

环氧树脂/石墨微片复合导电材料的导电性

翁建新 吴大军 陈国华

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 研究环氧树脂/石墨微片复合导电材料的制备规律,实验发现固化剂种类、固化剂用量和固化条件对复合材料的电阻率都有影响.不同的固化剂,复合材料的电阻率不同,在最佳固化剂用量和最佳固化条件下,复合材料可获得最低电阻率.实验还研究石墨含量对环氧树脂复合导电材料的影响,发现复合材料具有渗滤效应,渗滤区石墨质量分数为 0.02~0.05,相应的电阻率约为 $10^{12} \sim 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$.

关键词 复合导电材料,环氧树脂,石墨微片,导电性

中图分类号 TB 340.2 TQ 323.507.9

文献标识码 A

高分子复合导电材料是指以高分子材料为基体,加入导电物质,经过不同复合方式处理后具有导电功能的多相复合体系^[1].它是一种新兴的功能材料,具有重要的理论价值和广阔的应用前景,因此备受重视.在这类材料中,研究较多的基体主要为热塑性树脂,而以环氧树脂等热固性树脂为基体的研究较少.本文制备了环氧树脂/石墨微片复合导电材料,研究了固化体系等条件对导电性的影响规律,以及复合材料的渗滤曲线.

1 实验材料和仪器设备

1.1 实验材料

E44 双酚 A 型环氧树脂(无锡树脂厂),石墨(青岛石墨股份有限公司),乙醇,乙二胺,二乙烯三胺,三乙烯四胺,四乙烯五胺,多乙烯多胺,间苯二胺,二氨基二苯基甲烷,二氨基二苯基砷,间苯二甲胺,联苯胺,异佛尔酮二胺,二氰二胺,己二酸二酰肼,三乙醇胺,均为分析纯.聚酰胺(650 型,分子量为 600~1 100,胺值为 $(200 \pm 20) \text{ mg } \text{g}^{-1}$).

1.2 仪器设备

KQ-100 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),PH030 电热恒温干燥箱(上海市实验仪器总厂),DT830 液晶显示数字万用表(日本 Univolt 公司),ZC36 型高电阻测试仪(上海第六电表厂).

2 实验过程

2.1 石墨微片的制备

根据文献[2]中的方法,制备了石墨微片,通过扫描电子显微镜、激光粒度分布测试仪对石墨微片进行测定分析,发现石墨微片的平均直径约为 $12 \text{ } \mu\text{m}$,平均厚度约为 50 nm ,径厚比约为 240.

2.2 固化剂种类对复合材料导电性的影响

为了研究固化剂种类对材料导电性的影响,共选用了 15 种固化剂.多元胺类 13 种,其中 5 种脂肪胺,5 种芳香胺,以及脂环族多元胺异佛尔酮二胺,其它多元胺二氰二胺、己二酸二酰肼.高分子预聚物有聚酰胺,阴离子聚合型的叔胺有三乙醇胺.环氧树脂/石墨微片复合材料样品的制备方法如下.在烧杯

收稿日期 2004-02-18

作者简介 翁建新(1971-),男,实验师,硕士,主要从事材料学的研究. E-mail: shqlei@hqu.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(20174012)

中称取环氧树脂和石墨微片,置于恒温箱中,在 130 ℃ 下用玻棒分散石墨微片至均匀.降至室温后加入固化剂,在固化温度下用玻棒分散固化剂至均匀,倒入模具中,并在混合物中插入两铜片作为测试电极,最后在固化条件下完成固化.各样品的石墨微片/环氧树脂质量分数都为 0.04,固化剂用量一般为理论用量,固化条件为此种固化剂较常采用的固化条件.

2.3 固化剂用量对复合材料导电性的影响

以乙二胺体系为例,研究固化剂用量对环氧树脂复合材料导电性的影响.实验中各样品的环氧树脂为 5.00 g,石墨为 0.25 g,固化条件为 50 ℃ ×10 h,乙二胺用量(w_1)分别为 0.045,0.054,0.063,0.072 和 0.081,样品制备方法如前.

2.4 固化条件对复合材料导电性的影响

以乙二胺体系为例,研究固化条件对环氧树脂复合材料导电性的影响.实验中各样品的环氧树脂为 5.00 g,石墨为 0.25 g,乙二胺为 0.40 mL,固化温度为 50 ℃,固化时间(h)分别为 6,8,10,12 和 14.

2.5 石墨含量对复合材料导电性的影响

以乙二胺体系为例,研究石墨含量对环氧树脂复合材料导电性的影响.实验中各样品环氧树脂为 5.00 g,乙二胺为 0.40 mL,固化条件为 50 ℃ ×10 h,石墨/环氧树脂质量分数由 0 增至 0.14,分别递增 0.01.

3 实验结果与讨论

3.1 固化剂种类对环氧树脂复合材料导电性的影响

各固化体系的复合材料样品的电阻率,如表 1 所示.由实验结果可看出,虽然添加的石墨量相同,但不同固化剂所制备的环氧树脂复合材料,其电阻率不同,相差最多的有 4 个数量级.其中,乙二胺、二氨基二苯基砒、二氰二胺所获得的电阻率最低,均为 10^5 数量级.固化剂不同,环氧树脂固化物的结构形态不同,复合材料的电阻率有较大的差别.在热塑性高分子复合导电材料中,一般认为基体树脂对材料的导电性能主要的影响因素是基体的结晶度.导电填料优先分散于基体的非晶区,以及晶区与非晶区的界面处.结晶相增大时,在相同份量的填料下,非晶区及晶区界面处的填料含量增大,使复合体系的电导率

表 1 固化剂对环氧树脂复合材料导电性的影响($\Omega\cdot\text{cm}$)

乙二胺	二乙烯三胺	三乙烯四胺	四乙烯五胺	多乙烯多胺	间苯二胺	间苯二甲胺	联苯胺
8.10×10^5	6.86×10^7	7.34×10^8	1.12×10^9	3.43×10^8	4.00×10^6	7.91×10^7	8.45×10^7
二氨基二苯基甲烷	二氨基二苯基砒	异佛尔酮二胺	二氰二胺	己二酸二酞肼	聚酰胺		三乙醇胺
4.30×10^7	5.00×10^5	5.72×10^8	1.10×10^5	2.12×10^8	3.47×10^7		4.78×10^9

增大.因此,结晶度高的基体所制备的复合材料电阻率较低^[3].环氧树脂为非晶高聚物,填料在环氧树脂中的分散应是均匀的,使复合材料电导率不同的因素是值得探讨的.以乙二胺、二氨基二苯基砒、二氰二胺为固化剂的环氧树脂基体,其体积电阻率均为 10^{13} 数量级.这在环氧树脂中是较低的.由此可见,电阻率低的基体容易获得电阻率较低的复合导电材料.环氧树脂固化物都属绝缘体,但各自的体积电阻率大小有所差别.环氧树脂电阻率的高低应与它的结构有关,其中一个重要因素应是网络结构类型.环氧树脂固化物有 3 种基本网络类型,即胺网络、醚网络和酯网络.它们分别以胺键、醚键、酯键为网络的基本连接键.2 种或 3 种基本网络类型可能存在于同一固化物中,固化物中各种网络类型所占比例因固化剂、促进剂、固化条件不同而不同^[4].一般情况下,以胺结构为主的环氧树脂固化物的体积电阻率较低,而以醚结构和酯结构为主的环氧树脂固化物的体积电阻率较高.

3.2 固化剂用量对环氧树脂复合材料导电性的影响

图 1 为乙二胺用量对复合材料电阻率的影响.乙二胺用量(w_1)指每 100 份环氧树脂中添加固化剂的份数(以质量分数计),而电阻率 ρ 的单位为 $\Omega\cdot\text{cm}$.由图可见,固化剂用量为 0.075 左右时,复合材料获得最低电阻率,大于或小于这一最佳用量,电阻率都较高.乙二胺属于加成聚合型固化剂,如以最佳当量配比,则环氧树脂固化物的交联点间分子量最小,交联密度最高.固化剂用量不足或过量,交联点间分子量就越大,交联密度也越低^[5].固化剂用量不足,一部分环氧基未反应,不足以形成完全的交联网络.固化剂过量,同一固化剂分子可能只有一端与环氧基反应,另一端则没有可反应的环氧基而得不到交

联,造成支链过多,交联密度也下降.交联密度下降引起材料电阻率升高可能有两个原因.(1)使环氧树脂基体中导电通道减少,引起基体的电阻率升高.(2)可能使基体的力学性能和粘接性能下降,引起基体与填料间的界面层性能下降,使界面层的电阻率升高,从而使复合材料的电阻率升高.

3.3 固化条件对复合材料导电性的影响

图 2 为固化时间对乙二胺复合体系电阻率的影响(固化温度为 50).由图可见,固化时间(t)为 10 h,材料获得最低电阻率.固化时间不足则交联不完全,导致材料电阻率升高.固化时间过长也不利于获

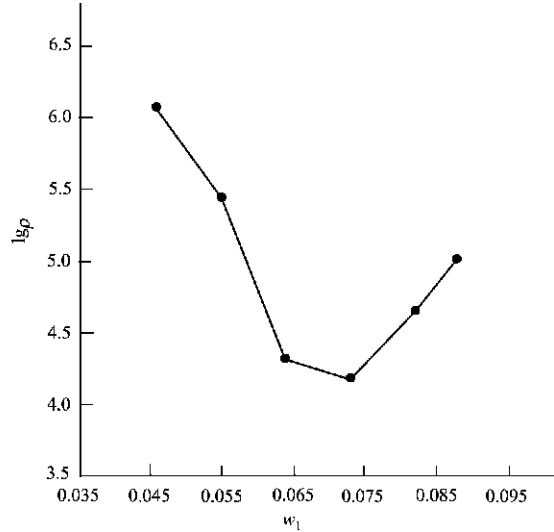


图 1 乙二胺用量对复合材料电阻率的影响

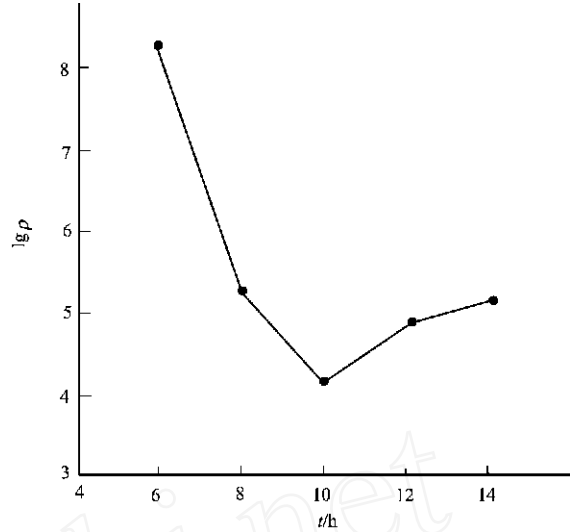


图 2 固化时间对乙二胺体系电阻率的影响

得较低电阻率的复合材料.固化物变脆,与填料间的界面性能降低,可能是导致材料电阻率升高的原因.

3.4 石墨用量对环氧树脂复合材料导电性的影响

图 3 为乙二胺体系的环氧树脂/石墨微片复合材料的渗滤曲线.由图可见,电阻率随着石墨用量(w_2 ,质量分数)的增加不断降低,但不是随用量增加而成比例地降低.渗滤曲线大致可分成 3 个区.高阻区的石墨用量为 0~0.02 之间,电阻率随用量的增加较慢地降低.渗滤区的石墨用量为 0.02~0.05,电阻率随含量的增加较快地降低.低阻区的石墨用量为 0.05 以后,电阻率首先有较小幅度的降低,然后趋于基本不变,保持在几十 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的水平.环氧树脂/石墨微片复合导电材料同其它高分子复合导电材

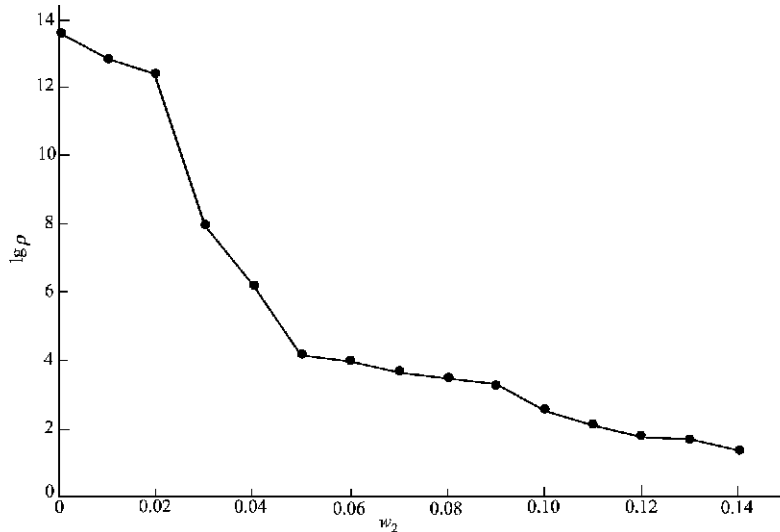


图 3 乙二胺体系的环氧树脂/石墨微片复合材料的渗滤曲线

料一样,也具有渗滤效应.但它与文献中对高分子复合导电材料渗滤曲线通常的描述相比较,仍发现一些有意义的差别.高分子复合导电材料研究的普遍认为,高分子复合导电材料的导电性并不是随导电填料含量的增加而成比例地升高.随着导电填料含量的增加,复合材料的体积电阻率起初略有下降,当导

电填料含量增加到某一临界值时则急剧降低,曲线上出现一个狭窄的突变区域.在此区域内,导电填料含量的任何细微变化均会导致体积电阻率的显著改变,这种现象通常称为“渗滤效应”.导电填料的临界值,通常称为“渗滤阈值”.在突变区域之后,曲线又变得较为平坦,体积电阻率随导电填料含量增加而降低不大^[6].如果以本实验所得出的渗滤曲线与一般高分子复合导电材料对渗滤曲线的描述相比较,应该注意以下两点:(1)在高阻区和低阻区内电阻率的降低不可忽视,在高阻区内 $\lg \rho / \rho_0$ 为 0.639 5,是较高的,在低阻区内电阻率也还有 3~4 个数量级的降低;(2)渗滤区内电阻率降低较快,但也经历了石墨用量增加 0.03 的过程.渗滤区并不是一个不可捉摸的突变,而是一个有明确对应关系的过程.

4 结束语

本文对环氧树脂/石墨微片复合导电材料的制备进行了研究,发现固化剂种类、固化剂用量和固化条件对复合材料的电阻率都有所影响.相同的石墨含量下,不同的固化剂,复合材料的电阻率不同,实验的 15 种固化剂中,以乙二胺、二氨基二苯基砷、二氰二胺为固化剂时的电阻率最低.同时,以乙二胺体系为例,发现有最佳固化剂用量和最佳固化条件使复合材料获得最低电阻率.以乙二胺体系为例,发现环氧树脂/石墨微片复合材料的电阻率具有渗滤效应,渗滤区石墨质量分数为 0.02~0.05,相应的电阻率约为 $10^{12} \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$.

参 考 文 献

- 1 Strumpler R J, Gatz-Reichenbach J. Conducting polymer composites[J]. Journal of Electroceramics, 1999, 3(4): 329~346
- 2 Chen Guohua, Weng Wengui, Wu Dajun, et al. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique[J]. Carbon, 2004, 42: 753~759
- 3 周祚万,卢昌颖.复合型导电高分子材料导电性能影响因素研究概况[J].高分子材料科学与工程,1999,14(2):5~7
- 4 孙曼灵.环氧树脂应用原理与技术[M].北京:机械工业出版社,2002.221~222
- 5 陈平,刘胜平.环氧树脂[M].北京:化学工业出版社,1999.177~178
- 6 张雄伟,黄锐.高分子复合导电材料及其发展趋势[J].功能材料,1994,25(6):492~499

Electric Conducting Property of the Composite Epoxy Resin/ Graphite Composites Microflake Conducting Material

Weng Jianxin Wu Dajun Chen Guohua

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362021, Quanzhou, China)

Abstract With regard to the composite epoxy resin/ graphite microflake conducting material, a study is made on the regular pattern of its preparation. It is found that the resistivity of this composite material is affected by variety and dosage of curing agent as well as curing condition. By studying experimentally the effect of graphite content on this composite material, it is also found that this composite material possesses percolation effect. In percolation zone, when graphite is in a quality fraction of 0.02~0.05, its corresponding resistivity is around $10^{12} \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$.

Key words composite conducting material, epoxy resin, graphite, microflake, electric conducting property