

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^{*}

习冬勇¹ 马传国^{1,2**} 唐辉仁¹

(1. 桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 桂林 541004; 2. 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004)

摘要 利用溶液共混法制备了环氧树脂(EP)/聚碳酸酯(PC)/炭黑(CB)三元及EP/CB二元两种复合材料。采用扫描电子显微镜、光学显微镜、精密阻抗分析仪、高阻计研究了它们的微观形貌及电性能。结果表明,从热力学角度,PC比EP更容易和CB相容,在EP/PC/CB复合材料中,PC可以起到类似表面活性剂的作用;加入PC可以显著提高CB粒子在复合材料基体中的分散性,并能够帮助形成较好的导电网络,相应地,显著提高了EP/CB复合材料的导电性、介电常数及介电损耗。

关键词 环氧树脂 聚碳酸酯 炭黑 结构 电性能

导电高分子复合材料因其在能源、光电子器件、电磁屏蔽、抗静电材料等领域的广泛应用,一直得到研究者的关注^[1-2]。高分子基体和导电填料两者的结合给导电高分子复合材料带来了复杂的功能加和性质或乘积性质,从而不仅使导电高分子复合材料兼有高分子材料的加工特性和导电填充物的导电性,更重要的,还使导电高分子复合材料具有优异的综合性能。目前常见的导电填料有炭黑(CB)、石墨、碳纤维、金属、金属氧化物等,而几乎所有的高分子材料都可以作为基体。其中环氧树脂(EP)是一种重要的热固性树脂,以其为基体的导电高分子复合材料的研究和应用也得到广泛关注,如制备导电涂料、隐身涂层等。在应用中还需要注意改善EP的韧性,以期获得良好的综合性能。聚碳酸酯(PC)在环氧齐聚物中具有良好的溶解性能,其自身具有较优异的韧性,利用PC增韧改性EP被证实是一种可行的方法^[3-4]。笔者前期在尝试研究PC增韧改性EP/CB导电复合材料时,发现其对复合材料的结构与电性能也有显著的影响,因此针对此问题进一步做了系统研究,得到了一些具有借鉴意义的结果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP: CYD-128, 湖南岳阳巴陵石化公司;

PC: 500R, 美国GE公司;

乙炔CB: 平均粒径80 nm, 佛山市顺德区白玉兰橡塑有限公司;

三氯甲烷(TCM)、四乙烯五胺(TEPA): 分析纯, 广东汕头市西陇化工。

1.2 主要设备、仪器

高速分散均质机: FJ200型, 上海标本模型厂;

扫描电子显微镜(SEM): JSM2840型, 日本JE-

OL公司;

光学显微镜: XSZ-81型, 改装加配照相装置, 广西梧州光学仪器厂;

数字超高电阻仪: EST121型, 北京华晶汇科技有限公司;

Agilent精密阻抗分析仪: HP4294型, Agilent公司。

1.3 试样制备

将100份EP、200份TCM溶剂及不同用量的CB用高速分散均质机搅拌5 min, 然后超声分散15 min使CB进一步均匀分散, 之后再加入15份的固化剂TEPA并在短时间内搅拌均匀, 在适用期内, 将溶液涂覆到电极板上和浇注到圆盘状腔体中, 在25℃下固化6 h后, 再在80℃下固化6 h, 制得EP/CB二元复合材料试样。将20份的PC先溶解在200份的TCM中, 再将此溶液与100份EP及不同用量的CB采用上述同样的工艺制得EP/PC/CB三元复合材料试样。

1.4 性能测试

SEM观察: 采用脆断法得到不同复合材料试样的断面, 并用TCM进行刻蚀, 表面喷金处理后, 用SEM观察其断面形貌并拍照。将上述固化前的溶液滴在载玻片上, 盖上盖玻片, 经过相同的固化工艺后, 再利用普通光学显微镜观察试样内部的显微结构图。这两种方法所用CB的用量均为EP质量的1%。

体积电阻率按ASTM D257测试;

^{*} 国家自然科学基金青年基金项目(50903022)、广西信息材料重点实验室研究基金项目(桂科能0710908-08-Z)

^{**} 通讯作者

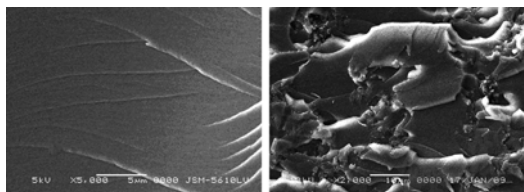
收稿日期: 2011-02-28

交流介电特性测试:测试频率 1 kHz ~ 110 MHz,试样尺寸为 $\varnothing 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

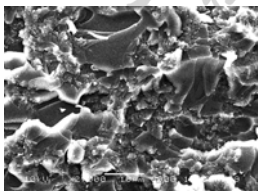
2.1 SEM 分析

图 1 为不同复合材料断面 SEM 形貌照片。从图 1 可以看出,经过 TCM 刻蚀后的 EP/PC 断面平整,没有出现刻蚀状态的 PC 相。这说明,PC 与 EP 有很好的相容性并且可以完全互溶^[4],从而对 EP 具有良好的增韧效果^[3-4]。两种 CB 填充的复合材料断面都较粗糙,CB 在照片上呈现白色颗粒状物。在 EP/CB 中,CB 粒子在 EP 基体中分布较乱,呈无规则分布,导电网络的形成不明显;而 PC 的加入明显地改变了材料的结构,可以明显地看到 CB 粒子聚集在一起形成了链状且清晰的网络结构,这一结构必然对材料的电性能产生较大的影响。



(a)

(b)



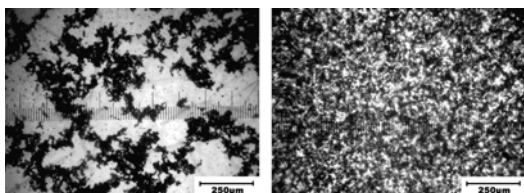
(c)

a—EP/PC; b—EP/CB; c—EP/PC/CB

图 1 不同复合材料断面 SEM 照片

2.2 光学显微镜分析

图 2 为 PC 添加前后 EP/CB 复合材料的显微结构照片。从图 2 可以看出,EP/CB 复合材料中 CB 粒子团聚较严重,分散不均匀,导电网络也不太明显;而加入 PC 后,CB 的分散效果显著提高,分布比较均匀,导电网络也清晰可见,与 SEM 分析结果一致。



(a)

(b)

a—EP/CB; b—EP/PC/CB

图 2 不同复合材料的光学显微镜照片

2.3 PC 对复合材料结构影响的热力学分析

上述 SEM 和光学显微镜分析都表明,PC 对 EP/CB 复合材料的结构有显著影响,具体表现为 PC 可以促进 CB 在基体中的分散性,且有助于 CB 形成导电网络。笔者从热力学角度对这一现象做了初步机理分析。

前人的大量研究已很清楚地表明,影响 CB 或其它填料在两相高分子共混物中分布的因素较多且非常复杂^[5],其中热力学因素是最重要的一个影响因素,主要表现为各组分的表面张力 γ 。建立在该基础上,Sumita 提出,可将浸润系数 ω_a 广泛且较准确地应用于预测填料粒子在共混物中的选择分布情况^[6]。 ω_a 可根据式(1)计算得出。

$$\omega_a = \frac{\gamma_{CB-B} - \gamma_{CB-A}}{\gamma_{AB}} \quad (1)$$

式中: ω_a ——浸润系数;

γ_{CB-B} 、 γ_{CB-A} 、 γ_{AB} ——分别为炭黑与聚合物 B、炭黑与聚合物 A、聚合物 A 与聚合物 B 之间的界面张力。

当 $\omega_a > 1$ 时,CB 粒子分布在聚合物 A 中;当 $-1 < \omega_a < 1$ 时,CB 粒子分布在两聚合物界面处; $\omega_a < -1$ 时,CB 粒子分布在聚合物 B 中。此处两相间界面张力可由式(2)计算^[7]。

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 4 \left[\frac{\gamma_A^d \gamma_B^d}{\gamma_A^d + \gamma_B^d} + \frac{\gamma_A^p \gamma_B^p}{\gamma_A^p + \gamma_B^p} \right] \quad (2)$$

式中: γ_{AB} ——聚合物 A、B 间界面张力;

γ_A 、 γ_B ——分别为组分 A、B 的表面张力;

γ^d 与 γ^p ——分别为表面张力色散分量和极性分量,且 $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$ 。

根据文献数据[7-9],笔者所用原材料的表面张力数据如表 1 所示。再利用式(1)和式(2)分别计算得到了 EP/PC/CB 复合材料的浸润系数、两相间界面张力及 CB 分布预测结果如表 2 所示(PC 为 A 相,EP 为 B 相)。从表 1 可以看出,CB 与 PC 具有比 EP 更低的界面张力,即 CB 在热力学上与 PC 亲和更稳定,因此更容易和 PC 相容。从上述 SEM 分析可知,在此体系中 PC 和 EP 可很好的相容,并没有发生相分离,这将导致 PC 能够促进 CB 与 EP 亲和,起到了类似表面活性剂的作用。从表 2 可以看出,由计算出的 ω_a 可知,CB 将分散在 PC 和 EP 两相界面处,尽管 EP 和 PC 实际没有发生相分离,但这种预测结果可以更好地理解 PC 的这种类似表

面活性剂的作用机制。基于上述分析,笔者认为 PC 所起到的类似表面活性剂的作用正是促进 CB 在基体中的分散性,且有助于 CB 形成导电网络的主要原因。

表 1 不同原材料的表面张力数据

原材料	$\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\gamma^d/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\gamma^p/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	参考文献
EP	50.6	39.6	11.0	[9]
PC	34.86	33.17	1.69	[8]
CB	34.4	28.8	5.6	[7]

材 料	$\gamma_{AB}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	ω_a	CB 分布预测结果
EP/PC	7.40	0.14	两相界面中
EP/CB	3.46		
PC/CB	2.41		

2.4 PC 对导电性能的影响

图 3 所示为不同 CB 用量下,PC 对 EP/CB 复合材料体积电阻率的影响。从图 3 可以看出,PC 的加入对 EP/CB 复合材料的导电性能有显著的改善,在实验范围内,添加 PC 后,复合材料的体积电阻率下降了 2 ~3 个数量级。这一现象也证实了上述 SEM 和光学显微镜分析所证实的结果,即 PC 的加入能有效促进 CB 在基体中的分散性,且有助于 CB 形成导电网络,从而提高复合材料的导电性能。

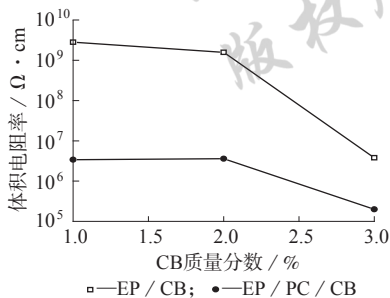


图 3 不同 CB 用量下,PC 对 EP/CB 复合材料体积电阻率的影响

2.5 PC 对介电性能的影响

图 4 所示为 EP 和两种 EP 复合材料在 1 kHz ~ 110 MHz 下的介电常数和介电损耗曲线。由图 4 可以看出,当添加了导电的 CB 后,两种复合材料的介电常数和介电损耗均显著提高。介电常数提高在微观上可归因于导电填料 CB 在复合材料中形成了大量的微电容器,即超电容网络。另外,EP/PC/CB 复合材料中由于 PC 的作用,CB 粒子在基体中形成了良好的导电网络,构成了更多的微电容器,因此与 EP/CB 相比 EP/PC/CB 复合材料的介电常数提高更加显著,在低频区 (< 1 MHz) 提高了 1 倍以上。一般认为复合材料的介电损耗来自于两方面的原因,一个是由于填料在材料中形成的界面极化效应,

另一个是较高导电率的填料在材料中形成导电网络而引起的电路效应。在 EP/PC/CB 复合材料中,由于 CB 粒子在基体中形成良好的导电网络,因此由电路效应引起的介电损耗也显著提高,在高频区 (> 1 MHz) 的介电损耗峰值较 EP/CB 的也提高了 1 倍以上,这种性质可以被应用在电磁屏蔽材料的设计中。

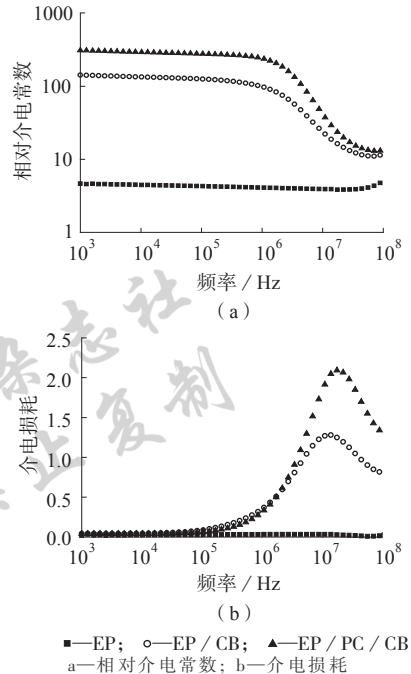


图 4 EP 和两种 EP 复合材料的介电常数和介电损耗曲线

3 结论

(1) 20 份的 PC 可以和 EP 很好地互容,PC 改变了 EP/CB 复合材料的结构形貌,显著提高了 CB 粒子在复合材料基体中的分散,并有助于形成导电网络。

(2) 热力学分析表明,与 EP 相比,PC 更容易和 CB 相容,在 EP/PC/CB 复合材料中,PC 可以起到类似表面活性剂的作用,促进 CB 与 EP 相容。

(3) PC 可以使 EP/CB 复合材料的导电性提高 2 ~3 个数量级,在部分频率范围内,可以使 EP/CB 复合材料的介电常数和介电损耗提高 1 倍以上。

参考文献

[1] 徐僖. 高分子材料科学研究动向及发展展望[J]. 新材料产业, 2003(3): 12 - 17 .
[2] 益小苏. 复合导电高分子材料的功能原理[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004 .
[3] 容敏智, 曾汉民. 聚碳酸酯改性环氧树脂的结构与性能[J]. 材料研究学报, 1994, 8(2): 169 .
[4] 郝冬梅, 罗萌培, 刘志中, 等. 反应性聚碳酸酯/环氧树脂体系

- 的形态与增韧性能[J].合成橡胶工业,2001,24(2):96-98.
- [5] Li Ying, Wang Shifeng, Zhang Yong, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(3):461-471.
- [6] Sumita M, Sakata K, Hayakawa Y, et al. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black[J]. Polymer Bulletin, 1991, 25(2):265-271.
- [7] Wu Shouheng. Polymer interface and adhesion[M]. New York: Marcel Dekker, 1982.
- [8] Kaelble D H, Jovan Moacanin. A surface energy analysis of bioadhesion[J]. Polymer, 1977, 18(5):475-482.
- [9] Abbasian A, Ghaffarian S R, Mohammadi N, et al. The contact angle of yhin-uncured epoxy films: Thickness effect[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2004, 236(1-3):133-140.

INFLUENCE OF POLYCARBONATE ON STRUCTURE AND CONDUCTIVE ELECTRICAL PROPERTIES OF EPOXY RESIN/CARBON BLACK COMPOSITES

Xi Dongyong¹, Ma Chuanguo^{1,2}, Tang Huiren¹

(1. School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin 541004, China)

ABSTRACT Epoxy resin(EP)/polycarbonate(PC)/carbon black(CB) ternary composites and EP/CB binary composites were prepared by solution blending method. The microstructure and electrical properties of the composites were investigated by using scanning electron microscopy, optical microscopy, precision impedance analyzer and megohm meter respectively. The results showed that PC was more compatible to CB than EP in thermodynamics, thus PC played a role like a surfactant in the EP/PC/CB composite; the addition of PC significantly improved the dispersion of CB particles in the composite, and could help to form the better conductive networks. Accordingly, PC significantly increased the conductivity, dielectric constant and dielectric loss of the EP/CB composite.

KEYWORDS epoxy resin, polycarbonate, carbon black, structure, electrical property

日本发明将塑料垃圾转换成燃料的机器

日本发明家伊藤彰则发明了一种适于家庭使用的机器,可以将塑料垃圾变成燃料。借助于这台机器,堆放在厨房里的各种塑料袋最终可以变废为宝。

通过“碳负性”过程,伊藤彰则发明的机器能够将塑料袋、塑料瓶、塑料盖及其它使用石油制造的塑料包装还原成最初的形态。根据媒体报道,在这个还原过程中,机器首先对塑料制品进行加热,而后将蒸汽送入一个由管道和水室构成的系统,蒸汽冷却液化后还原成原油。原油可充当发电机和一些火炉的燃料。经过进一步提炼,原油也可以转变成汽油。这款机器在伊藤彰则的公司 Blest Corporation 出售,因高效受到消费者的欢迎。它可以把 1 kg 塑料垃圾转换成 1 L 原油,耗电量为 1 kW。该机器目前的售价为 1 万美元,随着需求量和产量的提高,价格有可能进一步下降。

伊藤彰则发明的机器并不是第一台将塑料垃圾转换成燃料的机器,但是他的机器特点是体积小,具有其它机器所没有的竞争优势。他的机器适于家庭使用,其它同类型机器体积过大,例如每年可处理 1 万 t 塑料垃圾的 Envion 燃油发电机。每吨塑料垃圾可产生 3 到 5 桶原油,进一步提炼后可获得汽油、柴油和喷气燃料等商用燃料。2009 年,一家使用这种机器的示范工厂在华盛顿投入运转。

虽然燃烧这些机器产生的油仍会向大气排放二氧化碳,对气候变化产生影响,但它们却是应对数量日益增长的塑料垃圾的一个解决之道。Envion 公司表示每年产生的塑料垃圾多达 5000 万 t 左右。如果将所有这些塑料垃圾转化成原油,便可降低对进口原油的依赖。(慧聪网)

巴顿菲尔辛辛那提将推出两款新型改良挤出机

巴顿菲尔辛辛那提不仅拥有长达 50 a 的挤出设备制造经验,还是领先的机器制造技术和革新性挤出技术的先锋。公司将于 2011 年 5 月在广州举办的中国国际橡塑展上展示单螺杆挤出机(BCC1-60-30G)和锥形双螺杆挤出机(BCC2-72)。

BCC1-60-30G 是专为聚烯烃管材挤出设计的,该挤出机采用交流电机,双金属机筒,电机功率只需 80 kW,加工的高密度聚乙烯(PE-HD)产量可达 350 kg/h。控制系统由奥地利贝加莱公司开发设计制造,工艺参数储存,可记录不同时段、不同原料、不同模具下系统所需参数。该挤出机主要性能特点是主机、辅机同步控制;自动开机预热;可编程预设的各级报警;口令设置进入。

BCC2-72 是专为加工硬质聚氯乙烯(PVC-U)管材、型材设计的,机器带高效交流电机及 EXCProXPT 控制系统,是巴顿菲尔辛辛那提 Titan 系列产品的改进机型。新的锥形角度和加工长度比使螺杆具备优化的几何形状,能满足加工对剪切敏感原料。螺杆螺棱采用巴顿菲尔辛辛那提公司专有等离子喷钼挤出处理,机筒采用特殊钢制作,免维护、自适应、无需调节的 IC 内冷式螺杆温度控制系统,基于产量设计、紧凑布局的此款挤出机非常适合共挤挤出。(全塑网)

2012 年全球丙烯市值将突破 900 亿美元

德国咨询公司近日发布研究报告称,未来几年全球对丙烯的需求将继续增加,预计 2012 年全球丙烯市值将突破 2008 年的峰值,超过 900 亿美元。报告还指出,聚丙烯仍然是丙烯的最重要衍生物,约占丙烯需求量的 2/3,预计 2017 年还将继续保持其主导地位。(慧聪网)