

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.10.021

二氧化硅对 EP / CB 复合材料电性能的影响

唐婷, 季铁正, 杜彦, 郑星卓

(西北工业大学理学院, 西安 710129)

摘要: 以二氧化硅(SiO_2)为添加剂, 低结构炭黑(CB)为导电填料, 环氧树脂(EP)为基体树脂, 甲基四氢邻苯二甲酸酐(MeTHPA)为固化剂, 采用超声分散溶液混合法制备 EP / CB / SiO_2 复合材料。通过电阻-温度特性测试和扫描电镜等分别对其电性能和微观形貌进行了表征与分析。结果表明, 随 SiO_2 含量增加, 复合材料的室温体积电阻率先下降后上升, 当 SiO_2 质量分数为 0.5% 时, 电阻率达到最小值; 含 SiO_2 的 EP / CB / SiO_2 导电复合材料仍具有正温度系数(PTC)和负温度系数(NTC)效应, 但其 PTC 强度小于 EP / CB 复合材料, NTC 效应也弱于 EP / CB 体系。

关键词: 环氧树脂; 炭黑; 二氧化硅; 导电复合材料; 阻温特性

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)10-0084-03

Influences of Silica on Electrical Properties of EP/CB Composites

Tang Ting, Ji Tiezheng, Du Yan, Zheng Xingzhuo

(School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: With SiO_2 as additional agent, low structure carbon black (CB) as conductive filler, epoxy resin (EP) as matrix resin, MeTHPA as curing agent, the EP / CB / SiO_2 composites were prepared by ultrasonic dispersion and solution blending. Its electric properties and morphology were characterized and analyzed by resistance-temperature characteristic test and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the volume resistivity of composites under room temperature decreased with an increase in silica contents and showed a minimum with silica content of 0.5wt%. Resistivity then increased with the addition of excess amount of silica. The EP / CB / SiO_2 conductive composites still had PTC (positive temperature coefficient) and NTC (negative temperature coefficient) efficiency, but its PTC and NTC intensity was less than that of EP / CB composites.

Keywords: epoxy resin; carbon black; silica; conductive composite; resistance-temperature characteristic

环氧树脂(EP)作为复合材料基材、胶粘剂、涂覆材料及浇铸料等,应用于国民经济各个领域。近年来其广泛应用于复合导电高分子材料中。

复合导电高分子材料中有一类具有正温度系数(PTC)效应的材料,所谓 PTC 效应是指材料的电阻率随温度的上升而增大,并在某特定温度附近发生突变,材料由导体变成半导体甚至绝缘体。相应的,材料电阻率随温度升高出现减小的现象称之为负温度系数(NTC)效应。阻-温特性主要是指 PTC 效应和 NTC 效应^[1]。

炭黑(CB)价格低廉、品种繁多、适用性强,是目前复合导电高分子材料中作为导电填料应用最为广泛的一种。但是炭黑粒径小,比表面积大,极易在环氧基体中聚集成团,影响复合材料的电性能,有报道说加入二氧化硅(SiO_2)可以改善材料的分散状况,从而提高材料的室温导电性能^[2-4]。而 SiO_2 对

复合导电高分子材料阻-温特性的影响报道较少。笔者探讨了 SiO_2 及其含量对 EP / CB 复合材料室温导电行为和阻-温特性的影响,以期为进一步提高 EP / CB 复合材料的综合性能提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原材料

EP: E-54, 大连齐化化工有限公司;

CB: F101, 粒径 95 nm, 德国 DEGUSSA 公司;

气相 SiO_2 : AS-200, 沈阳化工股份有限公司;

甲基四氢邻苯二甲酸酐(MeTHPA): 化学纯, 大连齐化化工有限公司;

丙酮: 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 设备及仪器

超声波细胞粉碎仪: JY92-IIN 型, 宁波新芝生

联系人: 唐婷, 硕士, 主要从事环氧树脂及其导电复合材料研究
收稿日期: 2012-08-17

物科技股份有限公司;

真空干燥箱: DZF-6020 型, 上海一恒科学仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: DHG-9075A 型, 上海一恒科学仪器有限公司;

高真空电子束光学镀膜机: JT500-2 / G 型, 成都江泰真空镀膜科技有限公司;

高精度电阻 - 温度特性测试仪: RT109A 型, 自制^[5];

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6390A 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

将 CB 在 100℃ 下抽真空进行预处理; 采用超声波细胞粉碎仪将一定质量比的炭黑和 SiO₂ 均匀分散在丙酮溶剂中, 然后在上述物料中加入 EP, 分散均匀; 将分散好的混合物在 80℃ 烘箱中脱溶剂 12 h, 并在 100℃ 下抽真空脱除残余溶剂; 加入固化剂, 搅拌均匀, 再将混合物浇入预热好的模具内, 进行浇铸, 固化后得到试样; 在试样上下表面镀上铝膜, 得到测试样品。

1.4 性能测试

(1) 阻 - 温特性: 采用高精度电阻 - 温度特性测试仪进行表征, 升温速率为 1℃ / min。

(2) 体积电阻率: 按照式 (1) 进行计算。

$$\rho = \frac{\pi D^2 U}{4 h I} \quad (1)$$

式中: ρ 为试样的体积电阻率, $\Omega \cdot m$; U 为加于试样上的电压, V; I 为通过试样的电流, A; D 为试样直径, m; h 为试样厚度, m。

(3) PTC 强度: 按照式 (2) 进行计算。

$$I_{PTC} = \log(\rho_1 / \rho_0) \quad (2)$$

式中: I_{PTC} 为试样的 PTC 强度; ρ_1 为试样在升温过程中的最大体积电阻率, $\Omega \cdot m$; ρ_0 为试样的室温体积电阻率, $\Omega \cdot m$ 。

(4) 微观形貌: 采用 SEM 进行观测。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 对 EP / CB 复合材料阻温特性的影响

将 SiO₂ 加入导电复合材料中, 可调节复合材料的流动性能, 提高复合材料的加工性能, 但 SiO₂ 对复合材料导电性的影响研究较少, 尤其是对材料阻温特性的报道。笔者采用超声分散溶液混合法将 SiO₂ 引入体系中, 制备了 EP / CB / SiO₂ 导电复合材料, 并探讨了 SiO₂ 加入前后复合材料体系阻温特

性的变化情况。EP / CB 和 EP / CB / SiO₂ 导电复合材料 (CB 质量分数均为 6%) 的体积电阻率 - 温度关系曲线如图 1 所示。

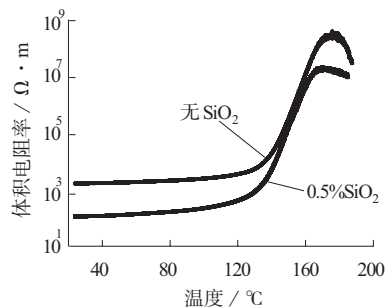


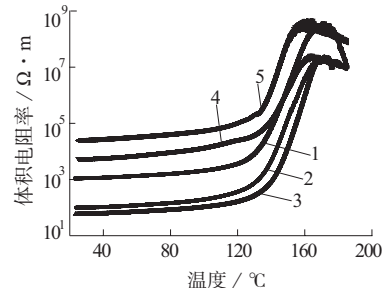
图 1 EP / CB 和 EP / CB / SiO₂ 材料体积电阻率 - 温度曲线

由图 1 可知, 与 EP / CB 复合材料的阻温曲线相比, EP / CB / SiO₂ 复合材料的阻温曲线下移, 室温体积电阻率明显下降了一个多数量级, 说明 SiO₂ 的加入促进了 CB 粒子的有效分散。

与此同时, 图 1 还显示出, 随着温度升高, 两种复合材料体系电阻率逐渐增大, 出现 PTC 效应, 体积电阻率达到极值点后, 随温度进一步升高, 电阻率开始下降, 升温至 185℃ 时, 加入和未加入 SiO₂ 的复合材料体积电阻率分别下降了 0.2 和 1.1 个数量级, 均出现了 NTC 效应, 但后者在发生 NTC 效应时, 电阻率下降较快, EP / CB / SiO₂ 复合材料则相对缓和一些。这表明 SiO₂ 的加入在某种程度上抑制了复合材料内部导电粒子在较高温度下导电通路的再次形成, 可使 NTC 效应明显下降。这一结果是非常有意义的, 因为导电复合材料由于具有 PTC 效应而广泛被用于自限温加热、电子保护元件等领域, PTC 效应是该功能材料最具应用价值的地方, 然而同时出现的 NTC 效应也是一大难点。目前有关此方面的机制还有待进一步研究。

2.2 SiO₂ 含量对 EP / CB 复合材料阻温特性影响

SiO₂ 含量对 EP / CB 导电复合材料 (炭黑质量分数均为 8%) 体积电阻率 - 温度曲线的影响如图 2 所示。



1—0%; 2—0.3%; 3—0.5%; 4—0.8%; 5—1.0%

图 2 SiO₂ 含量对 EP / CB / SiO₂ 材料体积电阻率 - 温度曲线影响

由图2可知,不同 SiO_2 含量的EP/CB/ SiO_2 复合材料均表现出PTC效应和NTC效应;随着 SiO_2 含量的增加,复合材料的初始体积电阻率是先减小后增大,从室温至电阻率极值温度附近,PTC强度分别是5.6,5.3,5.5,3.7,4.3,说明其PTC效应都较强,但整体而言,EP/CB/ SiO_2 复合材料的PTC强度都小于EP/CB复合材料,这是因为向复合材料中引入适量的 SiO_2 会降低材料的热膨胀系数,使环氧基体随温度升高时移动能力降低,对导电网络的破坏作用减弱,促使电阻率突变幅度减小;当温度高于极值温度时,复合材料电阻率都开始下降,下降幅度随 SiO_2 含量不同而异,但都弱于未加 SiO_2 的EP/CB复合材料体系,这也再次证明了 SiO_2 的加入有抑制NTC效应的作用。

2.3 SiO_2 对EP/CB复合材料室温电性能的影响

将 SiO_2 引入环氧树脂/炭黑复合材料体系中来改善炭黑在复合材料中的分散,以提高材料导电性能。在其他条件保持不变的前提下(如炭黑质量分数均为8%), SiO_2 含量对EP/CB/ SiO_2 导电复合材料室温体积电阻率的影响如图3所示。

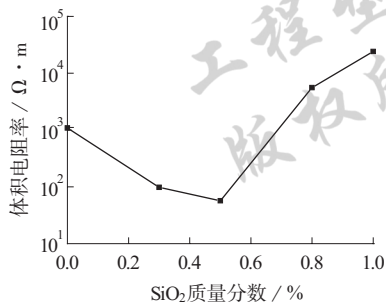


图3 SiO_2 含量对EP/CB/ SiO_2 复合材料体积电阻率的影响

由图3可知,随着 SiO_2 含量的增加,复合材料体积电阻率先减小后增大,当 SiO_2 质量分数为0.5%(SiO_2 占复合材料百分比)时,电阻率下降了一个多数量级,达到最小值,再增加 SiO_2 含量,电阻率呈现上升态势。分析认为,无 SiO_2 时,CB之间相互聚集成团,导电颗粒之间的距离相对较大,形成的导电网络不够完善,影响了其导电性能;低 SiO_2 含量时(如 SiO_2 质量分数为0.3%、0.5%), SiO_2 颗粒分布于CB颗粒之间,降低了CB粒子团聚的可能性,当 SiO_2 含量增加到一定值时,CB得到最好分散,电阻率也就最低;高 SiO_2 含量时(如 SiO_2 质量分数为0.8%、1.0%),由于体积排除效应,大量的 SiO_2 分散相会抑制CB粒子的有效分散,CB间距变大,形成导电断路,使复合材料电阻率随 SiO_2 含量增加而上升。这个过程可以形象地由图4来表示,其中实

心圆圈表示炭黑粒子,空心圆圈表示 SiO_2 粒子。图3中出现的现象,可以由图4中a,b,c,d四个阶段来解释说明。

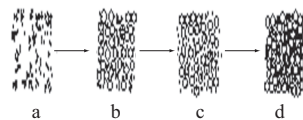


图4 SiO_2 含量对炭黑分散的影响

EP/CB/ SiO_2 导电复合材料(SiO_2 质量分数为0.5%)的SEM照片如图5所示。由图5可知, SiO_2 颗粒分布于CB颗粒之间,降低了CB粒子间互相团聚的可能性,CB颗粒被均匀地分散,形成良好的导电网络,这表明适量 SiO_2 的加入确实可改善炭黑在复合材料中的分散状况。

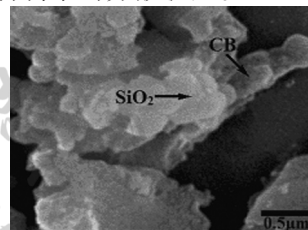


图5 EP/CB/ SiO_2 复合材料的SEM照片

3 结论

(1)与不含 SiO_2 的EP/CB导电复合材料相比,含 SiO_2 的EP/CB/ SiO_2 复合材料仍具有PTC和NTC效应,但其NTC效应较弱。

(2)不同 SiO_2 含量的EP/CB/ SiO_2 复合材料(炭黑质量分数为8%)的PTC强度和NTC效应均小于EP/CB复合材料。

(3)EP/CB复合材料中加入 SiO_2 后,随 SiO_2 含量增加,复合材料的室温体积电阻率呈先降后升态势;当 SiO_2 质量分数为0.5%时,电阻率下降了一个多数量级,达到最小值。

参考文献

- [1] 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,2004:17-37.
- [2] Zhang W, Blackburn R S, Dehghani-Sanij A A.Effect of silica concentration on electrical conductivity of epoxy resin-carbon black-silica nanocomposites[J].Scripta Materialia,2007,56(7):581-584.
- [3] Matsumura T, Ochi M, Nagata K.Thermomechanical properties, phase structure, and conductivity of organic / inorganic hybrid material filled with a conductive filler[J].Journal of Applied Polymer Science,2003,90(7):1980-1984.
- [4] 郑君刚,张伟.炭黑/环氧树脂复合材料的导电阈值现象[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2010,26(1):135-139.
- [5] 季铁正,孔德鹏,焦剑.一种测试导电高分子复合材料阻温特性的装置:中国,101140251[P].2008-03-12.