

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.003

EP/GNSs 复合材料的电性能研究

李萍,季铁正,陈婷,谷敬凯,刘欢

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘要:以 KNG-180 石墨烯微片 (GNSs) 为导电填料,双酚 A 型环氧树脂 (EP) E-54 为基体,并分别用 2-乙基-4-甲基咪唑 (2,4-EMI) 和甲基四氢邻苯二甲酸酐 (MeTHPA) 为固化剂,采用超声分散法制备了 EP/GNSs 导电复合材料。研究了不同固化剂及 GNSs 含量对 EP/GNSs 复合材料电性能的影响。结果表明,两种固化剂固化的复合材料均具有明显的导电逾渗行为和正温度系数 (PTC) 效应;2,4-EMI 固化的复合材料的逾渗阈值为 5.1%, MeTHPA 固化的为 4.5%; MeTHPA 固化的复合材料具有更强的 PTC 效应和更低的室温电阻率,但大量实验发现 MeTHPA 固化的复合材料电性能实验结果重复性相对较差,且易存在负温度系数效应,故仍采用 2,4-EMI 作为 EP/GNSs 导电复合材料的固化剂。随 GNSs 含量增加,2,4-EMI 固化的复合材料室温电阻率逐渐降低, PTC 强度先升高后降低,当 GNSs 质量分数达到 8% 时,复合材料的 PTC 强度最高,达到 2.3,且经过 3 次热循环之后,其阻-温曲线的热循环稳定性变好。

关键词: 石墨烯微片; 环氧树脂; 复合材料; 电性能; 正温度系数效应

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)12-0011-04

Electrical Properties of Epoxy/Graphene Nanosheets Composites

Li Ping, Ji Tiezheng, Chen Ting, Gu Jingkai, Liu Huan

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract : Using KNG-180 graphen nanosheets (GNSs) as the conductive filler, bisphenol A type epoxy resin (EP) E-54 as the matrix material, 2-ethyl-4-methyl imidazole (2,4-EMI) and methyl tetrahydro phthalic anhydride (MeTHPA) as curing agent respectively, EP/GNSs conductive composites were prepared by ultrasonic dispersion. The influences of the two curing agents and GNSs contents on electrical properties of the composites were studied. The results show that the composites cured by the two curing agents all have obvious conductive percolation behaviors and positive temperature coefficient (PTC) effects. The percolation threshold of the composite cured by 2,4-EMI and MeTHPA is 5.1% and 4.5% respectively. When using MeTHPA as curing agent, the composites has a lower room temperature resistivity and stronger PTC effect, but it is found that the composite cured by MeTHPA has poor repeatability of the electrical properties experiment results and is easy to exist negative temperature coefficient (NTC) effect through a large number of repeatability experiments, so 2,4-EMI is still used as curing agent of the composites. With the increase of GNSs content, the room temperature resistivity of the composite cured by 2,4-EMI decreases and the PTC intensity increases firstly and decreases lastly. When the mass fraction of GNSs is 8%, the PTC intensity of the composite cured by 2,4-EMI reaches 2.3, and after three thermal cycles, the thermal cycle stability of the resistance-temperature characteristics curves for the composite cured by 2,4-EMI becomes better.

Keywords : graphene nanosheet ; epoxy resin ; composite ; electrical property ; PTC effect

高分子基正温度系数 (PTC) 材料是以有机聚合物为基体,掺入炭黑、石墨或金属粉、金属氧化物等导电填料而制成的一种复合材料^[1]。PTC 效应是指电阻随着温度的增加而迅速增加的现象,有些复合材料的 PTC 强度超过了 10^7 ,可用于制造电子电路保护装置中的断路器^[2]。与陶瓷基 PTC 材料相比,高分子基 PTC 材料因具有导电范围大、室温电阻率低、质软、易加工成型、价格低廉等优点而使其迅速

成为 PTC 材料开发研制的热点^[3]。

由于在基础研究、储能材料、聚合物、透明导体中应用的特殊性能,石墨烯纳米片已经受到了广泛的关注^[4]。石墨烯常被添加到无机纳米材料^[5]或聚合物^[6]中改善原材料的电学^[7-8]、热学和力学性

联系人:李萍,主要从事环氧树脂基导电复合材料的阻温特性研究

收稿日期:2014-09-22

能^[9]。以环氧树脂(EP)为基体的复合材料耐水性耐碱性好,力学性能、耐磨性、电绝缘性、化学稳定性、粘结性能优异,且具有固化收缩率低、易加工成型和成本低等优点。笔者以KNG-180石墨烯微片(GNSs)为导电填料,EP为基体材料,结合GNSs与EP的优点,研究了EP/GNSs复合材料在导电方面的逾渗阈值及其PTC效应。另外,EP的固化剂种类较多,不同固化剂对于EP基复合材料的电性能影响有所不同,故采用了甲基四氢邻苯二甲酸酐(MeTHPA)和2-乙基-4-甲基咪唑(2,4-EMI)作为EP的固化剂,研究了这两种固化剂对EP基复合材料电性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

EP(E-54):环氧值为0.54 mol/g,西安树脂厂;

GNSs:直径约40 μm,微片厚度<100 nm,福建厦门凯纳石墨烯技术有限公司;

2,4-EMI:化学纯,嘉兴市向阳化工厂;

MeTHPA:化学纯,大连齐化化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

超声波细胞粉碎仪:JY92-IIN型,宁波新芝生物科技股份有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9075A型,上海一恒科学仪器有限公司;

真空干燥箱:DZF-6020型,上海一恒科学仪器有限公司;

高精度电子天平:FA2004N型,实际标尺分度值0.1 mg,上海精密科学仪器有限公司;

多功能万用表:MS8050型,深圳华谊仪表有限公司;

高精度电阻率-温度特性测试仪:RT109A型,量程 $10^5 \sim 10^{-5}$ V,自制;

扫描电子显微镜(SEM):VEGA 3型,最大倍数50 000,捷克TESCAN公司。

1.3 试样制备

首先,对GNSs进行预处理,具体方法如下:将GNSs均匀地铺在表面皿中,将表面皿置于烘箱内100℃下干燥12 h。

将预处理过的GNSs加入到丙酮溶剂中,常温下抽真空30 min,然后采用超声波细胞粉碎仪使GNSs均匀分散在溶剂中;向GNSs的溶液中加入一定比例的已预热的EP,超声20 min,将得到的

混合液置于80℃的鼓风干燥箱中干燥12 h,确保溶剂丙酮完全去除,并在100℃真空干燥箱中抽真空1 h,抽去液体中的气泡;在上述物料中加入固化剂后快速浇入预热好的模具内浇铸,固化后裁切制得标准试样。其中,固化剂2,4-EMI用量为EP质量的4%,固化条件为100℃/12 h+180℃/4 h;MeTHPA用量为EP质量的76%,固化条件为100℃/2 h+150℃/5 h;GNSs质量分数为5%~10%。

1.4 性能测试与结构表征

试样的室温体积电阻率和阻-温特性采用自制的高精度电阻-温度特性测试装置进行测试,升温速率为1℃/min。其中,体积电阻率 ρ 按式(1)计算。

$$\rho = \frac{\pi D^2 U}{4 h I} \quad (1)$$

式中: ρ ——试样的体积电阻率, $\Omega \cdot m$;

U ——加于试样上的电压,V;

I ——通过试样的电流,A;

D ——试样直径,m;

h ——试样厚度,m。

SEM分析:将试样在液氮中脆断,经表面喷金处理后,在SEM下观察其微观形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 固化剂对EP/GNSs复合材料电性能的影响

两种固化剂对不同GNSs含量的复合材料的室温 ρ 的影响如图1所示。

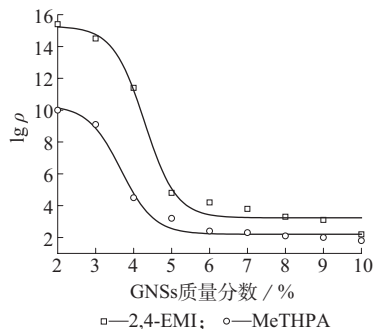
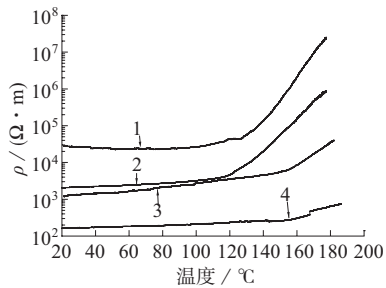


图1 两种固化剂下复合材料的lg ρ 与GNSs含量的关系曲线

由图1可知,随着GNSs含量的增加,复合材料的 ρ 下降,导电性能增强。当GNSs含量较低时,复合材料的 ρ 下降并不明显;当GNSs含量达到某一临界值时,GNSs作为填料在EP基体中分布良好,形成导电网络,以至于复合材料的 ρ 急剧下降,在图1中的曲线上形成 ρ 的突变区。在这个区域内,GNSs含量的微小波动都会引起 ρ 的急剧减小,使其跨越几个数量级,这就是该类复合材料的“逾渗区”,从“逾渗区”可得到复合材料的逾渗阈值,即2,

4-EMI 固化的复合材料逾渗阈值为 5.1%, MeTHPA 固化的为 4.5%。另外,也可以看出,MeTHPA 固化的复合材料 ρ 更低,这说明其具有更好的室温导电性能。实验中发现,MeTHPA 固化的 EP 基复合材料的玻璃化转变温度较低,其固化体系在室温下的流动性更好,固体填料在体系中就更容易分散均匀,导电网络也就更为完善,因此表现为导电性能更好。

图 2 是以 2,4-EMI 和 MeTHPA 为固化剂的 EP/GNSs 复合材料的阻-温特性曲线。



1—GNSs质量分数9%, MeTHPA; 2—GNSs质量分数10%, MeTHPA;
3—GNSs质量分数9%, 2,4-EMI; 4—GNSs质量分数10%, 2,4-EMI
图 2 两种固化剂下 EP/GNSs 复合材料的阻-温特性曲线

由图 2 可知,两种固化剂固化的复合材料都出现了较强的 PTC 效应,但两种固化剂固化的复合材料的阻-温曲线有明显差异。在 20~190℃ 升温期间内,选用 2,4-EMI 为固化剂时,当 GNSs 质量分数为 9% 时,复合材料的 ρ 增加了 1.6 个数量级,当 GNSs 质量分数为 10% 时,复合材料的 ρ 增加了 0.7 个数量级;而选用 MeTHPA 为固化剂时,当 GNSs 质量分数为 9% 时,复合材料的 ρ 增加了 3.3 个数量级,当 GNSs 质量分数为 10% 时,复合材料的 ρ 增加了 2.6 个数量级,表现出更强的 PTC 效应。然而反复实验表明,由于 MeTHPA 黏度低于 2,4-EMI,当导电填料含量较低时,其在 MeTHPA 固化的 EP 复合体系中沉降较快,制备得到的复合材料电性能重复性相对于 2,4-EMI 固化的复合材料较差,且经常出现负温度系数 (NTC) 效应。因此对于低 GNSs 含量 (GNSs 质量分数低于 9%) 的 EP/GNSs 复合材料,MeTHPA 并不适合作为其固化剂。考虑上述因素,笔者最终决定采用 2,4-EMI 作为 EP/GNSs 复合材料的固化剂。

2.2 GNSs 含量对 EP/GNSs 导电复合材料阻温特性的影响

图 3 是 GNSs 质量分数为 5%, 6%, 7%, 8%, 9% 和 10% 的 EP/GNSs 复合材料 (固化剂为 2,4-EMI) 阻-温特性曲线。根据阻-温特性曲线可

以计算出不同 GNSs 含量下复合材料的 PTC 强度 (即阻-温特性曲线中 ρ 的最大值与室温 ρ 的比值), 结果如表 1 所示。由图 3 可以看出,随着 GNSs 含量的增加,复合材料的室温 ρ 逐渐降低。由表 1 可以看出,随着 GNSs 含量的增加,复合材料的 PTC 强度逐渐升高,当 GNSs 填料的质量分数为 8% 时, PTC 强度达最大值,再增加 GNSs 含量,其呈现下降趋势。分析认为,这主要是由于低 GNSs 含量时,导电填料太少,不足以均匀分散在 EP 基体中形成导电通路,导电网络不完善,故高温对复合材料的 PTC 强度影响不大;当 GNSs 含量较高时,导电填料的密度较大,高温对导电网络的破坏不明显,从而导致复合材料的 PTC 强度不高。

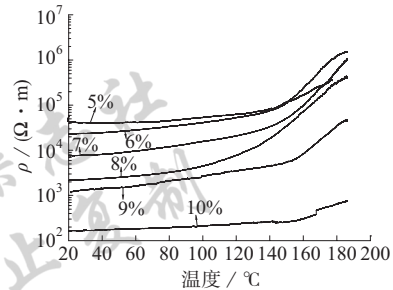
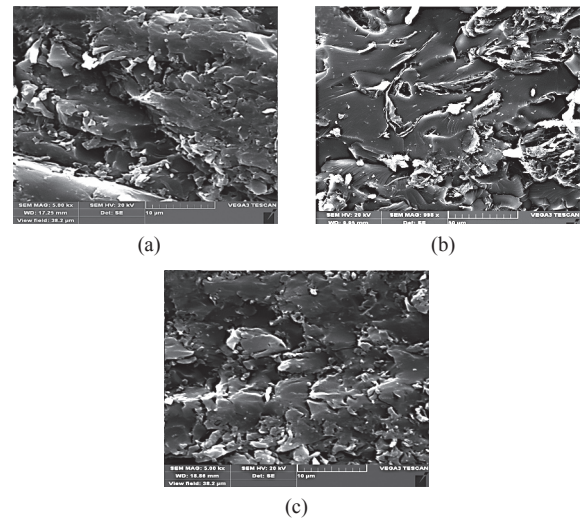


图 3 不同 GNSs 含量的 EP/GNSs 复合材料的阻-温特性曲线

表 1 不同 GNSs 含量的 EP/GNSs 复合材料的 PTC 强度

项 目	GNSs 质量分数 / %					
	5	6	7	8	9	10
PTC 强度	0.9	1.9	2.1	2.3	1.6	0.7

图 4 为 GNSs 质量分数为 5%, 8% 和 10% 的复合材料 (固化剂为 2,4-EMI) 的断面 SEM 照片。



GNSs 质量分数: a—5%; b—8%; c—10%

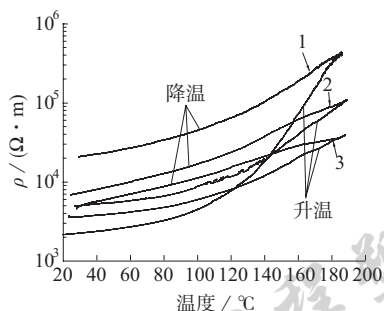
图 4 不同 GNSs 含量的 EP/GNSs 复合材料的断面 SEM 照片

由图 4a 看出,当 GNSs 质量分数为 5% 时, GNSs 聚集体在 EP 基体中的距离很大,无法形成完

善的导电网络;由图4b看出,当GNSs含量为8%时,GNSs很好地嵌入EP中,其聚集体之间的距离相对GNSs质量分数为5%时较近,形成了较为完善的导电网络;由图4c看出,GNSs质量分数增至10%时,GNSs聚集体之间的距离过近,导电网络的密度较大。上述SEM照片进一步说明了当GNSs质量分数为8%时,其在树脂基体中形成的导电网络密度较为适宜,因而复合材料在升温过程中能出现最好的PTC效应。

2.3 EP/GNSs导电复合材料的阻-温特性热循环稳定性研究

图5示出3次热循环测试下EP/GNSs复合材料(固化剂为2,4-EMI,GNSs质量分数为8%)的阻-温特性曲线。



1—第1次热循环;2—第2次热循环;3—第3次热循环
图5 3次热循环下的EP/GNSs复合材料的阻-温特性曲线

由图5可以看出,第1次热循环结束、温度降至室温后复合材料的 ρ ($4.0 \times 10^5 \Omega \cdot m$)高于热循环前其在室温下的 ρ ($2.2 \times 10^3 \Omega \cdot m$),复合材料 ρ 的升温曲线和降温曲线差距较大;第2次热循环使复合材料 ρ 的升温曲线和降温曲线的差距较第1次降低;经第3次热循环后,复合材料 ρ 的升降温曲线差距与第2次相差不大,重复性变好,即其阻-温特性曲线的热循环稳定性变好。多次热循环相当于对复合材料进行了多次热处理,复合材料内部导电粒子排布会更加致密,因而导电网络也更加稳定和完美,其阻-温曲线的热循环稳定性变好^[10]。

3 结论

(1) 2,4-EMI及MeTHPA固化的EP/GNSs导电复合材料具有明显的导电逾渗行为。其中,2,4-EMI固化的EP/GNSs导电复合材料的逾渗阈值为5.1%,而MeTHPA固化的复合材料具有更低的室温电阻率,其逾渗阈值为4.5%。

(2) 2,4-EMI及MeTHPA固化的EP/GNSs导电复合材料具有明显的PTC效应。其中,MeTHPA

固化的复合材料表现出更强的PTC效应。

(3) 多次实验发现MeTHPA固化的复合材料电性能重复性相对较差,且易存在NTC效应,故仍采用2,4-EMI作为EP/GNSs导电复合材料的固化剂。

(4) 随着GNSs含量增加,2,4-EMI固化的复合材料的室温电阻率逐渐降低,PTC强度先升高后降低。当GNSs质量分数为8%时,复合材料的PTC强度最高,为2.3,且经过3次热循环之后,其阻-温特性曲线的热循环稳定性变好。

参考文献

- [1] 袁晓芳. 高分子基PTC材料PTC强度的影响因素[J]. 塑料制造, 2010(10):65-67.
Yuan Xiaofang. Factors influencing PTC intensity of PPTC[J]. Plastics Manufacture, 2010(10):65-67.
- [2] 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, 2012, 53(8):1760-1764.
- [3] 易回阳, 肖建中, 甘章华, 等. 高分子基PTC复合材料的研究及其应用[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(6):749-752.
Yi Huiyang, Xiao Jianzhong, Gan Zhanghua, et al. Research and application of polymer-based PTC composite[J]. Chemical Research and Application, 2003, 15(6):749-752.
- [4] Meng Longyue, Park S J. Preparation and characterization of reduced graphene nano-sheets via pre-exfoliation of graphite flakes bull[J]. Korean Chem Soc, 2012, 33(1):209-214.
- [5] Li Yuqi, Wang Qihua, Wang Tingmei, et al. Preparation and tribological properties of graphene oxide / nitrile rubber nanocomposites[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(2):730-738.
- [6] May P, Khan U, O'Neill A, et al. Approaching the theoretical limit for reinforcing polymers with graphene[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22 (4):1278.
- [7] Weitz R T, Yacoby A. Nanomaterials: Graphene rests easy[J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(10):699-700.
- [8] Ziegler K. Minimal conductivity of graphene: Nonuniversal values from the Kubo formula[J]. Physical Review B, 2007, 75(23):233-407.
- [9] Lee C, Wei Xiaoding, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887):385-388.
- [10] 郑星卓, 季铁正, 张教强, 等. 碳酸钙对炭黑/环氧树脂复合材料电性能的影响[J]. 航空材料学报, 2013, 33(5):61-65.
Zheng Xingzhuo, Ji Tiezheng, Zhang Jiaoqiang, et al. Influence of CaCO_3 on electrical properties of carbon black / epoxy composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2013, 33(5):61-65.