

碳系填充环氧树脂复合材料导电性能研究进展*

张鹏飞^{1,2}, 寇开昌¹

(1. 西北工业大学理学院, 西安 710129; 2. 陕西出入境检验检疫局, 西安 710068)

摘要: 以逾渗理论、隧道效应理论和场致发射效应理论为例分析介绍了填充复合型导电高分子材料的导电机理; 以炭黑、碳纳米管、石墨烯填充环氧树脂复合材料为例, 综述了影响复合材料导电性能的主要因素, 并重点介绍了相关研究人员在改善碳系材料分散性、降低复合材料渗流阈值等方面的研究进展。

关键词: 碳系填充环氧树脂材料; 炭黑; 碳纳米管; 石墨烯; 导电性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)09-0134-06

Progress on Research of Electrical Conductivity of Epoxy Resin Composites Filled with Carbon Materials

Zhang Pengfei^{1,2}, Kou Kaichang¹

(1. School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China;

2. Shaanxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xi'an 710068, China)

Abstract: The conductivity mechanism of filling conductive polymer composite materials was introduced by using theories of percolation, tunneling effect and field emission. The primary factors which affected the electrical conductivity property of carbon black, carbon nanotube, graphene filled epoxy resin were presented. Especially, efforts on modifying the dispersibility of carbonaceous filler and lowering percolation threshold were reviewed in detail.

Keywords: carbon filled epoxy resin; carbon black; carbon nanotube; graphene; electrical conductivity

环氧树脂 (EP) 具有较好的热稳定性、绝缘性, 以及良好的力学性能和优良的成型工艺性能, 被广泛应用于国防、航空航天和电子电器领域, 对国民经济发展起着极其重要的作用^[1]。通常情况下, EP 的体积电阻率非常高, 为 $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, 具有优良的电绝缘性能。但是, 电的绝缘体特性以及带来的静电危害等, 限制了 EP 在某些高新领域的应用^[2]。向聚合物材料中加入一定量的碳系或者金属填充物可以制备导电高分子材料^[3-4]。就填充材料本身的导电性能而言, 金属导电填料的使用有助于提高聚合物的导电性, 尤其是在使用银或金粉时可以获得电阻率仅为 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 的高导电复合材料。但是, 金属填充材料的临界浓度比较高, 一般在 50% 左右, 会增加材料的密度^[5]。并且, 金属填充材料与高分子材料的相容性较差, 影响复合材料的稳定性。碳系材料包括炭黑 (CB)、石墨、碳纤维 (CF)、碳纳米管 (CNTs)、石墨烯等具有化学性质稳定、耐腐蚀、电导率高、密度小等优点, 是导电复合材料中导电填料的重要组成部分。碳系材料填充的聚合物复合材料易成型、耐腐蚀, 可大规模生产, 可以在某些特定环境下使用, 因而在越来越多领域受到重视。笔者在介绍填充型导电高分子导电原理的基础上, 重点论述 CB、CNTs 和石墨烯填充 EP 复合材料的导电及力学性能研究进展, 并对其今后的研究方向做出了展

望。

1 填充复合型导电高分子的导电原理

导电高分子主要分为结构型导电高分子^[6]和复合型导电高分子^[7]。根据加入填料的种类, 将在基体聚合物中加入结构型导电聚合物粉末或颗粒的导电高分子称为共混复合型; 将在基体聚合物中加入导电填料的称为填充复合型。针对填充复合型导电高分子材料, 目前比较流行的导电机理主要有三种: 一是逾渗理论, 二是隧道效应理论, 三是场致发射效应理论。

逾渗理论又称导电通路理论, 认为导电粒子含量达到一定程度后可在基体中连接成链, 电子通过链移动使复合材料导电。20 世纪 70 年代初 S. Kirkpatrick 等^[8]提出了经典统计逾渗理论:

$$\sigma = \sigma_0 (P - P_c)^t \quad (1)$$

式中: σ 为复合材料体积电导率; σ_0 为导电填料体积电导率;

* 陕西省创新人才推进计划——青年科技新星项目 (2017 KJXX-69)

联系人: 张鹏飞, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为纤维增强复合材料制备及性能

收稿日期: 2017-06-21

P 为导电填料体积分数; P_c 为复合体系的逾渗临界体系分数; t 为电导率临界指数。

通过该模型可以预测体系的逾渗值及其与导电粒子在材料内部分布状态之间的关系,但它是建立在导电粒子在体系中均匀分布,并且导电粒子相互接触的基础上的,应用受到了很大限制。

为了分析导电网络形成的条件问题, J. Gurland 等^[9] 研究了银粉/酚醛树脂的导电行为,并指出电阻率的突变与银粉粒子的平均接触数目有关。假定导电粒子为圆球,借助电镜分析,可得公式(2)。

$$\bar{m} = \frac{8}{\pi^2} \left(\frac{M_s}{N_s} \right)^2 \frac{N_{AB} + 2N_{BB}}{N_{BB}} \quad (2)$$

式中: $\bar{m}$ 为平均接触数; M_s 为单位面积中颗粒与其它颗粒的接触数; N_s 为单位面积中的颗粒数; N_{AB} 为任意单位长度直线上颗粒与基质(高分子材料)的接触数, N_{BB} 为上述单位长度直线上颗粒与其它颗粒的接触数。

研究表明,当 $\bar{m}=1.3 \sim 1.5$ 时,电阻率发生突变,出现渗滤现象。作为目前应用最广泛的基础理论,渗滤理论能解释复合体系电导率随导电填料含量的变化规律,但忽略了基体和填料间界面效应的影响,因而其预测值与试验结果仍有误差。

隧道效应理论以逾渗理论为基础,同样认为导电粒子在基体中会形成导电网络,但导电并不需要靠导电粒子直接接触,热震动时电子会在导电粒子间迁移并产生导电。T. A. Ezquerr 等^[10] 通过研究电阻率与导电粒子间隙之间的关系,提出最基本的隧道电流的方程:

$$j_e = j_0 \exp \left[-\pi x \omega \left(\left| \frac{e}{e_0} \right| - 1 \right)^2 / 2 \right] \quad (3)$$

式中: j_e 是间隙电场为 e 的隧道电流; ω 为间隙宽度; $x=(2mV_0/h^2)^{1/2}$ (m 为一个电子质量, h 为普朗克常数, V_0 为势垒); $e_0=4V_0/e\omega$ (e 为电子电量)。

由此方程可见,隧道电流是间隙宽度的指数函数。隧道效应理论解释了复合材料中导电粒子尚未成链以及粒子间距较大时的导电现象。

场致发射理论^[11] 认为导电粒子隧道效应是内部电场发射的特殊情况。在聚合物基体中,导电粒子之间产生的强大电场所引起的发射电场产生了电流,导致材料电阻非欧姆性。场致发射理论主要的方程式为:

$$J = AE^n \exp \left(-\frac{B}{E} \right) \quad (4)$$

式中: J 为电流密度; E 为场强; A , n 和 B 为复合材料的特性常数。

与渗流理论相比,场致发射理论受温度及导电填料浓

度的影响较小^[12],应用范围更广。一般来说,填充复合型导电高分子材料的导电现象是这三种导电机理相互作用的结果。渗流理论适用于导电填料含量较高的情况,场致发射机理适用于导电填料含量低而外加电压高的情况,隧道效应理论则适用于导电填料含量和外加电压都很低的情况。

2 CB 填充 EP 复合材料

CB 是目前应用最广、用量最大的导电填料。它不仅价格低,而且导电性能好,密度小。以 CB 粒子作为导电填料的导电复合材料具有优良导电性能,在各个领域使用普遍^[13]。EP/CB 复合材料常用制备工艺有混炼法、溶液超声法和离心法等^[14]。H. P. S. Abdul Khalil 等^[15] 分别以 BS-CB, EFB-CB 和 CNS-CB 作为填充剂制备了 3 种 EP/CB 复合材料,与无添加的 EP 相比,添加三种 CB 后复合材料的导电性都有提升。B. Wessling^[16] 研究了 CB 含量与复合材料导电性能的关系,含量较少时 CB 均匀地分散在基体材料中,当达到临界掺量后,高分子基体中形成局部高导电区,使得导电能力提高。

影响 EP/CB 导电性能的因素有很多,例如固化剂种类,非导电填料,热处理工艺, CB 含量、结构、分散状态,制备工艺等^[17]。其中 CB 颗粒比表面积较大,极易在 EP 基体中团聚,导致复合材料电性能下降,限制了 CB 复合导电材料的应用。向复合材料中添加无机粒子如二氧化硅(SiO_2)^[18]、碳酸钙(CaCO_3)^[19]、粘土^[20]、碳化硅(SiC)^[21] 等可以控制复合材料的流变特性,提高填料的分散程度,改善材料性能,其中 SiO_2 改性 EP/CB 复合材料研究较早且较为深入。Zhang W 等^[18] 通过加入 SiO_2 改善 CB 填料的分散状况,结果表明随 SiO_2 含量增加, CB 分散趋于均匀,有利于形成导电网络,当 SiO_2 和 CB 的比例为 0.6/1 时复合材料具有最优的导电性能,继续增加 SiO_2 ,大量的 SiO_2 分散相会使 CB 间距变大,形成导电断路,使复合材料导电性能下降。另外, CB 表面改性也可以提高 CB 在 EP 中的分散性,氧化改性^[22] 和接枝改性是常用的 CB 表面改性方法。Yang Q 等^[23] 通过大量研究在 CB 粒子表面上稳定接枝了不同的聚合物链,使改性后的 CB 粒子可以均匀稳定分散在多种溶剂中。

当 CB 含量较少时,可以在一定的范围内产生纳米效应,增强界面结合,但随着 CB 含量的增大,因无法均匀分散而在树脂基体中形成缺陷,从而导致材料力学性能下降。卢学峰等^[24] 采用原位聚合法制备了 EP/CB 复合导电材料,对其力学性能研究后发现,适量 CB 的加入使 EP/CB 复合导电材料的邵氏硬度和弯曲强度都有较大幅度的提高,而此时复合材料的电阻率变化不大,仍然显示电绝缘性。随着 CB 含量的增加,复合材料的两种力学性能均呈现降低的趋势,弯曲强度下降较快,邵氏硬度下降较慢。因此为保持树

脂基原本的优良特性,并提升复合材料的导电性能,就必须降低CB的逾渗值。研究发现将CB和其他填充材料一同引入复合体系,可产生协同效应,改善复合材料的导电性能,降低填料用量。Ma P C等^[25]使用CNTs和CB共同复合来改性善EP的性能,研究发现当CNTs含量为0.2%,CB含量为0.2%时复合材料就达到逾渗值,导电性能大大提升。在两相不相容共混聚合物中加入CB制备的导电高分子复合材料具有双逾渗结构^[26],是近年导电高分子材料研究热点之一。双逾渗结构中高聚物共混物的相分离和CB选择性地分散到某一相中,既能保证材料导电性,又可降低CB的逾渗值,有效减弱因CB含量较高时造成的力学性能下降的影响。习冬勇等^[27]采用溶液共混法制备了EP/聚碳酸酯(PC)/CB三元及EP/CB二元两种复合材料,研究发现添加PC后,复合材料的体积电阻率下降了2~3个数量级,导电性能有显著的改善。

3 CNTs填充EP复合材料

CNTs具有尺寸小、长径比大、强度高、电导率高、密度小和耐腐蚀性好等优点,利用CNTs改性高分子复合材料,既能改善复合材料的导电性能,又能提高复合材料的力学性能。F. Vahedi等^[28]制备了不同CNTs含量的EP/CNTs复合材料,对其力学和电学性能进行测试,结果表明当多壁碳纳米管(MWCNT)含量分别为0.1%和0.05%时,该复合材料的拉伸强度和弯曲强度达到最大值;当MWCNT含量为0.25%时样品拉伸弹性模量和弯曲弹性模量最高;当MWCNT含量为0.5%时,样品出现电流逾渗现象。目前,制备EP/CNTs的主要工艺有熔融共混法、原位聚合法、溶液混合法等。其中,溶液共混法^[29]是常用的复合材料制备方法之一。其主要优点是体系操作过程中黏度低,可以促进CNTs与聚合物基体的充分混合和分散。

与EP/CB复合材料相似,影响EP/CNTs复合材料导电性及力学性能的因素也有很多^[30],其中CNTs的种类、长径比、含量,CNTs与基体的界面结合,CNTs的分散性等较为重要。A. Moisala等^[31]分别使用单壁碳纳米管(SWCNT)和MWCNT改性EP,制备了两种CNTs/EP复合材料。结果显示,MWCNT改性的复合材料的电渗流阈值小于0.005%,而SWCNT改性的复合材料的电渗流阈值较高,其值为0.05%~0.23%。K. Lau等^[32]研究发现随着CNTs含量的增加,高比表面积CNTs在基体中形成网状结构,EP/CNTs复合材料的拉伸强度提高。但是,由大长径比引起的缠绕和大比表面积引起的高表面能致使制备出的CNTs呈现团聚形态。而在实际应用过程中,团聚形态往往不能充分发挥CNTs所具有的优异力学和电学等特性,因此,CNTs的有效分散是决定其实际应用效果的关键技术之一。

目前,解决CNTs的分散问题的主要方法有两种:机械分散法和表面改性法,两者往往结合使用。相对有效的机械分散方法主要有球磨、超声分散法、高速剪切分散法等。曹素芝等^[33]研究了高速剪切对EP/CNTs复合材料导电性能的影响,通过对比扫描电子显微镜(SEM)形貌,发现未剪切时CNTs的分散很不均匀,局部成簇缠绕呈团聚状态。因此相同CNTs含量时未剪切EP/MWNTs复合材料的表面电阻率高于剪切后,最高相差3个数量级。CNTs表面改性法可以分为共价改性和非共价改性。共价改性常用方法包括:末端以硝酸氧化并在缺陷密度大的位点以羧基修饰、采用氟化、氯化等方式提高材料的水溶性,或者以长链脂肪修饰使其有机溶剂溶解度提高。Zhu J等^[34]对SWCNT进行混酸氧化后进一步氟化处理,制得功能化EP/CNTs复合材料。结果表明,CNTs在EP基体中分散较为均匀,且界面结合强度较高,当功能化CNTs在复合材料中的含量为1.0%时,与纯EP相比,复合材料拉伸弹性模量提高30%,拉伸强度提高18%。P. V. Kodgire等^[35]通过氨基己酸钠盐溶液接枝改性CNTs,提高了CNTs在树脂中的分散性,使复合材料导电性能提高。但是共价改性往往会导致CNTs长径比变小,并且破坏了CNTs官能化点位处的 sp^2 结构,从而影响其力学及电性能^[36]。因此,有机小分子或者聚合物通过范德华相互作用、CH- π 相互作用及 π - π 相互作用等作用方式修饰在CNTs上的非共价键进行非共价改性,成为当今研究的热点。非共价修饰的主要形式有表面活性剂处理、 π - π 键间相互作用、聚合物缠绕及修饰其中内嵌分子等。马强等^[37]通过自由基聚合法制备无规共聚物聚甲基丙烯酸缩水甘油酯/*N*-乙烯基吡啶P(GMA-co-NVC),并将其对MWCNTs进行非共价键表面修饰得到P(GMA-co-NVC)/MWCNTs,采用浇注成型法制备聚合物改性EP/CNTs复合材料。当加入0.15%的聚合物改性CNTs时,材料的拉伸强度由42.51 MPa提高到59.61 MPa,断裂伸长率也由2.00%提高到3.05%,而未改性CNTs含量超过0.05%后复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均呈现出明显的下降趋势。当改性CNTs含量达到0.25%时,复合材料表面电阻率急剧下降至 $10^6 \Omega \cdot m^2$,下降了8个数量级,导电逾渗现象明显。尽管力学性能已经有所下降,但此时复合材料的拉伸强度为56.78 MPa,断裂伸长率为2.65%,较纯EP仍提高了33.57%和32.5%。

定向CNTs研究领域取得的一系列进展也促进了结构可控EP/CNTs复合材料的制备,J. K. W. Sandier等^[38]把通过定向化学汽相淀积(CVD)法得到的MWCNTs粗产物加入EP中,在一定工艺下制得了MWCNTs添加量0.001%~0.1%的EP/MWCNTs复合材料。研究表明,当

MWCNTs 的添加量为 0.005% 时,复合材料就可以具备抗静电能力,相对于传统 CVD 法,采用定向 CVD 法制备的 MWCNTs 能够使渗滤阈值再降低 1 个数量级。另外,近年来,磁场法^[39]、不同固化剂层自组合法^[40]等被相继研究发明,进一步推动了 EP/CNTs 复合材料的研究。

4 石墨烯填充 EP 复合材料

石墨烯的密度低、比表面积高,力学及导电性能优异。通常制备的石墨烯表面或片层间都含有一定的官能团,便于后期功能化处理使之与聚合物基体产生键合作用,相容性较好。石墨烯的这些优点无疑为石墨烯/聚合物材料的发展提供了良好的条件。早在 2006 年, S. Stankovich 等^[41]成功制备了分散性良好的聚苯乙烯/石墨烯纳米复合材料。当石墨烯的体积分数仅为 0.1% 时,复合材料的电导率达到 5~10 S/m,比纯聚苯乙烯提高了 9 个数量级。N. Yousefi 等^[42]研究了石墨烯片在其增强的复合材料中的状态及结构对复合材料各项性能的影响。结果表明,当石墨烯片在聚合物基体中由杂乱无序状态变成层层有序排列态时,复合材料的力学、导电及热学性能均有明显提升。但直接混合制备 EP/石墨烯复合材料过程中石墨烯片的分散及无序性排列等问题,限制了复合材料的应用。氧化石墨烯(GO)含有羟基、羧基和环氧等功能团,在静电作用下能分散在水、N,N-二甲基酰胺等溶剂中,便于石墨烯的进一步使用。Yang H 等^[43]通过两相之间萃取的方法制备了 EP/GO 复合材料,GO 添加量仅为 0.0375% 时,复合材料的耐压强度和韧性分别提高了 48.3% 和 1185.2%。

含氧官能团的引入会破坏石墨烯 sp^2 结构,影响导电性,GO 可被物理和化学还原,使其恢复共轭结构和导电性,有利于石墨烯提高 EP 的电导率。然而,石墨烯的氧化程度高,剩余氧基团多,分散性好从而电导率降低^[44],反之,还原程度高的石墨烯电导率高而分散性差,只有通过调控石墨烯的还原程度,才能得到综合性能较优的复合材料。Liang J 等^[45]通过分步还原来调控,首先采用 Hummers 法制备得到 GO,然后超声处理得到 GO 水溶液,在 100℃ 下水合肼还原,得到部分还原的 GO。再在其中加入 EP/固化剂(质量比 4/1)的丙酮溶液,超声处理。在搅拌的条件下反应数小时。然后在 60℃ 下干燥,再在 250℃ 通氮气的条件下退火处理 2 h,将部分还原的 GO 彻底还原,最终得到 EP/石墨烯复合材料,其渗滤值为体积分数 0.52%。对石墨烯表面进行功能化处理可提高其在聚合物中的分散性,并显著改善复合材料导电及力学性能^[46-48]。Si Y C 等^[49]通过硼氢化钠还原、磺化、水合肼还原等步骤,将 GO 改性为磺化石墨烯。这种方法制得的磺化石墨烯电导率达 1250 S/m,在水以及甲醇、丙酮等有机溶剂中分散良好。Liu K H 等^[50]制备了边缘功能化

石墨烯填充 EP 复合材料,结果表明加入 0.6% 的功能化石墨烯,复合材料的电导率提高 31.3%,剪切强度也从 8.7 MPa 提高到 15.2 MPa。末端的氨基官能团可以链接石墨烯与树脂基体使石墨烯在树脂中很好地分散,并形成 3D 网络。

与 EP/CB 复合材料类似,添加无机粒子作为分散剂、将石墨烯与其他导电填充材料一同使用等技术也可以改善石墨烯的分散性,从而提高复合材料性能。陈婷等^[51]通过添加无机粒子(NaCl, TiO_2)明显改善石墨烯微片分散的均匀性,降低了复合材料室温体积电阻率,即提高了导电性能。Yue L 等^[52]以石墨烯和 CNTs 作为填料,采用超声分散法制备了不同石墨烯和 CNTs 比例填充的 EP 复合材料,当 CNTs 和石墨烯比例为 8/2 时,复合材料具有最优的弯曲性能和较低的渗流阈值。一维 CNTs 抑制了石墨烯的堆叠,长而弯曲的 CNTs 与石墨烯桥接,也抑制了 CNTs 的团聚。另外,一些学者研究出新的制备工艺和结构也有效提升了 EP/石墨烯复合材料的物理性质和应用空间。A. S. Wajid 等^[53]运用简便的冷冻干燥/混合法,制备出分散性良好的 EP/石墨烯复合材料,该复合材料有很低的电逾渗值(0.088%),且强度和模量都有小幅度的提高。利用二维石墨烯片的结构特点,构建石墨烯片间有良好桥接作用的三维宏观石墨烯结构体,然后与树脂基体复合可得到性能优异的复合材料。Tang G 等^[54]首先采用原位还原自组合法制备了三维石墨烯气凝胶(GA),然后通过真空辅助浸渍法合成了 EP/石墨烯复合材料,当 GA 体积分数为 0.21% 时,复合材料的电导率相对纯树脂有约 13 个数量级的跃迁。

5 其他碳系材料填充 EP 复合材料

其他碳系材料如石墨、CF 等也被用作导电填料制备导电复合材料。石墨通常含有杂质,电导率相对较低,直接作为导电填料的情况比较少见,一般需要经过加工处理或者与其他导电填充材料混合之后使用。郭家明等^[55]将石墨和 CB 一同使用,其比例为 1:1 时的导电性能最好。CB 粒子可以连接片层石墨,缩短电子从树脂界面飞跃到相邻导电粒子之间的距离,使产生电流的概率增大,导电性能优于单独使用石墨和 CB 作为填料时的性能。CF 是另外一种常用的碳系导电填料,具有密度低、强度高、耐辐射和抗腐蚀等一系列优良性能。作为填充材料,一方面 CF 自身导电性能优异,另一方面 CF 填充的高聚物易形成导电通路,因此,CF 适合制备导电性能良好的导电复合材料^[56]。E. Moaseri 等^[57]采用微波水热法改性 CF,增强 CF 与 EP 的界面结合,获得的 EP/CF 复合材料的拉伸强度最高可达 45.93 MPa,较未改性的 EP/CF 复合材料提高了 60%。

6 碳系材料填充 EP 复合材料的展望

通过填充 CB、石墨、CF、石墨烯、CNTs 等碳系材料可

以显著降低 EP 的电阻,从而制备导电性能优异的高分子复合材料。但是填料含量过高会不同程度降低复合材料的力学及其他性能。因此如何降低导电填料的含量,降低复合材料渗流阈值是一直以来,也是今后继续研究的重点。开发新的制备技术及工艺调控复合材料结构,研究新的分散方法改善导电填料在树脂基体中的分散性,都可以降低渗流阈值,提高复合材料性能。另一方面,填料和 EP 基体的界面对复合材料性能影响巨大,因此深入研究界面结构,了解界面结构对复合材料导电性及力学性能的影响,构建稳定的界面结构,是充分提升复合材料各项性能的难点。借助计算机科学发展进行模拟仿真,在理论物理及化学的基础上继续完善碳系材料填充 EP 复合材料的导电机理,可以为后续填充型导电复合材料的发展提供理论依据。

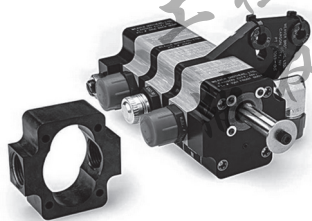
参考文献

- [1] Toldy A, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(3):371-376.
- [2] Zhang X, et al. *RSC Advances*, 2013, 3(24):9453-9464.
- [3] Krupa I, et al. *Materials & Design*, 2013, 51:620-628.
- [4] Verdejo R, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2014, 24(10):3301-3310.
- [5] Pang H, et al. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(11): 1908-1933.
- [6] Wang Y, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2005, 16(4):344-351.
- [7] Yi X S, et al. *Polymer International*, 1997, 44(2):117-124.
- [8] Kirkpatrick S. *Rev Mod Phys*, 1973, 45:574-588.
- [9] Gurland J, et al. *Metal Soc AIME*, 236, 1966, 46:601-607.
- [10] Ezquerro T A, et al. *Adv Mater*, 1990, 2(12):597-600.
- [11] Beek V, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 1962, 24:651-655.
- [12] Macutkevicius J, et al. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(3): 033707.
- [13] Mehdizadeh P, et al. *Journal of Nanostructures*, 2016, 6(2):140-148.
- [14] 宋文超,等. *中国胶粘剂*, 2010, 19(10):15-19.
Song Wenchao, et al. *China Adhesives*, 2010, 19(10):15-19.
- [15] Abdul Khalil H P S, et al. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2013, 18(5):329-338.
- [16] Wessling B. *Polymer Engineering & Science*, 1991, 31(16): 1200-1206.
- [17] Pelíková M, et al. *Polymer Composites*, 2014, 35(11): 2234-2240.
- [18] Zhang W, et al. *Scripta Materialia*, 2007, 56(7):581-584.
- [19] 郑星卓,等. *航空材料学报*, 2013, 33(5):61-65.
Zheng Xingzhuo, et al. *Journal of Aeronautical Materials*, 2013, 33(5):61-65.
- [20] Etika K C, et al. *Carbon*, 2009, 47(13):3128-3136.
- [21] 吴友朋,等. *表面技术*, 2010, 5(39):58-60.
Wu Youpeng, et al. *Surface Technology*, 2010, 5(39):58-60.
- [22] Kang S, et al. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(20):2947-2956.
- [23] Yang Q, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103(4): 2086-2092.
- [24] 卢学峰,等. *新技术新工艺*, 2010(4):49-51.
Lu Xuefeng, et al. *New Technology and Process*, 2010 (4):49-51.
- [25] Ma P C, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009(5): 1090-1096.
- [26] Otero-Navas I, et al. *Polymer*, 2017, 114:122-134.
- [27] 习冬勇,等. *工程塑料应用*, 2011, 39(4):34-37.
Xi Dongyong, et al. *Engineering Plastics Application*, 2011, 39(4):34-37.
- [28] Valhedi F, et al. *New Carbon Materials*, 2014, 29(6):419-425.
- [29] Rafique I, et al. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2016, 55(3):312-333.
- [30] Bauhofer W, et al. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(10):1486-1498.
- [31] Moissal A, et al. *Composites Science and Technology*, 2006, 66(10):1285-1288.
- [32] Lau K, et al. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(8):1161-1164.
- [33] 曹素芝,等. *机械工程材料*, 2008, 6(32):50-52.
Cao Suzhi, et al. *Mechanical Engineering Materials*, 2008, 6(32):50-52.
- [34] Zhu J, et al. *Nano Letters*, 2003, 3(8):1107-1113.
- [35] Kodgire P V, et al. *Chemical Physics Letters*, 2006, 432(4):480-485.
- [36] Zhang Y, et al. Effect of acid modification on electrical properties of carbon nanotube / epoxy resin composites[C]//*Dielectrics (ICD). 2016 IEEE International Conference on IEEE*, 2016:372-375.
- [37] 马强,等. *材料工程*, 2016, 44(9):109-114.
Ma Qiang, et al. *Material Engineering*, 2016, 44(9):109-114.
- [38] Sandier J K W, et al. *Polymer*, 2003, 44(19):5893-5899.
- [39] Ma C, et al. *Composites Science and Technology*, 2015, 114:126-135.
- [40] Feng Q P, et al. *Carbon*, 2010, 48(7):2057-2062.
- [41] Stankovich S, et al. *Nature*, 2006, 442:282-286.
- [42] Yousefi N, et al. *Carbon*, 2013, 59:406-417.
- [43] Yang H, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(46):8856-

- 8 860.
- [44] Bortz D R, et al. *Macromolecules*, 2011, 45(1):238–245.
- [45] Liang J, et al. *Carbon*, 2009, 47(3):922–925.
- [46] Naebe M, et al. *Scientific Reports*, 2014, 4:4 375.
- [47] Wan Y J, et al. *Applied Science and Manufacturing*, 2014, 64:79–89.
- [48] Bao C, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(13):6 088–6 096.
- [49] Si Y C, et al. *Nano Letters*, 2008, 8(6):1 679–1 682.
- [50] Liu K H, et al. *Composites Science and Technology*, 2013, 88:84–91.
- [51] 陈婷,等. *航空材料学报*, 2016, 36(1):53–56.
- Chen Ting, et al. *Journal of Aeronautical Materials*, 2016, 36(1):53–56.
- [52] Yue L, et al. *Carbon*, 2014, 78:268–278.
- [53] Wajid A S, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2013, 298(3):339–347.
- [54] Tang G, et al. *Carbon*, 2014, 77:592–599.
- [55] 郭家明,等. *江西化工*, 2016(2):152–153.
- Guo Jiaming, et al. *Jiangxi Chemical Industry*, 2016(2):152–153.
- [56] Hirano Y, et al. *Composites Science and Technology*, 2016, 127:1–7.
- [57] Moaseri E, et al. *Materials & Design*, 2014, 55:644–652.

利用特种聚合物制备的发动机好在哪?

在制造业领域中,最新研究出的设备、工艺方法以及材料往往会由汽车整机制造厂(OEMs)或一级供应商首先进行测试。Polimotor 发动机就是一个很好的例子,这是一种全塑发动机,发明家 Matti Holtzberg 已经对这项技术进行了近 40 年的研究。图中所示为利用注射成型的黑色聚合物部件(左前臂)取代 Polimotor 2 发动机中油泵外壳的三个金属部件。



研发 Polimotor 发动机的动力就是为了向人们展示如何利用塑料代替金属,以此来减轻发动机的质量(包括发动机的内部、外部以及机罩下的部件)。Holtzberg 在 20 世纪 70 年代末推出了 Polimotor 项目,直到 1984 年才说服了一名赛车车主为车辆装备了第一代 2.3 L 发动机,并且用改装好的赛车参加了一系列国际汽车运动协会举办的活动。这次改装将发动机安装在了 Lola T616 铝制底盘上。

尽管在活动中该款发动机的表现令人称赞(其中在 1985 年的美国公路赛中获得了第三名的好成绩),但该项目仍被搁置多年。大约两年前, Holtzberg 在他位于佛罗里达州的分公司(复合铸造有限责任公司)和索尔维特种聚合物这两家公司工程师的帮助下,重新启动了这个项目。

第一台 Polimotor 发动机重量为 168 磅,是一种直立的顶置凸轮发动机,四缸配置,转速能达到 8 500 r/min,输出马力可以达到 290 hp。其主要使用的复合材料是 Torlon,这是一种可熔融加工的热塑性塑料,可以挤出成型,也可以利

用注塑的方法获得特定的几何形状。Polimotor 2 将配备涡轮增压器以及改进后的燃油喷射装置,从而保证发动机可以在 8 000 r/min 的转速下获得 420~450 马力。这款发动机的重量约为 143 磅,比生产的标准引擎轻约 88 磅。

根据 Holtzberg 的说法,新一代引擎在结构设计方面与之前的引擎并没有什么不同。而此次设计的新颖之处在于,发动机中的一些部件是利用索尔维公司先进的特种聚合物制成。实际上,这三个利用特种聚合物制造的部件每一个都被用于多个组件中。

发动机的除油线和燃油摄入流道使用到了 KetaSphire 聚醚醚酮(PEEK)。该聚合物含有 30% 的玻璃纤维,具有与聚苯硫醚(PPS)相类似的化学稳定性,同时还具有在 464F 高温下连续使用的优异力学性能。PEEK 是一种高模量、达到 KT-820 级的聚合物,具有优异的抗疲劳性、冲击强度和延展性。该类聚合物采用天然色粉标准分类(可分为粗、细、极细、超细四种)。

Tecnoflon FKM 用于制备出水口密封件和燃油喷射器的 O 型圈,因为它能够与各种润滑剂、燃料和添加剂相容,同时也能够承受蒸汽、侵蚀性化学物质以及高温的环境,并且在低温下还可以保持灵活性。

在胺基防腐添加剂的作用下,耐碱性能特别好。氟含量为 66%~70% 的条件下离子可固化能够达到共聚物和三元共聚物的级别。这两类特性适用于所有的成型技术。

发动机水泵中的叶轮和定子隔离器由 Ryton R-4 PPS 注射成型。这种添加了 40% 玻璃纤维的增强复合材料在高达 428 °F 的工作温度以及临时峰值温度高达 509 °F 的条件下,具有化学稳定性、低吸湿性和尺寸稳定性。利用该聚合物制备的零件也具有良好的热稳定性和阻燃性。

由索尔维公司提供的特种聚合物制成的其他发动机部件包括凸轮链轮和盖子、出水口、增压室以及油泵壳体。

(中塑在线)