

环氧树脂/碳纤维/绢云母复合材料性能研究

牛牧童 吴伟端 郭胜平

(华侨大学材料科学与工程学院,泉州 362011)

摘要 采用环氧树脂(EP)与短碳纤维(SCF)通过熔融共混法制得体积电阻率较低的EP/SCF复合材料,其渗透阈值为10%。再以EP/SCF(67/25)复合材料的配比为基准,加入不同质量份的经2%硬脂酸改性的绢云母,制备出EP/SCF/绢云母复合材料。实验结果表明,当EP、SCF、绢云母的质量比为67:25:10时,复合材料的体积电阻率为 $2.25 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$,拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度比EP分别提高了78.5%、57.5%和43.6%。

关键词 环氧树脂 短碳纤维 绢云母 电性能 力学性能

聚合物导电复合材料已广泛用于电子电气和航天领域。其中导电塑料可消除静电,用于制造接触开关、连接器、集成电路、印刷电路板、仪器外壳、电子元件的包装材料、电磁干扰屏蔽材料,以及计算机、人造器官等产品^[1]。这些应用往往对材料的电性能和力学性能要求较高,可见制备电阻率低、力学性能良好、成型工艺简便、成本低廉的导电塑料具有重要意义。

环氧树脂(EP)具有良好的力学性能、电气性能和化学稳定性,是综合性能优良的廉价通用塑料。EP作为传统的优良电气绝缘材料,人们对其电性能的研究主要集中在如何提高电气绝缘性方面^[2]。目前国内外已有用短碳纤维(SCF)^[3]、碳纳米管^[4]、石墨^[5]等导电填料填充EP制备导电塑料的研究报道,但着眼于同时提高EP导电性能和力学性能的研究报道则很少。P. Tsotra等^[6]利用10%的SCF增强EP/聚苯胺复合材料,使复合材料的体积电阻率明显降低,弯曲强度明显提高。SCF对EP的电性能和力学性能同时表现出了一定的补强优势。笔者利用SCF填充EP,通过熔融共混法制备出体积电阻率较低、力学性能有一定提高的EP/SCF复合材料,并在此基础上添加少量经2%硬脂酸改性的超细绢云母,进一步提高了复合材料的力学性能,制备出导电性能和力学性能都较好的EP/SCF/绢云母复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

EP: E-44,江西宜春市瑞达化工厂;

SCF: P-100,长度75~150 μm ,直径5~10 μm ,鞍山东亚碳纤维有限公司;

绢云母:粒径约45 μm (320目),自制;

聚酰胺:651,江西赣西化工厂。

1.2 主要仪器、设备

万能拉力机: CMT6104型,深圳市新三思材料检测有限公司;

摆锤式冲击试验机: ZBC型,深圳市新三思材料检测有限公司;

高阻计: ZC-36型,上海精密科学仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S3500N型,美国Bruker公司;

超音速气流粉碎机: Qs50型,进料粒径 $\leq 150 \mu\text{m}$ (100目),上海第三化工机械厂。

1.3 试样制备

(1) 绢云母的改性

采用机械力化学改性法^[7]对绢云母进行改性。将2%的硬脂酸和相应量的绢云母同时加入超音速气流粉碎机中,控制进料速度为1.5 kg/h,进料压力为4~4.5 MPa,工作压力为7~7.5 MPa。改性后绢云母的粒径分布为: $\leq 2 \mu\text{m}$, 67%; $\leq 5 \mu\text{m}$, 95%; $\leq 10 \mu\text{m}$, 100%。

(2) EP/SCF复合材料试样的制备

称取一定量的EP,水浴预加热至80℃,分别加入不同量的SCF,搅拌3 h,搅拌速度为1000 r/min。然后冷却至室温,加入约EP用量一半的固化剂聚酰胺,缓慢搅匀,浇铸于自制模具中成型。室温固化24 h后,再于100℃固化2 h得EP/SCF复合材料并加工成标准试样。

(3) EP/SCF/绢云母复合材料试样的制备

选择EP/SCF(67/25)复合材料(SCF的质量分数为20%),即固定SCF的质量份为25份,EP为67份和固化剂为33份,加入不同质量份的改性绢云

母, 以与 EP/SCF 复合材料相同的制备工艺制备 EP/SCF/绢云母复合材料并加工成标准试样。

1.4 性能测试

电性能: 电阻 $R > 1 \times 10^7 \Omega$ 的试样用高阻计按 GB/T 1410 - 1989 测试; 电阻 $R \leq 1 \times 10^7 \Omega$ 的试样用数字万用表在标准电极上按 GB/T 1410 - 1989 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试, 拉伸速率为 50 mm/min;

冲击强度按 GB/T 1043 - 1992 测试;

断面形貌: 采用 SEM 观察各试样的冲击断面、拉伸断面的形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 SCF 含量对 EP/SCF 复合材料电性能的影响

图 1 示出 SCF 质量分数对 EP/SCF 复合材料体积电阻率 ρ 的影响。

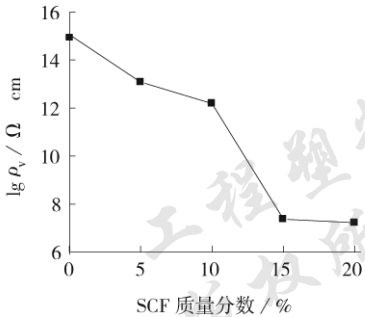


图 1 SCF 含量对复合材料体积电阻率 ρ 的影响

由图 1 可以看出, EP 的 ρ 约为 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 。当 SCF 质量分数为 5% 和 10% 时, 复合材料的 ρ 分别降至 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, 降幅不大。这是由于 SCF 的含量太少, 在复合材料内彼此未能充分搭接形成导电网络。当 SCF 质量分数达到 15% 时, 体系的 ρ 急剧下降至 $2.32 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。材料出现渗滤现象, 渗滤阈值为 10%。这是因为随着 SCF 质量分数的增加, SCF 彼此间搭接形成导电网络的几率增大, 当 SCF 质量分数为 15% 时, 复合材料内形成了较完整的 SCF 导电网络。之后, SCF 质量分数的增加对复合材料 ρ 的影响趋于平缓。SCF 质量分数为 20% 时, 复合材料的 ρ 为 $1.65 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, 较 SCF 质量分数为 15% 时略有下降。这是因为新增的 SCF 对导电网络的形成贡献不大。

2.2 EP/SCF/绢云母复合材料的力学和电性能

表 1 列出 EP、EP/SCF、EP/SCF/绢云母各种试样的力学性能和电性能。

由表 1 可见, EP 的拉伸强度、拉伸弹性模量和

表 1 EP、EP/SCF、EP/SCF/绢云母各种试样的力学和电性能

EP/SCF/ 绢云母	R/Ω	$\rho/\Omega \cdot \text{cm}$	拉伸强度/ MPa	拉伸弹性 模量/MPa	冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
67/0/0	4.5×10^{13}	1.14×10^{15}	24.7	252	4.13
67/0/10	1.6×10^{13}	2.39×10^{14}	30.8	344	2.83
67/25/0	6.5×10^5	1.65×10^7	31.9	278	5.16
67/25/5	8.0×10^6	1.32×10^8	38.4	392	5.71
67/25/10	1.46×10^7	2.25×10^8	44.1	397	5.93
67/25/15	3.3×10^{12}	4.76×10^{13}	47.5	403	4.82

冲击强度分别为 24.7 MPa、252 MPa 和 4.13 kJ/m^2 , 加入 SCF 后复合材料的力学性能有一定提高, 再加入绢云母后力学性能进一步提高。当绢云母为 10 份时, EP/SCF/绢云母复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度分别达到 44.1 MPa、397 MPa 和 5.93 kJ/m^2 , 比 EP 分别提高了 78.5%、57.5% 和 43.6%, 与 EP/SCF 和 EP/绢云母复合材料相比, 其拉伸强度分别提高了 12.2 MPa 和 13.3 MPa, 拉伸弹性模量分别提高了 119 MPa 和 53 MPa, 冲击强度分别提高了 0.77 kJ/m^2 和 3.1 kJ/m^2 。当绢云母为 15 份时, EP/SCF/绢云母复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量分别为 47.5 MPa 和 403 MPa, 比绢云母为 10 份时有一定的提高, 但其冲击强度却降低了 1.11 kJ/m^2 。这是因为: ①绢云母是层状结构矿物, 它的层间充填有大阳离子, 在被粉碎的过程中, 绢云母沿层间断裂, 表面带有离子键, 活性较高^[7]。SCF 属于“乱层石墨结构”, 其表面石墨层片边缘的碳原子受力不对称, 具有不成对电子, 活性较高。另外表面还存在多种形态的孔隙和氧化刻蚀微斑等缺陷, 并可能有一定浓度的羧基和羟基及其它官能团(如羰基和内酯基), 故也有较好的表面活性^[8]。由于改性绢云母与 SCF 的表面相容性较好, 部分绢云母会吸附在 SCF 表面, 形成 SCF/绢云母/硬脂酸结构, 使 SCF 有一定的亲油性, 从而改善了 SCF 与 EP 的界面结合性。此外, 绢云母和 SCF 均为高弹性模量材料, 因此添加绢云母后复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度(除加 15 份的绢云母试样外)较添加前均有较大提高; ②复合材料填料的最大堆砌分数 ϕ_m (填料的真实体积与填料占有的表观体积之比)^[9]达到某一极大值时, 体系的一些本体性能也会达到最佳。单纯加入 SCF 或超细绢云母时, 填料易发生团聚, 影响复合材料的力学性能。同时加入绢云母、SCF 时, 由于两者的形态、性质不同, SCF 和细鳞片状的绢云母可能会互相打破团聚粉体, 增大粉体和基体的有效接触面积, 使填料的 ϕ_m 趋向

极大值,故复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度随绢云母含量的增加而提高。但随着绢云母量的增多,超细粉体的团聚作用会逐渐显著。在打散和团聚作用的竞争下,绢云母含量为 15 份时,复合材料的冲击强度较 10 份时降低。

由表 1 还可以看出,EP/SCF 复合材料的 ρ 为 $1.65 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。绢云母分别为 5 份和 10 份时,EP/SCF/绢云母复合材料的 ρ 分别为 $1.32 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $2.25 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$;绢云母为 15 份时,其 ρ 增至 $4.76 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这是因为 EP/SCF 复合材料中 SCF 的质量分数为 20%,远高于渗滤阈值 10%,体系中存在较为完整的 SCF 导电网络, ρ 较低。加入电阻率较高的绢云母后,增大了体系体积,改善了 SCF 的分散性,却降低了 SCF 彼此搭接几率。此外,部分绢云母吸附在 SCF 表面,妨碍了 SCF 间的直接接触。而且,随着填料量的增加,体系内绢云母的团聚作用逐渐显著,不利于 SCF 的相互搭接。因此 EP/SCF/绢云母复合材料的 ρ 随绢云母含量增加不断增大。

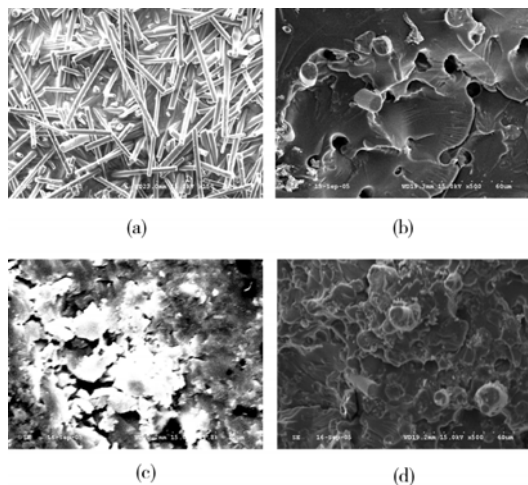
2.3 形貌分析

图 2 为各试样的 SEM 照片。由图 2a 可知,SCF 表面是粗糙的,存在多种形态的孔隙和氧化刻蚀微斑等缺陷。图 2b 的 EP/SCF(67/25) 试样冲击断面上 SCF 没有明显的粘附层,并且有较多 SCF 的拔出孔洞,说明复合材料的断裂主要发生在 SCF 与 EP 的界面上。图 2c 的 EP/绢云母(67/10) 试样拉伸断面上可以看到较为明显的亮白色绢云母团聚体。团聚使填料同基体的有效接触面积减小,从而影响复合材料的力学性能。图 2d 的 EP/SCF/绢云母(67/25/10) 试样冲击断面上可以看到 SCF 上有亮白色的粘附层,可能是 SCF/绢云母复合粉体表面粘附了一定量的 EP,形成了 SCF/绢云母/硬脂酸/EP 界面层。所以 EP/SCF/绢云母复合材料中 SCF 与 EP 的界面粘结良好,几乎无缝隙,其断面只有少量很浅的坑痕,即只有少量的 SCF 拔出,可见复合材料的断裂主要发生在纤维本身或树脂内,而不是 SCF 与 EP 的界面处。因此添加绢云母后复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度(除加 15 份绢云母的试样外)较添加前均有了较大提高。

3 结论

(1) 随着 SCF 含量的增加,EP/SCF 复合材料的 ρ 不断降低并出现渗滤现象,渗滤阈值为 10%。

(2) 绢云母为 10 份时,EP/SCF/绢云母(67/25/



a—SCF; b—EP/SCF(67/25) 试样冲击断面;
c—EP/绢云母(67/10) 试样拉伸断面;
d—EP/SCF/绢云母(67/25/10) 试样冲击断面

图 2 各试样的 SEM 照片

10) 复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度比 EP/SCF(67/25) 复合材料分别增长了 12.2 MPa、119 MPa 和 0.77 kJ/m^2 ,同时复合材料保持了较低的体积电阻率。

(3) 采用 SCF 和改性绢云母为填料可对 EP 的电性能和力学性能同时进行有效的补强。当复合材料的配比为绢云母 10 份、SCF 25 份、EP 67 份时,性能最好,其 ρ 为 $2.25 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$,拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度比 EP 分别提高了 78.5%、57.5% 和 43.6%。

参考文献

- 1 马舒文.并用导电橡胶.世界橡胶工业,2004,32(7):34
- 2 陈平,王德忠.环氧树脂及其应用.北京:化学工业出版社,2004.
- 3 Tsotra P, Friedrich K. Electrical and mechanical properties of functionally graded epoxy-resin/carbon fiber composites. Composite Science and Technology, 2003, 34(1):75
- 4 Allaoui A B S, Cheng H M, Bai J B. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite. Composites Science and Technology, 2002, 62(15):1883
- 5 翁建新,陈国华.石墨片/环氧树脂复合导电材料的制备方法.热固性树脂,2004,19(4):13
- 6 Tsotra P, Friedrich K. Short carbon fiber reinforced epoxy resin/poly-aniline blends: Their electrical and mechanical properties. Composite Science and Technology, 2004, 64(15):2385
- 7 吴伟端.硅灰石/橡胶复合材料界面行为.武汉:中国地质大学出版社,2001.
- 8 吴庆,陈芳,潘鼎.碳纤维的表面处理.化工新型材料,1999,28(3):11
- 9 Nielsenle. Generalized equation or elastic moduli of composite material. Appl Phys, 1970, 41(24):4626

STUDY ON PROPERTIES OF EPOXY RESIN/SHORT CARBON FIBER/SERICITE COMPOSITE

Niu Mutong, Wu Weiduan, Guo Shengping

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362011, China)

ABSTRACT Epoxy resin (EP) /short carbon fiber(SCF) composites with low volume resistivity ρ and percolation threshold being 10% were prepared by melt-mixing EP with SCF of different weight percentages. Various amounts of sericite modified with 2% stearic acid were added to EP/SCF(67/25) and EP/SCF/sericite composites were obtained. The electrical and mechanical properties of the composites were studied. The testing results showed that the ρ of composite reached $2.25 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, while its tensile strength, tensile elastic modulus and impact strength were enhanced by 78.5% , 57.5% and 43.6% respectively, compared to those of EP, when the weight ratio of EP /SCF/sericite was 67 25 10.

KEYWORDS epoxy resin, short carbon fiber, sericite, electrical property, mechanical property

欢迎订阅《工程塑料应用》及合订本光盘
《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》及合订本光盘、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 21 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2006 年定价 8.0 元/期, 全年 96 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2004 年底共 32 卷 181 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。该套合订本光盘共 4 张, 可分盘检索也可跨盘检索, 全套光盘优惠售价 500 元。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 3 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2006 年定价 8.0 元/期, 全年 48 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2004 年底共 13 卷 41 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。该合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	96	108(两本)
合计	164		745.8	800(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999	4	3.5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	
合计	53		282	240(优惠)

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐 号: 1602001209014424079