

聚酰亚胺导电复合材料的制备及性能

刘勇^{1,2} 邓建国¹ 贺传兰¹ 纪兰香¹ 周保童¹

(1 中国工程物理研究院化工材料研究所新材料研发中心, 绵阳 621900)

(2 96411 部队 25 分队, 宝鸡 721006)

文 摘 采用片状石墨(GP)、短切碳纤维(SCF)及长碳纤维(LCF)为导电填料,利用高温模压成型的方法制备聚酰亚胺导电复合材料。研究了采用丙酮溶剂化处理、浓硝酸常温氧化、气相高温氧化三种处理填料的方法及导电填料的复配对复合材料体积电阻率和力学性能的影响,在 PI: GP: CF = 2: 7: 1 配比时,其体积电阻率可达 $1.52 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,弯曲强度达 48 MPa。

关键词 聚酰亚胺,复配,导电填料,体积电阻率

Preparation and Performances of Polyimides Conductive Composites

Liu Yong^{1,2} Deng Jianguo¹ He Chuanlan¹ Ji Lanxiang¹ Zhou Baotong¹

(1 New Materials Center of Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

(2 China No. 25 squad of Unit 96411 of Chinese People's Liberation Army, Baoji 721006)

Abstract Polyimide/expanded graphite (GP)/carbon fiber (CF) conductive composites were prepared with molded composite-method at high temperature. The effect of solvent-treatment, oxidation by concentrated nitric oxide at room temperature and treatment by hot gaseous oxidation of conductive fillers was studied. The effects of different fillers mixed on the volume resistivity and mechanical properties were investigated. When the ratio of PI: GP: CF = 2: 7: 1, the volume resistivity is $1.52 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ and the bending strength is 48 MPa.

Key words Polyimide, Mixed, Conductive fillers, Resistivity

1 前言

以炭黑、石墨、碳纤维等碳系导电填料填充的高分子导电复合材料由于其良好的成型性能、物理性能、经济性以及环保效应,得到了广泛的应用^[1]。目前,对炭黑填充的聚乙烯、聚丙烯等热塑性树脂基导电复合材料及导电橡胶研究较为成熟,而且在导电橡胶等方面已有较大规模的研究和应用。探索使用优良的工程塑料如热塑性聚酰亚胺(PI)作基体树脂,来制备综合性能优良的树脂基电池极板、电磁屏蔽板正成为导电复合材料研究领域的新热点。本文通过添加表面改性及复配后的石墨粉与碳纤维填料,制备了聚酰亚胺高导电性复合材料。

2 实验

2.1 主要原料

M1 聚酰亚胺,南京岳子化工公司,粒径为 $25 \mu\text{m}$, T_g 为 260°C ,密度为 1.35 g/cm^3 ;导电石墨粉(GP),北

京特保导电粉体材料发展中心,ECP-PGR1200,平均粒径 $8 \sim 9 \mu\text{m}$,密度, 0.25 g/cm^3 ,电阻率 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$;碳纤维(CF),北京特保导电粉体材料发展中心,长纤维长度 $5 \sim 6 \text{ mm}$,短纤维 $1 \sim 2 \text{ mm}$,直径 $11 \sim 15 \mu\text{m}$,抗拉强度 $600 \sim 800 \text{ MPa}$,电阻率 $(4 \sim 7) \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,弹性模量 $32 \sim 40 \text{ GPa}$,碳质量分数 $>95\%$;丙酮(分析纯),成都市联合化工试剂研究所;浓硝酸(分析纯),成都市欣海兴化工试剂厂;耐高温硅油作脱模剂,杭州包尔得有机硅有限公司。

2.2 复合材料试样制备

将 GP、CF 分别与适量丙酮置于三颈瓶中,加热至回流温度,保持一定时间,停止加热,经抽滤和真空干燥得溶剂化处理样品。将石墨粉置于马弗炉中, 800°C 加热 $10 \sim 20 \text{ min}$ 得膨胀石墨粉;将短切碳纤维(SCF)以浓硝酸作溶剂常温搅拌、浸泡 $8 \sim 12 \text{ h}$,抽滤干燥,得液相氧化短切碳纤维。将上述填料分别与

收稿日期:2008-12-12;修回日期:2009-01-19

基金项目:中国工程物理研究院军转民重点基金 JM200703

作者简介:刘勇,1980 年出生,硕士,主要从事导电复合材料的研究与应用。E-mail: jg2001584@sohu.com

PI 按比例充分混合,倒入自制多温热模压成型装置中(其中树脂、LCF、GP 需先混炼 10~20 min),升温至 330℃,30 MPa 压力下保压 20 min,冷却脱模,得到导电复合材料试样^[2]。

2.3 体积电阻率的测试

试样的体积电阻率 $\rho_v > 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 时用 ZC36 高阻计(上海精科第六仪表厂)测量,当 $\rho_v < 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 时,采用四探针法利用 PT201 四探针电阻仪测量(上海乾峰电子仪器公司)。

2.4 力学性能测试

采用珠海三思万能电子材料试验机(CMT-O 型),参照 JB/T 9141.3—1999 测试样品的力学性能;采用美国 TA INSTRUMENTS 公司生产的 DMA Q800 测试样品动态力学,三点弯曲模式,升温速率 3℃/min,温度为室温~350℃,固定频率 5 Hz,振幅 0.3 μm 。

2.5 结构形态表征

利用红外光谱观察丙酮处理前后的石墨填料的特征基团变化情况。采用 LEO S440 型(Leica Cambridge LTD)扫描电镜观察 PI/GP、PI/GP/C_f 复合材料的形态和微观结构。

3 结果与讨论

3.1 填料表面处理对复合材料性能的影响

3.1.1 丙酮溶剂化处理

从图 1 可看出,未处理试样在 905.4 cm^{-1} 处有环氧特征峰,而经丙酮处理后的石墨粉环氧特征峰消失。

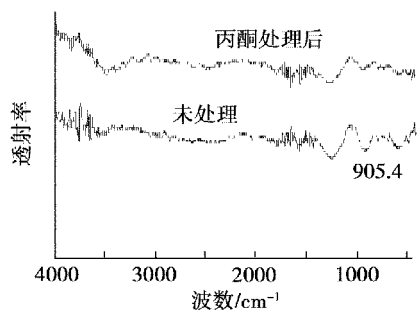


图 1 石墨溶剂化处理及未处理的红外光谱
Fig. 1 IR of graphite fillers treated or not with solvent

这因为石墨在制备过程中表面黏附有环氧类化

合物,随着填料含量的增加,环氧基团的交联使 GP 的层状导电结构受到影响,阻碍了载流子的有效流动,从而使复合材料的导电性能降低,而丙酮处理使环氧类化合物溶解^[3]。

3.1.2 高温气相氧化处理

经高温氧化后的 GP 为填料制备的复合材料的导电性能明显提高(图 2),曲线①电阻率明显高于曲线②。这可能是高温膨胀导致 GP 层间距急剧扩大,使树脂基体更容易插入,增强了石墨与 PI 树脂之间的相容性,使导电性提高。

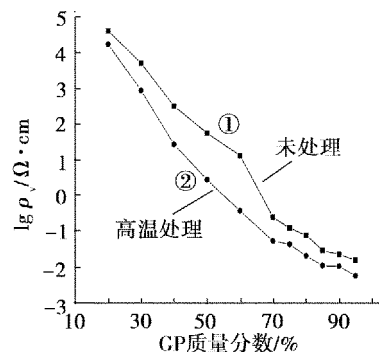


图 2 石墨粉高温处理前后的 PI/GP 复合材料电阻率变化
Fig. 2 Change of PI/GP composites' resistivity with graphite fillers after treatment at high temperature or not

3.1.3 常温液相氧化处理

对碳纤维用浓硝酸氧化处理后,复合材料的导电与力学性能有明显变化(表 1)。填料 GP 高温处理、SCF 浓硝酸处理前后的弯曲强度、破坏载荷力均出现大幅下降。可知浓硝酸的氧化使碳纤维表面产生腐蚀坑状或钩状堑壕,有利于碳纤维粒子表面积增大和相互接触;而片状 GP 的高温氧化导致石墨层间网络空隙增大,使树脂基体与碳纤维更容易插入,从而增强三者之间的相容性,宏观表现为导电性提高,但是由于高温膨胀使石墨微粒的空洞增多,更易产生应力集中从而使复合材料的力学性能降低。此外,过多的碳纤维加入,容易引起团聚,使纤维浮于基体树脂表面,降低其与基体树脂间的相容性,进而降低导电性^[4]。如表 1 所示,PI 质量分数为 20% 时,SCF 含量的增加使复合材料的电阻率升高。

表 1 填料液相氧化处理前后的复合材料电阻率变化

Tab. 1 Change of composites resistivity (fillers tread by liquid oxidation or not)

配 方	成分质量分数/%			体积电阻率/ $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$		弯曲强度/MPa		最大破坏载荷/N	
	PI	GP	SCF	处理前	处理后	处理前	处理后	处理前/ 10^3	处理后
1	20	80	0	8.22	0.817	33.6	12.1	3.21	11.4
2	20	75	5	31.6	2.27	26.3	17.3	2.89	13.9
3	20	70	10	52.8	1.52	54.6	48.3	3.25	49.5
4	20	65	15	73.5	4.34	42.7	27.9	4.90	27.3
5	20	60	20	3.54	5.43	39.5	36.4	3.42	36.1

3.2 填料质量分数对复合材料性能的影响

填料质量分数的增加必然导致复合材料的电阻率降低,突降至渗流阈值后电阻率随填料含量的增加下降不明显,如图2所示。描述大多数两相复合材料电导率与导电填料体积分数之间关系的 GEM 经典方程为:

$$\frac{(1-\Phi)(\sigma_m^{1/t}-\sigma_f^{1/t})}{\sigma_m^{1/t}+A\sigma_f^{1/t}}+\frac{\Phi(\sigma_f^{1/t}-\sigma_m^{1/t})}{\sigma_f^{1/t}+A\sigma_m^{1/t}} \quad (1)$$

式中, $A=(1-\Phi_c)/\Phi_c$, Φ 和 Φ_c 分别为导电填料的体积分数和临界体积分数; σ 、 σ_m 和 σ_f 分别为复合材料、基体和导电填料的电导率, t 为特性参数^[5]。这里令 $\rho_m=1/\sigma_m$, $\rho_f=1/\sigma_f$, 且基体电导率 σ 趋于零, 上式可以变形为:

$$\rho_m = \rho_f \left(\frac{1-\Phi_c}{\Phi-\Phi_c} \right)^t \quad (2)$$

由于上式较复杂, 采用线性方程拟合。假设 $\lg \rho_m = a_3 \Phi^3 + a_2 \Phi^2 + a_1 \Phi^1 + a_0$, 由于 ρ_m 数值比较大, 先取对数, 根据 matlab 拟合计算, 得

$$a_3 = -41.2027, a_2 = 78.7847, a_1 = -47.0380, a_0 = 7.4958 \text{ 则}$$

$$\rho_m = 10^{-41.2027\Phi^3 + 78.7847\Phi^2 - 47.0380\Phi + 7.4958} \quad (3)$$

将表2值代入(4)式, 可得 ρ_m 不同值, 并将 $\rho_f = 10^{-3}$ 代入式(2), 联立解方程, 可得

$$\begin{aligned} \Phi_c &= 0.1904 \\ t &= 2.8 \end{aligned} \quad (4)$$

通过上述计算, 发现 GP 填充的高分子导电复合材料同样适用 GEM 方程, 而特性参数 t 为 2.8, 参考文献[6], 考虑到 GP 粒子微观结构不同于炭黑葡萄串状三维结构, 可以进一步计算 GP、PI 的退磁系数 $L_\phi = 0.068, L_f = 0.711$, 由于 $L_\phi < 1/3$ 且 $L_f > 1/3$, 可知导电相石墨粒子垂直于电场方向, 即石墨层状微观结构横向铺展, 这与其 SEM 图像相符(图3)。

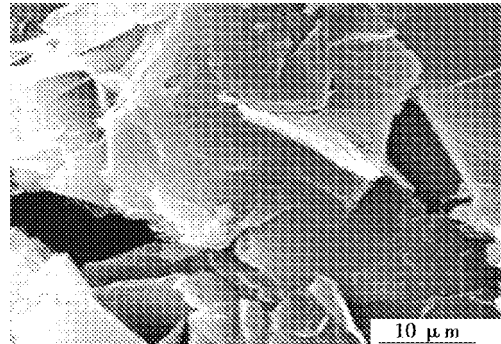


图3 PI(20%)/GP(80%)扫描电镜图
Fig.3 SEM image of PI(20%)/GP(80%) composites

由于碳纤维既具有导电性能, 又能极大提高复合材料的力学性能, 所以将 CF 与 GP 填料按一定比例进行复配混合, 模压成型, 得到的试样较 PI/GP 而言, 其导电性能有一定程度的降低但力学性能普遍增强, 见表1。但通过进一步实验, 我们发现采用 LCF 取代 SCF 做填料, 其力学性能与导电性能有明显提高, 见表2。

表2 LCF/PI/GP 的电阻率与填料的关系

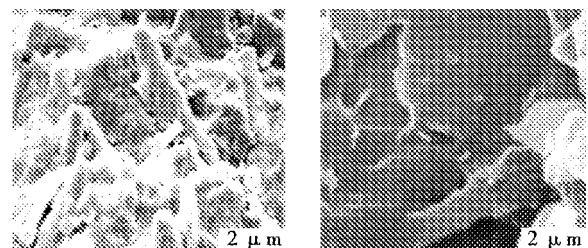
Tab.2 Relationship between weight content and volume resistivity of LCF/PI/GP composites

配 方	成分质量分数/%			体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	弯曲强度/MPa	压缩强度/MPa	最大破坏载荷/kN
	PI	GP	LCF				
6	0	80	20	9.40×10^{-2}	43.6	55.3	5.21
7	5	75	20	1.87×10^{-1}	45.0	42.7	3.60
8	10	70	20	2.73×10^{-1}	48.7	55.9	4.26
9	15	65	20	5.68×10^{-1}	70.7	48.4	5.25
10	20	60	20	1.83	54.0	57.3	4.25

3.3 填料尺寸对复合材料性能的影响

LCF 在复合材料体系中更容易相互搭接形成导电通道, 而且 LCF 由于具有较高模量, 所以其力学性能也要明显好于 SCF 填充的复合材料。

见图4, SCF 粒径较小, 多浮于石墨和树脂表面, 少量插入到石墨层状结构中, 且为不连续随机分布, 增强作用较弱, 而图4中 LCF 在树脂基体中呈取向分布, 且相互搭接, 增强作用较强^[7]。



(a) 配方10 (b) 配方5

图4 长碳纤维和短切碳纤维复合材料扫描电镜图
Fig.4 SEM images of LCF and SCF

3.4 不同填料复合材料性能的 DMA 测试

在 高分子导电复合材料体系中,界面对复合材料动态力学性能的影响可以通过改变聚合物的 T_g 及阻碍聚合物大分子链侧基旋转或主链局部运行间接地表现出来;而复合材料储能模量 (E') 和损耗模量 (E'') 的变化可以表征界面的粘接强度,进而描述复合材料结构、分子运动、界面状态和性能^[8]。通过分析图 5,可看出单一 PI 树脂的 E'' 在其 T_g (260℃) 附近显著降低,而其余四种复合材料 E'' 、 E' 都远高于 PI 树脂,尤其是配方 8 与配方 9 的 E'' 远大于配方 1 与配方 3 的,表明 CF、GP 复配后填充的导电复合材料其界面粘接力增强。

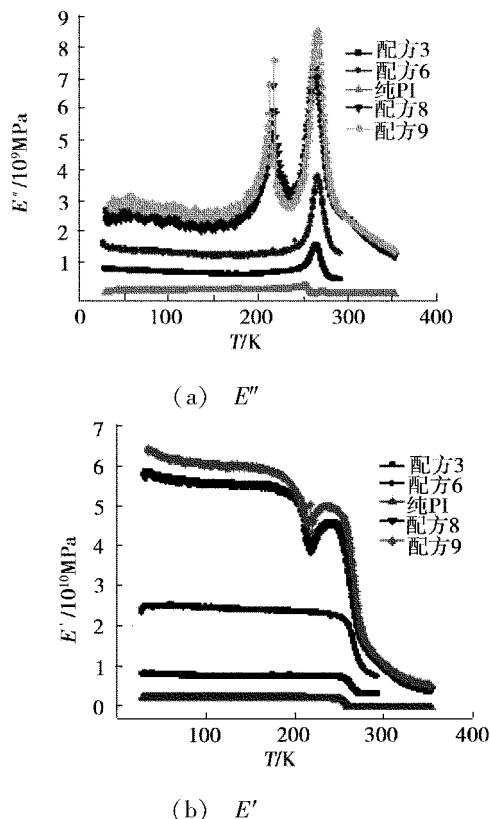


图 5 不同复配比例及处理方式的复合材料 DMA 曲线对比

Fig.5 DMA curves of composites by different treatment and different mixture proportion

这是因为,高温处理后的膨化 GP 体积较大,且石墨层间距增大,结果 PI 在其内部形不成连续的基体,由于膨化石墨内部的疏松结构在高温时有利于 PI 大分子的运动,也使其力学性能低于另三种复合材料体系^[9]。LCF 填充的复合材料 E'' 出现两个峰值, E' 出现反弹,第一峰值是由于 PI 玻璃化次级 β 转变引起的,而第二峰值表明 PI 大分子链段被 LCF、GP 填充粒子束缚了运动,导致温度升高到 T_g 时才达到最大损耗,对应于 E' 有同样结论^[10]。这些都说明,无论是 LCF、SCF、GP 的单一填充还是复配,复合材料的 E'' 与 E' 都

显著提高,且最大峰值都高于 PI 的 T_g 。而界面强度的高低进一步影响了复合材料的力学和导电性能。

4 结论

(1) 以热塑性聚酰亚胺树脂为基体,通过填充片状导电石墨粉、导电碳纤维制备的高分子导电复合材料,其体积电阻率可达 $1.52 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,弯曲强度达 48 MPa。

(2) PI 基高导电复合材料的导电性能与导电填料的种类、质量分数、表面处理后的分散情况等有关。由石墨-碳纤维组成的复合填料的导电材料较单一填料石墨填充体系综合性能更佳;导电填料的质量分数控制在 80%,其中 LCF 质量分数控制在 10%,GP 质量分数控制在 70% 时具有最佳的导电和力学性能。

(3) 通过 GEM 方程拟合求得 GP 渗流阈值等特征参数,临界体积分数 $\Phi_c = 0.1904$,参数 $t = 2.8$,并推出片状石墨粉渗流状态下导电通路的形成类似于炭黑导电链结构。

(4) 通过 DMA 分析,LCF、SCF、GP 的填充使复合材料的 E'' 与 E' 显著提高,表明其界面粘接强度增大,宏观表现为力学与导电性能提高。

参考文献

- 1 龚文化,曾黎明. 聚合物基导电复合材料研究进展. 化工新型材料,2002;30(4):38~40
- 2 陶景超,李飞,倪红军等. 质子交换膜燃料电池用双极板材料及制备工艺的研究进展. 材料导报,2005;19(3):83~85
- 3 刘勇,邓建国等. 聚苯并噁嗪基高导电复合材料的电性能研究. 材料导报,2008;纳米新材料特辑《XII》:208~212
- 4 王彦明,王威强. 碳纤维增强酚醛树脂/石墨复合材料双极板的低温热模压试验研究. 材料科学与工程学报,2006;24(2):219~221
- 5 王鹏,丁天怀等. 炭黑填充型导电复合材料的压阻计算模型及实验验证. 复合材料学报,2004;21(6):34~38
- 6 益小苏. 复合导电高分子材料的功能原理. 北京:国防工业出版社,2004:3~10
- 7 阴强,李爱菊. 碳纤维增强酚醛树脂/石墨双极板复合材料性能及其界面结合. 现代化工,2007;27(1):47~48
- 8 贾志东,郝艳捧等. 基于力学损耗和介质损耗参数分析大型发电机主绝缘的老化特征. 中国电机工程学报,2000;20(11):1~4
- 9 高乃奎. EPD/AI(OH)₃ 复合材料界面效应的研究. 西安:西安交通大学出版社,1999
- 10 胡福增,郑安呐等. 聚合物及其复合材料的表界面. 北京:中国轻工业出版社,2001

(编辑 吴坚)