

新型导电复合材料性能的研究

韩永芹 刘长维 陶 嵘

(北京化工大学材料学院,北京 100029)

摘要 以石墨与环氧树脂为原料通过模压成型得到一种新型导电复合材料,考察了石墨粒径、环氧树脂含量及固化时间对导电复合材料性能的影响。试验结果表明,石墨粒径的减小有利于复合材料强度的提高;环氧树脂含量的增加使复合材料的强度明显提高,而导电性能却下降;并且探讨了复合材料性能随不同固化时间而变化的情况,得到了最佳固化时间。

关键词 导电复合材料 石墨 环氧树脂 体积电阻率 弯曲强度

复合材料以其优越的力学性能、良好的加工性能在许多制品中得以广泛应用,但大多数复合材料是绝缘材料,在应用于导电领域中受到限制,因此,导电复合材料的开发备受人们的关注。导电复合材料作为新型能源材料以其优越的电性能及力学性能被应用于尖端工业领域。

作为新能源材料的导电复合材料不仅要求导电性能良好,而且还要求有很高的力学性能。传统的导电复合材料多采用高温烧结的方式以达到最佳的导电性能与各项力学性能的统一。这种材料在加工过程中需多次升温与降温,费工、费时。因此,开发一种新型导电复合材料并避免高温烧结的冗杂工序尤为关键。笔者用模压成型的方法得到了一种新型导电复合材料,并研究了石墨粒径、环氧树脂含量、固化时间对新型导电复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

石墨、环氧树脂(E-51型)、乙二胺、丙酮等,均为市售。

1.2 设备与仪器

压机:100 t,QLB-D型,铁岭化工机械厂;
恒温干燥箱:101-3型,上海实验仪器厂;
高速万能粉碎机:FW100型,天津泰斯特仪器有限公司;

万能材料试验机:1158型,英国 INSTRON 公司;

四探头数字微欧计:sx1931型,苏州电讯仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM):250-MK-3型,英国剑桥公司。

1.3 试样制备

将环氧树脂、乙二胺、丙酮按环氧树脂:乙二胺:

丙酮=1:0.1:2的比例混合均匀,然后混入石墨粉末中机械搅拌30 min,放入恒温干燥箱中于60℃烘3~4 h,待丙酮挥发尽,取出样品。利用高速万能粉碎机粉碎后放入压机的模具中,在一定温度、压力下保持足够的固化时间,压制成75 mm×50 mm×3 mm的样板,再按相应标准裁剪成试样。

1.4 性能测试

弯曲强度按GB/T 9341-1988测试;

体积电阻率按四探针测试法,依据 $R = \rho \times L / (W \times H)$ 得到 $\rho = R \times (W \times H) / L$,式中: ρ 、 R 、 W 、 H 、 L 分别为体积电阻率、体积电阻、宽度、厚度和长度。

试样断面特征用SEM观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂用量的理论依据

碳/炭复合材料生产中环氧树脂(粘结剂)用量的理论依据为干料颗粒的总表面积($S_{\text{表总}}$)等于环氧树脂能够延展的最大面积($S_{\text{粘}}$),即: $S_{\text{表总}} = S_{\text{粘}}$ 。也就是说,干料所有颗粒全部表面都能够均匀地包裹一层薄薄的环氧树脂。

在理论上,若设干料颗粒粒子为球形,单位质量同种物料的粒径和粒子数有如下关系,即: $\pi d_1^3 / 6Z_1 \gamma = \pi d_2^3 / 6Z_2 \gamma$ 则:

$$Z_2 = (d_1/d_2)^3 \cdot Z_1 \quad (1)$$

式中: d_1 、 d_2 ——不同粒径的粒子直径;

Z_1 、 Z_2 ——不同粒径的粒子数目;

γ ——粒子的质量。

(1)式说明粒径越小,则单位质量的粒子数量越多。

单位质量的物料不同粒径时的表面积分别为 $S_1 = \pi d_1^2 Z_1$ 和 $S_2 = \pi d_2^2 Z_2$,则 $S_2/S_1 = d_1/d_2$;即:

$$S_2 = S_1 (d_1/d_2) \quad (2)$$

式中: S_1 、 S_2 ——粒径为 d_1 、 d_2 的粒子的表面积。

(2) 式说明单位质量粒子的粒径越小, 则表面积越大。实际计算时, 粒子为非球形, 因此采用当量直径来计算。则不同粒径的单位质量物料所需环氧树脂的关系为:

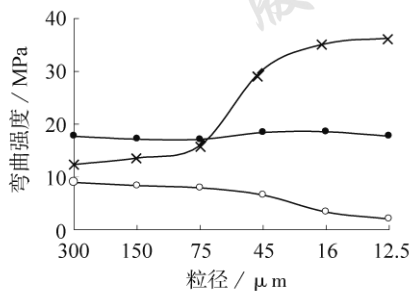
$$q_2 = q_1 (d_1/d_2) \quad (3)$$

式中: q_1 、 q_2 ——粒径为 d_1 、 d_2 的粒子所需的环氧树脂用量。

(3) 式也说明粒径越小, 所需环氧树脂用量越多^[1]。

2.2 石墨粒径对复合材料弯曲强度的影响

笔者配制了环氧树脂含量不同时不同粒径的环氧树脂/石墨复合材料, 测得弯曲强度如图 1 所示。由图 1 可知, 石墨粒径的减小有利于复合材料弯曲强度的提高。这是因为, 石墨粒径越小, 其与环氧树脂的接触面积越大, 从而它们结合得更加紧密, 结合力强; 另一方面, 由(3)式可知, 石墨的粒径越小, 所需环氧树脂用量越多, 这样环氧树脂就可以很好地包覆石墨。石墨粒径愈小, 环氧树脂固化成型时在石墨颗粒间形成更致密的胶层骨架, 从而导致更多的 C—C 键在石墨颗粒表面形成活性点, 其粘结强度将大大增加。



×—20%环氧树脂; ●—10%环氧树脂; ○—5%环氧树脂

图1 环氧树脂含量、石墨粒径对复合材料弯曲强度的影响

2.3 SEM 分析

如图 1 所示, 环氧树脂含量为 20%、石墨粒径为 300 μm 与 12.5 μm 时, 复合材料的弯曲强度差别很大。材料所具有的各种性能是由其结构决定的, 为此研究了这两种复合材料的断面形貌, 如图 2 所示。由图 2a 可见, 石墨粒径为 300 μm 的复合材料, 其断面呈明显的层状, 而石墨粒径为 12.5 μm 的复合材料断面则显示为杂乱无章的排列(图 2b)。显然石墨粒径为 300 μm 的复合材料的层状结构使得石墨在加工过程中优先沿其层状方向流动^[2], 这种优先取向导致了环氧树脂的分配不均, 环氧树脂

是以平行于层面的方式铺展于石墨表面, 石墨之间的粘结只是层与层之间的粘结, 从而造成制品的不均一收缩, 这种不均一的收缩往往表现为制品的表面粗糙、裂纹, 这样不仅引起应力集中, 而且减少了试样承受外力的有效横截面积, 使材料的应力减小, 强度下降, 因而复合材料的弯曲强度偏低。而石墨粒径为 12.5 μm 的复合材料断面的杂乱无章结构则有利于加工过程中环氧树脂向各个方向流动, 这样石墨之间可以实现各个方向的粘结, 从而形成牢固且均一的三维网络胶层结构, 得到的导电复合材料力学性能良好。

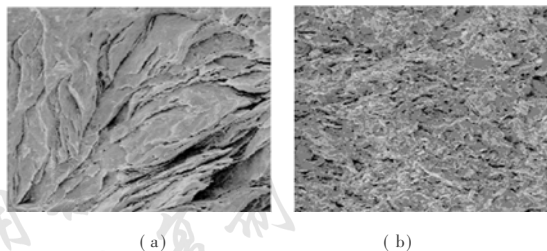


图2 复合材料的断面SEM照片

2.4 环氧树脂含量对复合材料性能的影响

环氧树脂含量对环氧树脂/石墨复合材料的性能影响结果如图 3 所示。

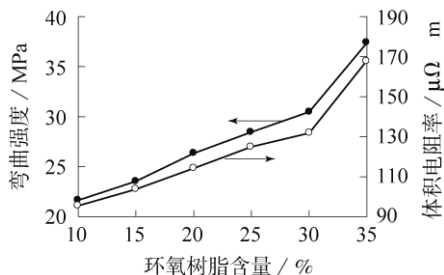


图3 环氧树脂含量对复合材料性能的影响

由图 3 可以看出, 在实验数据范围内, 随着环氧树脂用量的增加, 复合材料的体积电阻率呈上升趋势, 原因是石墨的导电性能取决于其晶格中导电载流子(电子和空穴)的浓度^[3], 石墨的晶格越完善, 晶格缺陷就越少, 三维排列的晶面层间距也相应缩小, 阻碍导电载流子流动的因素减弱, 石墨的导电能力也就相应提高。因此, 随着环氧树脂用量的增加, 环氧树脂固化过程中在石墨中形成不溶不熔的三维网络骨架结构, 很明显, 这种三维网络结构的形成阻碍了导电载流子的流动, 环氧树脂含量愈多, 所形成的胶层厚度越大, 在石墨颗粒间分布也越密集, 因此导电载流子流动越困难, 造成这种导电复合材料的体积电阻率随着环氧树脂含量的提高而逐渐增大。

随着环氧树脂含量的增加, 复合材料的弯曲强度也呈上升趋势。这是因为复合材料在压制成型过程中, 环氧树脂含量的多少对于三维胶层骨架形成有着重要的影响。如果环氧树脂用量过少, 石墨颗粒表面在环氧树脂固化以前得不到充分的润湿, 结构疏松, 空隙较大, 石墨颗粒之间不能形成很好的键合, 大部分石墨颗粒之间仍以范德华力结合, 故粘结强度低, 甚至会出现层状剥落。随着环氧树脂用量的增加, 石墨颗粒表面可以得到充分的润湿, 环氧树脂能完全包覆在石墨颗粒表面, 石墨和环氧树脂相互渗透、相互扩散甚至可能产生分子链互穿缠绕, 其界面变成模糊的弥散状, 成为一个过渡区域, 在两者之间形成较高的粘结强度。因此, 环氧树脂包覆石墨表面的厚度越大, 两者相互扩散的深度越大, 粘合越强, 越有利于阻止裂纹在复合材料界面之间扩展和吸收断裂能, 因而强度越高。

2.5 固化时间对复合材料性能的影响

环氧树脂/石墨复合材料的性能随固化时间的不同而改变, 其试验结果如图 4 所示。

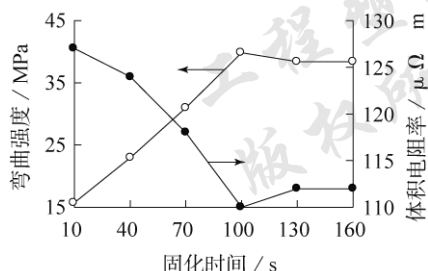


图 4 固化时间对复合材料性能的影响

由图 4 可见, 固化时间与弯曲强度之间会出现峰值, 100 s 为最佳固化时间, 在这一点胶层达到最佳的交联密度, 强度最高。固化时间小于 100 s 时, 材料的弯曲强度很低, 这是因为此时环氧树脂固化不完全, 分子链间结构不紧密, 规整性不好, 造成很多环氧树脂仍以线型分子链方式存在, 石墨颗粒之间得不到紧密的结合, 导致复合材料弯曲强度降低。如果过分延长固化时间, 会使制品的固化程度超过固化完全的要求, 这不仅使生产效率降低, 能耗增大, 而且将会使环氧树脂过度交联导致收缩率增大, 从而使石墨与环氧树脂之间产生较大的内应力, 易发生脆性断裂使其弯曲强度下降, 此外, 长时间加热, 相当于高温作用, 胶层易发生热降解, 材料的强度下降^[4]。

当固化时间为 100 s 时, 复合材料的体积电阻率最小, 导电性能良好。对于相同环氧树脂含量的

这种导电复合材料, 固化时间太短, 环氧树脂得不到充分的固化。由于在压制成型过程中, 靠近模具表面的材料首先固化, 造成材料的外层优先固化, 而材料的内部得不到充分固化甚至得不到固化的现象, 因此在石墨颗粒之间既有三维网络结构的胶层存在, 又有线型的分子链存在, 这种杂乱无章结构的存在显然会阻碍导电载流子的流动, 从而造成复合材料的体积电阻率增加, 导电性能下降。当固化时间达到 100 s 时, 材料得到了完全而又充分的固化, 固化后的三维网络结构能均匀地分散于石墨颗粒之间, 这种均匀致密的结构有利于导电载流子的流动, 此时材料的体积电阻率最低, 材料的导电性能达到最佳。

固化时间大于 100 s 时, 环氧树脂与石墨间的微裂纹增多, 石墨的晶面层间距增大, 不利于导电载流子在层面间的流动, 材料的体积电阻率升高。石墨的晶面层间距的增大, 意味着石墨晶体在层面方向上的六角环片状体大分子中杂质的增多和晶格缺陷的增多, 进而阻碍导电载流子的因素增加, 使其传导路径变长, 因此材料的体积电阻率增加, 导电性能减弱。

3 导电复合材料的性能及应用

新研制的环氧树脂/石墨导电复合材料具有优越的导电性能和力学性能及良好的加工性, 这种导电复合材料可以用作蓄电池的连接板、电极、导电型材等。这种导电复合材料最为重要的开发价值在于它可用作燃料电池的双极板。燃料电池是一种高效、安全、清洁、灵活的新型发电技术, 被认为是 21 世纪新型洁净发电方式之一, 它可用作电动汽车动力源、潜艇动力源、宇宙飞船动力源等, 市场潜力十分巨大。

4 结论

(1) 石墨的粒径影响导电复合材料的性能, 宜选用粒径较小的石墨作为原材料。

(2) 导电复合材料的弯曲强度与体积电阻率均随环氧树脂含量的增加而增加。

(3) 导电复合材料实验样品的最佳固化时间为 100 s。

(4) 研制的环氧树脂/石墨复合材料以其优越的性能广泛应用于各个领域。

参考文献

- 1 蒋文忠. 粒度对炭-石墨材料的生产工艺及性能的影响. 炭素技术, 2001(3): 19

2 Roger C E, Warren L L, William A T. Method for Making Improved Separator Plates for Electrochemical Cells. USP 4360485. 1982-11-02

3 宋永忠,邱海鹏,郭全贵,等. 粘结剂含量对石墨材料电、热传导性能的影响. 新型炭材料, 2002, 17(2) : 59
4 杜栓丽. 淀粉改性酚醛胶粘剂的应用. 粘接, 2001, 22(1) : 17

STUDY OF THE PROPERTY OF THE NEW CONDUCTIVE COMPOSITE

Han Yongqin, Liu Changwei, Tao Rong

(College of Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT With graphite and epoxy resin as raw materials, a new conductive composite is obtained by pressure molding. The effect of the graphite particle size, epoxy resin content and curing time on the properties of the conductive composite have been investigated. The experiment result shows that the flexural strength will be increased if the graphite particle size is small. When the content of epoxy resin increases, the flexural strength will be high, while the electrical conductivity will be low. The properties of the composite at different curing time have been tested and the best curing time obtained.

KEYWORDS conductive composite, graphite, epoxy resin, volume resistivity, flexural strength

一体化汽车空气净化塑料组件问世

美国汽车配件供应商 Mann Humel 公司第一次生产出重载卡车用一体化空气净化系统组件,该组件以玻纤填充聚丙烯和尼龙为原料注射成型,包括空气吸尘器、空气过滤器、外壳和支架,构成一个单独组件。

据 Mann Humel 公司空气系统项目经理介绍,新空气过滤净化系统的部件数比老系统少 50%,坚固件数减少 75%,因而降低了组装成本和总成本。这种新组件已于 2002 年底用于 Volvo(沃尔沃)卡车公司的 VN 新型号系列车和该公司的 VHD 型卡车。该组件由 Mann Humel 公司在墨西哥城的工厂生产,空气吸尘器外壳用 1500 t 压机生产,支架用 750 t 压机生产,采用电熔热板焊接法连接净化空气弯管和外壳。

(中化)

巴西制成能作饲料的可降解塑料

巴西坎皮纳斯州立大学食品工程系的科研人员经过 4 年的攻关,研制出一种使用后不仅可以自然降解,还可以用作饲料的塑料。

据介绍,这种命名为“淀粉塑料”的新材料,其主要生产原料是玉米淀粉、明胶和水,强度比一般的合成塑料小,适宜制成一次性的盘子、杯子和刀叉。这些用具在用完回收后,可以压碎做鱼食和饲料。由于这种塑料的主要原料是玉米淀粉,成本要低于普通塑料。

该项目研究人员说,“淀粉塑料”已经在实验室研制成功并申请了专利,但还要进行工业研究后才能投入商业化生产。

(辛原)

LG 化学公司开拓中国塑料建材市场

韩国 LG 化学公司产业材料部总经理裴润基最近表示,由于中国市场对聚氯乙烯地板和门窗材料等的需求保持高速增长,他们已决定在中国华东地区增建工厂。

裴润基是近日在上海举办的建筑材料综合展上说这番话的。他说, LG 化学公司的化工建筑材料适合中国市场的需求,前景看好。华东地区的这家工厂将是该公司在中国开

办的第二家塑料建材厂,产品包括高光泽塑料薄板建材和聚氯乙烯门窗材料等。

他说, LG 化学公司目前在中国生产的聚氯乙烯类等建筑化工材料的数量,已占公司总产量的 36%。预计到 2008 年,这一比例将上升为 63% (中建)

万吨级聚四氟乙烯技术达先进水平

2003 年 11 月 25 日,记者从山东东岳高分子材料有限公司的万吨四氟乙烯及其聚合物项目成果鉴定会上了解到,由该公司自主开发建设的 1 万 t/a 四氟乙烯及其聚合物装置,单套装置规模、技术达到国外同类产品先进水平。这标志着我国在减少氟资源及初级产品的出口、提高氟资源的有效利用方面取得了实质性进展。

专家一致认为:该项目技术数据准确可靠,工艺技术已用于生产,切实可行;在单体精馏、聚合及聚合物后处理等工艺环节使用的包括万吨级蒸汽过热炉在内的 7 台套装备有重大技术创新,均属国内首创。该项目形成了 6 项专利,填补了国内空白。

东岳万吨四氟乙烯及其聚合物项目始建于 2001 年,总投资 4 亿元。其聚合产品质量稳定,性能已达到国外同类产品先进水平,产品国内市场占有率达到 30%,产品出口占国内出口总量的 40% 以上。

(东岳)

北美导电聚合物需求高速增长

据商业通讯公司(BCC)最近的一份研究报告指出,未来 5 年北美导电聚合物市场将以年均 10% 的速度步入高速增长期,到 2008 年市场份额将达到 16 亿美元。其中以固有导电聚合物(ICP)的增长速度最为迅速,年均增长率达到 34%。

到目前为止, ICP 仍被认为是一个新兴的市场,但已开始进入传统的导电塑料市场,如防静电涂料等。 ICP 目前应用最为广泛的领域是有机发光二极管(OLEDs)。与传统的导电聚合物相比, ICP 具有固有的导电属性,不像传统的导电聚合物那样需要额外添加导电填充物。

(中化)