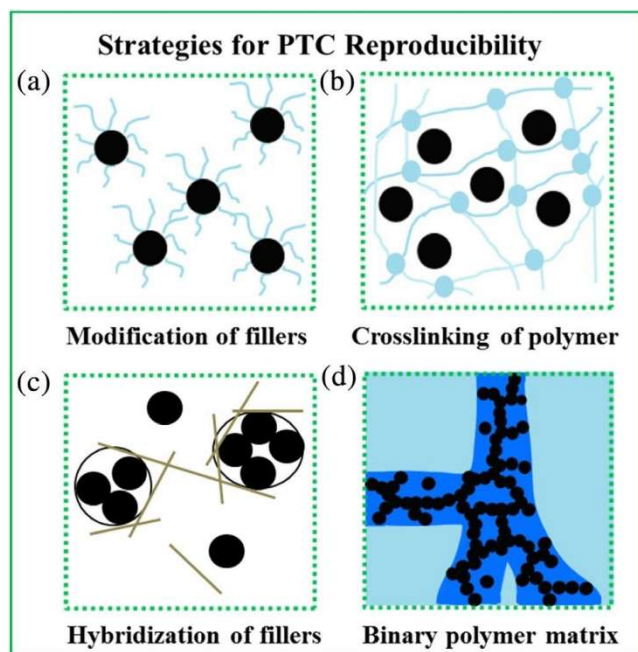


图 1-4 提高 PTC 复合材料的 PTC 效应稳定性的几种方式

Fig. 1-4 Several ways to improve the stability of PTC effect on PTC composites

作为一种具有自调节功能的热电材料, 聚合物基正温度系数 (PTC) 复合材料的热稳定性对其实际应用性能具有决定性影响。当材料长期处于高温工作环境时, 其内部微观结构易受热力学作用影响发生不可逆演变, 导致宏观电热性能的持续劣化。具体表现为两种

典型失效模式：(1) 在周期性热应力作用下，材料导电网络中的功能性填料（如炭黑、碳纳米管等）与聚合物基体间的界面结合力逐渐减弱，填料粒子因基体热膨胀产生的剪切应力而发生位移团聚，导致导电通路断裂。这一过程反映在宏观电学性能上，表现为材料电阻率随服役时间呈指数型上升趋势，最终使器件输出功率衰减至临界值以下而丧失发热功能。(2) 当材料内部热力学平衡被破坏时，可能触发负温度系数 (NTC) 效应。这源于高温环境下聚合物分子链段运动加剧，熔融态基体的黏弹性显著降低，使得原本因热膨胀而离散的导电填料在布朗运动驱动下重新聚集形成逾渗网络。这种动态重构过程导致材料电阻率反常下降，引发器件功率陡增。

因此，提升 PTC 复合材料的热稳定性需要从多尺度协同调控入手：在分子尺度，可通过接枝耐高温侧链（如硅氧烷基团）、导电填料表面处理（如偶联剂处理）、加工工艺（如多种工艺交叉结合）、引入交联结构（如电子束辐照处理）等方式来提高聚合物 PTC 复合材料的热稳定性^[32]。

1.4.1 高分子聚合物基质功能化处理

已有研究表明，无定形基质具有很小的体积膨胀系数，在升温过程中不会产生明显的突变，因而基于无定型基质的高分子 PTC 材料比基于半结晶基质的 PTC 强度要低。在同一导电填料种类及用量下，以半结晶高分子基质制备的 PTC 材料，其 PTC 强度可达 6 到 7 个数量级，而无定型基质的 PTC 材料的 PTC 强度只有 1 至 3 个数量级^[33]。因此改善 PTC 复合材料的热稳定性，可以使用拥有半结晶、高熔点的如含氟聚烯烃类的聚合物基质。Wang 等人^[34]通过溶液共混法制备了超导炭黑 (SCB) /PVDF 电热复合材料。该材料表现出优异的电加热性能、循环稳定性和机械性能，断裂伸长率超过 300%，在 SCB/PVDF 复合材料中，PVDF 主要表现出优异的力学性能。

此外，不同单组分结晶聚合物基质的改变或多组分结晶聚合物基质的改变，也对复合材料的电性能，热性能等有着重要影响作用^[35-38]。Zhang 等人^[39]使用 HDPE/PVDF 共混体系作为填充 CNF 的基质制备了 HDPE/PVDF/碳纳米纤维 (CNF) 复合材料，并设计了一种特殊的“板桥”导电结构。由热力学杨氏方程的计算，CNF 主要分散在 HDPE 相中。在 HDPE/PVDF/CNF 复合材料中，CNF 的更容易分散在 HDPE 颗粒中，此时该复合相充当“岛”结构，含有一些导电填料的连续 PVDF 相（从 HDPE 岛伸出）充当“桥”结构，然后就形成了贯穿整个复合材料的三维导电网络。因其两个两组分聚合物共混而得到的独特的导电网络结构，使该复合材料得到了少见的两步 PTC 效应以及良好的 PTC 重现性。

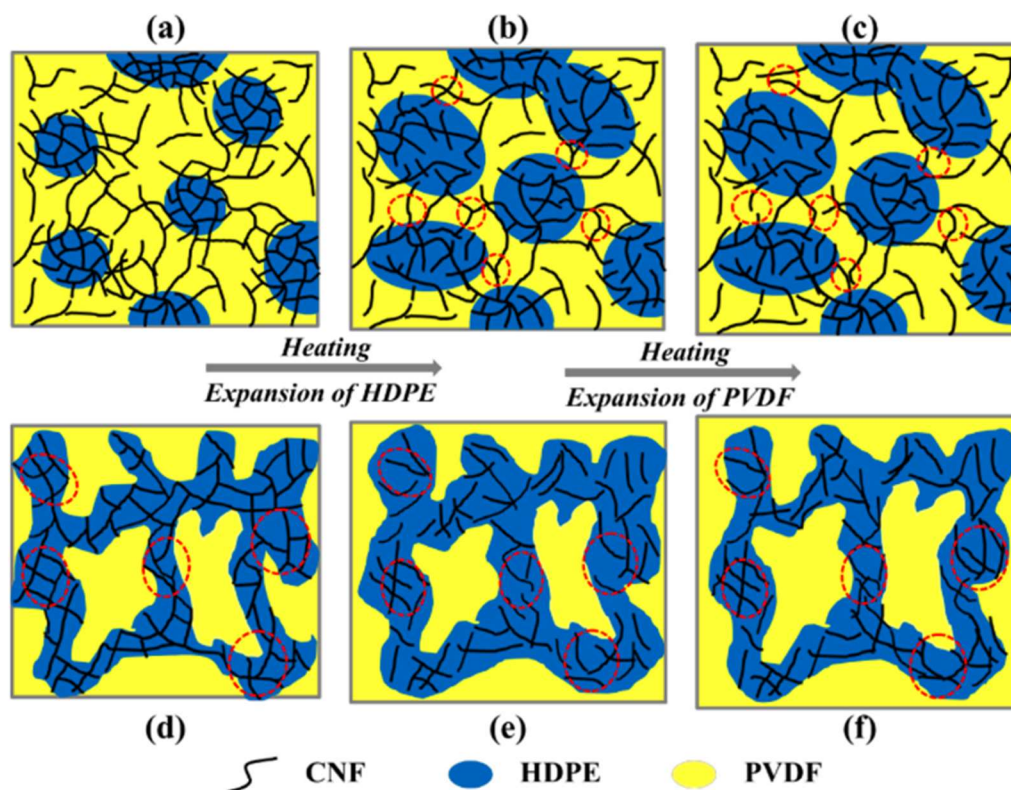


图 1-5 加热过程中具有不同二元聚合物形态的复合材料中导电网络演变的示意图：HDPE 和 PVDF 的体积比分别为 (a-c) 1:4 和 (d-f) 1:1^[39]

Fig. 1-5 Schematic images of the evolution of electrical conductive networks in composites with different morphologies of the binary polymer during the heating process: HDPE and PVDF volume ratios are (a-c) 1:4 and (d-f) 1:1^[39]

还可以通过在本身就具有良好性能的高分子聚合物基质基础之上，再对其分子结构、分子链接枝改性等方面，来增强或稳定 PTC 复合材料的 PTC 效应重现性、PTC 强度以及热稳定性等诸多实质应用性能^[40]。王洪涛等^[41]采用高密度聚乙烯 (CB/HDPE) 接枝改性提高了 PTC 的稳定性，并在此基础上进一步研究了电流冲击对 PTC 材料的影响，并经过多次热循环，PTC 曲线仅发生了很小的偏移。Zhou 等^[42]使用马来酸酐接枝共聚聚丙烯 (cPP-g-MAH) 作为增容改性剂，同时将 SEBS 作为增韧剂，制备出兼具高韧性与高介电常数的聚丙烯复合材料。

1.4.2 导电填料功能化处理

导电填料对 PTC 复合材料热稳定性能具有重要影响作用^[43-46]。因为导电填料的种类不同，其形状、大小、电导率、比表面积等物理性能都有巨大差异，在聚合物基质中所分布形成的导电网络状态也是各式各样；其次，对导电粒子表面进行功能化改性处理，可以针对一些特殊要求做出改变；同时，非导电填料的添加与导电粒子协同形成物理化学作用，也会影响导电填料的分布，从而可能获得意想不到的效果。所以对导电粒子种类更替^[47-49]、

不同的导电粒子混合杂化^[23, 50, 51]以及对导电粒子表面改性处理^[52, 53]等等方法都能够对 PTC 材料的稳定性进行调节。

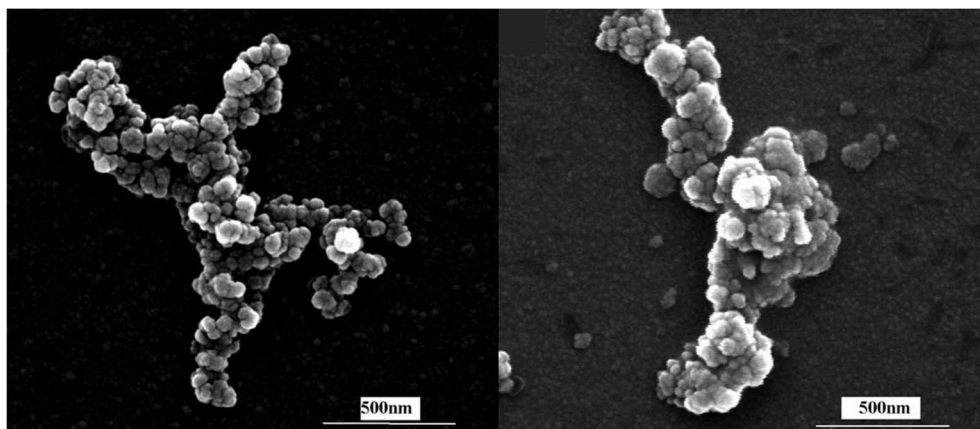


图 1-6 具有高结构的炭黑电镜图^[54]

Fig. 1-6 Electron microscope image of carbon black with high structure^[54]

Ren 等人^[54]通过熔融共混制备了高密度聚乙烯 (HDPE) 与不同种类的炭黑 (CB) 的复合材料, 包含低结构 CB 的复合材料获得了更强的正温度系数 (PTC) 强度, 这是因为簇状网络易碎, 并且在基体熔化过程中容易损坏, 所以含有高结构炭黑的复合材料的 PTC 效应更稳定。此外, 采用具有高导电性的金属粉体或金属复合粒子作导电填料, 也能有效地降低材料的室温电阻, 进而提升 PTC 强度。Prativa Kar^[55]等人将直径范围为 20-50nm 的镀银玻璃珠引入聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中, 实现了高度可重复的 PTC 特性。Zhang 和 Pan^[56]使用钛酸酯改性 Sn-Pb 合金混合高密度聚乙烯中, 所得的 PTC 复合材料的具有高重复性和可逆性的 PTC 效应。Sun^[57]等人对 CNT 的表面改性后制备的复合材料, 在 18°C 时, 电导率变化超过 10^5 倍, 而热导率变化高达 3 倍, 优化了电导率对比度并提高了复合材料的稳定性。Wu 等人^[58]对 CB 进行改性, 制备了 CB/十八烷复合材料, 用于室温热电调节, 该复合材料在循环实验中表现出卓越的稳定性和耐久性。Nakano 等人^[59]研究了以 CNT 和 CB 为导电填料、PVDF 为聚合物基体的复合材料的 PTC 性能, 并首次提出了导电填料在 PTC 复合材料电阻突然变化的温度下的渗流阈值, 称为 PTC 效应阈值。在不同温度下的导电填料含量可以根据 PVDF 的 PVT 曲线获得的实际体积膨胀来计算, 根据室温下导电填料的含量与 PTC 效应发生温度下导电填料含量之间的关系, 可以评估不同导电填料含量的复合材料在室温下 PTC 效应的发生温度。

1.4.3 加工工艺调控

PTC 复合材料的制备有很多种方法, 熔融法、粉末混合法、溶液混合法和原位聚合法

[60-64]。粉末混合法是将聚合物粉料与导电填料粉料通过高速机械搅拌混合均匀后，再经过高温高压压制成型的工艺，但是该方法对设备要求很高，同时混合均匀性较差，一般研究人员不会采用该方法。原位聚合法是在分子水平上混合导电填料和聚合物，但是其操作难度极高，其产量也很少。考虑到制造成本和可操作性，目前熔融共混法与溶液混合法是制备 PTC 复合材料主要的制备工艺。在熔融共混过程中，热能和机械剪切等因素的影响，导电粒子与聚合物分子之间会产生不同的物理、化学变化。混合工艺是聚合物 PTC 材料制备过程中的核心步骤，它不仅会影响到导电粒子在基体中的分散形态及其均匀性，还会影响到材料的导电性和热电电阻的灵敏度。

Di 等人^[65]在密炼机中通过熔融混合法制备了 LDPE/CF 复合材料,其中 CF 首先加入熔融的 LDPE 中，然后在略高于聚合物熔点的温度下在双辊磨机中进一步混合短时间。LDPE/CF 复合材料的 PTC 强度约为 4，CF 的渗透阈值为 9%。Zhang 等人^[39]通过熔融混合法将 CNF 填充到 HDPE 和 PVDF 共混基体中，制备了 HDPE/PDF/CNF 复合材料并表现出特殊的两步 PTC 效应和极其优异的 PTC 再现性。Feng 等人^[66]通过熔融混合法将聚合物基体共混制备了 PP/UHMWPE/CB 复合材料，该材料也表现出双重 PTC 效应。添加 10 wt% 的 CB 后，复合材料的两步 PTC 效应的 PTC 强度约为 5。

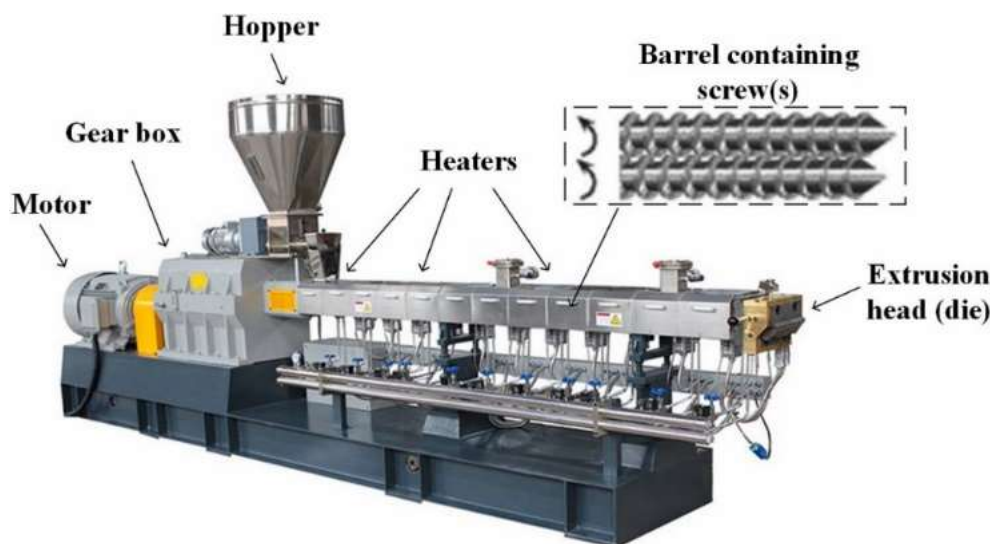


图 1-7 熔融共混工艺中典型的螺杆挤塑机^[44]

Fig. 1-7 Typical screw extruder in melt blending process^[44]

1.4.4 辐射交联

辐射交联^[67-71]是提升聚合物 PTC 材料热稳定性的关键技术之一，其原理是通过电子束或紫外光辐射诱导聚合物大分子发生交联反应，将线性分子结构转化为具有三维空间网络结构的交联体系。该技术对高分子聚合物基质的非晶相同样具有显著效果^[72, 73]：交联形成

的三维网络能够有效限制导电填料在材料间隙中的分布^[74]。在材料经历冷热循环过程中，这种空间限制效应可显著抑制导电填料的迁移和自聚集行为，从而维持导电网络的结构稳定性。通过调控辐射交联度，可进一步优化材料在温度变化时的电阻-温度响应特性，最终实现 PTC 效应稳定性的显著提升。

Xie 等人^[75]对辐照的低密度聚乙烯/炭黑复合材料的电阻率研究了 Co γ 射线随温度的变化。当辐射剂量达到 400 kGy 时, NTC 效应被有效消除, 其与凝胶和溶胶区域的热膨胀差异有关, 溶胶的热膨胀在增加 PTC 强度起着重要作用。Seo 等人^[74]通过 30-150 kGy 剂量的电子束辐射处理, 提高了炭黑/高密度聚乙烯高分子 PTC 材料热稳定性。Hu, Zhao 等人^[76]采用熔融共混法制备了不同体系的多层石墨烯/炭黑 (CB) /高密度聚乙烯 (HDPE) 导电复合材料, 然后使用过氧化物交联和辐射交联技术对复合材料进行交联和改性在双重交联的作用下, 大大提升了复合材料的 PTC 效应稳定性。

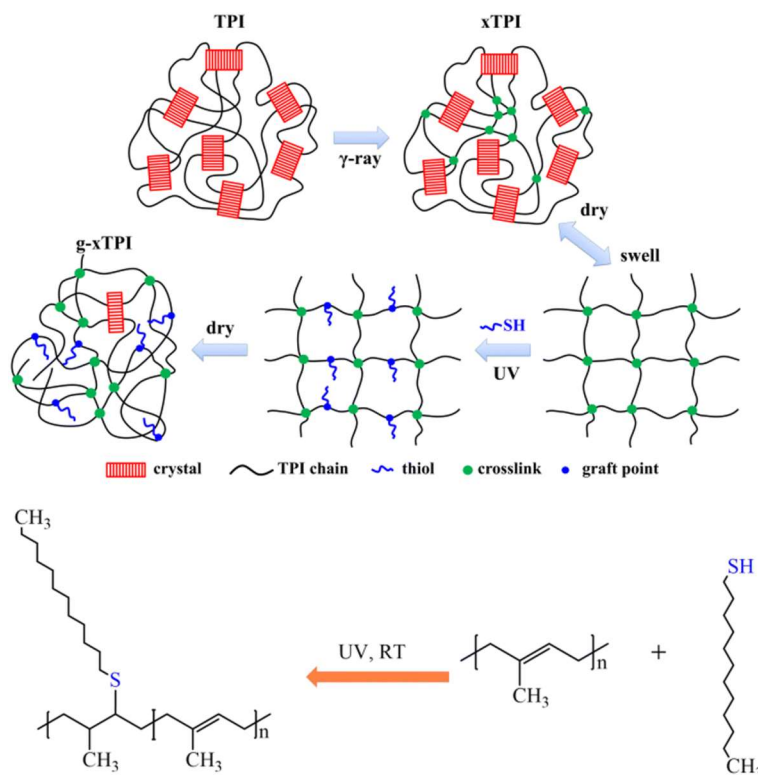
图 1-8 通过辐射交联改变聚合物结构^[72]

Fig. 1-8 Alteration of polymer structure by radiation cross-linking^[72]

1.5 论文选题

1.5.1 选题背景

在严寒地区，电伴热线缆作为一种广泛应用于工业、民用及商业领域的保温加热设备，

其核心功能在于通过电能转换产生热量，为各类管道、储罐等提供必要的温度维持或解冻能力^[10, 77, 78]。电伴热系统的卓越性能源于内置的聚合物基正温度系数（PTC）发热材料，这种由导电填料与工程塑料复合而成的智能材料，能够在通电后通过焦耳效应产生热量，其热输出功率与电阻率的温度响应特性形成动态平衡，从而实现自适应温度调控。聚合物 PTC 材料是一种以碳系导电填料和聚合物混合而成的复合材料，其性能的优劣将直接影响到电伴热线缆的发热效率、安全性和使用寿命。由于其优良的耐高低温性能、化学稳定性、耐候性以及优异的介电性，成功应用在电热领域，使其相关技术得到极大的发展。

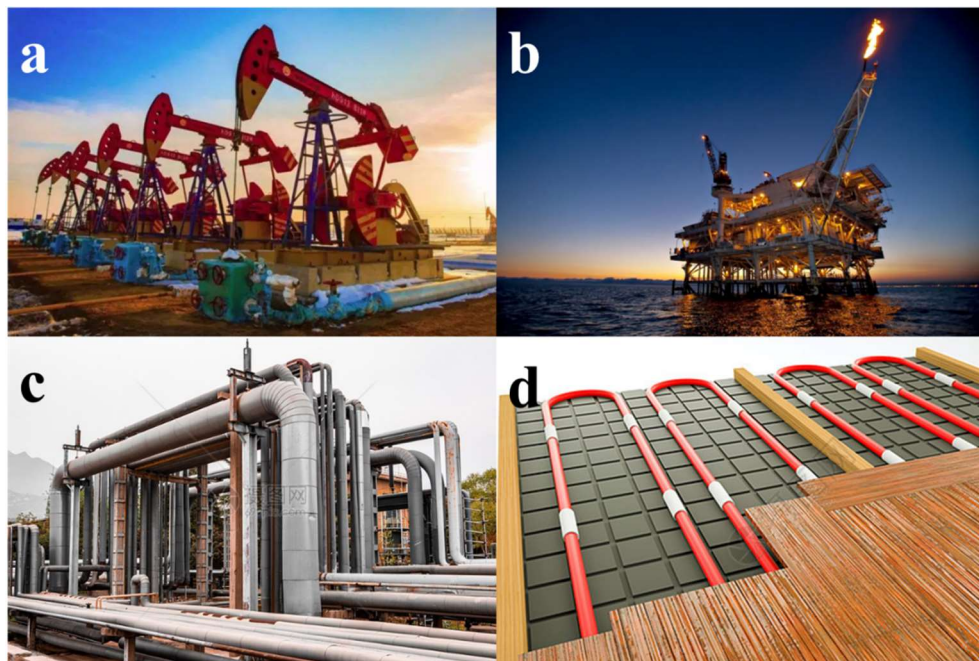


图 1-9 电伴热线缆的基础应用：(a) 石油输送 (b) 海油开采 (c) 工业管道 (d) 居家取暖
Fig. 1-9 Basic applications of electric heating cables: (a) oil transmission (b) offshore oil extraction (c) industrial pipelines (d) home heating

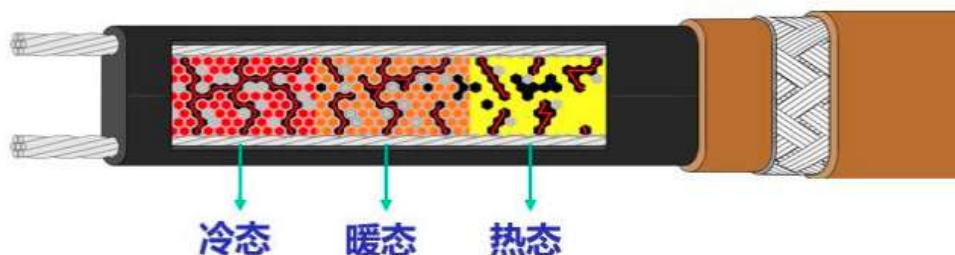


图 1-10 电伴热线缆的工作原理
Fig. 1-10 Working principle of electric cable tracing

图 1-10 给出电伴热线缆的工作原理，其主要发热结构就是由聚合物基 PTC 复合材料两边贯穿两股导丝，通电时中间聚合物基体发热，温度升高，由于复合材料的 PTC 效应，温度升高到一定温度时，电阻剧增，降低输出功率，温度降低，接着继续发热，该过程在

小的温度范围内反复进行，从而能够给应用场景提供稳定的恒温，并且这种自控温的产品安全系数极高。然而，在实际应用中，尤其是在极端高温环境下，电伴热线缆的发热材料会面临更严峻的挑战。持续的高温暴露不仅会加速材料内部的老化过程，还可能引发一系列的物理化学变化。例如，金属合金丝可能因热胀冷缩效应导致微观结构的变形或断裂；聚合物复合材料则可能因热分解产生气体，导致绝缘层破损或性能下降；其中最常见且最重要的就是其聚合物基体与导电填料，两相共混形成的内部结构不稳定会产生变化。这些内部结构的变化，即便是微小的，也会对电伴热线缆的电气性能和加热效率产生显著影响。具体表现为电阻值的飘忽不定、输出功率过载或过小、加热温度不均匀、能效降低乃至完全失效。更为严重的是，如果材料内部的劣化达到一定程度，还可能引发安全隐患，如短路、火灾等。因此，对于在高温环境下使用的电伴热线缆，所以必须格外关注其发热材料的耐高温性能与长期热稳定性。

1.5.2 研究内容

本文希望通过不同方法与手段，来改善其复合材料的内部结构，从而提高复合材料的长期热稳定性。研究内容将从以下三个思路进行展开：

1. 氟树脂基质改性对氟树脂基 PTC 复合伴热材料热稳定性提升

为了获得热稳定性好的氟树脂基 PTC 复合伴热材料，决定对氟树脂基进行接枝改性。首先对 PVDF 粉末进行碱处理，然后通过转矩流变仪高温共混接枝马来酸酐 MAH，得到 PVDF-g-MA 材料，再与炭黑通过转矩流变仪熔融共混得到 PTC 复合材料，最后通过平板液压机，将样品两端上下压附着铜膜，压制成长条片状。探究了马来酸酐 MAH 接枝 PVDF 对复合材料的结构变化，并利用 FT-IR、DSC、SEM、MFR、TG 等表征手段进行证明，并通过长期热冲击测试，观察材料热稳定性变化规律。

2. 导电填料表面改性对氟树脂基 PTC 复合伴热材料热稳定性提升

为了探究提高氟树脂基 PTC 复合伴热材料的热稳定性的更多方式，决定对导电填料进行表面处理。首先使用 KH-550 型硅烷偶联剂、TMC-931 型钛酸酯偶联剂分别对 CB 进行表面处理。接着将处理后的 CB 与 PVDF 通过转矩流变仪按照一定的比例熔融共混得到 PTC 复合材料，最后通过平板液压机，将样品两端上下压附着铜膜，压制成长条片状。探究了偶联剂不同处理量处理炭黑对复合材料的结构变化，并利用 XPS、DSC、MFR、TG、SEM 等表征手段进行证明，并通过长期热冲击测试，观察材料热稳定性变化规律。

3. 填料杂化对氟树脂基 PTC 复合伴热材料热稳定性提升

进一步探究填料杂化对氟树脂基 PTC 复合伴热材料的热稳定性的影响。首先将气相

二氧化硅与炭黑不同比例进行高速共混，然后通过转矩流变仪与氟树脂 PVDF 熔融共混得到 PTC 复合材料，最后通过平板液压机，将样品两端上下压附着铜膜，压制成长条片状。探究不同比例的气相二氧化硅与炭黑的填料杂化对 PTC 复合材料的结构变化，利用 DSC、MFR、TG、SEM 等表征手段进行证明，并通过长期热冲击测试，观察材料热稳定性变化规律。

第 2 章 氟树脂基 PVDF 改性对 PTC 复合伴热材料热稳定性提升研究

2.1 引言

为了提高复合材料的热稳定性，决定对氟树脂基 PVDF 进行改性，通过添加共混物、接枝处理、辐照交联等手段都可以有效的提高聚合物的一些性能来应对不同的应用需求。制备新型功能化聚合物的重要手段就是聚合物功能化接枝修饰，其特点是可调控性强，自由度高，操作空间大，能够应对各种领域的要求。相对于其他聚合物材料而言，氟树脂主要由碳氟键 (C-F) 构成，具有稳定的分子结构，拥有突出的耐腐蚀性、耐热性和极低的表面能，接枝处理需要一定的条件。

可通过三种方式对复合物进行处理，分别是活化主链碳原子上的碳卤键、对侧链实施接枝处理或者直接将“三功能单体”(即含有双键、卤素以及潜在反应基团的单体) 聚合形成主链^[79, 80]。而复合物的接枝存在两种不同的途径，其一为从主链引发接枝聚合 (grafting from)，其二是偶联接枝到主链 (grafting onto)^[81-83]。将聚合物主链上引入多种争对不同应用场景的功能化侧枝，形成更加复杂的接枝聚合物结构^[84]。

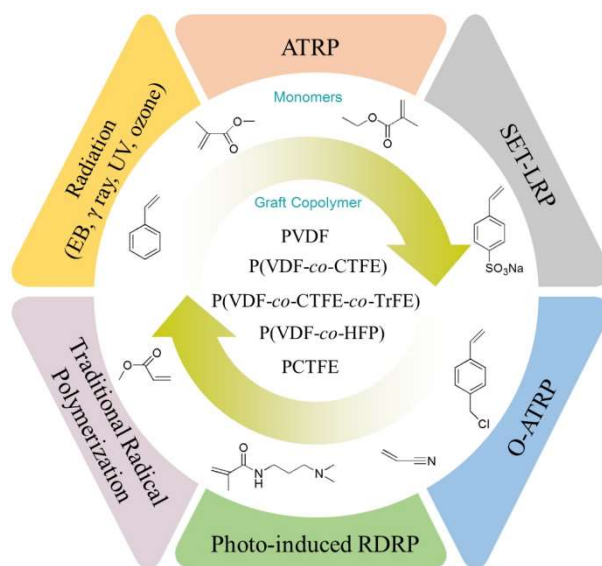


图 2-1 PVDF 的不同接枝方法^[85]

Fig. 2-1 Different grafting methods for PVDF^[85]

以聚偏氟乙烯 (PVDF) 为代表的含氟高分子材料具有优异的综合性能，在传感器、涂料、光伏太阳能等方面具有广阔的前景。通过接枝改性法将功能化单体接枝引入含氟聚合物的分子链侧链，能够便捷、高效地获得组成精确和结构可控的接枝共聚物^[85]，这不仅使

得 PVDF 复合材料能够在原本领域性能的提升，还将其拓展到高储能电介质材料、分离膜材料、聚合物电解质等新兴领域。

接枝方法有物理共混法和化学接枝法，物理共混法是在高温、充分混合剪切下将功能化小分子链段引入含氟聚合物，因为其操作简单，并且产量大，也是工业上常用的方法。例如 Peng 等人^[86]通过熔融共混自制 PVDF-g-MA 与热塑性聚氨酯 (TPU) 制备新型凝胶聚合物电解质薄膜。Hsu 等人^[87]用 PVDF 接枝 PAN 共聚物杂化 PEO 制备薄膜，获得了高热稳定性和电化学稳定的锂离子电池隔膜。化学接枝法常常需要精密的试验设备以及复杂的试验过程，产量很低，但是其反应程度充分，可设计度高；该方法可分为直接改性与间接改性，顾名思义，直接改性就是将 VDF 与要接枝的功能基团直接共聚，形成功能化聚合物；间接改性通过热交联法、消去法、自由基聚合接枝改性等化学方式改性氟树脂聚合物主链，其产物要比直接改性方式要纯净，具有高效、便捷、经济的优势。近几年，活性自由基聚合技术发展迅速，包括可逆加成-断裂转移活性自由基聚合 (RAFT)^[88]、原子转移自由基聚合 (ATRP)^[89]、单电子转移活性自由基聚合 (SET-LRP)^[90]、多种机理的光诱导可逆失活自由基聚合 (photo-induced RDRP)^[91]等方法和技术为 PVDF 材料提供了无限的潜能。

在本章中，将先对 PVDF 粉末进行强碱处理，之后采用熔融接枝法，在引发剂的作用下将马来酸酐单体接枝到氟树脂 PVDF 分子链，再将接枝改性的 PVDF-g-MA 作为 PTC 复合材料的聚合物基质，通过 FT-IR、DSC、SEM、MFR、TG 等手段表征，探究马来酸酐接枝改性对 PTC 复合材料的热稳定性影响。

2.2 实验部分

2.2.1 复合原料与设备

1. 原料：聚偏氟乙烯 (PVDF) 粉末是山东旭贝新材料有限公司产品；乙炔炭黑 (CB) 为焦作市和兴化学工业有限公司产品；以下试剂均为上海麦克林生化科技股份有限公司产品：马来酸酐 (MA, >99.0%)；2, 3-二甲基-2, 3-二苯基丁烷 (DMDPB, 95%)；氢氧化钠 (NaOH, >97.0%)；N, N-二甲基甲酰胺 (DMF, ≥99.8%)；百里酚蓝指示剂；无水乙醇 (99.6%)；蒸馏水自制。

2. 设备：集热式恒温加热磁力搅拌器 (巩义市予华仪器有限责任公司的 DF-101S)，电子天平 (梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司，诸暨市超泽衡器设备有限公司)，转矩流变仪 (哈尔滨哈普电气技术有限责任公司)，小型破碎机 (深圳市文惠机械设备有限公司)，平板硫化机 (上海奕楷仪器有限公司)。

2.2.2 样品制备

1. 先对 PVDF 粉末进行接枝处理

将干燥好的 PVDF 粉末在浓度为 15% 的 NaOH 溶液 70℃ 水浴碱处理 2h, 然后进行洗涤、抽滤。碱处理后的 PVDF 粉末与适当比例的引发剂 (DMDPB), 马来酸酐 (MA) 在转矩流变仪中熔融混炼 (具体比例如下表 2-1), 设置共混时间 10min, 共混温度 200℃, 转速 40r/min。这里将 PVDF 不同 MA 含量的接枝处理得到的 PVDF-g-MA 材料, 以 MA 含量由少到多分别命名为 g-1、g-2 至 g-5, 空白样品则为 g-0。

表 2-1 接枝样品成分比例表
Table. 2-1 Proportion of graft samples

样品	PVDF/g	MAH/g	DMDPB/g
g-0	200	0	0
g-1	200	2	2
g-2	200	4	2
g-3	200	6	2
g-4	200	8	2
g-5	200	10	2

2. PTC 复合材料的制备

接着固定 6.25% CB 量, 与不同接枝程度的 PVDF 通过密炼机充分混合。其中设置转速 25rpm, 混炼温度 210℃, 混炼时间 10min。再通过破碎机破碎成颗粒。通过平板液压机将样品上下压附铜膜作为导电电极, 压制成片状, 最后剪裁有效通电测试尺寸 80mm*20mm*2mm 的长条片状。混合炭黑得到的 PTC 复合材料的命名也与之对应 M-1、M-2 至 M-5, 未接枝处理得到的空白样品即为 M-0。

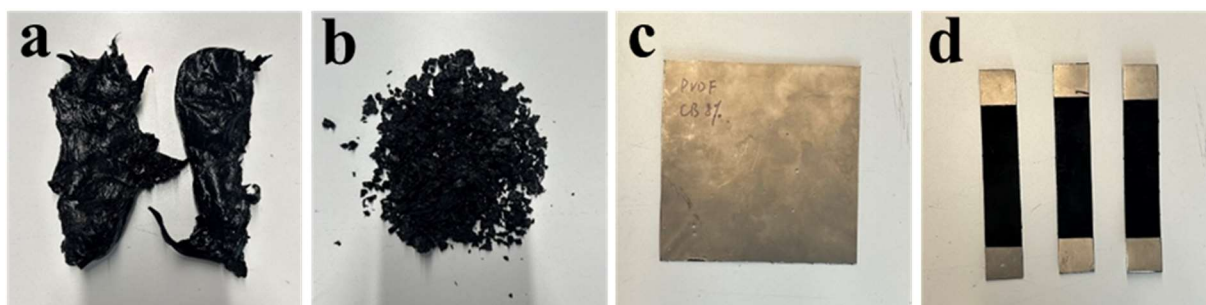


图 2-2 样品实物图: (a) 密炼机混合样品块 (b) 破碎机后的样品颗粒 (c) 压覆铜膜后的样品 (d) 剪裁后的最终测试样品

Fig. 2-2 Physical sample diagram: (a) mixed sample block of internal mixer (b) sample particles after crusher (c) sample after copper film lamination (d) final test sample after cutting

2.2.3 表征

1. 红外光谱 (FT-IR) 分析

将接枝处理的 PVDF-g-MA 在德国 Bruker ALPHA II 红外光谱仪上进行 ATR 模式测试, 测试波长范围是 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

2. 滴定接枝率测定

用天平称取一定量接枝处理的 PVDF 材料, 将其切成小片状, 然后放置 80°C 烘箱干燥 12 小时, 去除 MA 单体分子的影响; 然后将干燥后的溶解于 DMF 中, 并滴入百里酚蓝指示剂, 用标定好的氢氧化钠-乙醇溶液进行滴定, 最后计算接枝率。接枝率计算公式:

$$G = \frac{98.06 \times (V_1 - V_0) \times C}{2 \times 1000 \times m} \times 100\% \quad (\text{A-1})$$

公式 A-1 中 C: 氢氧化钠-乙醇溶液的摩尔浓度 (mol/L); V_0 : 滴定未接枝处理 PVDF 的 DMF 溶液所需氢氧化钠-乙醇溶液的体积 (mL); V_1 : 滴定接枝处理 PVDF 的 DMF 溶液所需的氢氧化钠-乙醇溶液的体积 (mL); m: 接枝处理的 PVDF 的质量 (g)。

3. 熔体流动速率 (MFR) 测试

将 PTC 复合材料通过高特威尔科学仪器 (青岛) 有限公司的全自动塑料熔融指数测试仪上测试。熔融温度设置 230°C , 恒定压力重量 5kg, 切料间隔 20 秒;

4. 扫描电镜 (SEM) 分析

将制备的 PTC 复合材料样品在液氮中浸泡脆断后, 对脆断面进行喷金处理, 测试电压为 5kV, 放大倍数为 5000-10000 倍, 采用 Hitachi S4800 扫描电镜分析 (SEM) 观察复合材料样品的形貌和颗粒尺寸。

5. 差示扫描量热(DSC)分析

通过 Netzsch 的 DSC 214 Polyma 差示扫描量热仪对复合材料样品的熔融吸热放热行为进行分析。以氮气为吹扫气和保护气, 升温程序为先以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由 25°C 升高至 230°C , 恒温 1min, 去除热历史; 再以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率由 230°C 降温至 25°C , 恒温 1min; 最后以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由 25°C 升高至 230°C ; 样品 PVDF 相结晶度计算公式如式 (A-2) [86]:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0 \cdot \omega} \times 100\% \quad (\text{A-2})$$

公式 A-2 中, X_c 代表结晶度, ΔH_f 代表材料熔融焓, ΔH_0 代表 100% 结晶的 PVDF 的熔融焓, 取值为 105.5J/g , ω 为 PVDF 的质量分数。

6. 热重 (TG) 分析

取 10mgPTC 复合材料样品, 采用 HITACHI 的 STA200 热重分析仪进行 TG 测试, 以氮气为吹扫气和保护气, 温度升温程序设定为 30~800 °C, 升温速率为 20 °C/min。

2.2.4 热稳定性测试

热稳定性评价测试是将一个接近其熔点的高温对样品进行热冲击, 这里样品的熔点在 140°C 左右, 所以热冲击温度为 150°C, 然后定时对其进行电阻、功率、PTC 强度测试。以下为所用的设备和仪器: 万用表 (福禄克公司的 FLUKE 115C); 电流表 (UNI-T UT201); 变压器 (上海朗歌电气有限公司的 STG3-2000W); 高低温试验箱 (常熟市环境试验设备有限公司); 鼓风式恒温箱 (ESPEC CORP-PHH-202); H2511A 型直流低电阻测试仪 (常州同惠电子股份有限公司)。

1. 恒温电阻率分析

将待测样品放置于 10°C 恒温箱中, 待 10min 稳定后, 通过 TH2511A 型直流低电阻测试仪进行测量电阻。再将待测样品放置 150°C 烘箱内, 每隔 3 天采集一个数据点, 观察其热稳定性。

2. 恒温通电功率分析

将待测样品放置于 10°C 恒温箱中, 待 10min 稳定后, 通过交流调压电源输出 60V 电压, 对样品进行通电, 通过钳形电流表进行测量通电电流。待测样品放置 150°C 烘箱内, 每隔 3 天采集一个数据点, 观察其热稳定性。

3. 恒温 PTC 强度测试

根据 GB/T 19835-2015 测试标准, 先将待测样品放置于 10°C 时的 R_{10} , 然后将样品放入强制循环热风干燥箱 (精确度 $\pm 2^\circ\text{C}$) 中升温, 升温速度为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$, 每升 Δt 并恒定 10min 后, 监测该对应温度时电阻值, 直至 145°C 测得试样的峰值电阻 $R_{\max}$ (样品接近熔融相变温度时的电阻, 样品的熔点在 140°C), 并计算 PTC 强度。待测样品放置 150°C 烘箱内, 每隔 2 天采集一个数据点, 观察其热稳定性。

PTC 强度应按式 (A-3) 计算:

$$N = \frac{R_{\max}}{R_{10}} \quad (\text{A-3})$$

公式 A-3 式中: N : PTC 强度; $R_{\max}$: 样品 170°C 下的电阻; R_{10} : 样品在 10°C 下的电阻。

2.3 结果与讨论

2.3.1 表征分析

1. 红外(FT-IR)分析

图 2-3 为不同接枝处理的红外光谱曲线, 可以根据所得红外光谱图中的特征吸收峰来初步判断是否接枝成功。根据相关文献可知^[92, 93], 在波数 3019 cm^{-1} 和 2976 cm^{-1} 出现的特征峰为 PVDF 的分子链上的 CH_2 振动吸收峰^[94], 在波数 1784 cm^{-1} 处的特征峰为 MA 中的 $\text{C}=\text{O}$ 的振动吸收峰。由图可知, 整体都有 PVDF 分子链中 CH_2 振动吸收峰, 另外, 与 M-0 对比其他样品在波数 1784 cm^{-1} 处出现一个特征峰, 并随着 MA 的增加而明显, 说明马来酸酐在高温和引发剂诱导下接枝到 PVDF 主链上。

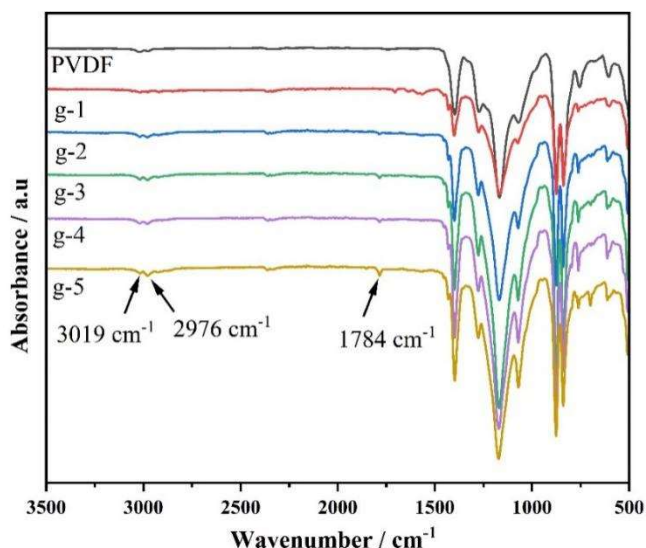


图 2-3 不同接枝处理的 PVDF-g-MA 的 FT-IR 谱图

Fig. 2-3 FT-IR spectra of PVDF-g-MA with different grafting treatments

2. 接枝率测定分析

通过红外测试的定性判断, MA 成功接枝于 PVDF 分子链上, 于是进一步采用化学滴定法来测量不同处理程度样品的接枝率^[95], 并按照公式 (A-2) 计算得出, 不同 MA 含量 PVDF-g-MA 的接枝率如下表 2-2:

表 2-2 不同接枝处理的 PVDF-g-MA 的接枝率

Table 2-2 Grafting rates of PVDF-g-MA under different grafting treatments

样品	接枝率
g-1	0.663%
g-2	0.989%
g-3	0.995%
g-4	1.039%
g-5	1.173%

表 2-2 是不同样品所测的接枝率，由表 2-2 可知随着 MA 含量的增加，接枝率也随之增加，到了 g-2 样品之后，其接枝效率的增长开始逐渐变缓。说明 g-2 样品之后 MA 含量在再增加，其未接枝的 MA 单体会存在样品里，渐渐多于接枝成功的 MA，这无疑对复合材料的稳定性是不利的。

3. 熔体流动速率 (MFR) 分析

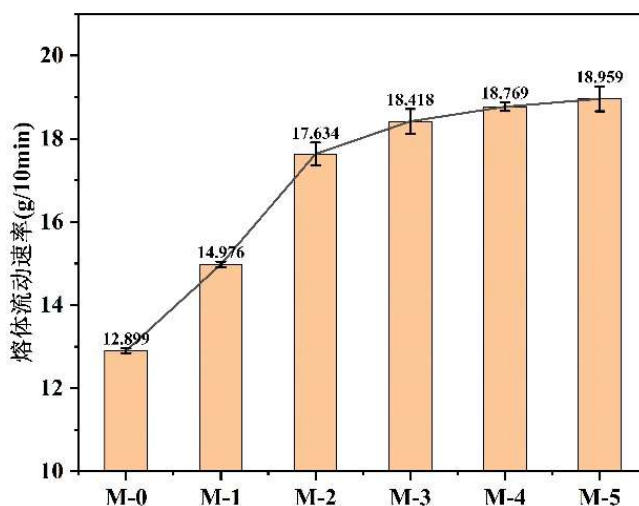


图 2-4 M 系列不同样品的熔体流动速率统计图

Fig. 2-4 Melt flow rate statistics of different samples of M series

图 2-4 是不同样品的熔体流动速率统计图，由图可知熔体流动速率变化规律与接枝率的规律有相似的地方，同样是随着 MA 含量的增加，其熔融指数逐渐增大，然后趋于平缓。造成该现象的原因是对 PVDF 进行了强碱预处理，使得部分 PVDF 分子链长链断裂形成一些小分子链，所以对比空白样，其他所有样品的熔体流动速率均有所增长；随着 MA 接枝率的继续增加，发现其熔体流动速率继续增加，呈现该现象的原因有两种：(1) 因进行接枝处理后，氟树脂结构以小分子结构居多，同时引入 MA 单体小分子，小分子结构越多，结构分布越相似，所以其熔体流动速率逐渐增大。(2) 接枝处理后，接枝在主链上的侧链会阻碍高分子长链的折叠盘绕，使得聚合物长链结构变得不如未接枝处理时的相互交错紧密缠盘，降低了分子链的运动限制，所以在高温熔融的情况下，增大了聚合物基质的流动性，即熔体流动速率逐渐增大。

4. 扫描电镜 (SEM) 分析

图 2-5 中 a, b 是空白样的扫描电镜图，由图可以观察到炭黑分布的十分不均匀，并且还有不同程度上的聚集，这是因为炭黑本身的表面能，以及聚合物基质与导电填料之间的关联性不强共同作用下导致的，这些聚集也是造成复合材料热稳定性不佳的原因之一；经过改性后的 PVDF 基质与之前不同的是在 PVDF 主链上接枝了一些 MA 分子，同时经过碱

处理的 PVDF 也产生了一定的小分子链, 虽然对 PVDF 的结构有一定的破坏, 但使得炭黑的分布更加均匀, 这由图 c, d 可以发现, 同时在 MA 的作用下, 炭黑在基质中自由偏移受到了限制, 从而有效的减小了炭黑的聚集; 由图 e, f 形貌分析, 当接枝率趋于稳定后, MA 含量继续增加, 就只能以游离的 MA 小分子单体存于材料之间, 虽然其分散性得到了提高, 但复合材料的热稳定性并无提升。

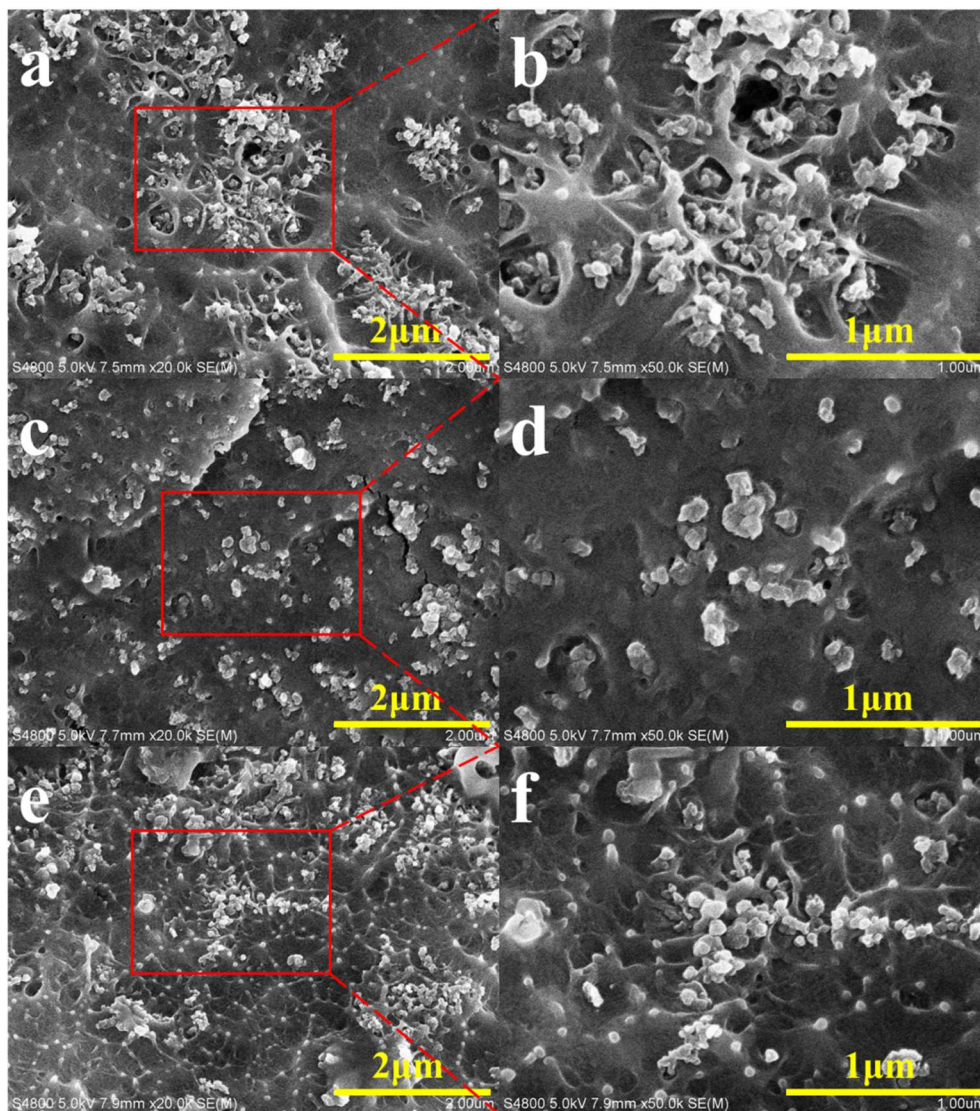


图 2-5 M 系列不同样品的扫描电镜图: (a) 和 (b) M-0; (c) 和 (d) M-2; (e) 和 (f) M-5

Fig. 2-5 SEM images of different samples of M series: (a) and (b) M-0; (c) and (d) M-2; (e) and (f) M-5

5. 差示扫描量热 (DSC) 分析

图 2-6 是不同接枝程度的 PTC 复合材料由差示扫描量热仪测试所绘制的 DSC 曲线图, a 为升温过程, b 图为降温过程。由图可以发现, 随着接枝处理的程度增加, 复合材料的熔点变化趋势不明显, 熔融温度都在 139 °C 左右, 结晶温度都在 108 °C 左右。通过对 DSC 曲线积分, 可以整理得到各个样品的熔融热焓, 图 2-7, 再由得到的熔融热焓通过公式 (A-2)

计算得到对应的结晶度，如表 2-3。由图 2-7 与表 2-3 可以发现，对氟树脂进行了接枝改性后，对比空白样，经过接枝处理后的样品熔融热焓与结晶度都有所下降，但接枝处理后的样品之间对比，熔融热焓并没有发生明显改变。一方面证明了 PVDF 通过碱处理后，部分高分子长链断裂成短链，分子量变小；另一方面排除了随着接枝率的增加，PTC 复合材料的小分子结构增加的可能性，进一步确认了 MFR 分析的第二种原因，接枝率会影响高分子链之间的交叠程度。

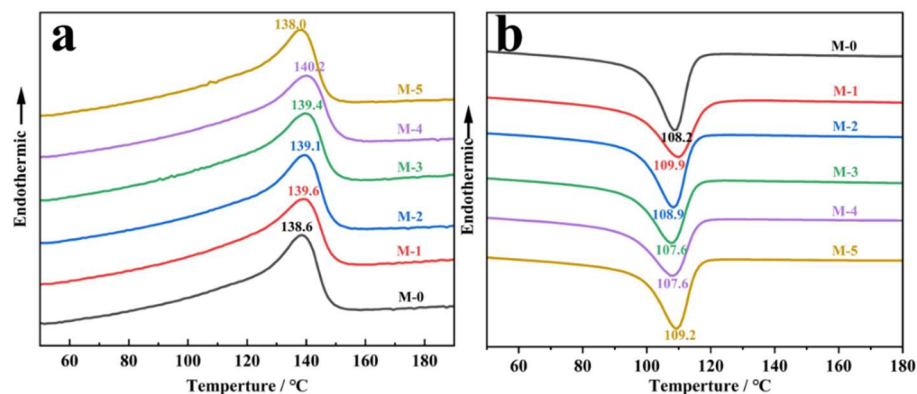


图 2-6 M 系列不同样品的 DSC 图谱：(a) 升温过程熔融曲线 (b) 降温过程结晶曲线
Fig. 2-6 DSC patterns of different samples of M series: (a) Melting curves of the heating process (b) Crystallization curves of the cooling process

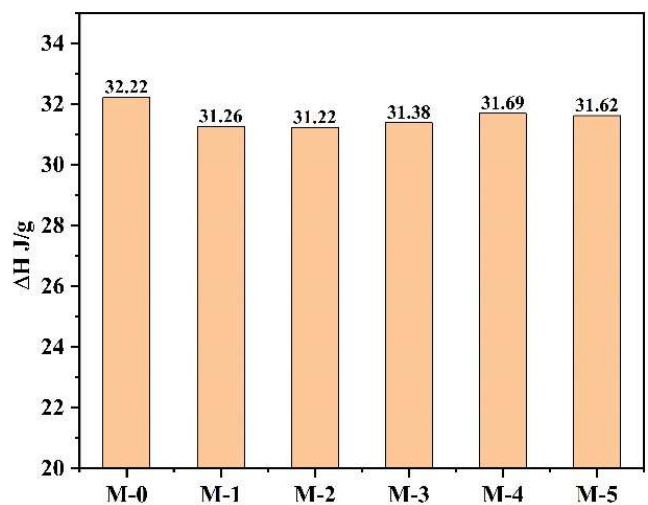


图 2-7 M 系列不同样品的熔融热焓统计图
Fig. 2-7 Enthalpy of fusion of different samples of M series

表 2-3 M 系列样品结晶度
Table 2-3 Crystallinity of M series samples

样品	ΔH_f (J/g)	结晶度
M-0	32.22	0.326
M-1	31.26	0.316
M-2	31.22	0.316
M-3	31.38	0.317
M-4	31.69	0.321
M-5	31.62	0.320

6. 热重 (TG) 分析

图 2-8 为 M-0 与 M-2 的热重分析, 可以看出经过改性处理的样品并未影响其分解温度, 其分解温度都在 400-500℃ 之间, 其中最大分解速率时的温度都是在 496℃。同时虽然对 PVDF 进行了接枝处理, 但其接枝程度占比不到 1%, 所以对分解温度的影响几乎没有。同时最终材料应用的的工作温度主要在熔点以下, 所以分解温度的变化并不影响其工作时的热稳定性。

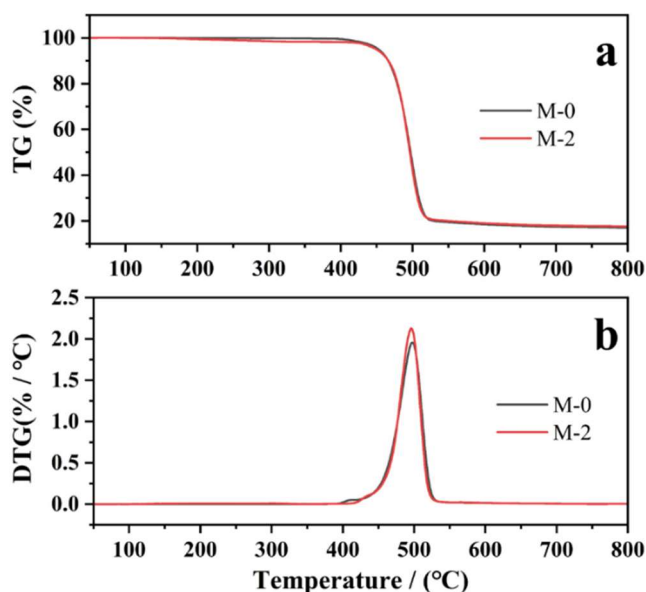


图 2-8 M 系列不同样品的热重图: (a) 不同样品的 TG 曲线 (b) 不同样品的 DTG 曲线

Fig. 2-8 Thermogravimetric patterns of different samples of M series: (a) TG curves for different samples (b) DTG curves for different samples

2.3.2 热稳定性评价

1. 电阻率变化分析

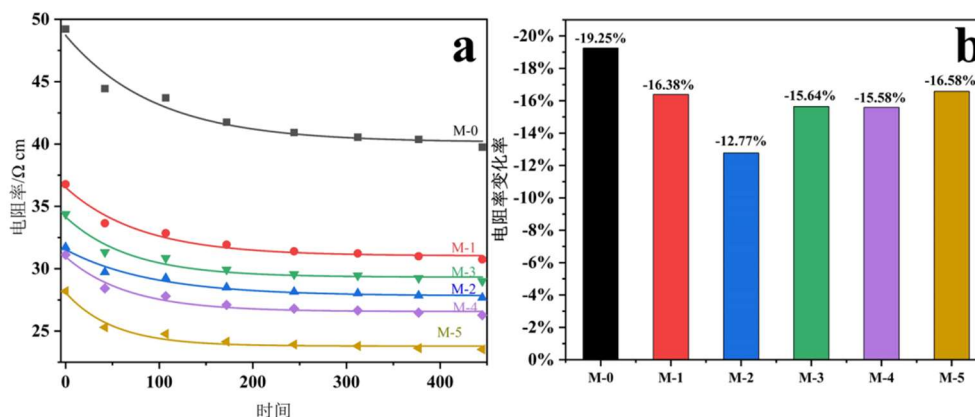


图 2-9 M 系列不同样品的电阻率变化图: (a) 时间-电阻率变化曲线 (b) 电阻率变化率统计图

Fig. 2-9 Resistivity change chart of different samples of M series: (a) time-resistivity change curves (b) resistivity change rate statistical chart

图 2-9 为不同样品的电阻率变化图，从整体上可以发现，随着热处理时间的增长，其电阻是先急剧变小，然后趋于平缓稳定。其中 M-0 空白样品的电阻率变化率为-19.25%，变化程度最大，并且经过接枝处理后的 PTC 符合材料的电阻率变化程度皆有所变小，变化程度最优的为样品 M-2 只有-12.77%，所以可以认定在 M-2 接枝处理程度为提升 PTC 复合材料热稳定性的最佳处理方案。

2. 功率变化分析

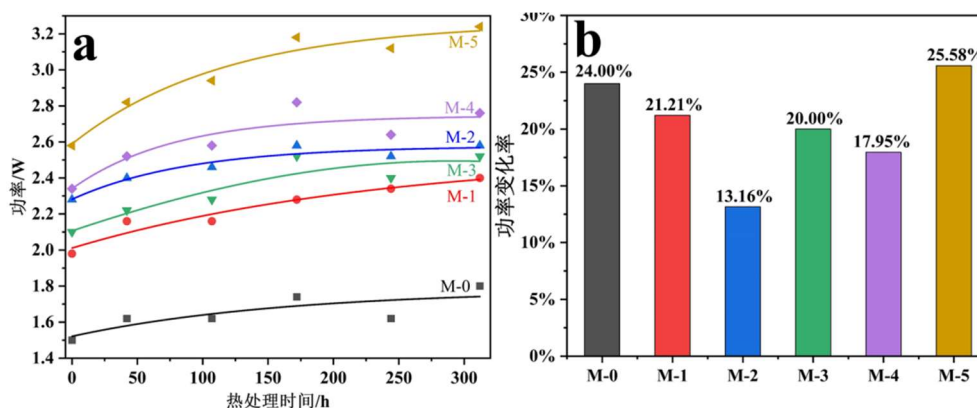


图 2-10 M 系列不同样品的功率变化图：(a) 时间-功率变化曲线 (b) 功率变化率统计图
Fig. 2-10 Power change chart of different samples of M series: (a) time-power change curves (b) power change rate statistical chart

图 2-10 为不同样品的功率变化图，其功率所呈现的规律与电阻的变化规律是符合欧姆定律的，是与电阻变化呈反比。所以功率变化规律及原理与电阻率变化规律与原理保持一致。其中 M-2 样品功率变化率与 M-0 空白样变化率数值对比更为显著，进一步说明 M-2 接枝处理程度为提升 PTC 复合材料热稳定性的最佳处理方案。

3. PTC 强度变化分析

图 2-11 为不同样品的 PTC 效应在不同的热冲击时间下的变化图，随着高温热处理时间的增加，不仅电阻、功率发生改变，其 PTC 强度也会有所影响。然而在实际应用的过程中，PTC 强度的稳定至关重要。图 2-11 所示为不同接枝程度的 PTC 复合材料在不同热处理时间后的 PTC 强度测试统计图^[96]。从 M-0 空白样可以发现 PTC 强度会随着热处理时间的增加而变大，这是因为其炭黑在聚合物基质当中进行了小范围的自由聚集，形成了导电网络，在低温时， R_{10} 的电阻相比较热处理之前有所下降，然而在 R_{max} 的电阻没有发生太大改变，因为 R_{max} 是有熔点所决定的，并且熔点发生的细微变化是远小于低温时的电阻变化的；PTC 强度是 R_{max} 与 R_{10} 之间的比值，分子变化远小于分母变化，所以整体数值是呈增长后平缓稳定的趋势。

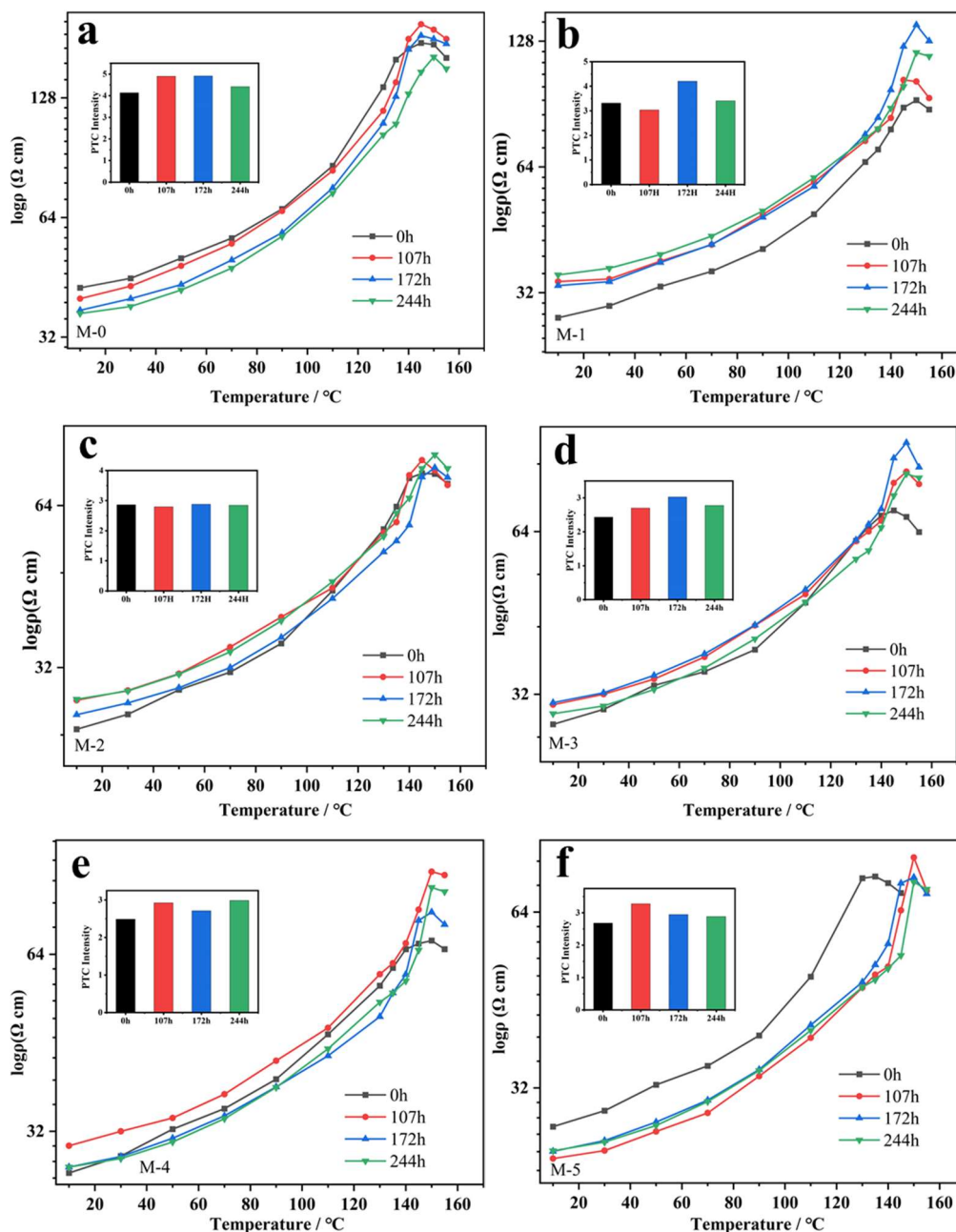


图 2-11 M 系列不同样品的 PTC 效应变化图

Fig. 2-11 PTC effect changes of different samples of M series

图 2-12 为不同样品的 PTC 强度变化率统计图, 由图 2-12 可知, 其中最为稳定的为 M-2 样品, 其 PTC 强度的变化率仅仅只有 0.6%, 与 M-0 的 19.9%相比, 其稳定性大幅度提升。不仅 PTC 强度变化不大, 而且 PTC 效应曲线重合度也非常高, 这是因为经过接枝改性的氟树脂在其分子链上有接枝的马来酸酐小分子, 而这些侧枝在炭黑聚集的过程中呈阻碍作用, 从而减小变化程度, 提高了热稳定性。同时并于与前面电阻率变化率, 功率变化率结论保持一致, 故综上所述, 说明 M-2 接枝处理程度为提升 PTC 复合材料热稳定性的最佳处理方案。

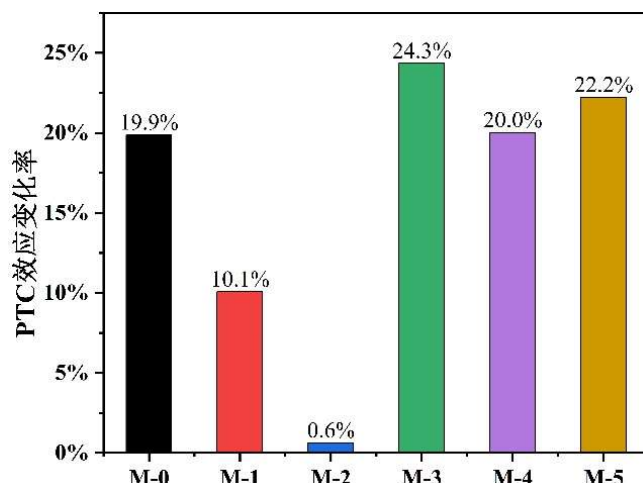


图 2-12 M 系列不同样品的 PTC 效应变化率统计图

Fig. 2-12 Statistical chart of PTC effect change rate of different samples of M series

2.4 小结

本章利用熔融接枝法对氟树脂 PVDF 接枝马来酸酐，然后将制备的 PVDF-g-MA 作为聚合物基质与导电填料炭黑共混制备得到 PTC 复合材料。通过红外测试与接枝率测试可以证明 MA 成功接枝于 PVDF 分子链上；由 MFR、DSC 和 TG 可以证明，接枝后的复合材料的分子量变化不大，而复合结构发生改变；由 SEM 可以观察到 CB 的分散性得到提升。热稳定性测试条件为 150℃、312h，可以发现电阻率的变化规律是先下降再平稳，电阻率衰减率的规律随着 MA 处理的增加，变化率先逐渐变小再变大；另外功率的变化规律与电阻率变化规律符合欧姆定律；PTC 变化曲线也可以发现变化率最小的样品对应的变化曲线重合度最高；以上测试结果可以得出：当质量比 PVDF：MA：DMDPB 为 100：2：1 时，得到接枝率为 0.989% 的 PVDF-g-MA 聚合物，在以此为基质，熔融混合 CB 得到的 PTC 复合材料即 M-2 样品热稳定性最佳，电阻率变化率由空白样的 19.25% 降低至 M-2 的 12.77%，功率变化率由空白样的 24.00% 降低至 M-2 的 13.16%，PTC 强度变化率由空白样的 19.90% 降低至 M-2 的 0.6%。从成本控制和制备工艺的角度看，本章描述的制备高热稳定性的 PTC 复合材料的方法极大可能工业试产成功，应用到伴热行业，提升相关产品竞争力。

第 3 章 导电填料 CB 表面改性对 PTC 复合伴热材料热稳定性提升研究

3.1 引言

经过前一章对氟树脂基 PVDF 进行接枝改性提高了 PTC 复合材料的热稳定性, 本章从导电填料表面处理改性的角度来对 PTC 复合材料的热稳定性进行提升。作为高分子基聚合物 PTC 复合材料中不可或缺的组成部分, 导电粒子不仅在构建导电通路方面发挥着核心作用, 更是左右复合材料热稳定性的关键因素。其大小、形状以及表面结构等都影响着 PTC 复合材料的各项性能。本文中所采用的导电填料是最古老的工业产品之一的炭黑, 炭黑粒子的形貌近似球形, 粒径介于 $10\text{-}500\ \mu\text{m}$ 之间, 具有高比面积, 高表面能的特点, 能够较好的分散在树脂中, 被广泛应用在各种 PTC 复合材料中^[97-99]。但由于炭黑表面存在大量羟基, 致使其极易团聚。在氟树脂 PTC 复合材料体系里, 炭黑难以长期稳定且均匀地分散其中。尤其是在高温环境下, 炭黑团聚的现象愈发明显, 从而导致 PTC 复合材料在高温的环境内, 电阻变化幅度过大, 产品寿命的减少。

对粉末颗粒的表面改性是一种十分常见的一种手段, 通过对表面的修饰, 来增加粉末颗粒的功能性。因为偶联剂的一端是亲无机填料表面的羟基, 使用偶联剂对炭黑进行表面处理能够有效的减少其中表面羟基量, 这也是解决炭黑团聚现象的有效方法之一。同时, 偶联剂的另一端高分子链与聚合物基质相互缠绕, 这使得炭黑不仅团聚的难度增加, 更加限制了炭黑的在分子内的移动。

赵志明等人^[100]开展了一项颇具意义的实验, 他们选用硅烷偶联剂 KH550 对白炭黑纳米粉体实施表面修饰改性处理, 进而制备出改性白炭黑 (mSiO_2)/ 环氧树脂 (EP) 浇铸体。在这一研究过程中, 他们着重探究了两大关键问题: 其一为 KH550 对白炭黑的改性成效; 其二是 mSiO_2 的用量分别对浇铸体的力学性能、耐热性以及结构所产生的影响。这一研究成果有望为相关材料的优化与应用提供有力的理论支撑与实践指导。Yue 等人^[101]运用硫醇-烯点击反应, 成功合成出含有胍基的功能化二氧化硅。随后, 他们将其掺入 HDPE/CB 复合材料体系中。因体系内甲基与胍基间发生分子相互作用, 进而形成非共价键。这一变化使得复合材料的 PTC 强度得以提升, 数值增加了 0.2, 同时 PTC 稳定性也显著提高, 为相关复合材料性能优化提供了新的研究思路与方法。Cheng 等人^[102]采用硅烷偶联剂 (KH550) 和钛酸酯偶联剂 (HY311) 结合超声波对 CaCO_3 颗粒进行改性。结果表明, HY311

对 CaCO_3 的改性效果优于 KH550，超声处理起辅助作用。HY311 用量为 0.7%，KH550 用量为 0.7%，超声时间为 10 min。在此条件下改性 CaCO_3 的 OAV、AG 和 SV 分别为 16.65 g DOP/100 g、99.27%和 0.65 mL/g。Xiong 等人^[103]将炭黑 (CB) 的表面经过钛酸酯偶联剂处理后作为导电颗粒，混合聚丙烯酸酯乳液作为基质制备导电涂料，以此使炭黑与聚合物形成作用，提高复合材料的稳定性。

因此，可以改变导电填料的表面结构来提升复合材料的热稳定性。在本章中分别选用硅烷偶联剂 KH550，钛酸酯偶联剂 TMC931 对炭黑进行表面修饰，将不同处理量的改性炭黑与 PVDF 偏聚氟乙烯经过一定比例混合后，制备具备 PTC 效应的复合材料，探究不同质量分数的偶联剂处理条件下表面修饰后的炭黑，对 PTC 复合材料的热稳定性影响。

3.2 实验部分

3.2.1 复合原料与设备

1. 原料：聚偏氟乙烯 (PVDF) 是山东旭贝新材料有限公司产品；乙炔炭黑 (CB) 为焦作市和兴化学工业有限公司产品；硅烷偶联剂 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (KH-550, 99%) 是上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品；钛酸酯偶联剂 (TMC-931, 99%) 是仪征天杨化工有限公司产品；无水乙醇 (99.6%)；蒸馏水自制。

2. 设备：数显磁力搅拌器 (上海梓桂仪器有限公司的 ZGCJ-3A)，其他制备样品设备同第二章相同，参考第二章 2.2.1 节所述。

3.2.2 样品制备

1. CB 表面处理

首先在盛有无水乙醇的烧杯中浸入无水乙醇体积分数 4.0 vol%的炭黑，分别加入相对于炭黑质量分数 0.25wt%，0.5wt%，1wt%，2wt%，4wt%的硅烷偶联剂 KH-550 或钛酸酯偶联剂 TM-931，混合均匀后将溶液在室温下搅拌 0.5 h，超声处理 1 h，然后在 100℃下干燥 24 h 去除残留溶剂，然后在干燥箱中冷却至室温，最后研磨粉碎得到表面处理好的炭黑，放置密封袋待用。

2. PTC 复合材料的制备

接着固定 8% CB 量，将不同处理的炭黑通过密炼机与 PVDF 充分混合。设置共混时间 20min，共混温度 210℃，转速 25 r/min。通过平板液压机将样品上下压附着铜膜作为导电电极，压制成片状，最后剪裁有效通电测试尺寸 80mm*20mm*2mm 的长条片状。对 KH-550 处理的样品按照炭黑质量分数 0.25wt%，0.5wt%，1wt%，2wt%，4wt%的顺序依次命名

为 K-1, K-2, K-3, K-4, K-5, 空白样为 K-0; 同理对 TM-931 处理的样品按照炭黑质量分数 0.25wt%, 0.5wt%, 1wt%, 2wt%, 4wt% 的顺序依次命名为 T-1, T-2, T-3, T-4, T-5, 空白样为 T-0。

3.2.3 表征

1. 粉体电阻率测试

在半导体粉体电阻率测试仪上进行。测试对象为经过偶联剂处理后的炭黑。每次测试压强从 2MPa-20MPa, 每间隔 2MPa 记录一次电阻率, 最后绘成电阻率与压强变化的曲线;

2. X 射线光电子能谱 (XPS) 分析

将处理后的炭黑在美国赛默飞 Nexsa G2X 射线光电子能谱仪进行测试; 结合能测试范围为 0-1400eV;

3. 熔体流动速率 (MFR) 测试、扫描电镜 (SEM) 测试、差示扫描量热 (DSC) 测试、热重 (TG) 测试参照第二章 2.2.3 节所述。

3.2.4 热稳定性测试

热稳定性评价测试是将一个接近其熔点的高温对样品进行热冲击, 这里样品的熔点在 170℃ 左右, 热冲击温度为 155℃, 然后定时对其进行电阻、功率、PTC 强度测试。恒温电阻率分析; 恒温通电功率分析; 通过恒温箱测试 PTC 强度。(参照第二章 2.2.4)。

3.3 结果与讨论

3.3.1 KH-550 处理炭黑的 PTC 复合材料的表征分析

1. 导电填料电阻率测试分析

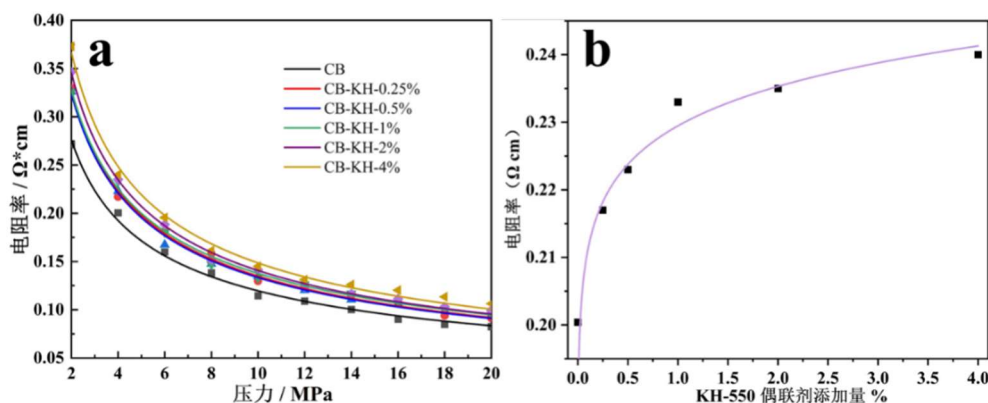


图 3-1 (a) 电阻率-压力变化曲线 (b) 不同 KH550 添加量处理的 CB 粉体电阻率变化图
Fig. 3-1 (a) Resistivity-pressure curve (b) Resistivity change plot of CB powder with different KH550 addition treatments

图 3-1 是通过添加不同剂量的硅烷偶联剂 KH-550 处理后的炭黑 CB, 通过半导体粉体电阻率测试仪测量不同样品的电阻率-压力变化图以及在同一压力下电阻率的变化图。从整体可以观察到, 随着压力的增加, 电阻率随之变小, 并且不同处理的炭黑在压力增加后, 电阻率也趋于一致。其中在右图可以看出, 在 4Mpa 的条件下, 其粉体电阻率与 KH550 偶联剂添加量呈非线性正相关, 随着偶联剂添加量的增加, 其电阻率先急剧上升, 然后缓慢上升; 这是因为炭黑表面所附着的硅烷偶联剂 KH550 越多, 粒子之间的导电性越差, 而与炭黑表面作用的程度越有限。

2. XPS 分析

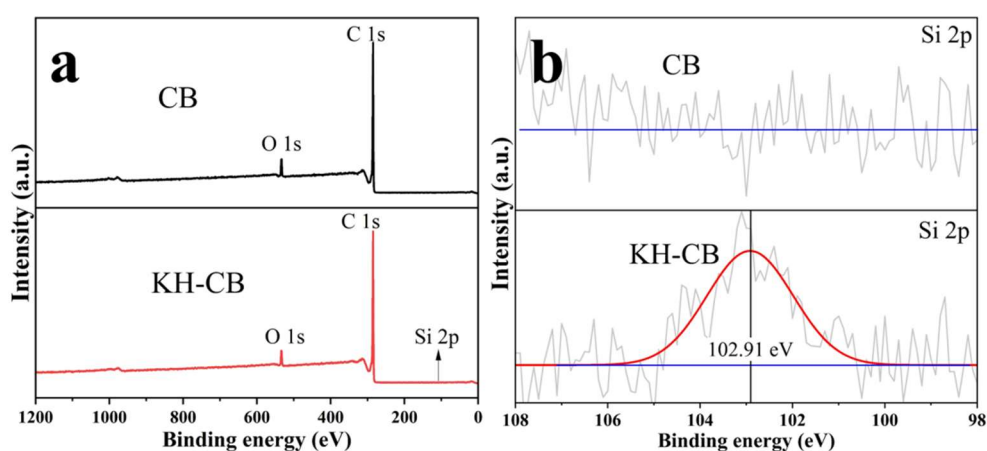


图 3-2 (a) KH550 处理的样品与空白样品的 XPS 全谱 (b) 其对应的 XPS 局部谱图
Fig. 3-2 (a) XPS full spectrum of KH550-treated sample and blank sample (b) XPS local spectrum of their correspondence

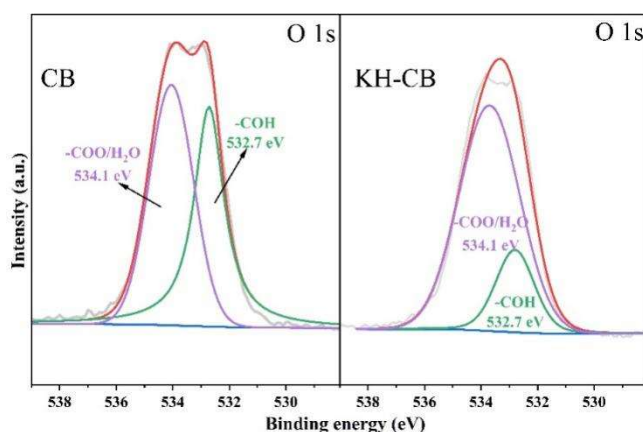


图 3-3 KH550 处理的样品与空白样品的 O1s-XPS 高分辨谱图
Fig. 3-3 High-resolution spectra of O1s-XPS between KH550-treated and blank samples

通过 XPS 对 CB 和 KH-CB 表面的元素含量和表面官能团进行了表征, 如图 3-2 所示, 由图可以较明显的发现在 534 eV 和 285 eV 的结合能分别对应着 O1s 和 C1s, 同时在经过 KH550 处理的样品 XPS 谱图中结合能 102.9 eV 处对应着 Si2p, 因其含量较少, 特征峰较小。图 3-3 为空白样与 KH550 处理的样品 O1s-XPS 高分辨谱图, 由图可以看出, 在结合

能 534.1 eV 和 532.7 eV 处对应着羧基 (-COO) 和羟基 (-COH) [104-106], 说明 CB 表面有很多羟基羧基等含氧基团, 经过偶联剂处理后, 其-OH 与-COO 含量都有所降低, 其中在结合能 532.7eV 的羟基峰强度显著降低, 说明偶联剂成功与 CB 表面的含氧基团结合, 最易连接的就是炭黑表面的羟基。

3. DSC 分析

图 3-4 是通过添加不同剂量的硅烷偶联剂 KH550 处理后的炭黑 CB 与一定量 PVDF 混合而成的样品进行 DSC 测试所绘制而成的曲线图, 两图从整体上而言每个样品的变化趋势是一致的, 当温度升高时, 左图中的峰值为所测样品的熔融温度, 不同 KH550 处理量的样品的熔融温度都在 174℃ 左右; 当温度降低时, 右图的峰值为所测样品的结晶温度, 这里结晶温度有着细微差别, 随着 KH550 添加量的增加, 结晶温度先升高再降低。这是因为偶联剂一端连接炭黑, 另一端缠绕在聚合物基的高分子链上, 使得炭黑与高分子链之间的连接更为紧密, 形成一种稳定的结构, 同时部分炭黑在聚合物中的位点被固定, 均匀分散在聚合物之间, 在冷却结晶的过程中, 形核位点增多, 所以结晶温度有所提前。

图 3-5 为热焓统计图, 由 K 系列样品的 DSC 曲线固定区间积分得到, 表 3-1 为 K 系列样品结晶度, 由图 3-5 与表 3-1 可以发现, 该材料的熔融焓全都大于自身的结晶焓, 所以该材料在常温下是非常稳定的固体状态。此外, 可以发现在 K-3 处理的样品升温或者降温时所吸收的热焓最大。在本章中所有样品的 PVDF 的占比是相同的, 由公式 A.3 可知, 结晶度与升温时所吸收的热焓是成线性正比关系, K-2 与 K-3 的结晶焓较高, 导致结晶度较高, 相比空白样品, 拥有更多并且更有序的晶区, 而这些结晶区域具有较高的能量壁垒, 能够抵抗一定的热分解, 所以想要改变这些晶体结构就需要更多的能量。

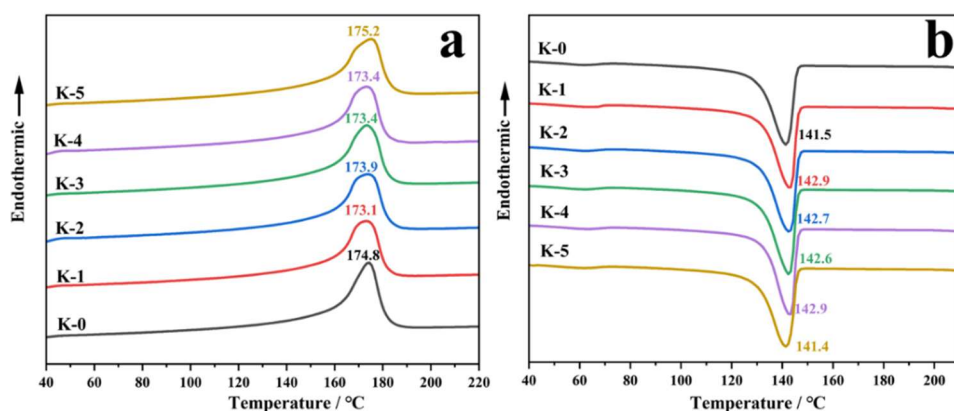


图 3-4 K 系列样品的 DSC 图谱: (a) 升温过程熔融图谱 (b) 降温过程结晶图谱

Fig. 3-4 DSC pattern of K series samples: (a) melting pattern during heating process and (b) crystallization pattern during cooling process

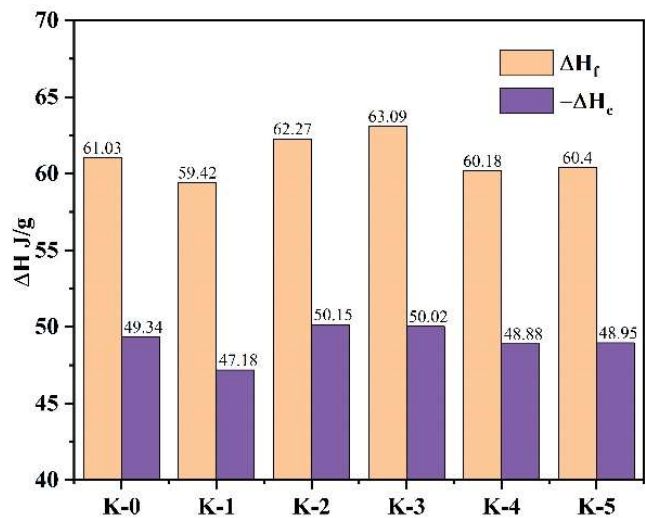


图 3-5 K 系列样品的熔融热焓与结晶热焓统计图

Fig. 3-5 Statistical diagram of the hot enthalpy of melting and crystallization of K-series samples

表 3-1 K 系列样品结晶度
Table 3-1 Crystallinity of K series samples

样品	ΔH_f (J/g)	ΔH_c (J/g)	结晶度
K-0	61.03	49.34	0.628
K-1	59.42	47.18	0.612
K-2	62.27	50.15	0.641
K-3	63.09	50.02	0.650
K-4	60.18	48.88	0.620
K-5	60.4	48.95	0.622

4. MFR 分析

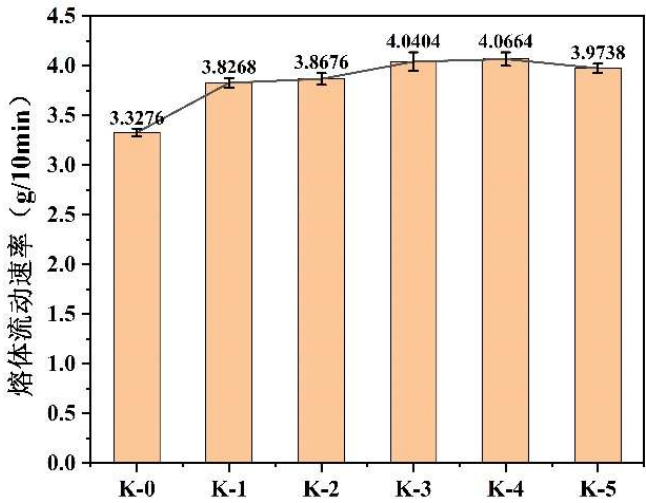


图 3-6 K 系列不同样品的熔体流动速率统计图

Fig. 3-6 Melt flow rate statistics of different samples of K series

图 3-6 显示，经偶联剂处理后复合材料的熔体流动速率（MFR）仅出现微小提升，基本保持了空白样品的流变特性。这一现象表明，材料在显著改善热稳定性的同时，并未对加工性能产生不利影响，这为其后续工业化量产提供了重要保障。从分子层面分析，

复合材料的熔体流动行为主要受两个关键因素影响：一是聚合物基体的分子量及其分布特性，通常较大的分子量或较宽的分子量分布会导致熔体流动速率降低；二是填料与基体间的界面相互作用。实验发现，随着偶联剂用量的增加，复合材料熔体流动速率呈现缓慢上升趋势，这归因于偶联剂处理的炭黑与 PVDF 基体形成了更强的界面结合，促使高分子链的相互缠结和折叠结构发生重组，在一定程度上降低了有效分子量，从而改善了熔体的流动性能。这种在保持材料基本加工性能的同时实现性能优化的特点，使得该复合材料在工业应用中具有显著优势。

5. SEM 分析

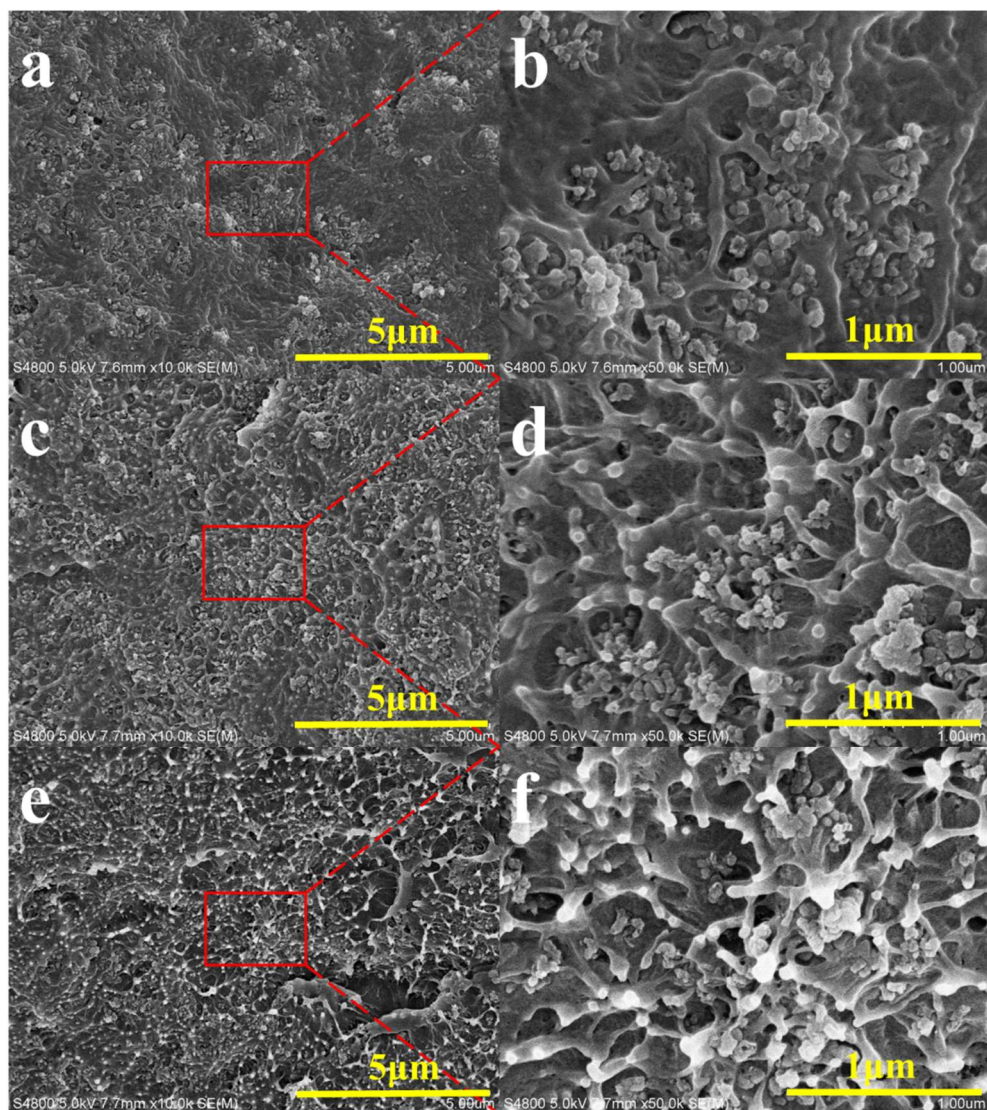


图 3-7 K 系列不同样品的扫描电镜图：(a) 和 (b) K-0; (c) 和 (d) K-2; (e) 和 (f) K-5
Fig. 3-7 SEM images of different samples of K series: (a) and (b) K-0; (c) and (d) K-2; (e) and (f) K-5

图 3-7 展示了 K-0, K-2, K-5 样品脆断横截面的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。如图 a、b 所示，未改性炭黑表面含有大量羟基，表面能较高，导致其易发生聚集并形成明

显团聚体。相比之下，图 c、d 显示经 KH550 改性后的炭黑在聚合物基质中的分散性显著改善。这一现象归因于 KH550 的引入在炭黑表面形成了空间位阻效应，有效降低了颗粒间的聚集倾向。此外，偶联剂的存在促使导电填料之间以及填料与聚合物基质之间形成稳定的相互作用网络。这种结构不仅维持了材料的正温度系数（PTC）效应，同时通过抑制炭黑的再聚集，实现了分散相的稳定化，从而优化了材料的综合性能。

6. TG 分析

图 3-8 为空白样品 K-0 与样品 K-2 的热重分析结果，两条曲线在 400-500℃ 范围内表现出高度重合的热分解行为，其中初始分解温度为 424℃，最大分解速率温度均为 493℃。这表明 KH550 偶联剂的引入并未显著改变复合材料的热稳定性，这主要归因于复合材料中 92% 的 PVDF 基体主导了材料的热分解特性。虽然偶联剂处理改善了炭黑填料的分散性，但由于 PVDF 基体的主导作用以及偶联剂自身良好的热稳定性，复合材料仍保持了与纯 PVDF 相似的热分解特征，这一结果证实了该改性材料在高温应用中的可靠性。

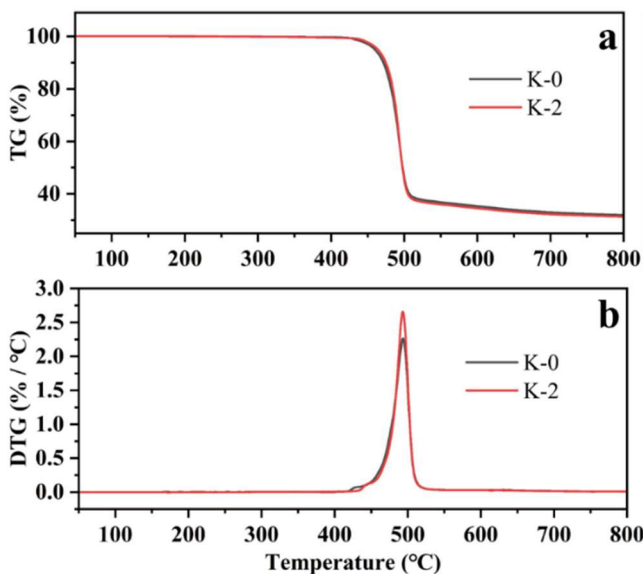


图 3-8 K 系列不同样品的热重图谱: (a) 不同样品的 TG 图 (b) 不同样品的 DTG 图
Fig. 3-8 Thermogravimetric spectra of different samples of K series: (a) TG images of different samples (b) DTG images of different samples

3.3.2 KH-550 处理炭黑的 PTC 复合材料的热稳定性评价

1. 电阻率变化分析

图 3-9 是经过 155℃ 高温热冲击条件下，电阻随着高温处理时间的变化而变化，从图 a 可以发现，在高温条件下，复合材料的电阻是不断变小的，原因是在 155℃ 下，复合材料从有序的状态变为接近熔融还未熔融的无序状态，导电填料炭黑粒子会发生不同程度的聚集，导致电阻下降。通过 KH-550 处理炭黑，就是为了阻止炭黑自身的聚集，由图 b 统计

图, 对比空白样品, 可以看出在 K-2 样品的变化率最小, 其次 K-1 与 K-3, 在一定程度上提高了复合材料的热稳定性。

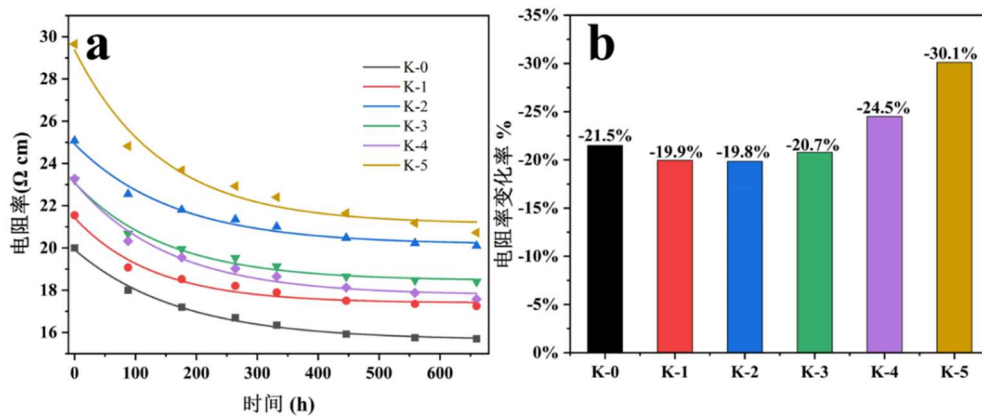


图 3-9 K 系列不同样品的电阻率变化图: (a) 时间-电阻率变化图 (b) 电阻率变化率统计图
Fig. 3-9 Resistivity change chart of different samples of K series: (a) time-resistivity change chart (b) resistivity change rate statistical chart

2. 功率变化分析

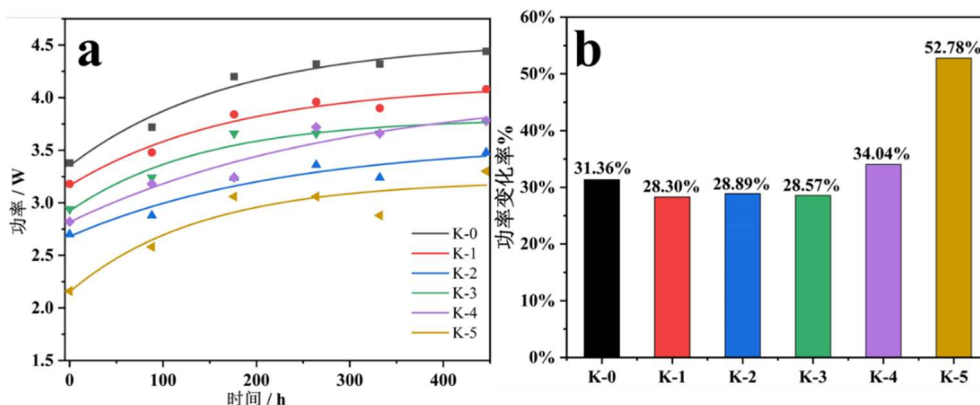


图 3-10 K 系列不同样品的功率变化图: (a) 时间-功率变化图 (b) 功率变化率统计图
Fig. 3-10 Power change chart of different samples of K series: (a) time-power change chart (b) power change rate statistical chart

图 3-10 为 K 系列不同样品的功率变化图。由上一章节分析可知功率变化的规律是符合欧姆定律的, 电阻率变化与功率变化呈反比关系, 所以由图 3-10 可以发现, 功率变化的趋势是随着热处理时间的增加而增大的, 最后趋于稳定。其中功率的变化率的规律与电阻率变化率的规律相同, 不同的是其变化程度更为显著, 可以发现样品 K-1, K-2, K-3 的变化程度皆小于空白样, 其中 K-1 和 K-2 相持平, 变化率最小, 所以变化程度也最小。

3. PTC 强度变化分析

图 3-11 所示为通过 KH-550 不同程度处理炭黑的 PTC 复合材料在不同热处理时间后的 PTC 强度测试统计图。从 K-0 空白样可以发现 PTC 强度会随着热处理时间的增加而变大, 这是因为其炭黑在聚合物基质当中进行了小范围的自由聚集, 形成了导电网络, R_{10} 的

电阻相比较热处理之前有所下降,然而在 $R_{\max}$ 的电阻并没有发生太大改变,因为 $R_{\max}$ 是由熔点所决定的,并且熔点发生的细微变化是远小于低温时的电阻变化的。

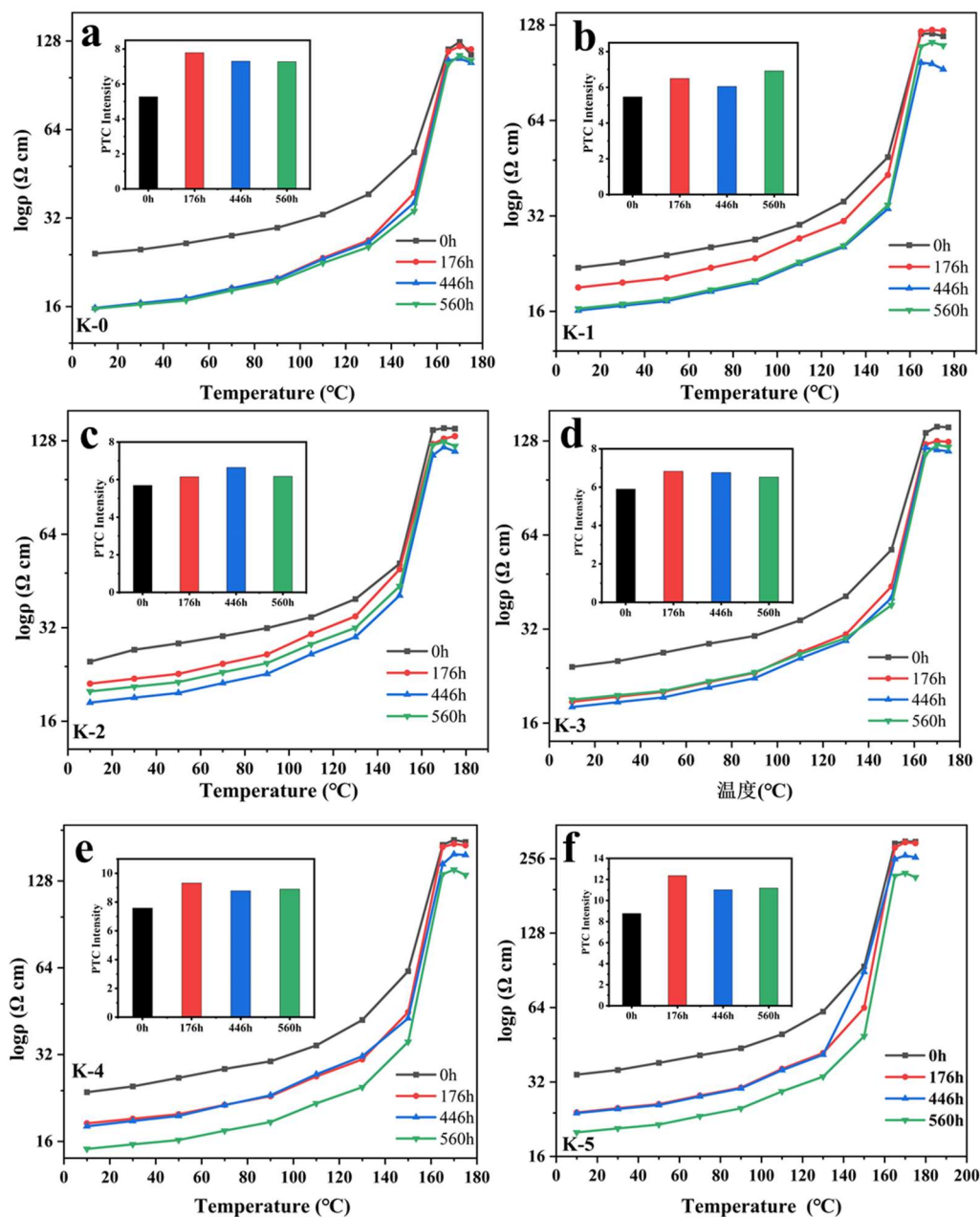


图 3-11 K 系列不同样品的 PTC 效应变化图

Fig. 3-11 PTC effect changes of different samples of K series

图 3-12 为 K 系列不同样品的 PTC 强度变化率统计图,由图 3-12 可知,其中 K-3 是最为稳定样品,其次为 K-2 样品,可以发现 K-3 样品的 PTC 效应曲线重合度也优与其他,这是因为经过偶联剂的引入,在导电填料炭黑与高分子聚合物基质之间形成一种连接,而这种连接可以使得炭黑导电填料均匀分撒且固定在基质当中,形成一种较为稳定的结构,从而提高了复合材料的热稳定性,前文的表征也证明了这一现象。

然而前文电阻率变化率，功率变化率的结论为在 K-2 样品时的变化率最小，热稳定性最优，其次为 K-3 样品；在 PTC 强度变化率中，虽然 PTC 强度最小变化率并非 K-2，但其与 K-3 的差别仅有 1.09%，可认为稳定性相当。因此当 KH550 添加量为炭黑质量分数的 1wt% 时，得到的 PTC 复合材料 K-3 在 560h、155℃ 的热老化测试下热稳定性最佳，电阻率衰减率由空白样的 21.50% 降低至 K-3 的 20.70%，功率变化率由空白样的 31.36% 降低至 K-3 的 28.57%，PTC 强度变化率由空白样的 38.12% 降至 K-3 的 10.76%。其中 KH550 添加量为炭黑质量分数的 0.5wt% 时，处理的样品热稳定性也有着不错的稳定性。

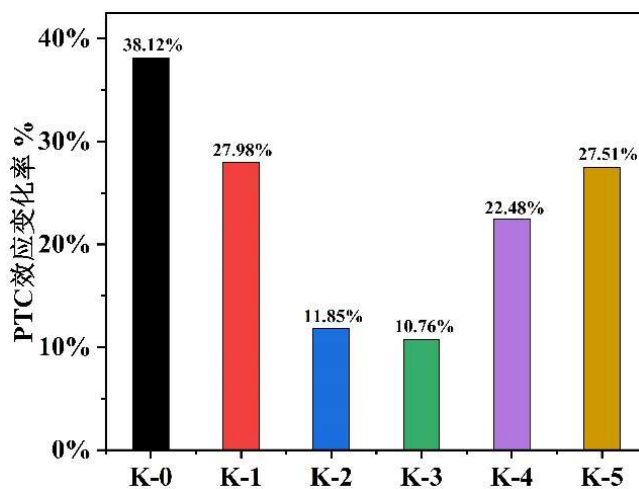


图 3-12 K 系列不同样品的 PTC 强度变化率统计图

Fig. 3-12 Statistical chart of PTC intensity change rate of different samples of K series

3.3.3 TM-931 处理炭黑的 PTC 复合材料的表征分析

1. 导电填料电阻率测试分析

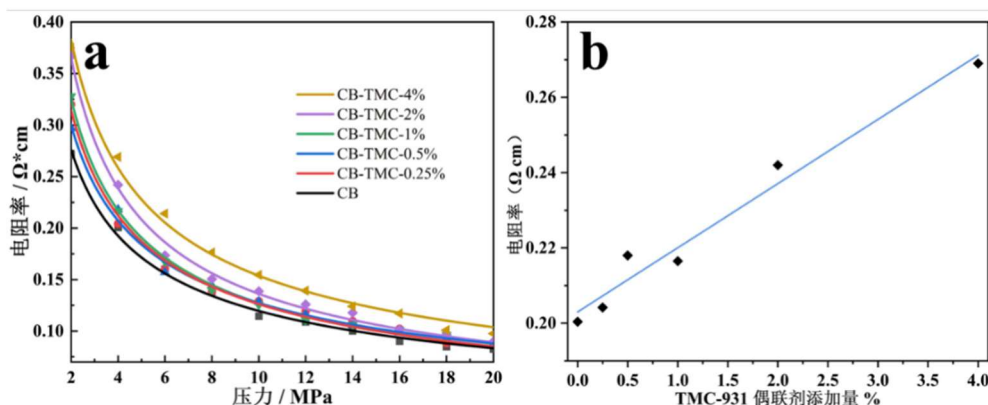


图 3-13 (a) 电阻率-压力变化曲线 (b) 不同 TMC931 添加量处理的 CB 粉体电阻率变化图

Fig. 3-13 (a) Resistivity-pressure curve (b) Resistivity change plot of CB powder with different TMC931 addition treatments

图 3-13 是通过添加不同剂量的酞酸酯偶联剂 TM931 处理后的炭黑 CB，得到不同样品在压力作用下电阻率的变化，同时在 4 Mpa 的压力下，拟合绘制得到随偶联剂处理量变化的电阻率的变化图。与前文中 KH550 处理炭黑所呈现的规律相同。前文 KH550 偶联剂添加量呈非线性正相关，而 TMC-931 添加量与粉体电阻率呈线性正相关，出现该现象的原因是还未达到 TMC931 的最大处理程度。

2. XPS 分析

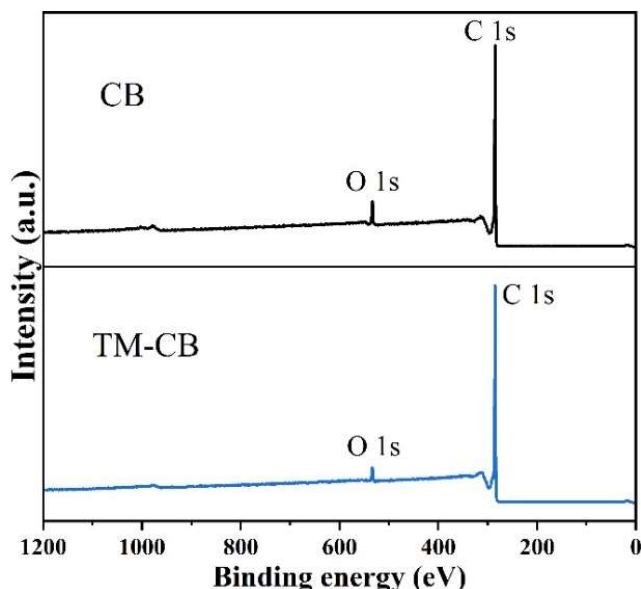


图 3-14 TMC931 处理的样品与空白样品的 XPS 全谱

Fig. 3-14 XPS diagram of TMC931-treated sample and blank sample

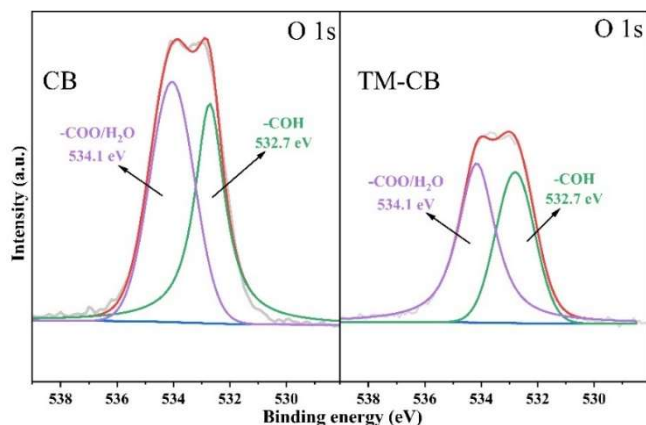


图 3-15 TMC931 处理的样品与空白样品的 O 1s-XPS 高分辨谱图

Fig. 3-15 High-resolution spectra of O 1s-XPS between TMC931-treated and blank samples

图 3-14 是未处理的 CB 粉末与经过 TMC-931 处理后的 CB 粉末的 XPS 表征图，与前图 3-2 同理，结合能在 534 eV 和 285 eV 也明显有 O 1s 特征峰和 C 1s 特征峰，并且经过处理的 CB 粉末其 O1s 的特征峰强度低于未处理 CB 粉末的特征峰强度，由图 3-15 可以发现，在经过 TMC931 处理后的 O 1s 特征峰中，羧基和羟基特征峰强度都有显著的下降，说明 TMC931 成功与 CB 连接，导致 CB 表面的含氧量的降低，同时钛酸酯偶联剂对 CB 表

面的含氧基团更为敏感, 连接效率更高; 相比较于 KH-550, 在相同添加量处理下, TMC-931 与炭黑表面含氧基团连接种类或者数量更多。

3. DSC 分析

图 3-16 是对添加不同剂量的 TMC931 处理后炭黑 CB 与一定量 PVDF 混合而成的样品进行 DSC 测试所绘制而成的曲线图。两图从整体上而言每个样品的变化趋势是一致的, a 图中的峰值为所测样品的熔融温度, 当温度升高时, 不同 KH550 处理量的样品的熔融温度都在 174℃左右; b 图的峰值为所测样品的结晶温度, 当温度降低时, 这里结晶温度有着细微差别, 随着 KH550 添加量的增加, 结晶温度先升高再降低。这是因为偶联剂一端连接炭黑, 另一端缠绕在聚合物基的高分子链上, 使得炭黑与高分子链之间的连接更为紧密, 形成一种稳定的结构, 同时部分炭黑在聚合物中的位点被固定, 均匀的分散在聚合物之间, 在冷却结晶的过程中, 形核位点增多, 导致结晶温度有所提前。

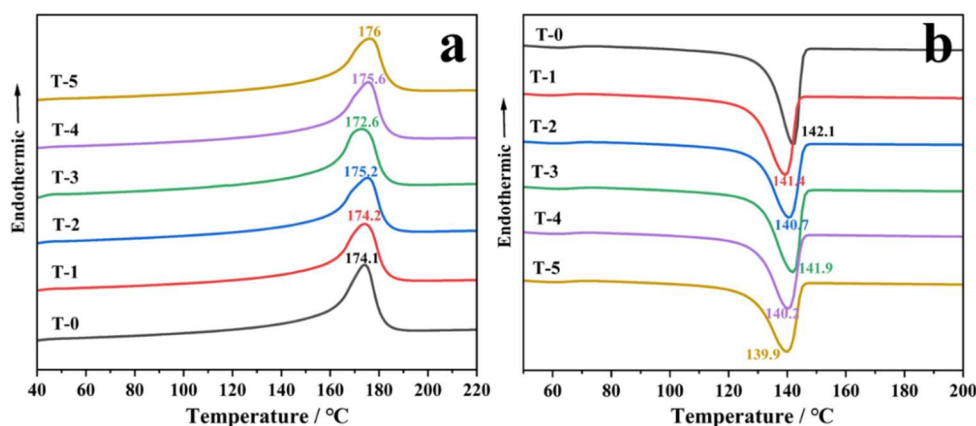


图 3-16 T 系列不同样品的 DSC 图谱: (a) 升温过程熔融图谱 (b) 降温过程结晶图谱

Fig. 3-16 DSC profiles of different samples of the T series: (a) melting spectrum during heating process and (b) crystallization spectrum during cooling process

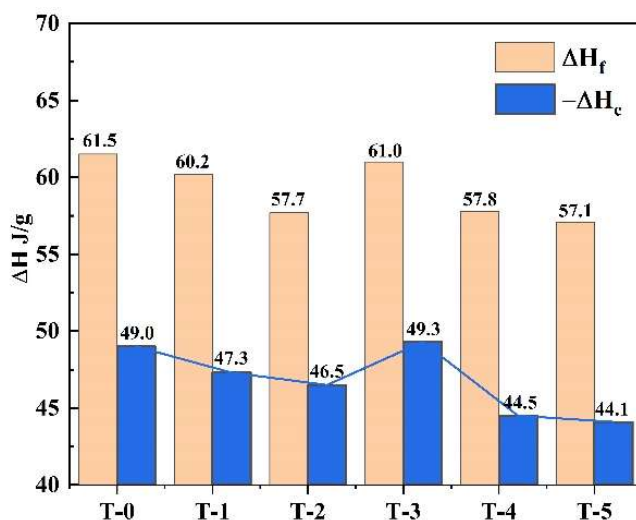


图 3-17 T 系列样品的熔融热焓与结晶热焓统计图

Fig. 3-17 Enthalpy of melting and crystallization of T series samples

表 3-2 T 系列样品结晶度
Table 3-2 Crystallinity of T series samples

样品	ΔH_f (J/g)	ΔH_c (J/g)	结晶度
T-0	61.5	49.0	0.634
T-1	60.2	47.3	0.620
T-2	57.7	46.5	0.594
T-3	61.0	49.3	0.628
T-4	57.8	44.5	0.595
T-5	57.1	44.1	0.588

由图 3-17 与表 3-2 可以发现, 由公式 A.3 可知, 熔融热焓的变化与结晶度呈常数正比关系, 所以其变化规律是一致的, 可以发现随着偶联剂 TMC931 的处理, 其结晶度整体呈下降趋势, 相较于其他样品而言, T-3 能够保持 T-0 结晶度。

4. MFR 分析

由图 3-18 可以看出, 经过 TMC931 处理后的复合材料, 其熔体流动速率没有太大变化, 基本保持了空白样品的特性, 在提高复合材料的热稳定性的同时, 并未改变熔体流动速率, 这也为后面实现工业化量产, 提供了可能。在上一章节通过氟树脂改性来提升复合材料的热稳定性中, 其熔体流动速率增大许多, 这需要对工艺重新调整, 所以本章的改性对其加工特性影响最小。

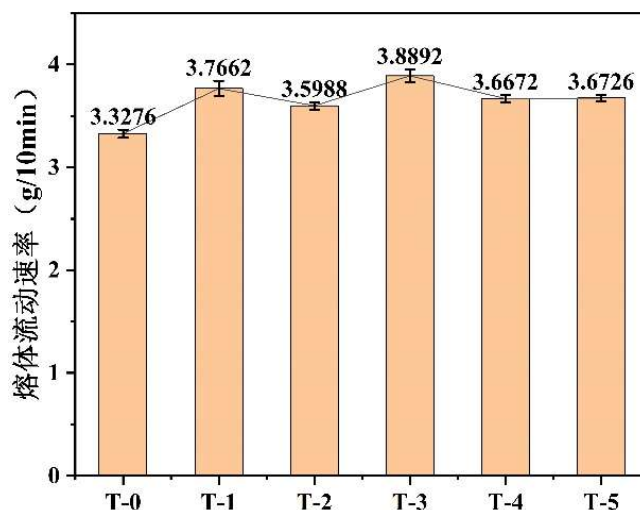


图 3-18 T 系列不同样品的熔体流动速率统计图

Fig. 3-18 Melt flow rate statistics of different samples of T series

5. SEM 分析

图 3-19 的扫描电子显微镜图像清晰地展示了偶联剂改性对复合材料微观结构的影响。未改性 T-0 样品中 (图 a、b), 炭黑颗粒呈现明显的团聚现象, 不均匀地分散在聚合物基体中。经过 TMC931 偶联剂改性后 (图 c、d), 在液氮低温脆断条件下, 断面形貌发生显著变化: 高分子聚合物形成独特的蛛网状拉丝结构, 并以均匀分散的炭黑颗粒为

连接节点，节点间距约 500nm。这一形貌特征不仅证实了炭黑分散性的显著改善，更揭示了偶联剂在无机填料与聚合物基体间构建的强界面相互作用，这得益于 TMC931 分子中特殊的官能团结构。然而，高倍观察 (图 e、f) 显示改性样品中出现了 100-200nm 的微孔和 1-4 μm 的微裂纹，这种多尺度缺陷结构会显著降低材料的导电与导热性能，并且在长期使用过程中可能因应力集中而扩展为宏观裂纹，带来严重的安全隐患。值得注意的是，这一现象与前文 KH550 过量使用导致材料劣化行为高度一致，表明不同种类偶联剂在过量使用时都会破坏材料致密性，形成多孔结构，进而损害复合材料的热稳定性和力学性能。这些发现为优化偶联剂用量提供了重要依据：在保证分散效果的同时，必须严格控制添加量以避免微观缺陷的形成。

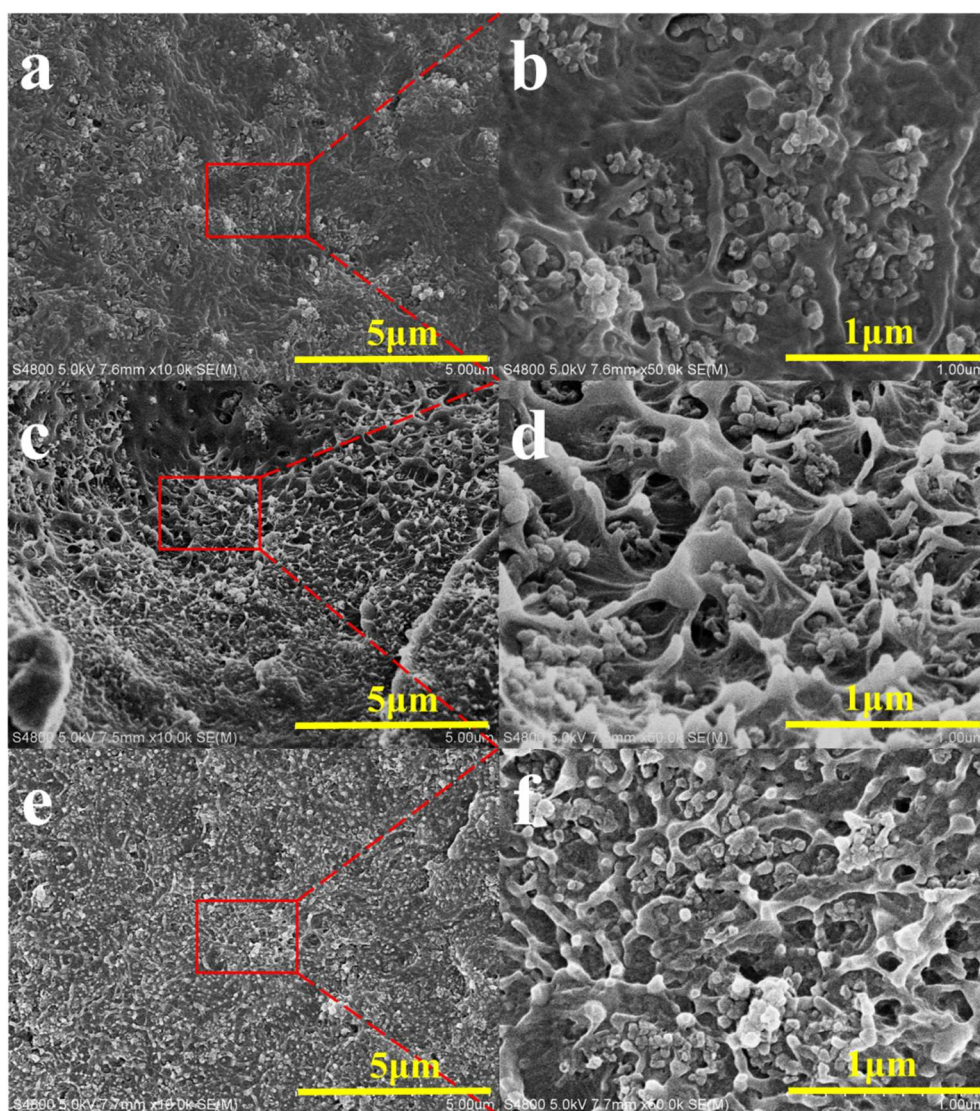


图 3-19 T 系列不同样品的扫描电镜图：(a) 和 (b) T-0; (c) 和 (d) T-3; (e) 和 (f) T-5
SEM images of different samples of Fig. 3-19T series: (a) and (b) T-0; (c) and (d) T-3; (e) and (f) T-5

6. TG 分析

图 3-20 为空白样品 T-0 与样品 T-3 的热重分析, 由图可以看出经过偶联剂处理的样品并未影响其分解温度, 联合上一节热重分析, 可知偶联剂改性炭黑并不影响 PTC 复合材料的分解温度, 其现象也与前文保持一致。从第三章探究氟树脂接枝改性对复合材料的影响, 到本章探究炭黑表面改性对复合材料的影响, 其 PTC 复合材料的热分解温度几乎都没有改变, 这其中有一个关键因素, 就是处理程度占比都比较小, 所以对材料本身的一些基础性质影响很小。虽然只是通过微小的调控, 但对炭黑在聚合物中的分散性以及复合材料的热稳定性都有所提升。

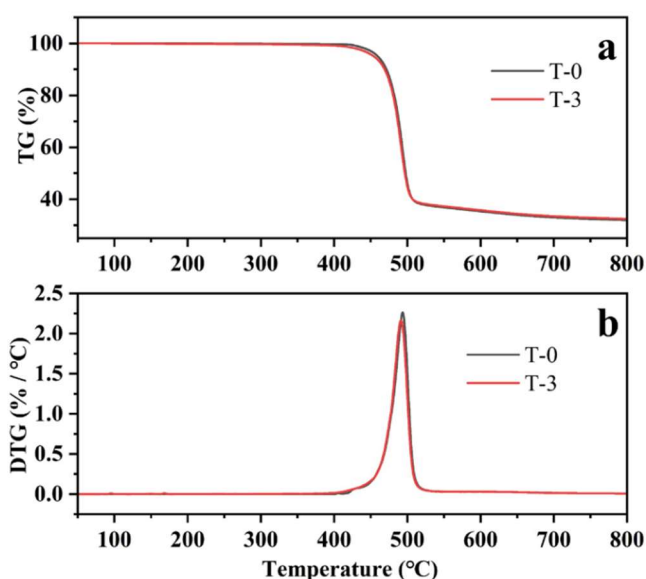


图 3-20T 系列不同样品的热重图谱: (a) 不同样品的 TG 图 (b) 不同样品的 DTG 图

Fig. 3-20T series thermogravimetric spectra of different samples: (a) TG plots of different samples (b) DTG plots of different samples

3.3.4 TM-931 处理炭黑的 PTC 复合材料的热稳定性评价

1. 电阻率变化分析

图 3-21 是经过高温热冲击条件下, 电阻随着高温处理时间的变化图, 其样品整体变化规律与前文保持一致, 其中 T-1, T-2, T-3, T-4 变化程度小于空白样品, 在 T-2 时的衰减率只有 12.7% 低于 K-2 的 19.8%, 更低于空白样的 21.5%。其原理同上一节相同。由此可以看出 T-2, T-3 都有着不错的稳定性。只有 T-5 变化程度是远大于空白样品, 衰减率高达 32.9%, 说明添加量太多, 则会使偶联剂过剩反而削弱复合材料结构稳定性, 导致的稳定性性能下降。

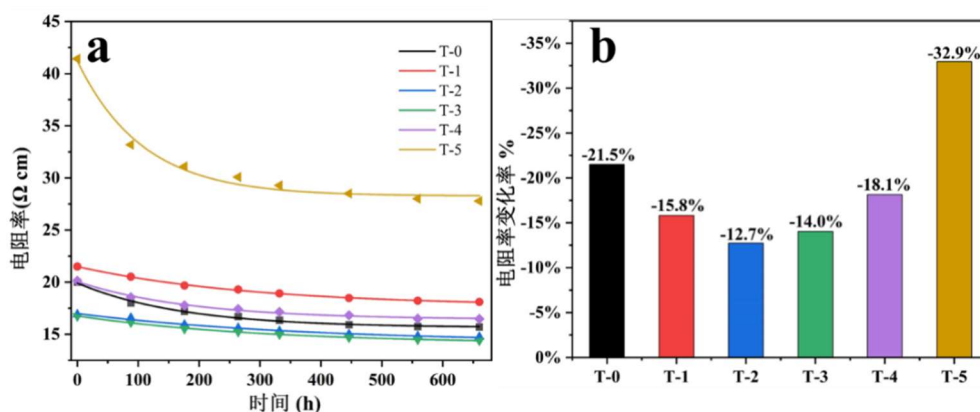


图 3-21 T 系列不同样品的电阻率变化图：(a) 时间-电阻率变化图 (b) 电阻率变化率统计图
Fig. 3-21 Resistivity change chart of different samples of T series: (a) time-resistivity change chart (b) resistivity change rate statistical chart

2. 功率变化分析

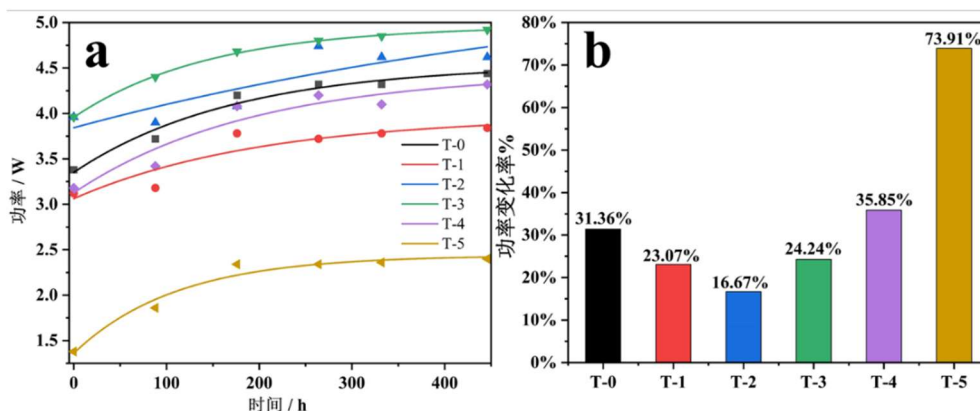


图 3-22 T 系列不同样品的功率变化图：(a) 时间-功率变化图 (b) 功率变化率统计图
Fig. 3-22 Power variation charts of different samples of the T series: (a) Time-power variation diagram (b) Statistical diagram of power change rate

图 3-22 为 T 系列不同样品的功率变化图，已知功率变化的规律符合欧姆定律。同理，进一步证明 T-2 样品热稳定性最佳，并且可以推断出 TMC931 为复合材料提升的热稳定性能力优于 KH550。由图还可以发现因为偶联剂的过量处理，从而造成复合材料结构的破坏，T-5 的变化率也是达到了 73.91%，严重降低了材料的热稳定性。

3. PTC 强度变化分析

图 3-23 为通过 TMC931 不同程度处理炭黑的 PTC 复合材料，在不同热处理时间后的 PTC 强度测试统计图以及图 3-24 为 PTC 强度变化率对比图。由图分析，无论从 R_{max} 与 R_{10} 之间的差距变化，还是从 PTC 效应变化曲线的重合度，可以很明显的看出样品 T-3 的变化率最小，低至 9.83%，远远小于空白样的 38.12%。

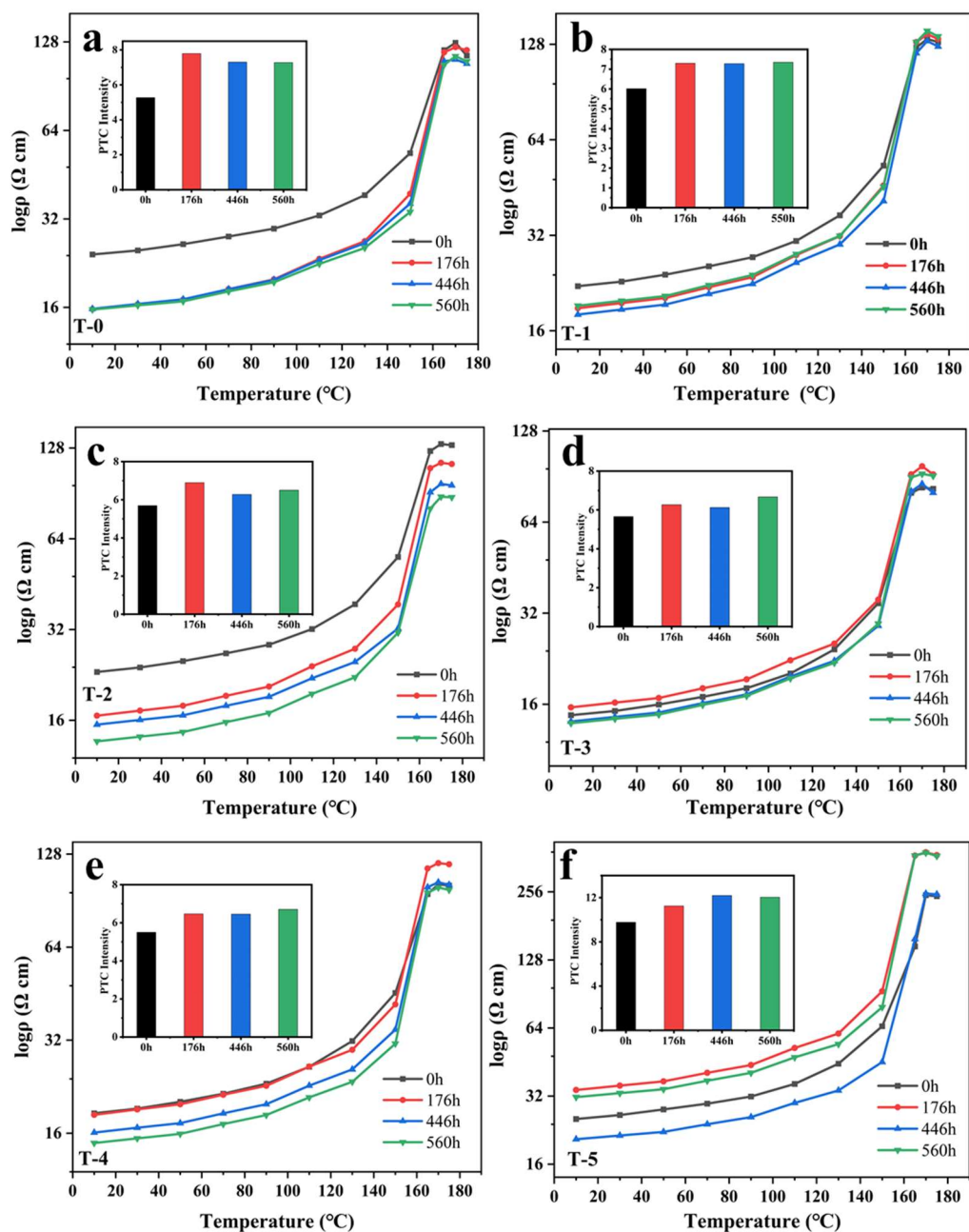


图 3-23 T 系列不同样品的 PTC 效应变化图

Fig. 3-23 PTC effect changes of different samples of T series

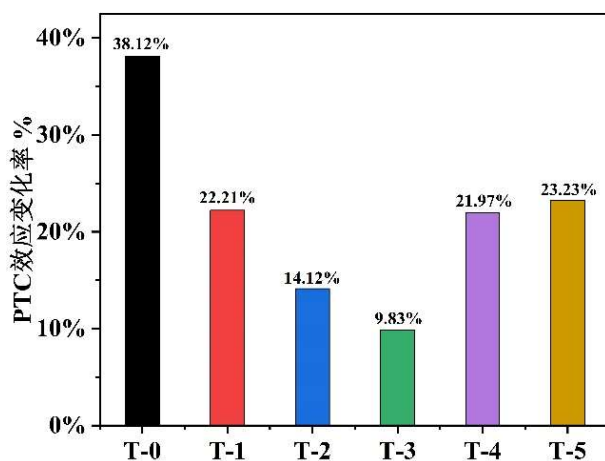


图 3-24 T 系列不同样品的 PTC 强度变化率统计图

Fig. 3-24 Statistical chart of PTC intensity change rate of different samples of T series

TMC931 添加量为炭黑质量分数 0.5wt%时, 得到的 PTC 复合材料 T-2 在 560h、155℃ 的热老化测试下热稳定性最佳, 电阻率衰减率由空白样的 21.50%降低至 T-2 的 12.70%, 功率变化率由空白样的 31.36%降低至 T-2 的 16.67%, PTC 强度变化率由空白样的 38.12%降至 T-2 的 14.12%。

3.4 小结

本章利用偶联剂 KH550 硅烷偶联剂与 TMC931 钛酸酯偶联剂分别对炭黑进行了表面处理, 然后与 PVDF 熔融共混得到 PTC 复合材料, 通过粉体电阻率与 XPS 测试可以证明偶联剂成功修饰在 CB 表面; 由 SEM 可以观察到 CB 的分散性得到提升。并经过热稳定性测试, 得到以下结论:

1. 在 K 系列样品中, K-3 样品条件下 KH550 添加量为炭黑质量分数 1wt%时表现出较为突出的热稳定性, 电阻率衰减率由空白样的 21.50%降低至 K-3 的 20.70%, 功率变化率由空白样的 31.36%降低至 K-3 的 28.57%, PTC 强度变化率由空白样的 38.12%降至 K-3 的 10.76%。

2. 在 T 系列样品中, T-2 样品条件下即 TMC931 添加量为炭黑质量分数 0.5wt%时表现出非常优异的热稳定性, 电阻率衰减率由空白样的 21.50%降低至 T-2 的 12.70%, 功率变化率由空白样的 31.36%降低至 T-2 的 16.67%, PTC 强度变化率由空白样的 38.12%降至 T-2 的 14.12%。

3. 不论是硅烷偶联剂还是钛酸酯偶联剂对 CB 表面处理, 得到的复合材料的热稳定性均有不同程度上的提升, 相比较而言经过钛酸酯处理后 PTC 复合材料的热稳定性效果更佳。综上所述, 当偶联剂为处理炭黑质量分数的 0.5%时, 表面处理炭黑所得复合材料提升热稳定性最佳。本章描述的关于提高 PTC 复合材料热稳定性的方法, 成本较低, 可行性成熟, 有望成为 PTC 复合材料工业生产的关键一环。

第 4 章 填料杂化对 PTC 复合伴热材料热稳定性提升研究

4.1 引言

经过上一章对导电填料的表面处理,使得 CB 与聚合物基质之间形成一种联系,不仅提高了 CB 的分散程度,还显著提升了 PTC 复合材料的热稳定性。受此启发,本文将从填料杂化的新视角出发,深入探究其对复合材料稳定作用的影响。在聚合物材料领域,填料杂化已被证实是调控高分子复合材料耐热性能的有效手段。不同类型填料的组合,能够发挥各自优势,弥补单一填料的不足,从而对复合材料的热稳定性产生积极影响。该体系既可在基体内构筑化学交联网络增强其 PTC 效应的稳定性,又可构筑更稳定的传导网络阻断弹体填充物的团聚和迁移,达到稳定传导路径并在传导路径受损后仍可重构,增强复合材料的电热稳定性^[53, 107-110]。缺点在于非导电颗粒的引入会使材料的拉伸强度、柔性下降和材料的电阻变大。

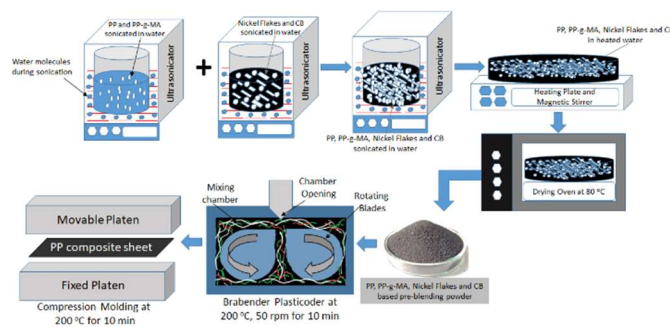


图 4-1 炭黑/镍杂化熔融混合制备步骤^[111]

Fig. 4-1 Preparation steps of carbon black/nickel hybrid melt mixing^[111]

Yasir Qayyum Gill^[111]等采用熔融共混法制备了具有相容性的聚丙烯填充导电复合材料。在该研究中,将炭黑和镍组成的混合杂化填料,作为聚丙烯的导电与增强填料使用。研究发现,随着填料负载量的上升,复合材料的电导率呈现出递增趋势,然而,其机械性能却出现了变差的情况。Marie N. Barshutina 等^[112]聚焦于基于碳纳米管/石墨烯 (CNT/G) 混合填料的通用硅橡胶复合材料展开研究。他们着重分析了杂化填料在有机硅复合材料中对各种性能所产生的协同作用。在研究过程中,不仅深入剖析了性能协同机制,还对现有的无缝制造杂化复合材料的方法以及组装和发泡结构进行了细致观察。

本章中期望通过不同质量分数的气相二氧化硅与导电填料炭黑共混杂化,然后通过熔融共混的方式制备出 PTC 复合材料,探究不同气相二氧化硅添加量对 PTC 复合材料的热稳定性的影响。

4.2 实验部分

4.2.1 复合原料与设备

- 1. 原料：聚偏氟乙烯 (PVDF) 是山东旭贝新材料有限公司产品；乙炔炭黑 (CB) 为焦作市和兴化学工业有限公司产品；气相二氧化硅 (SiO₂)
- 2. 设备：电子天平 (梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司，诸暨市超泽衡器设备有限公司)，转矩流变仪 (哈尔滨哈普电气技术有限责任有限公司)，平板液压机 (上海奕楷仪器有限公司)。

4.2.2 样品制备

首先固定树脂与炭黑的比例，以复合材料为整体，添加不同复合材料的质量分数 0.25%，0.5%，1%，2%，3%的气相二氧化硅，具体成分比例如下表 4-1。将原料混合充分通过密炼机与 PVDF 充分混合。其中混炼时间 20min，混炼温度设置 210℃，转速设置 25rpm。通过平板液压机将样品上下压附着铜膜作为导电电极，压制成片状，最后剪裁有效通电测试尺寸 80mm*20mm*2mm 的长条片状。对添加的气相二氧化硅样品按照不同炭黑质量分数 0.125%，0.25%，0.5%，1%，2%，3%的顺序依次命名为 S-1，S-2，S-3，S-4，S-5，S-6，空白样为 S-0。

表 4-1 S 系列样品成分比例表
Table 4-1 Composition ratio of S series samples

Sample No:	PVDF/g	CB/g	SiO ₂ /g
S-0	250	16	0
S-1	250	16	0.332
S-2	250	16	0.665
S-3	250	16	1.33
S-4	250	16	2.66
S-5	250	16	5.32
S-6	250	16	7.98

4.2.3 表征

熔体流动速率 (MFR) 测试、扫描电镜 (SEM) 分析、差示扫描量热 (DSC) 分析和热重 (TG) 测试参照第二章 2.2.3 节所述。

4.2.4 热稳定性测试

热稳定性评价测试是将一个接近其熔点的高温对样品进行热冲击，这里样品的熔点在 170℃左右，所以热冲击温度为 155℃，然后定时对其进行电阻、功率、PTC 强度测试。恒温电阻率分析；恒温通电功率分析；通过恒温箱测试 PTC 强度。（参照第二章 2.2.4）。

4.3 结果与讨论

4.3.1 表征分析

1. 熔体流动速率 (MFR) 分析

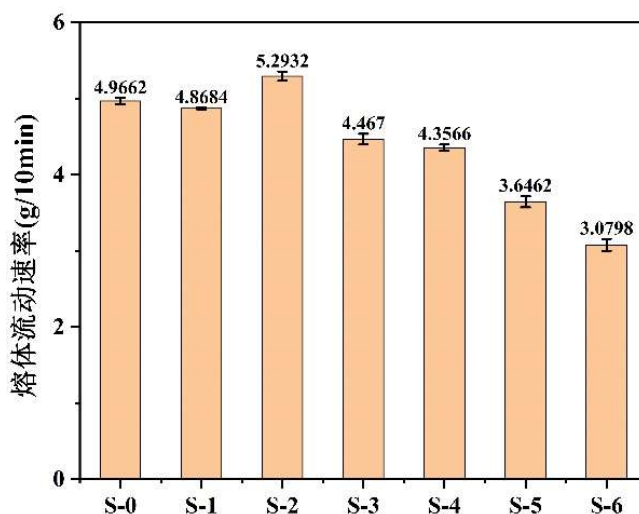


图 4-2 S 系列不同样品的熔体流动速率统计图

Fig. 4-2 Melt flow rate statistics of different samples of S series

图 4-2 为材料的熔体流动速率的统计图，可以发现随着二氧化硅的增加熔体流动速率逐渐下降。造成该现象的原因是当二氧化硅颗粒均匀分散到聚合物基质中时，它们会占据一定的空间，从而减少了聚合物分子链之间的自由体积，这种物理上的相互作用会限制聚合物分子链的运动；当二氧化硅含量过多时，二氧化硅粒子之间也容易发生团聚，形成较大的颗粒。这些团聚的颗粒会进一步阻碍聚合物分子链的运动，导致熔体流动速率的显著下降，这并不利于工艺生产。由图 4-2 也可发现添加少量的二氧化硅对材料的熔体流动速率影响较小。

2. 扫描电镜 (SEM) 分析

图 4-3 是复合材料 S-0, S-2, S-6 样品在 10k 倍数和 40k 倍数下扫描电镜图，图 a, b 是本节空白样 S-0 的扫描电镜图，由图可以观察到炭黑存在不同程度上的聚集，以及在共混加工时产生的空隙，这个现象与前两章空白样相同。于是为了解决该问题，添加气相二氧化硅，一方面减小空隙对复合材料的老化影响，一方面让它能够与炭黑协同作用，有效限制炭黑 (CB) 在复合体系经历冷热循环的动态过程中发生迁移和重排的行为。由图 c, d 观察到经过二氧化硅的添加，材料内部的空隙明显变少，并且减小了炭黑的聚集，使其均匀分散在基质中。然而 S-6 样品如图 e, f，聚合物基质中存在大量的聚集，这是因为此时

炭黑虽然均匀分散了，但是盈余的二氧化硅会产生聚集，这就造成了材料导电性变差，电阻异常变大，同时还会引起材料内部裂缝的产生，大大降低了材料的热稳定性。

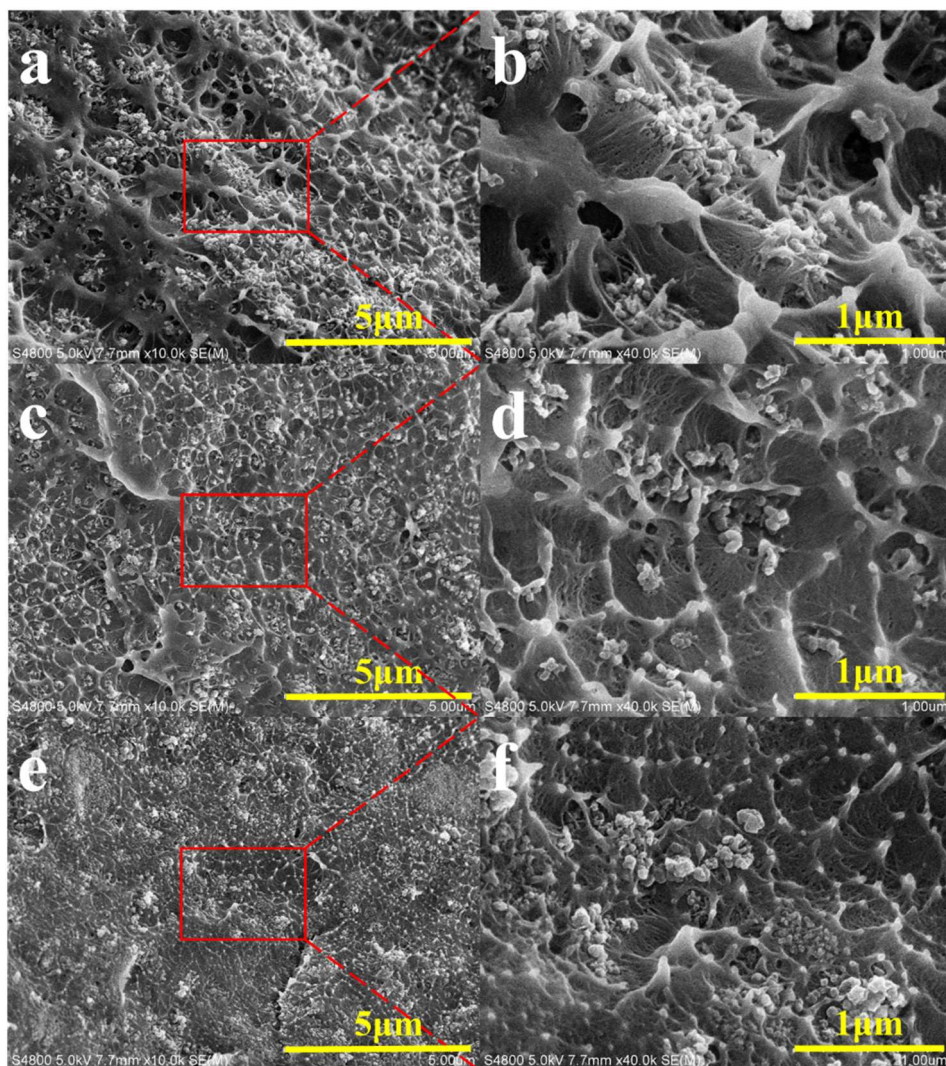


图 4-3 S 系列不同样品的扫描电镜图：(a) 和 (b) S-0; (c) 和 (d) S-2; (e) 和 (f) S-5
Fig. 4-3 SEM images of different samples of S series: (a) and (b) S-0; (c) and (d) S-2; (e) and (f) S-5

3. 差示扫描量热 (DSC) 分析

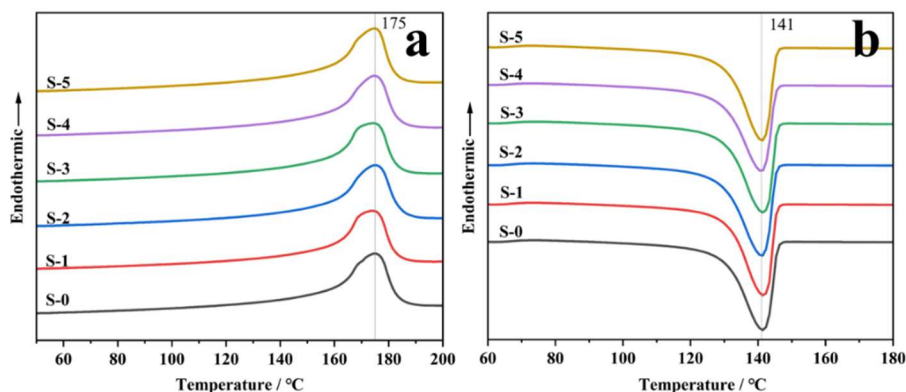


图 4-4 S 系列不同样品的 DSC 图谱：(a) 升温过程熔融图谱 (b) 降温过程结晶图谱
Fig. 4-4 DSC patterns of different samples of the S series: (a) melting pattern during heating process and (b) crystallization spectrum during cooling process

图 4-4 是不同二氧化硅添加量的 PTC 复合材料由差示扫描量热仪测试所绘制的 DSC 曲线图。由图可以发现,随着添加不同量的气相二氧化硅,PTC 复合材料的熔融温度都在 175℃左右,结晶温度都在 141℃左右;说明二氧化硅的引入,并不影响材料的熔融温度。

4. 热重 (TG) 分析

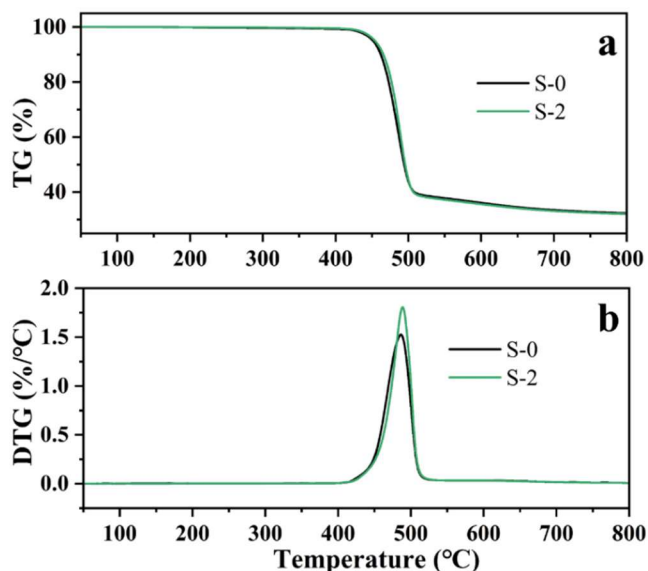


图 4-5 S 系列不同样品的热重图谱: (a) 不同样品的 TG 图 (b) 不同样品的 DTG 图

Fig. 4-5 Thermogravimetric patterns of different samples of the S series: (a) TG images of different samples (b) DTG images of different samples

图 4-5 为 S-0 与 S-2 的热重分析,由图知 S-2 达到最大分解速率时的温度是 489℃,而 S-0 的只有 484℃,经过添加适量的二氧化硅,达到最大分解速率时的温度提升了 5℃,因为二氧化硅具有较高的耐热性,同时适量的二氧化硅填充了聚合物基质中的空隙,一定程度的减缓高温时的破坏。但总体上这种作用是细微的,并未产生实质性的改变。

4.3.2 热稳定性评价

1. 电阻率变化分析

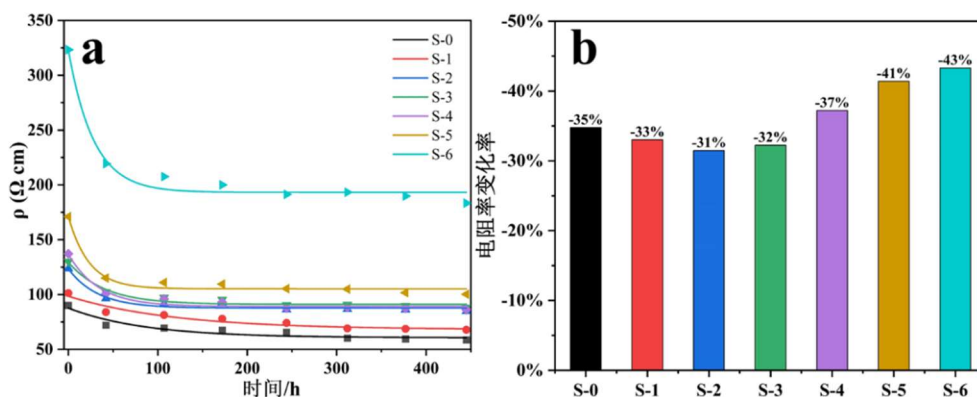


图 4-6 S 系列不同样品的电阻率变化图: (a) 时间-电阻率变化图 (b) 电阻率变化率统计图

Fig. 4-6 Resistivity change chart of different samples of S series: (a) time-resistivity change chart (b) resistivity change rate statistical chart

图 4-6 是经过 155℃ 高温热冲击条件下，不同样品的电阻随着高温处理时间的变化而变化，从图中可以发现，在高温条件下，复合材料的电阻是先不断变小，然后趋于稳定。随着气相二氧化硅的添加，由图 b 发现电阻率变化率是先变大至 S-2 的 -31%，而后减小。由此可推断 S-2 样品的电阻率变化程度最小，少量二氧化硅的添加会在聚合物基体中与炭黑产生协同作用，显著抑制了炭黑在复合体系经历冷热循环的过程中所产生的迁移和重排现象，进而在一定程度上大幅增强了复合材料在恒温状态下电阻率的稳定性。

2. 功率变化分析

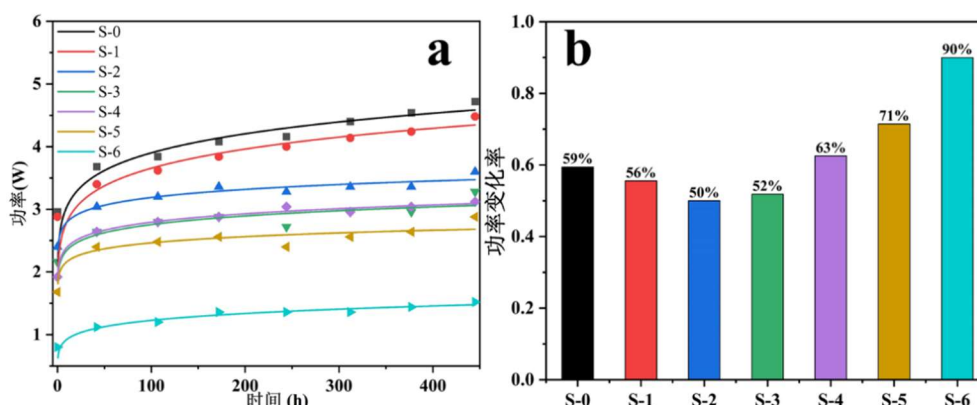


图 4-7 S 系列不同样品的功率变化图：(a) 时间-功率变化图 (b) 功率变化率统计图

Fig. 4-7 Power variation diagram of different samples of the S series: (a) Time-power variation diagram (b) Statistical diagram of power change rate

图 4-7 为不同样品的功率变化图，其功率所呈现的规律与电阻的变化规律是符合欧姆定律的。所以整体来看，功率变化规律与电阻率相同。同样 S-2 样品的功率变化率最小，变化程度最小，提升了功率的稳定性。然而从 S-3 以后，其变化率越来越高，S-6 高达 90%，说明过量的二氧化硅粒子的团聚行为，对稳定导电网路的构建极为不利，不仅无法促成网络的有效搭建，反而严重损害了材料在恒温条件下的电阻率稳定性。

3. PTC 强度变化分析

图 4-8 所示为不同二氧化硅添加量的 PTC 复合材料在不同热处理时间后的 PTC 强度测试统计图。由图可见，S-1 与 S-2 的 PTC 曲线的重合度较高，但是从图 4-9 的 PTC 强度变化率统计图可以发现，经过添加二氧化硅杂化后的复合材料，其 PTC 强度的变化相较于 S-0 并没有减小，反而变化率逐渐变大。这是因为经过二氧化硅的引入材料的电阻会不断的增大，恒温电阻 R_{10} 的起始电阻很大，经过高温处理后复合材料中的填料虽然很分散，但是并不稳定，最终恒温电阻 R_{10} 与起始差别很大，但熔点时的前后 R_{max} 基本没有变化，由公式 A-1 可知，分母变化大于分子变化，前后 R_{10} 电阻差值越大，PTC 强度变化率就越高。

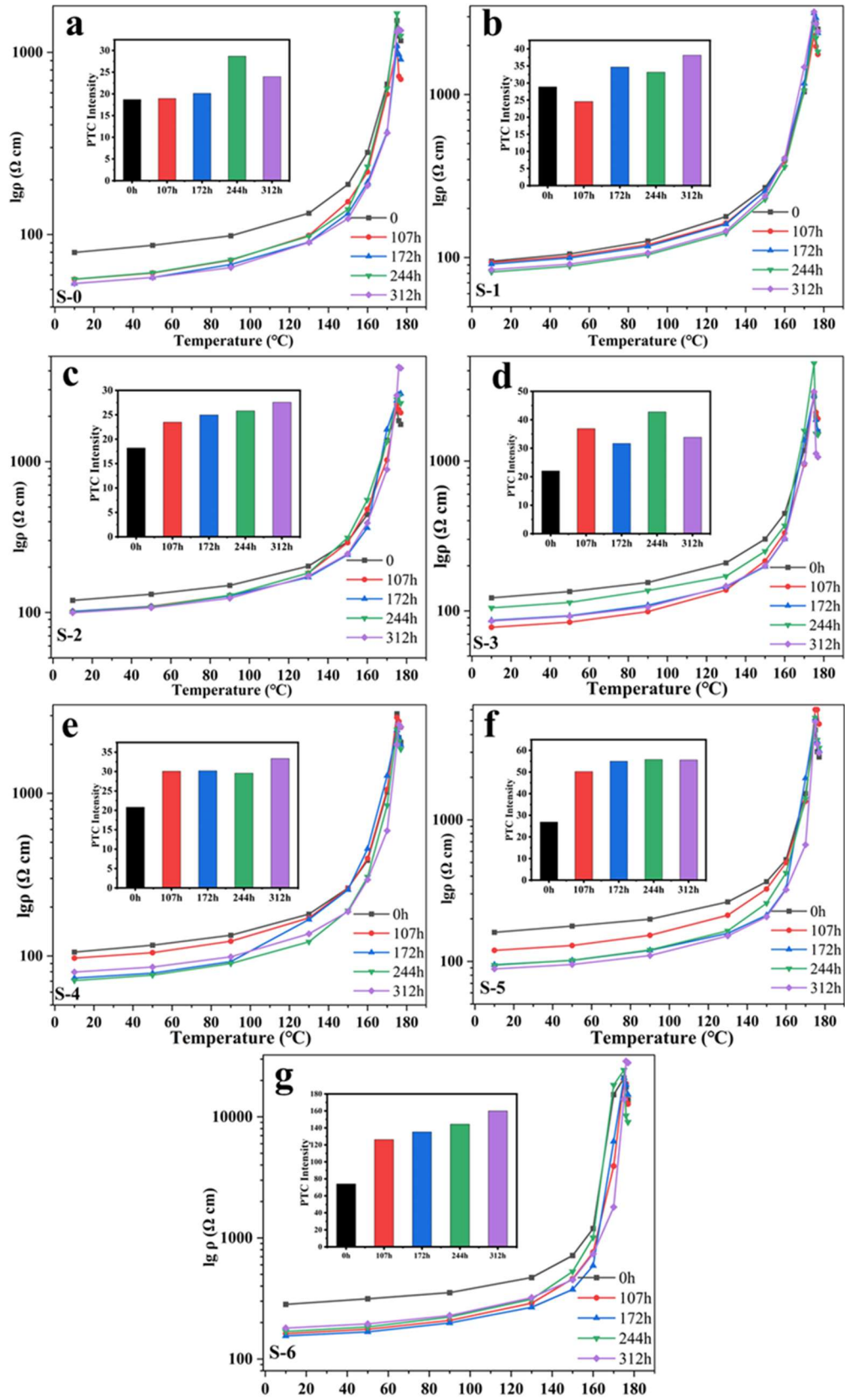


图 4-8 S 系列不同样品的 PTC 效应变化图

Fig. 4-8 PTC effect changes of different samples of the S series

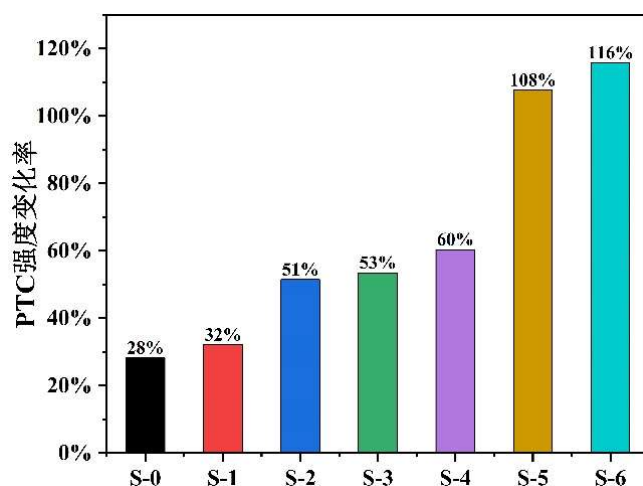


图 4-9 S 系列不同样品的 PTC 强度变化率统计图

Fig. 4-9 Statistical chart of PTC intensity change rate of different samples of S series

4.4 小结

本章利用气相二氧化硅与炭黑混合,以填料杂化的方式与 PVDF 熔融混合制备 PTC 复合材料。经过 MFR 测试,可以发现二氧化硅的引入会降低复合材料的熔体流变速率;经过 SEM,发现少量的二氧化硅有利于提高 CB 的分散性;由 TG 测试,可以发现二氧化硅的引入能够使最大分解速率的温度提高。经过热稳定性测试,电阻率、功率、PTC 强度变化率结果并不相同,电阻率与功率所呈现的结果对热稳定性具有一定的提升,在 S-2 样品测试条件下时,电阻率的衰减率由 S-0 的-35%降低至 S-2 的-31%;功率变化率由空白样的 59%降低至 S-2 的 50%;而 PTC 强度的变化结果是不利于材料的热稳定性提升的。虽然添加二氧化硅与 CB 填料杂化有利于增加 PTC 复合材料的电阻率与功率的热稳定性,但是并不利于 PTC 效应的稳定性,所以二氧化硅的引入并未能有效的为复合材料带来热稳定性的提升,但是在对 PTC 效应影响不大的前提下,少量的添加气相二氧化硅有利于炭黑在聚合物中的分散。

第 5 章 总结与展望

5.1 论文总结

针对应用在高温伴热方面的氟树脂基 PTC 复合伴热材料的热稳定性不佳的问题, 本文通过熔融共混法以 PVDF 为聚合物基质, 以 CB 为导电填料制备氟树脂基 PTC 复合材料, 通过三种角度 PVDF 接枝改性、CB 的表面处理、导电填料的杂化来提升氟树脂基 PTC 复合伴热材料的热稳定性, 主要结论如下:

1. 通过熔融共混法在转矩流变仪的高温高速混合剪切作用下, 对 PVDF 进行接枝不同含量的 MAH, 然后将所得的 PVDF-g-MA 加入导电填料 CB 熔融共混得到 M 系列的 PTC 复合材料。经过对复合材料表征分析与热稳定性测试结果如下: 当质量比 PVDF: MA: DMDPB 为 100: 2: 1 时, 得到接枝率为 0.989% 的 PVDF-g-MA 聚合物, 在以此为基质, 熔融混合 CB 得到的 PTC 复合材料 (M-2) 在 312h、150℃ 的热老化测试下热稳定性最佳, 电阻率衰减率由空白样的 19.25% 降低至 M-2 的 12.77%, 功率变化率由空白样的 24.00% 降低至 M-2 的 13.16%, PTC 强度变化率由空白样的 19.90% 降至 M-2 的 0.6%。

2. 利用偶联剂 KH550 硅烷偶联剂与 TMC931 钛酸酯偶联剂分别对炭黑进行表面处理, 然后与 PVDF 熔融共混得到 PTC 复合材料。通过表征证明与热稳定性测试结果如下: 其中 KH550 添加量以 炭黑质量分数 1wt% 时, 得到的 PTC 复合材料 K-3 在 560h、155℃ 的热老化测试下热稳定性最佳, 电阻率衰减率由空白样的 21.50% 降低至 K-3 的 20.70%, 功率变化率由空白样的 31.36% 降低至 K-3 的 28.57%, PTC 强度变化率由空白 样的 38.12% 降至 K-3 的 10.76%。其中 TMC931 添加量以炭黑质量分数 0.5wt% 时, 得到的 PTC 复合材料 T-2 在 560h、155℃ 的热老化测试下热稳定性最佳, 电阻率衰减率由空白样的 21.50% 降低至 T-2 的 12.70%, 功率变化率由空白样 的 31.36% 降低至 T-2 的 16.67%, PTC 强度变化率由空白样的 38.12% 降至 T-2 的 14.12%。不管是硅烷偶联剂还是钛酸酯偶联剂对 CB 表面处理, 得到的复合材料的热稳定性均有不同程度上的提升。相比较而言, 钛酸酯的处理后对 PTC 复合材料的热稳定性效果更佳。并且该方法, 成本极低, 可行性高, 生产技术相对成熟, 有望成为 PTC 复合材料工业生产的关键一环。

3. 利用气相二氧化硅与炭黑混合, 以填料杂化的方式与 PVDF 熔融混合制备 PTC 复合材料。经由一系列表征分析以及热稳定性测试, 最终得出的结果如下所示: 电阻率与功率所呈现的结果对热稳定性具有一定的提升, 但其提升的程度都不及前两章的处理。从 PTC

强度的变化结果来说,是不利于材料的热稳定性提升的。在对 PTC 效应影响不大的前提下,少量的添加气相二氧化硅有利于炭黑在聚合物中的分散。

5.2 创新之处

1. 本研究将氟树脂引入 PTC 复合伴热材料体系,通过借鉴传统树脂基 PTC 材料的热稳定性优化策略,成功提升了氟树脂基复合材料的热稳定性。相较于常规聚乙烯/聚丙烯基材,氟树脂凭借其优异的耐高温特性(工作温度可达 200℃ 以上)、出色的化学惰性为制备高性能伴热材料提供了新思路。在改进过程中,针对普通树脂 PTC 材料常用的热稳定性增强手段——如添加交联剂提升分子链热稳定性、优化导电填料分散性等方法进行适应性改良。该结果为特种环境(如石油化工管道、航空航天设备)用伴热材料的开发提供了重要技术参考,具有显著的工程应用价值。

2. 通过采用强碱性溶液对聚偏氟乙烯(PVDF)基体进行预处理,有效活化其分子链上的活性位点后,将其置于双螺杆挤出机中进行高温高剪切混合加工。在此动态反应过程中,马来酸酐(MA)单体通过自由基接枝反应成功键合到 PVDF 分子主链上,形成具有规整接枝结构的改性材料。实验研究表明,接枝在 PVDF 分子链上的马来酸酐极性基团在复合材料加工过程中表现出独特的空间位阻效应。当该改性 PVDF 与导电炭黑共混时,MA 侧链上的羧酸根基团通过静电排斥作用有效抑制了炭黑颗粒的团聚现象,使得炭黑填料在基体中的分散均匀性显著提升,导电网络的形成稳定性增强。

5.3 展望

本文研究了提升氟树脂基 PTC 复合材料的热稳定性,通过氟树脂基质接枝、导电填料的表面处理、填料杂化的三种角度,分别以熔融共混法制备出了热稳定性不同程度提升的氟树脂基 PTC 复合材料。其可行性强,成本低廉,所制备的复合材料可以直接应用到电伴热带产品上,有望扩展到工业规模。不过,在本次试验的实施过程中,确实存在着一定的不足与缺陷。为了推动研究的进一步发展,希望在今后的工作中,能够就这几个关键方面开展更为细致、深入的研究:

1. 在 PVDF 基材接枝改性方面,本研究虽成功实现了马来酸酐(MA)小分子的化学接枝,但通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征和化学滴定法测接枝率显示,接枝率仍存在提升空间。实验数据表明,当前引发剂体系的自由基选用的为耐高温引发剂,其生成效率可能受限于反应体系的极性环境,建议未来可探索双官能团耐高温引发剂,通过协同效应提升活性位点密度。同时可尝试引入等离子体预处理或紫外辐照等物理活化手段,在聚

合物主链上形成更多活性位点。在单体选择层面,除 MA 外,可引入含苯环刚性结构(如苯乙烯马来酸酐共聚物)或耐高温硅氧烷链段(如乙烯基三乙氧基硅烷),通过构建支化或交联结构增强热稳定性。

2. 关于炭黑表面处理工艺,本研究采用实验室级水浴超声处理实现了 KH550 硅烷偶联剂的有效负载。工业级连续化处理可考虑流化床反应器设计,通过气体分布板调控颗粒流态化状态,配合多级雾化喷淋系统实现偶联剂均匀沉积。值得注意的是,大规模生产时还需解决颗粒团聚的动力学控制问题,可引入表面活性剂预分散工序,通过静电稳定机制维持浆料稳定性。

3. 本研究所建立的 PVDF 基 PTC 材料体系具有显著的范式推广价值。对于聚四氟乙烯(PTFE)、全氟烷氧基树脂(PFA)等其它氟树脂基材,可借鉴本研究的"基体改性-界面调控-结构设计"三位一体策略。本研究建立的"热历史-微观结构-电性能"关联模型,可为开发工作温度更高的特种伴热材料提供实验参考。

参考文献

- [1] Zhang H Y, Li J Y, Pan Y, et al. Flexible carbon fiber-based composites for electromagnetic interference shielding [J]. *Rare Metals*, 2022, 41(11): 3612-3629.
- [2] Nan X, Zhang Y, Shen J, et al. A review of the establishment of effective conductive pathways of conductive polymer composites and advances in electromagnetic shielding [J]. *Polymers*, 2024, 16(17): 2539.
- [3] Nynaru V, Jayamani E, Srinivasulu M, et al. Short review on conductive polymer composites as functional materials [J]. *Key Engineering Materials*, 2019, 796: 17-21.
- [4] Zha J W, Wu D H, Yang Y, et al. Enhanced positive temperature coefficient behavior of the high-density polyethylene composites with multi-dimensional carbon fillers and their use for temperature-sensing resistors [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(19): 11338-11344.
- [5] Yan Y, Jiang Y, Ng E L L, et al. Progress and opportunities in additive manufacturing of electrically conductive polymer composites [J]. *Materials Today Advances*, 2023, 17: 144303.
- [6] 于淼, 朱良浩, 李新露, 等. 高分子基 PTC 复合材料的研究进展 [J]. *化工技术与开发*, 2024, 53(08): 34-37.
- [7] Ahn J Y, Lee D K, Kim M G, et al. Temperature-responsive hybrid composite with zero temperature coefficient of resistance for wearable thermotherapy pads [J]. *Micromachines*, 2025, 16(1): 108.
- [8] Zhao M, Yu P, Sun S, et al. Thermal conductive polymer composite with similar PTC effect through latent foaming [J]. *Composites Science Technology*, 2022, 226: 109548.
- [9] Kar P, Khatua B B. Highly reversible and repeatable PTCR characteristics of PMMA/Ag - coated glass bead composites based on CTE mismatch phenomena [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2011, 51(9): 1780-1790.
- [10] Xu M, Gao M, Yang R, et al. Economic optimization of thermal insulation thickness for insulated and electrically traced pipelines in drilling applications [J]. *Processes*, 2024, 12(7): 1506.
- [11] Abdullahi Hassan Y, Chen L, Geng X, et al. Electrocaloric effect of structural configured ferroelectric polymer nanocomposites for solid-state refrigeration [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(39): 46681-46693.
- [12] Sorimachi Y, Tsubata I, Miyauchi S. Thermal and electrical characteristics of thick film overcurrent protector with self - recovery [J]. *Microelectronics International*, 1988, 5(1):

- 42-45.
- [13] Gladen A C, Davidson J H, Mantell S C. Selection of thermotropic materials for overheat protection of polymer absorbers [J]. *Solar Energy*, 2014, 104: 42-51.
- [14] Ha D Y, Kang J H, Kim T, et al. Improved elasticity and conductivity in a Ni@Ag/Silicone rubber composite due to lowered percolation threshold via magnetic-field-induced alignment [J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, 4(12): 5809-5815.
- [15] Lai F, Wang B B, Zhang P. Enhanced positive temperature coefficient in amorphous PS/CSPE - MWCNT composites with low percolation threshold [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(6): 47053.
- [16] Zhao L, Feng Y, Zou J, et al. High resistivity - temperature effect of resistivity for economical and facile conductive polymer composites with low percolation threshold via self - constructed dual continuous structure [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(8): e53512.
- [17] Bauhofer W, Kovacs J Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(10): 1486-1498.
- [18] Qi X Y, Yan D, Jiang Z, et al. Enhanced electrical conductivity in polystyrene nanocomposites at ultra-low graphene content [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(8): 3130-3133.
- [19] Liu Y, Asare E, Porwal H, et al. The effect of conductive network on positive temperature coefficient behaviour in conductive polymer composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 139: 106074.
- [20] Taherian R. Development of an equation to model electrical conductivity of polymer-based carbon nanocomposites [J]. *ECS Journal of Solid State Science Technology*, 2014, 3(6): M26.
- [21] Gong T, Peng S P, Bao R Y, et al. Low percolation threshold and balanced electrical and mechanical performances in polypropylene/carbon black composites with a continuous segregated structure [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 99: 348-357.
- [22] Chanklin W, Laowongkotr J, Chibante L F. Electrical property validation of percolation modeling in different polymer structures of carbon-based nanocomposites [J]. *Materials Today Communications*, 2018, 17: 153-160.
- [23] Li Q, Basavarajaiah S, Kim N H, et al. Synergy effect of hybrid fillers on the positive temperature coefficient behavior of polypropylene/ultra - high molecular weight polyethylene composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(1): 116-124.

-
- [24] G. Boiteux J F, D. Issotier , G. Scytte , G. Marichy. Conductive thermoset composites : PTC effect [Z]. Synthetic Metals. 1999: 1234-1235
- [25] Zhao S, Li G, Liu H, et al. Positive temperature coefficient (PTC) evolution of segregated structural conductive polypropylene nanocomposites with visually traceable carbon black conductive network [J]. Advanced Materials Interfaces, 2017, 4(17): 1700265.
- [26] Kil T, Jin D, Yang B, et al. A combined experimental and micromechanical approach to investigating PTC and NTC effects in CNT-polypropylene composites under a self-heating condition [J]. Composite Structures, 2022, 289: 115440.
- [27] Fred K. Resistance element[P]. US: 3243753,1966.
- [28] Meyer J. Stability of polymer composites as positive - temperature - coefficient resistors [J]. Polymer Engineering Science, 1974, 14(10): 706-716.
- [29] Ohe K, Naito Y. A new resistor having an anomalously large positive temperature coefficient [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1971, 10(1): 99.
- [30] Al-Allak H, Brinkman A, Woods J. IV characteristics of carbon black-loaded crystalline polyethylene [J]. Journal of Materials Science, 1993, 28: 117-120.
- [31] 李荣群, 李威, 苗金玲, 等. 高分子 PTC 材料的一种新理论模型 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(5): 42-45.
- [32] 王济娥, 李小兵, 冀小强. 聚合物基 PTC 材料稳定性的研究 [D]; 北京航空航天大学学报, 2000, 26(6):621-623.
- [33] Jeon J, Lee H B R, Bao Z. Flexible wireless temperature sensors based on Ni microparticle - filled binary polymer composites [J]. Advanced Materials, 2013, 25(6): 850-855.
- [34] Wang Y, Xie J, Wang X. The ultra-flexible films of super conductive carbon black/poly (vinylidene fluoride) as electrothermal materials [J]. Materials Research Express, 2019, 6(11): 116402.
- [35] Liu G, Zhao Y, Lin M, et al. Preparation of controllable and repeatable crystalline states through Step-by-Step self-Nucleation programming and its application for improving the PTC reproducibility of trans-1, 4-polyisoprene/carbon black composites [J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2024, 63(22): 9800-9810.
- [36] Song P, Wang G, Zhang Y. Enhanced positive temperature coefficient effect by crosslinking reaction for silicone rubber/carbon black composites with high pressure sensitivity [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(8): 51682.
- [37] Teng C, Zhou Y, Li S, et al. Regulation of temperature resistivity characteristics of

- insulating epoxy composite by incorporating positive temperature coefficient material [J]. IEEE Transactions on Dielectrics Electrical Insulation, 2020, 27(2): 512-520.
- [38] Hou Y L, Zhang P, Xie M M. Thermally induced double - positive temperature coefficients of electrical resistivity in combined conductive filler - doped polymer composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(23): 44876.
- [39] Zhang X, Zheng S, Zou H, et al. Two-step positive temperature coefficient effect with favorable reproducibility achieved by specific “island-bridge” electrical conductive networks in HDPE/PVDF/CNF composite [J]. Composites Part A: Applied Science Manufacturing, 2017, 94: 21-31.
- [40] Chen L, Liu C, Liu S, et al. Achieving superior pyroresistive reproducibility at HDPE/PVDF composites with tailored conductive phase size [J]. Polymer Composites, 2024, 45(2): 1839-1850.
- [41] 王洪涛. 电流冲击和接枝对 CB/HDPE PTC 材料导电稳定性的影响 [J]. 材料开发与应用, 2003, 18(1): 28-29.
- [42] Zhou Y, Yang J, Zhao H, et al. Improved DC dielectric performance of cPP-g-MAH/iPP/SEBS composite with chemical graft modification [J]. Materials, 2019, 12(7): 1094.
- [43] Kim J I, Kang P H, Nho Y C. Positive temperature coefficient behavior of polymer composites having a high melting temperature [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(1): 394-401.
- [44] Kono A, Shimizu K, Nakano H, et al. Positive-temperature-coefficient effect of electrical resistivity below melting point of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) in Ni particle-dispersed PVDF composites [J]. Polymer Chemistry, 2012, 53(8): 1760-1764.
- [45] Chen Z, Pfattner R, Bao Z. Characterization and understanding of thermoresponsive polymer composites based on spiky nanostructured fillers [J]. Advanced Electronic Materials, 2017, 3(1): 1600397.
- [46] Motloun B T, Dudić D, Mofokeng J P, et al. Properties and thermo-switch behaviour of LDPE mixed with carbon black, zinc metal and paraffin wax [J]. Journal of Polymer Research, 2017, 24: 1-12.
- [47] Das B, Yu X, Wang Y, et al. High temperature co-polyester thermoplastic elastomer nanocomposites for flexible self-regulating heating devices [J]. Materials Design, 2024, 242: 113000.
- [48] Kataoka M, Masuko T. PTC characteristics of (TiC/polyethylene) conductive composites

- in relation to their particle - filled structures [J]. *Electrical Engineering in Japan*, 2005, 152(2): 1-9.
- [49] Zhang P, Wang B B. Positive temperature coefficient effect and mechanism of compatible LLDPE/HDPE composites doping conductive graphite powders [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(27): 46453.
- [50] Wang S, Ma S, Cao L, et al. Conductive vitrimer nanocomposites enable advanced and recyclable thermo-sensitive materials [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(34): 11681-11686.
- [51] Bae S H, Layek R K, Lee S H, et al. Effects of the reduction of PANi-coated oxidized multiwall carbon nanotubes on the positive temperature coefficient behaviors of their carbon black/high density polyethylene composites [J]. *Polymer Testing*, 2016, 50: 83-93.
- [52] Ding X, Wang J, Zhang S, et al. Carbon black-filled polypropylene as a positive temperature coefficient material: effect of filler treatment and heat treatment [J]. *Polymer Bulletin*, 2016, 73: 369-383.
- [53] Jeevananda T, Lee J H. Fabrication of carbon black/HDPE/polyaniline functionalized multi-walled carbon nanotube composites for enhancing PTC characteristics [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(10): 20890-20898.
- [54] Ren D, Zheng S, Huang S, et al. Effect of the carbon black structure on the stability and efficiency of the conductive network in polyethylene composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(6): 3382-3389.
- [55] Kar P, Khatua B B, Science. Highly reversible and repeatable PTCR characteristics of PMMA/Ag - coated glass bead composites based on CTE mismatch phenomena [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2011, 51(9): 1780-1790.
- [56] Zhang X, Pan Y. A novel polymer composite with double positive - temperature - coefficient transitions: effect of filler-matrix interface on the resistivity-temperature behavior [J]. *Polymer International*, 2008, 57(5): 770-777.
- [57] Sun P, Wu Y, Gao J, et al. Room temperature electrical and thermal switching CNT/hexadecane composites [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(35): 4938-4943.
- [58] Wu Y, Yan X, Meng P, et al. Carbon black/octadecane composites for room temperature electrical and thermal regulation [J]. *Carbon*, 2015, 94: 417-423.
- [59] Nakano H, Shimizu K, Takahashi S, et al. Resistivity-temperature characteristics of filler-dispersed polymer composites [J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 53(26): 6112-6117.
- [60] 赵冬梅. 聚合物材料熔融混合的数值模拟分析及混合性能评价 [J]. *世界橡胶工业*,

- 2017, 44(4): 46-46.
- [61] Yan C, Yan J, Zhang Z, et al. Screw extrusion process used in the polymer modified asphalt field: A review [J]. Journal of Cleaner Production, 2024: 141592.
- [62] Acott S M, Parsons T M, Nevell J M, et al. PVDF/CB composites prepared by novel solvent casting method for low voltage PTC temperature regulation applications [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(6): 3673-3678.
- [63] Zhao L, Xia W, Zhang P. Economical conductive graphite - filled polymer composites via adjustable segregated structures: Construction, low percolation threshold, and positive temperature coefficient effect [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(17): 50295.
- [64] Yue Z, Wang H, Hou X, et al. Enhanced reproducibility of positive temperature coefficient effect of TPO/HDPE blends via elastic crosslinking [J]. Materials Today Communications, 2023, 34: 105078.
- [65] Di W, Zhang G. Resistivity - temperature behavior of carbon fiber filled semicrystalline composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(2): 1222-1228.
- [66] Feng J, Chan C M. Double positive temperature coefficient effects of carbon black-filled polymer blends containing two semicrystalline polymers [J]. Polymer Chemistry, 2000, 41(12): 4559-4565.
- [67] Leisen C, Seefried A, Drummer D, et al. Post - crosslinking behavior of radiation crosslinked polyamide 66 during vibration welding [J]. Polymer Engineering & Science, 2016, 56(7): 735-742.
- [68] Kimura A, Yoshida F, Ueno M, et al. Application of radiation crosslinking technique to development of gelatin scaffold for tissue engineering [J]. Radiation Physics Chemistry, 2021, 180: 109287.
- [69] Manas D, Manas M, Mizera A, et al. The high density polyethylene composite with recycled radiation cross-linked filler of rHDPE_x [J]. Polymers, 2018, 10(12): 1361.
- [70] Zhang H, Shang Y, Zhao H, et al. Theoretical study on the grafting reaction of maleimide to polyethylene in the UV radiation cross-linking process [J]. Polymers, 2018, 10(9): 1033-1039.
- [71] Zhang H, Shang Y, Li M, et al. Theoretical study on the reaction mechanism in the UV radiation cross-linking process of polyethylene [J]. RSC Advances, 2016, 6(112): 110831-110839.
- [72] Zhao H, Zhang C, Yang B, et al. Achieving high elasticity of trans-1, 4-polyisoprene with a combination of radiation crosslinking and thiol-ene grafting [J]. Polymer Chemistry,

- 2023, 14(1): 81-91.
- [73] Kim J H, Cho H N, Kim S H, et al. PTC behavior of polymer composites containing ionomers upon electron beam irradiation [J]. *Macromolecular Research*, 2004, 12: 53-62.
- [74] Seo M K, Rhee K Y, Park S J. Influence of electro-beam irradiation on PTC/NTC behaviors of carbon blacks/HDPE conducting polymer composites [J]. *Current Applied Physics*, 2011, 11(3): 428-433.
- [75] Xie H, Deng P, Dong L, et al. LDPE/carbon black conductive composites: Influence of radiation crosslinking on PTC and NTC properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85(13): 2742-2749.
- [76] Hu H, Zhao J, Jiang D, et al. Preparation and PTC properties of multilayer graphene/CB/HDPE conductive composites with different cross-linking systems [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2024, 173: 108124.
- [77] Ding L, Zhang J, Lin A. A deep-sea pipeline skin effect electric heat tracing system [J]. *Energies*, 2019, 12(13): 2466.
- [78] Jez R, Lazarczyk M, Ejma-Multanski J, et al. Application of electrical protection on subsea electrically trace heated pipe-in-pipe line [J]. *Energies*, 2024, 17(15): 3825.
- [79] Qian W, Song X, Feng C, et al. Construction of PEG-based amphiphilic brush polymers bearing hydrophobic poly (lactic acid) side chains via successive RAFT polymerization and ROP [J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(19): 3300-3310.
- [80] Sun F, Feng C, Liu H, et al. PHEA-g-PDMAEA well-defined graft copolymers: SET-LRP synthesis, self-catalyzed hydrolysis, and quaternization [J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(45): 6973-6979.
- [81] Wu Y, Chen J, Wang Y, et al. Tbps wide-field parallel optical wireless communications based on a metasurface beam splitter [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 7744.
- [82] Que Y, Huang Z, Feng C, et al. Photoredox-mediated ATRP: a facile method for modification of graphite fluoride and graphene fluoride without deoxygenation [J]. *ACS Macro Letters*, 2016, 5(12): 1339-1343.
- [83] Feng C, Huang X. Polymer brushes: efficient synthesis and applications [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(9): 2314-2323.
- [84] Que Y, Feng C, Lu G, et al. Polymer-coated ultrastable and biofunctionalizable lanthanide nanoparticles [J]. *ACS Applied Materials*, 2017, 9(17): 14647-14655.
- [85] 衡婷婷, 张慧, 陈明学, 等. 接枝改性 PVDF 基含氟聚合物 [J]. *化学进展*, 2021, 33(4): 596-609.
- [86] Peng S, Cao Q, Yang J, et al. A novel electrospun poly (vinylidene fluoride)/thermoplastic

- polyurethane/poly (vinylidene fluoride)-g-(maleic anhydride) porous fibrous polymer electrolyte for lithium-ion batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2015, 282: 49-53.
- [87] Hsu C Y, Liu R J, Hsu C H, et al. High thermal and electrochemical stability of PVDF-graft-PAN copolymer hybrid PEO membrane for safety reinforced lithium-ion battery [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(22): 18082-18088.
- [88] Yang H, Lu Z, Fu X, et al. Multipath oxygen-mediated PET-RAFT polymerization by a conjugated organic polymer photocatalyst under red LED irradiation [J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(48): 6998-7004.
- [89] Liu X, Zhang L, Cheng Z, et al. Catalyst-free iodine-mediated living radical polymerization under irradiation over a wide visible-light spectral scope [J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(21): 3576-3588.
- [90] Hu X, Zhu N, Fang Z, et al. Continuous flow copper-mediated reversible deactivation radical polymerizations [J]. *European Polymer Journal*, 2016, 80: 177-185.
- [91] Cui P, Song C, Zhang X, et al. Controlled radical polymerization of vinyl chloride mediated by xanthene-9-thione [J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(47): 21864-21871.
- [92] Lou J, Luo Z, Li Y. The effect of epoxy and tetramethyl thiuram disulfide on melt - grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(22): 43422.
- [93] Zhou Y, Yang J, Zhao H, et al. Improved DC dielectric performance of cPP-g-MAH/iPP/SEBS composite with chemical graft modification [J]. *Materials*, 2019, 12(7): 1094.
- [94] Bormashenko Y, Pogreb R, Stanevsky O, et al. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation [J]. *Polymer Testing*, 2004, 23(7): 791-796.
- [95] 彭珊珊. PVDF-g-MA 对 PVDF/TPU 共混物的增容作用及性能影响 [D]; 湘潭大学, 2015.
- [96] Tang Q, Fan S, Yang Y, et al. Effect of gradient distribution of fillers on polymeric PTC thermistors prepared by solution mixing and subsiding method [J]. *Composites Communications*, 2023, 42: 101661.
- [97] Lungulescu E M, Stancu C, Setnescu R, et al. Electrical and electro-thermal characteristics of (carbon black-graphite)/LLDPE composites with PTC effect [J]. *Materials*, 2024, 17(5): 1224.
- [98] Zhao J, Hu H, Jiang D, et al. Effect of heat treatment time on the PTC behavior of wollastonite/CB/CPE composites [J]. *Polymer Journal*, 2025, 57(1): 109-117.

- [99] Yoo J H, Han J D, Yoo H-J, et al. PTC properties of PE/CB composites for energy saving heating elements [J]. *Ferroelectrics*, 2017, 515(1): 75-82.
- [100] 赵志明, 李文琼, 靳朝辉, 等. 硅烷偶联剂 KH550 改性白炭黑及其在环氧树脂中的应用 [J]. *合成材料老化与应用*, 2023, 52(04): 15-18.
- [101] Yue Z, Wang H, Zhang X, et al. Enhancement of PTC effect of polymer/CB composite by intermolecular forces between nitrile groups on silica surface and polymer chain [J]. *European Polymer Journal*, 2023, 201: 112585.
- [102] Cheng P, Yang L, Xie Y, et al. Surface modification of CaCO_3 by ultrasound-assisted titanate and silane coupling agents [J]. *Materials*, 2023, 16(10): 3788.
- [103] Xiong C X, Hu H R, Zhou Z Y, et al. Preparation of polyacrylate-based conductive coatings and its PTC effect [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2004, 19: 26-29.
- [104] Bagus P S, Sousa C, Illas F. Consequences of electron correlation for XPS binding energies: Representative case for C (1s) and O (1s) XPS of CO [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2016, 145(14): 144303.
- [105] Major G H, Fernandez V, Fairley N, et al. Guide to XPS data analysis: applying appropriate constraints to synthetic peaks in XPS peak fitting [J]. *Journal of Vacuum Science Technology A*, 2022, 40(6): 063201.
- [106] Olayo M G, Alvarado E J, González-Torres M, et al. Quantifying amines in polymers by XPS [J]. *Polymer Bulletin*, 2024, 81(3): 2319-2328.
- [107] Chen L, Hou J, Chen Y, et al. Synergistic effect of conductive carbon black and silica particles for improving the pyroresistive properties of high density polyethylene composites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 178: 107465.
- [108] Fang Y, Zhao J, Zha J W, et al. Improved stability of volume resistivity in carbon black/ethylene-vinyl acetate copolymer composites by employing multi-walled carbon nanotubes as second filler [J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 53(21): 4871-4878.
- [109] Lee S E, Sohn Y, Chu K, et al. Suppression of negative temperature coefficient of resistance of multiwalled nanotube/silicone rubber composite through segregated conductive network and its application to laser-printing fusing element [J]. *Organic Electronics*, 2016, 37: 371-378.
- [110] Teng C, Zhou Y, Wu C, et al. Optimization of the temperature-dependent electrical resistivity in epoxy/positive temperature coefficient ceramic nanocomposites [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics Electrical Insulation*, 2021, 28(2): 468-475.
- [111] Gill Y Q, Irfan M S, Saeed F, et al. Carbon black/nickel hybrid filler reinforced conductive

- polypropylene composites [J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(8): 085343.
- [112] Barshutina M N, Volkov V S, Arsenin A V, et al. Silicone composites with CNT/graphene hybrid fillers: A review [J]. *Materials*, 2021, 14(9): 2418.

攻读学位期间发表的学术论文、专利以及获奖

专利:

- [1] 一种钙掺杂氟树脂电缆及其制备方法[P]. CN117567824A. (导师第一, 本人第二)
- [2] 一种车用复合伴热输液管及其制备方法[P]. CN118149202A. (导师第一, 本人第二)
- [3] 一种弧形电伴热带[P]. CN221283374U. (本人二作)
- [4] 一种高温导体预热器[P]. CN221149727U. (本人一作)
- [5] 一种尿素管多角度高温定型箱[P]. CN220841415U. (本人一作)
- [6] 一种热稳定性好的聚合物基 PTC 复合材料及其制备方法[P]. (受理中, 本人一作)

致谢

不知不觉，研究生的学习生活已经来到了尾声。回想这三年，作为一名校企联合培养的专业硕士，每天学校与企业来回奔波，体会到真正做好一件事，根本不会按照你所预想的剧本去发生，在这个过程中会遇到很多的坎坷与挫折，而每一次的坎坷都是能力提升的台阶，每一次的挫折都是心理坚韧的锤炼。

首先，我要衷心感谢我的导师潘梦副教授从始至终对我的悉心指导与谆谆教诲，在学术上，他总是耐心解答我的每一个疑问，用渊博的学识指引我突破研究瓶颈，其严谨的治学态度和精益求精的学术精神深深感染着我。生活中，他更像一位知心朋友，在我迷茫时给予温暖的开导，在我遇到困难时提供无私的帮助。同时，我还要衷心感谢我的校外导师刘洪平先生，作为芜湖佳宏新材料股份有限公司研发部总经理，在我的课题研究上，他给予最大的支持与帮助，不仅为我提供了宝贵的行业实践平台，更以开放包容的态度给予我充分的探索空间。他鼓励我在实践中大胆尝试，允许我在可控范围内试错，这种培养方式让我受益匪浅。感谢魏学岭老师在实验室给予的帮助与指导。还要感谢化学与环境工程学院的各位老师，从开题到中期，再到最终的毕业答辩，过程中的每个阶段，学院的老师都在辛苦地为我们把关与修正。

其次，我要感谢实验室刘田菊师姐对我帮助与照顾；感谢同门张丹丹和张峻彬，虽然我们研究的课题各不相同，但我们互帮互助，一方有困难，都会各尽所能地去帮忙解决，是前进路上可靠的伙伴。感谢杨华师弟，刘强师弟，刘璇师妹，陈晓丹师妹，徐正权师弟在实验中提供的帮助。感谢吴祥同学，丁雷同学，朱其帅同学，陆伟同学，武延飞同学，陈凯同学在生活上的相互关照，与他们相处是缓解压力的最佳方式。在此，我要向芜湖佳宏新材料股份有限公司研发部的全体同仁致以最诚挚的谢意，特别感谢强晨晨工程师，汤华军工程师，吴波工程师，李万锋工程师，倪婷婷工程师在数据分析上的耐心指点，在设备操作上的细致教学，毫无保留地分享他们的专业知识和工程经验，让我不仅提升了专业技能，更深刻体会到团队协作的力量。感谢同事汪国翔和高婕在工作与学习上的支持。

最后，我要感谢我的家人，我的父母我的姐姐常说以我为傲，但事实上，我所有的成长都源于他们的托举，正是家人无条件的爱与付出，才让我能够站在他们的肩膀上，看到更广阔的世界。我还要感谢我的女友，在我求学路上 13 年的默默陪伴与理解，她的支持是我前进路上的最温暖的动力。

落笔至此，纸短情长，暂别非远，他日共襄。