

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.05.009

# 导电炭黑对玻璃纤维增强环氧树脂复合材料电性能的影响

付兴中, 邓建鹏, 姜德川

(山东北方现代化学工业有限公司, 济南 250033)

**摘要:**以导电炭黑填充玻璃纤维增强环氧树脂复合材料,通过测定复合材料的静电屏蔽电压、静电衰减时间、表面电阻率数值,对影响电性能的几个主要因素进行了研究。结果表明,导电炭黑填充复合材料的防静电效果显著,导电炭黑适宜用量为1.1~1.2份,粒度为7~9 nm;填充时,将导电炭黑直接加入到环氧树脂体系中,然后用高速分散机搅拌10~15 min。

**关键词:**导电炭黑;玻璃纤维;环氧树脂;电性能

**中图分类号:** TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)05-0038-04

## Effects of Graphitized Carbon Black on Electrical Properties of Glass Fibre Reinforced Epoxy Resin Composite

Fu Xingzhong, Deng Jianpeng, Jiang Dechuan

(Shandong North Modern Chemistry Industry Co. Ltd., Jinan 250033, China)

**Abstract :** Graphitized carbon black was filled into glass fibre reinforced epoxy resin composite, and the electrostatic shielding voltage, electrostatic decay time and surface electrical resistivity of the composites were determined. The main affecting factors on electrical properties were studied. The results show that electrical properties of graphitized carbon black filled composites are significantly effective. Suitable graphitized carbon black dosage is 1.1–1.2 portions ; granularity is 7–9 nm. Graphitized carbon black is directly put into epoxy resin system and they are mixed by a high speed dispersion machine for 10–15 minutes.

**Keywords :** graphitized carbon black ; glass fibre ; epoxy resin ; electrical property

随着现代武器装备向着轻量化、机动化、便捷化方向的发展,各军事强国都投入了大量的人力物力研究能够替代钢和合金的新材料,玻璃纤维增强环氧树脂复合材料力学性能优异、轻质高强、耐化学药品腐蚀、耐候性好、维护成本低,在武器装备上得到了广泛应用<sup>[1]</sup>。但该材料为非金属材料,其表面电阻率、静电衰减时间都很高,难以消除武器在组装、运输、维护、发射过程中产生的静电,对武器系统的性能和作战人员的安全造成很大的危害;同时该材料几乎没有静电屏蔽功能,在复杂的电场作战环境中对武器的技战术指标将产生很不利的影响。

笔者通过研究导电炭黑对玻璃纤维增强环氧树脂复合材料电性能的影响,摸索出了导电炭黑的含量、粒度、分散时间对复合材料的表面电阻率、静电衰减时间和静电屏蔽电压的影响规律,为提高武器装备的质量打下了良好的基础。

### 1 实验部分

#### 1.1 原材料

环氧树脂: E-44, 蓝星新材料无锡市树脂厂;

甲基四氢苯酐 (MTHPA) 固化剂: 上海海曲化

工有限公司;

导电炭黑: N293, 粒状, 天津亿博瑞化工有限公司;

促进剂: DMP-30, 广州亿珩盛化工有限公司;

环氧稀释剂: 501, 武汉优耐信化工科技有限公司;

无碱玻璃纤维纱: T984T, 泰山玻璃纤维有限公司。

#### 1.2 设备与仪器

缠绕机: 4FW600×3500 型, 哈尔滨复合材料设备开发公司;

烘干箱: CT-1 型, 江苏盐城干燥设备厂;

高速分散机: JB-2 型, 山东莱州兴远化工机械厂;

静电测试仪: 800 型, 美国 ACL Staticide 公司;

ES 放电模拟器: 500 型, 美国 ACL Staticide 公司;

联系人: 付兴中, 高级工程师, 从事工程塑料及树脂基复合材料领域的产品设计、成型工艺及改性技术等

收稿日期: 2014-02-11

静电衰减时间测试系统:JDY-09型,军械工程学院。

### 1.3 试样制备

将固化剂、促进剂加入到环氧树脂中,得到环氧树脂胶液。称取一定量的环氧树脂胶液倒入容器中,按比例加入导电炭黑、环氧稀释剂,再用高速分散机分散均匀,然后用缠绕机制作试样,试样制作好后放入烘箱内固化。环氧树脂胶液配方为:环氧树脂 100 份,固化剂 80 份,促进剂 1 份,环氧稀释剂 5 份。

### 1.4 性能测试

按 GJB 2605-96 测试复合材料的静电屏蔽电压、静电衰减时间和表面电阻率。

产品电性能指标要求为:表面电阻率  $<10^7 \Omega$ ; 静电衰减时间  $<1.0 \text{ s}$ ; 静电屏蔽电压  $<10 \text{ V}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 导电炭黑含量对复合材料电性能的影响

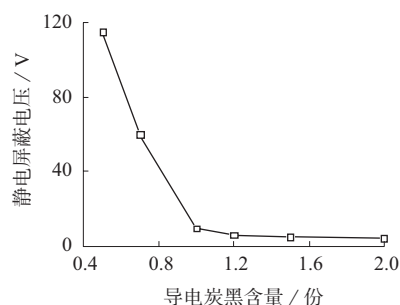
在环氧树脂胶液中加入粒度为  $10 \sim 12 \text{ nm}$  的导电炭黑,然后用高速分散机分散  $10 \text{ min}$ ,转速为  $50 \text{ r/min}$ ,制作复合材料试样,不同导电炭黑含量时复合材料的电性能见图 1。

从图 1 可以看出,随着导电炭黑含量的增加,复合材料的静电屏蔽电压、静电衰减时间和表面电阻率均降低,即电性能提高。当导电炭黑含量为 1.0 份时,复合材料的电性能出现渗流行为<sup>[2]</sup>,其电性能大幅度提高,然后随着导电炭黑含量的继续增加,复合材料的电性能变化趋缓。这可能是由于随着导电炭黑含量的增加,复合材料中导电炭黑粒子在达到渗流阈值时相互连接成链,电子通过链移动产生导电现象,当突破渗流阈值<sup>[3]</sup>后,由于导电链已经形成,导电炭黑含量的增加对复合材料电性能的影响减弱。

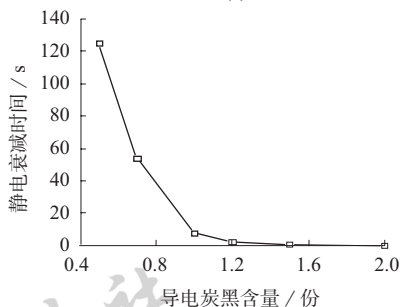
### 2.2 导电炭黑的粒度对复合材料电性能的影响

选定导电炭黑的含量在渗流阈值点 1.0 份,及附近的 1.2 份、1.5 份,粒度为  $15 \sim 17 \text{ nm}(R_1)$ ,  $12 \sim 15 \text{ nm}(R_2)$ ,  $7 \sim 9 \text{ nm}(R_3)$ ,  $5 \sim 7 \text{ nm}(R_4)$ ,分别加入到环氧树脂胶液中,用高速分散机搅拌  $10 \text{ min}$ ,转速为  $50 \text{ r/min}$ ,制作复合材料试样,其电性能见图 2。

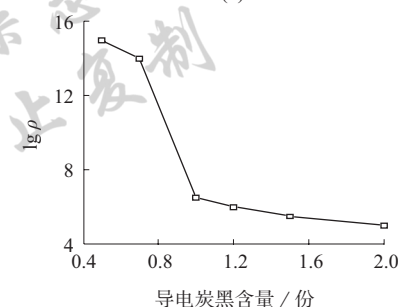
从图 2 可以看出,导电炭黑含量在 1.0 份、1.2 份、1.5 份时复合材料电性能变化曲线之间的间距很窄,说明导电炭黑的含量在突破 1.0 份渗流阈值后,其含量的增加对复合材料的电性能影响较小,进一步验证了导电炭黑的含量突破渗流阈值点后,



(a)



(b)



(c)

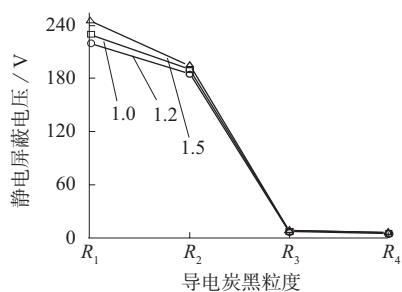
a—静电屏蔽; b—静电衰减时间; c—表面电阻率( $\rho$ )

图 1 不同导电炭黑含量复合材料的电性能

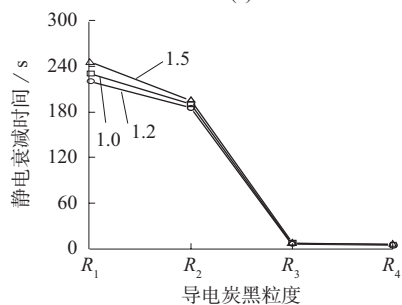
其含量的增加对复合材料电性能的影响减弱;导电炭黑粒度的大小对复合材料电性能的影响显著,导电炭黑粒度在  $7 \sim 9 \text{ nm}$  和  $5 \sim 7 \text{ nm}$  时,能显著改善复合材料的电性能,导电炭黑粒度在  $12 \text{ nm}$  以上时对复合材料的电性能改善较差。在实际生产中,导电炭黑的粒度越细,品质越高,价格不经济;此外粒度细易使操作者吸入体内,对人体的健康危害较大<sup>[4]</sup>,故选用导电炭黑的粒度为  $7 \sim 9 \text{ nm}$ 。当导电炭黑粒度为  $7 \sim 9 \text{ nm}$ ,含量为 1.0 份(在实际生产中为确保复合材料的电性能,导电炭黑的含量可以在 1.1 ~ 1.2 份)时制作的复合材料试样电性能指标为:表面电阻率  $<10^7 \Omega \cdot \text{m}$ ; 静电衰减时间  $<1.0 \text{ s}$ ; 静电屏蔽电压  $<10 \text{ V}$ ,满足了产品的要求。

### 2.3 导电炭黑在环氧树脂胶液中的分散时间对复合材料电性能的影响

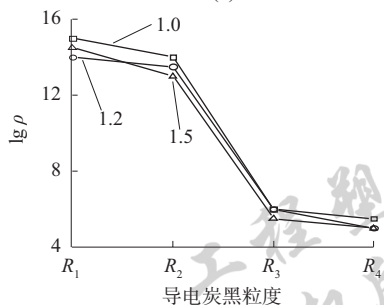
固定导电炭黑含量为 1.0 份,粒度为  $7 \sim 9 \text{ nm}$ ,



(a)



(b)



(c)

a—静电屏蔽; b—静电衰减时间; c—表面电阻率( $\rho$ )

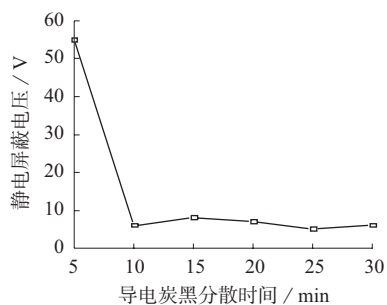
图2 导电炭黑粒度、含量与电性能的关系

转速为 50 r/min,考察了导电炭黑的不同分散时间对复合材料电性能的影响,见图3。

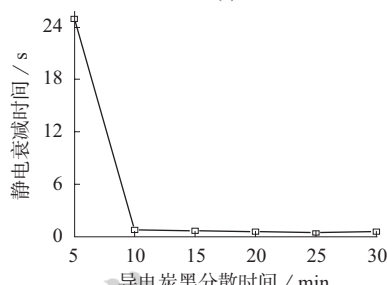
从图3可以看出,导电炭黑在环氧树脂胶液中的分散时间对复合材料的电性能有很大影响,分散时间为 5 min 时,制备的复合材料试样不能满足使用要求,这主要是由于分散时间太短,很难使导电炭黑粒子在环氧树脂胶液中分散均匀。导电炭黑在环氧树脂中分散 10 min 或以上时,制备的复合材料试样的电性能都能满足使用要求,但分散时间延长并不能提高复合材料的电性能,说明导电炭黑在环氧树脂胶液中经过高速分散机分散 10 min 后,导电炭黑已能够在环氧树脂胶液中分散均匀。在实际生产过程中,为了保证导电炭黑在环氧树脂胶液中充分分散,分散时间为 10~15 min。

### 3 结论

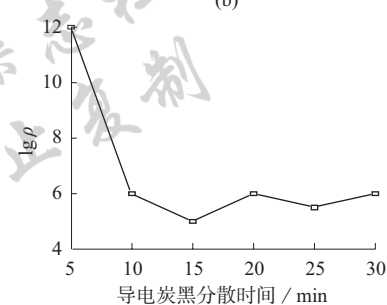
(1) 用导电炭黑填充玻璃纤维增强环氧树脂复合材料,能够显著改善其电性能。



(a)



(b)



(c)

a—静电屏蔽; b—静电衰减时间; c—表面电阻率( $\rho$ )

图3 导电炭黑分散时间与电性能的关系

(2) 复合材料的电性能与导电炭黑的含量、粒度、在环氧树脂胶液中的分散时间有关。

(3) 导电炭黑的含量、粒度和在环氧树脂胶液中的分散时间都存在一个渗流阈值,突破渗流阈值点后,复合材料的电性能受各因素变化的影响很小。

(4) 为了保证复合材料的电性能,在生产过程中可以根据实际情况,适当增加导电炭黑的用量和在树脂胶液中的分散时间。

### 参考文献

- [1] 闻荻江,吴人洁,赵昌正. 复合材料原理[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社,1998.  
Wen Dijiang, Wu Renjie, Zhao Changzheng. Composite theory[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1998.
- [2] 刘桂果. 填充型环氧树脂复合体系的导电行为及影响因素研究[D]. 西安: 西安理工大学,2012.  
Liu Guiguo. Filling-type epoxy resin composite conductive behavior and its influence factors[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2012.

[3] 张园园. 导电炭黑填充硅橡胶复合材料的制备与性能研究[D]. 济南:山东大学,2012.

Zhang Yuanyuan. Preparation and studies on conductive silicone rubber composites filled with conductive carbon black[D]. Jinan:Shandong University,2012.

[4] 田洪池,田明,刘丽萍,等. 炭黑/热塑性硫化胶复合材料导电的奇异性[J]. 复合材料学报,2013,21(5):35-41.

Tian Hongchi, Tian Ming, Liu Liping, et al. Electrical conductivity singularity in CB / thermoplastic vulcanizate composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2013,21(5):35-41.

### 自愈合塑料优势明显,应用前景广阔

近日,德国卡尔斯鲁厄理工学院和赢创工业集团的研究人员开发出一种自愈合聚合物,在相对低温下加热,数分钟即可完全恢复机械属性。

这种聚合物可用来生产纤维增强塑料,用于航天和汽车应用,以及防刮擦涂料和自我修复密封胶。由 Christopher Barner-Kowollik 教授带领的研究团队建立了一个交联纤维可切换网络,通过可逆化学反应联结。这些可切换网络可分解成初始成分,在受损后再度重组起来。其优点在于通过加热、光照或添加化学物质,可以随时触发自愈机制。

Barner-Kowollik 教授说:“我们的方法不需要用到催化剂,也不用加入添加剂。”经机械测试(如张力和黏度测试)证实,该材料的原始属性可完全恢复。Barner-Kowollik 表示,成功地证明了测试样本第一次愈合后的联结力比之前更强。

西班牙科学家成功研制了世界上第一种自愈合聚合物,这项研究发表在皇家化学学会期刊《材料地平线》上,这是世界上第一种无需介入干预,便能自身恢复的聚合物。来自圣塞瓦斯蒂安市电气化学中心的研究人员称,这种奇特的材料被一切为二仍能自动愈合在一起,97%的测试样本在2h之内愈合完成。

自愈合聚合物的应用领域十分广阔,不仅在工业领域,在人们生活用品领域也有着巨大的潜力。或许在不久的将来,生活之中我们再也不用担心心爱的物品易碎易破了。在车主看来,车辆日常保养中最常见的问题莫过于车漆划伤,若车辆外层采用具备自愈功能的聚合物,便可在低温环境下加热之后就能自动修补并完全恢复其机械性能。该最新研发的材料也能够用于创建自主修复的密封物、防刮的漆面和更多可靠的纤维增强塑料部件。(慧聪网)

### 2014年4月份塑料市场点评

一季度我国GDP平均增速达7.4%,可见我国整体经济环境基本保持稳定。4月份以来,国外流动资金向境内流入规模较大,足以证明中国部分金融和行业仍保持一定动力。就目前美国经济反弹复苏强劲来看,美国整体经济仍处于反弹过程之中,虽然就业率有所上升,但国人可支配消费金额仍处低位,足以证明美国经济需要一段时间来恢复。表1为2014年4月份塑料市场涨跌榜。

#### 1 PVC

4月份国内PVC市场整体表现较好,价格显现震荡向上趋势。一方面4月份检修PVC生产企业增多,供应压力出现缓解;另一方面随天气的回暖,华北、东北下游开工启动,整体需求升温;原料电石持续高位,虽然中旬电石价格出

表1 2014年4月份塑料市场涨跌榜

| 产品             | 月初价格 /<br>(元·t <sup>-1</sup> ) | 月末价格 /<br>(元·t <sup>-1</sup> ) | 涨跌幅 / % |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|
| 薄膜级 PE-LD      | 11 850                         | 12 250                         | 3.4     |
| 拉丝级 PP         | 11 100                         | 11 550                         | 4.1     |
| 注塑级 PP         | 11 300                         | 11 500                         | 1.8     |
| 通用塑料 注塑级 PE-HD | 11 600                         | 12 150                         | 4.7     |
| 拉丝级 PE-HD      | 11 900                         | 12 200                         | 2.5     |
| 薄膜级 PE-LLD     | 11 350                         | 12 050                         | 6.2     |
| 电石法 5 型 PVC    | 5 930                          | 6 100                          | 2.86    |
| ABS            | 14 250                         | 14 300                         | 0.35    |
| PS             | 12 400                         | 12 400                         | 0       |
| PA66           | 23 150                         | 22 900                         | -1.08   |
| PMMA CM205     | 16 450                         | 16 450                         | 0       |
| 工程塑料 PA6       | 18 500                         | 18 250                         | -1.35   |
| PC1100         | 17 150                         | 17 350                         | 1.17    |
| POM M90        | 9 850                          | 9 600                          | -2.54   |
| PET            | 8 900                          | 8 600                          | -3.37   |

现窄幅回落,多是因PVC检修影响且降幅有限,PVC生产成本压力较大,价格底部支撑力度尚可。多方利好刺激下,业者心态较为积极,期货趁机走高,进一步推升PVC现货市场价格。

#### 2 聚烯烃

本月国内聚烯烃市场保持一路上扬趋势,主要在于石化的价格政策调整和下游工厂需求增强等两方面因素影响。本月石化在保证销售顺利的前提下,尽力缩减现有库存,截止到目前石化库存基本已经恢复至正常水平,随着库存的下降,供应压力的减轻,石化也不短上调出厂价格来控制利润。目前下游工厂采购积极性较高,且今年集中性采购比较明显,今年工厂订单较往年增加较多,工厂生产较为顺畅。

#### 3 PA6

4月PA6现货市场震荡上行。本月中石化纯苯和己内酰胺挂牌价格均连续两次上调,目前纯苯挂牌8800元/t,己内酰胺挂牌16800元/t。原料价格反弹之势给PA6市场注入上行动力,聚合厂家在成本支撑下,顺势上调报盘。市场探涨之际,下游用户受到买涨不买跌心理影响,出现集中备货。中旬以来,切片聚合厂家多出现供应紧张状况,切片价格上涨500元/t左右。截止目前,聚合厂家出厂报价多集中在17800~18000元/t,实盘价格在17500~17700元/t。而市场方面,由于中间商多有低价库存,目前以消耗低价库存为主,厂商报盘价格出现窄幅倒挂。商家低品质货源报盘价格在17600~17700元/t,较月初涨幅在200元/t左右。下游用户多有低价备货,高价货源买盘跟进乏力,下旬市场转入盘整行情,场内恢复刚需成交。(卓创资讯)