

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.07.003

聚醚酰亚胺对炭黑填充环氧树脂复合材料 导电性能和吸波性能的影响^{*}

刘明, 卢江荣, 戴培邦, 马传国, 习冬勇

(桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西桂林 541004)

摘要: 利用反应诱导方法设计制备了炭黑(CB)包覆环氧树脂(EP)微球/聚醚酰亚胺(PEI)(EP/PEI/CB)复合材料。研究了该复合材料的微观结构, 测量了其导电性能及在 K_u 波段的吸波性能, 并与CB填充EP(EP/CB)复合材料进行了对比。结果表明, 在EP/PEI/CB中, CB选择性分布在PEI相中并形成较规则的立体网状连续相, EP为30 μm 左右大小的微球分散相, 与EP/CB相比具有更低的体积电阻率。EP/PEI/CB属于一种谐振腔式吸波体, 在33~40 GHz范围具有较好的吸波性能且优于EP/CB, 最大吸收峰出现在35.61 GHz, 峰值反射率(R)为-17.40 dB, 吸收带宽3.22 GHz ($R < -10$ dB)。

关键词: 环氧树脂; 聚醚酰亚胺; 炭黑; 导电性; 双逾渗; 吸波性能

中图分类号: TB332, TQ327.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)07-0013-04

Influence of PEI on Conductive and Microwave Absorbing Properties of CB Filled Epoxy Resin Composites

Liu Ming, Lu Jiangrong, Dai Peibang, Ma Chuanguo, Xi Dongyong

(School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The reaction-induced phase separation method was used to prepare carbon black (CB) coated epoxy resin (EP) microspheres / polyetherimide (PEI) (EP / PEI / CB) composites. The microstructure of the composites was investigated, and the conductivity, dielectric properties and microwave absorbing properties of the composites were characterized and compared with CB filled EP (EP / CB) composites. The results showed that the CB particles were selectively located in the PEI phase that converted to a continuous phase with a regular three-dimensional network structure, and EP presented a dispersed phase with 30 μm microspheres. Compared with EP / CB composites, EP / PEI / CB composites had lower volume electric resistance. EP / PEI / CB composites belonged to a kind of cavity resonance absorber, and had better wave-absorbing property than EP / CB composites at 33 ~ 40 GHz with the maximum reflection loss of -17.40 dB and absorbing band width of 3.22 GHz (below -10 dB).

Keywords: epoxy resin; polyetherimide; carbon black; conductivity; double percolation phenomenon; microwave absorbing property

吸波材料是一种重要的功能材料,过去一直在军事领域应用中具有重要的战略意义。如今随着现代信息技术在各个领域中的快速发展,吸波材料在众多民用领域也表现出越来越广泛的应用前景。制备出高效能、薄涂层、宽吸收、轻质、低成本等综合性能优异的吸波材料是人们目前研究的焦点。近年来一种吸收剂沿球状透波材料表面分布的非均匀吸波体引起了人们的广泛关注,研究人员通过溶胶-凝胶法^[1]、磁控溅射法^[2]等方法在空心微球表面沉积Al, Ni, Ag^[3-4]等金属层,然后将其与高分子或无机粘合剂复合制备出了一类新型吸波材料,它们属于一种谐振型吸波材料,能很好地满足现代吸波材料的技术要求,但这种方法存在工艺复杂以及成本较

高等不足。为此,基于谐振型吸波原理,杜纪柱等^[5-7]开展了炭黑(CB)包覆发泡聚苯乙烯颗粒的吸波性能研究,结果表明该材料也是一种空心微球包覆吸收剂型的吸波材料,且成本低、工艺简单、吸波性能优异,具有重要的意义。不过,进一步研究制备成本低、制备工艺简单且吸波性能优异的空心微球型吸波材料仍将是当前吸波材料研究的一个重点方向。

环氧树脂(EP)是一种综合性能优异的热固

^{*} 国家自然科学基金项目(50903022)、广西研究生教育创新计划项目(2010105950805M38)

联系人: 马传国,教授,主要研究方向为聚合物基复合材料的结构与性能

收稿日期: 2012-04-28

性树脂,在许多领域都有广泛的应用,其中在吸波材料或涂层的制备中是常用的粘接剂或聚合物基体,但其在某些具体的应用中也存在韧性不足的问题,为此经常需要对其进行增韧改性。

聚醚酰亚胺(PEI)是人们研究热塑性树脂增韧EP时常用到的一种热塑性工程树脂^[8],并发现在一定的PEI含量下,该体系通过反应诱导机理,可以形成以PEI为连续相、EP为球形分散相的一种反转相结构,对材料的性能有重要的影响。近期本课题组在前人基础上进一步研究了EP/PEI/CB三元复合材料的结构与性能,发现利用该体系可以获得一种工艺更简单且吸波性能优异的谐振腔型吸波材料的创新制备方法。在本研究中,笔者对EP/PEI/CB三元体系以及EP/CB二元体系的结构以及导电性能和吸波性能做了比较研究,并详细讨论了EP/PEI/CB的导电机理和吸波机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP: E828, 无锡树脂厂;

PEI: Ultem-1000, 美国通用电气公司;

CB: 平均粒径 80 nm, 佛山市顺德区白玉兰橡塑有限公司;

甲基四氢苯酐(MTHPA)、N,N-二甲基苄胺(BDMA): 无锡惠隆电子材料有限公司;

二氯甲烷(DCM): 分析纯, 广东光华化学厂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5610LV型, 日本Jeol公司;

光学显微镜: L2030型, 广州粤显光学仪器有限公司;

高阻测试仪: EST121型, 北京华晶汇科技有限公司;

矢量网络分析仪: 8753ES型, Agilent公司。

1.3 试样制备

先配置浓度为10%的PEI的DCM溶液, 再将一定量的CB、PEI/DCM溶液(PEI含量占EP总量的35%)磁力搅拌5 min、超声分散处理15 min获得良好混合, 加入EP并通过高速混合机处理5 min。将上述混合液置于80℃的油浴中蒸除DCM, 待无明显气泡溢出后转移到130℃烘箱静置12 h进一步除去残余DCM, 然后在100℃左右滴加占EP总量2.5%的BDMA和85% MTHPA固化

剂并在尽量短的时间内搅拌均匀, 接着趁热浇注到模具中。固化工艺: 100℃预固化2 h, 130℃固化10 h。最后得到EP/PEI/CB三元复合材料。如果在上述工艺中不添加PEI溶液, 则得到EP/CB二元复合材料。

1.4 性能测试

采用脆断法得到样品的断面并经表面喷金处理后用SEM观察断面形貌。利用光学显微镜观察样品固化前后的显微结构图, 样品由载玻片和盖玻片夹持观察。

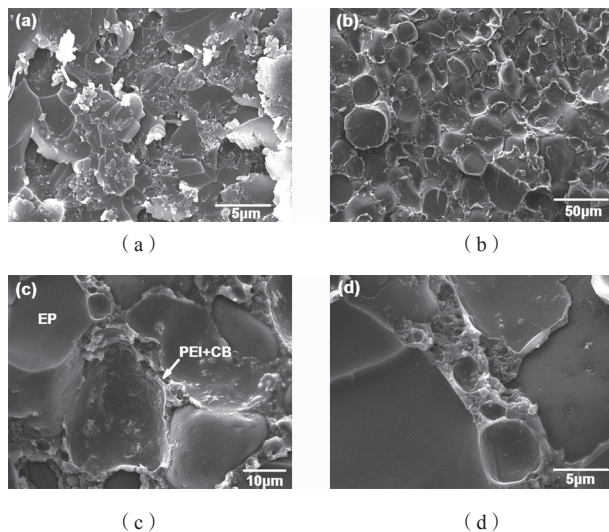
室温体积电阻率用高阻测试仪依据ASTM D 257标准进行测量, 样品尺寸 $\Phi 20\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 。

吸波性能采用矢量网络分析仪测试, 测量频率范围26~40 GHz, 样品尺寸为 $7\text{ mm} \times 3.5\text{ mm} \times 3\text{ mm}$, 测试方法采用传输反射法^[9]。

2 结果与讨论

2.1 样品的微观形态

图1为EP/CB二元体系以及EP/PEI/CB三元体系的样品断面SEM照片。从图1a可看到, CB粒子(白色颗粒)不规则地分散在EP中, 是无机粒子分散在高分子材料中的一种典型形态。图1b显示, 体系出现了“相反转”结构, 图中呈小球形态的为EP分散相, 尺寸在30 μm 左右, 而在EP微球之间存在着一层较薄的连续相PEI, 同时也可以看到连续相PEI的某些局部地方并不完善。进一步对其局部放大(图1c, 1d), 可以清楚地看到PEI连续相结构, 其厚度在3 μm 左右, 且CB粒子都分布在PEI中。



a—EP/CB; b, c, d—EP/PEI/CB

图1 EP/CB及EP/PEI/CB复合材料断面SEM照片

笔者还利用光学显微镜的透射模式进一步观察了 EP/CB 及 EP/PEI/CB 固化前后的内部微观结构,如图 2 所示。从图 2 可以看出,对于 EP/CB,固化前(图 2a)CB 较均匀地分散在体系中,固化后(图 2b)CB 有一定的团聚,是一种典型的粒子填充高分子材料的结构。而对于 EP/PEI/CB,固化前(图 2c)CB 较均匀地分散在体系中,PEI 和 EP 没有发生相分离,固化后(图 2d)可清晰地观察到有两种不同部分,一部分为明亮的球体,一部分为贯穿球体之间的黑色网状物质。从上面的 SEM 分析可知,球体为 EP,黑色物质为 PEI/CB 连续相。

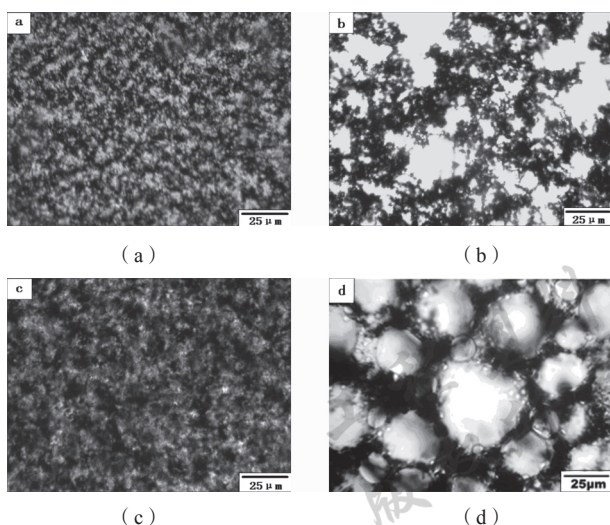


图 2 EP/CB 和 EP/PEI/CB 固化前后的显微结构图
a—EP/CB 固化前; b—EP/CB 固化后;
c—EP/PEI/CB 固化前; d—EP/PEI/CB 固化后

从 SEM 分析和光学显微镜分析不难想象,在三元体系中 EP 微球被导电 CB 包覆,并通过 PEI 树脂粘接在一起。

与前期的工作相似^[10],笔者利用文献所提供的 CB, EP 和 PEI 的表面张力数据^[11-13],计算了可以预测 CB 分布的热力学参数——浸润系数(ω_a)及其预测结果,如表 1 所示。由表 1 可以看出,预测结果同实际结果一致,这表明 CB 在 PEI 和 EP 中的选择性分布是基于热力学稳定的要求。

表 1 EP/PEI/CB 复合材料中的界面张力和 CB 分布预测结果

材料	界面张力/ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	ω_a	CB 分布预测	CB 实际分布
EP/PEI	1.24			
EP/CB	3.46	2.27	在 PEI 中	在 PEI 中
PEI/CB	0.64			

2.2 EP/PEI/CB 复合材料的导电性能

图 3 给出了 EP/CB 和 EP/PEI/CB 复合材料的体积电阻率随 CB 含量的变化。从图 3 可以看出,

随着 CB 含量的增加,二者的体积电阻率均较快地降低且变化率逐渐减小,在 1% 后基本稳定,但此时 EP/PEI/CB 的体积电阻率要比 EP/CB 的低 3~4 个数量级,表现出更好的导电性,这显然与 CB 的形态结构有关,在 EP/PEI/CB 中, CB 分散在 PEI 中并一同连续包覆在 EP 微球外,形成了较好的立体导电网络,因此具有更好的导电性。另外这种结构可以被看成一种双逾渗结构^[14],即 CB 在 PEI 中构建导电网络获得一种逾渗结构,同时 PEI 又在 EP 中构建了网络结构而实现另一种逾渗结构,这种双逾渗结构有利于获得更低的逾渗阈值和更好的导电性。

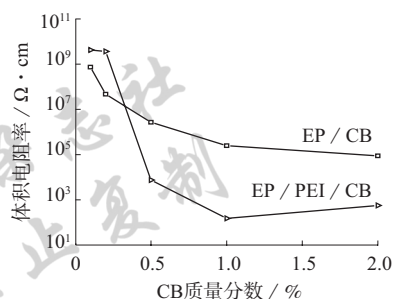


图 3 复合材料的体积电阻率随 CB 含量的变化

2.3 样品的吸波性能

图 4 给出了 EP/CB 和 EP/PEI/CB 两种复合材料在 K_a 波段(26.5~40 GHz)的吸收效能曲线,相关的技术数据列于表 2 中。从图 4 可以看出,二者具有不同的吸波特性和特性,前者出现了 5 个显著的吸收峰,但除最大吸收峰外其它 4 个吸收强度不高,最大吸波峰出现在 33.38 GHz,峰值反射率(R)为 -21.65 dB,吸收带宽 1.70 GHz ($R < -10$ dB), 7.12 GHz ($R < -5$ dB)。后者出现了 4 个较大的吸收峰,都向高频移动,其中最大吸收峰出现在 35.61 GHz ($R = -17.40$ dB),吸收带宽较前者的有明显提高,为 3.22 GHz ($R < -10$ dB), 7.54 GHz ($R < -5$ dB)。

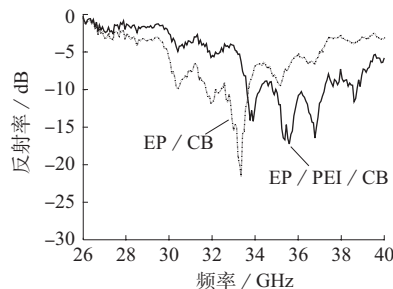


图 4 复合材料反射率测量曲线

表2 吸波性能技术参数

材料	R/dB	f/GHz	吸收带宽 /GHz	
			$R < -10 \text{ dB}$	$R < -5 \text{ dB}$
EP/CB	-9.82	30.41	1.7	7.12
	-11.72	31.96		
	-21.65	33.38		
	-9.63	35.19		
	-5.17	36.80		
EP/PEI/CB	-14.15	33.92	3.22	7.54
	-17.40	35.61		
	-16.50	36.80		
	-11.60	38.62		

与 EP/CB 相比, EP/PEI/CB 的吸波性能在高频区更加突出,且吸收效果更佳,这可以从后者的相结构特点给出解释。从前面的微观结构分析可以给出 EP/PEI/CB 的吸波示意图,如图 5 所示。

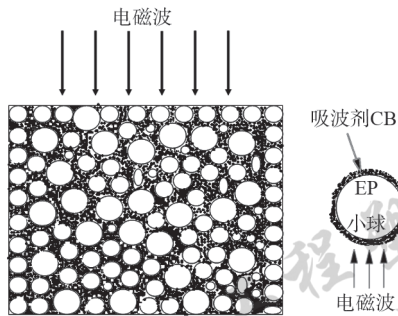


图5 EP/PEI/CB 的吸波示意图

EP 为透波材料,可等效成空心球,而 PEI/CB 连续相可等效为包覆在空心球外的导电层。根据文献报道^[5-6],这是一种典型的谐振腔式吸波体,当电磁波入射到吸波体时,一部分会入射到 EP 微球内部,并将会被微球外壁的导电层 CB 多次反射,当反射波与入射波发生叠加时会部分抵消,甚至发生谐振,从而将这部分电磁波高效地吸收;另一部分电磁波没有射入 EP 微球内部时,则会在 CB 层表面发生各向异性散射,最终以热效应的形式耗散掉,因此这种结构会具有更佳的吸波效果。另外由于高频的电磁波更容易穿透 CB 导电层的缺陷部位进入球体内部,所以该吸波体的吸波频带会往高频方向移动。

3 结论

(1) 在 EP/CB 中, CB 较均匀地分布在 EP 基体中,呈典型的无机离子填充聚合物复合材料的结构特征;在 EP/PEI/CB 中, PEI 为较规则的立体网状连续相, EP 为分散相并呈 30 μm 左右大小的微球形状, CB 则选择性分布在 PEI 相中并包覆在 EP 微球表面。

(2) 与 EP/CB 相比, EP/PEI/CB 形成了更加

规则的导电网络,并实现了双逾渗结构,在相同 CB 含量时具有更优异的导电性;同时其具有更高的介电常数,以及低频区的更高、更宽的介电损耗峰。

(3) 从 EP/PEI/CB 的结构特点看,它属于一种谐振腔式吸波体,且是通过“一步法”制备得到的,其对 33~40 GHz 的微波具有较好的吸收效果,最大吸收峰出现在 35.61 GHz,峰值 $R = -17.40 \text{ dB}$,它对该频率范围的微波吸收强度和吸收带宽均显著优于 EP/CB。

参考文献:

- [1] 曾爱香,熊惟浩,王采芳. 溶胶-凝胶法制备空心微珠表面钕铁氧体包覆层的研究[J]. 材料保护,2004,37(9):19-20.
- [2] 谷红洁,毛昌辉,熊玉华,等. 镀 Al 空心玻璃微球/Ni-Zn 铁氧体/环氧树脂复合材料的吸波性能研究[J]. 兵器材料科学与工程,2010,33(1):85-88.
- [3] 李寅彦,毛昌辉,杨志民,等. 空芯玻璃微球表面改性及其介电性能研究[J]. 稀有金属,2005,29(3):257-260.
- [4] 葛凯勇,王群,毛倩瑾,等. 空心微珠表面改性及其吸波特性[J]. 功能材料与器件学报,2003,9(1):67-70.
- [5] 杜纪柱,刘顺华. 炭包 EPS 空心导电球吸波机理讨论[J]. 材料科学与工程学报,2007,25(1):129-131.
- [6] 吕述平,刘顺华,赵彦波. 谐振型吸波材料的理论分析与实验研究[J]. 材料科学与工程学报,2006,24(1):135-138.
- [7] 李宝毅,段玉平,刘顺华. 基于空心球壳结构的吸波平板的吸波性能研究[J]. 功能材料,2011,42(9):1731-1734.
- [8] 段景宽,罗炎,王亚珍,等. 聚碳酸酯/环氧树脂共混物的相结构及制备环氧树脂微球的研究[J]. 中国塑料,2005,19(12):15-20.
- [9] 冯永宝,丘泰. 传输/反射法测量微波吸收材料电磁参数的研究[J]. 电波科学学报,2006,21(2):293-297.
- [10] 习冬勇,马传国,唐辉仁. 聚碳酸酯对环氧树脂/炭黑复合材料结构与导电性能的影响[J]. 工程塑料应用,2011,39(4):34-37.
- [11] Abbasian A, Ghaffarian S R, Mohammadi N, et al. The contact angle of thin-uncured epoxy films: Thickness effect[J]. Colloid Surface A,2004(236):133-140.
- [12] Sandler J K W, Kirk J E, Kinloch I A, et al. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites[J]. Polymer,2003(44):5893-5899.
- [13] Li Y, Wang S F, Zhang Y, et al. Electrical properties and morphology of polypropylene/epoxy/glass fiber composites filled with carbon black[J]. Journal of Applied Polymer Science,2005,98(3):1142-1149.
- [14] Gubbels F, Blacher S, Vanlathem E, et al. Design of electrical composites: Determining the role of the morphology on the electrical properties of carbon black filled polymer blends[J]. Macromolecules,1995,28(5):1559-1566.