

环氧树脂基复合材料的正温度系数特性

覃迎峰¹,刘仿军^{2*},黄 榕²

1. 深圳市长园维安电子有限公司,广东 深圳 518106;

2. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:以环氧树脂为基材,以导电碳黑为填料,制备了具有正温度系数特性(PTC)的热固性导电复合材料.探讨了固化剂的种类,环氧树脂基体的种类等对环氧树脂基导电复合材料 PTC 特性的影响.当以 E-51 为基体树脂,以 VXC200 为导电碳黑,树脂和碳黑用量相同时,不同种类固化剂制备的环氧树脂基导电复合材料的 PTC 强度不同,其中当固化剂为甲基六氢邻苯二甲酸酐时,所得的导电复合材料的 PTC 强度最大.当以环氧树脂 E-51 为基材,以甲基四氢邻苯二甲酸酐为固化剂,以导电碳黑 VXC200 为导电填料制备的环氧树脂基导电复合材料具有很高的 PTC 强度,阻值随温度变化在 130℃ 附近发生阶跃性变化,由 2.7 欧姆上升到几百欧姆,温度恢复到室温时,阻值恢复到初始值附近,具有可恢复性.

关键词:导电碳黑;环氧树脂;正温度系数特性

中图分类号:TQ323.5

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.07.012

0 引 言

具有正温度系数(Positive Temperature Coefficient, PTC,下同)特性的导电复合材料因其电阻率随着温度的升高而显著增加,当故障排除后 PTC 温度降低,其阻值又恢复到初始的低阻值状态,可反复使用不需要更换的特点,其主要应用于过流保护元件、自限温加热电缆等领域.其中过流保护元件的基材主要是以热塑性材料为主,如以 PE、PVDF 等,这类高分子 PTC 广泛应用在通讯设备、电池、电动玩具、汽车电子、工业控制等行业.

尽管用热塑性聚合物制作 PTC 材料有很多的优势,如材料易取,加工方便,结晶度高,容易制得高 PTC 强度的材料等,但它们也存在一些不足之处,比如使用的开关温度高(受聚合物熔点或软化点控制),室温及较低温度下都是硬固体材料,有明显的热滞后现象等,这些均限制了导电材料的应用范围^[1-2].而鉴于扩大 PTC 导电复合材料的应用范围,开发以热固性材料为基体的 PTC 材料具有十分重要的意义.

环氧树脂是一种最通用的热固性材料,原料易得,以其为基材制得的产品形态可以是固体,也

可以是液体,方便使用,容易制得.以其作为基材制得的导电复合材料可以以液体形式像涂料一样的使用,能极大地扩大 PTC 材料的使用范围.最近有很多研究表明,环氧树脂基复合材料也能具有 PTC 效应^[3-4].而影响环氧树脂基导电复合的材料 PTC 特性的因素有很多^[5-6],主要包括固化剂的种类,环氧树脂的结构和种类、稀释剂的用量以及成型工艺等.本研究主要探讨了固化剂的种类、环氧树脂的种类对环氧树脂基导电复合材料 PTC 特性的影响,为环氧树脂基导电复合材料性能的提高和应用提供基础.

1 试验部分

1.1 试验原料

环氧树脂:工业级,牌号为 E-51, E-44, 4080E, E128;固化剂:低分子聚酰胺(工业级)、三亚乙基四胺(工业级)、甲基四氢邻苯二甲酸酐(工业级)、甲基六氢邻苯二甲酸酐(工业级)、十二烯基琥珀酸酐(简称 DDSA)(分析纯);稀释剂:乙酸乙酯(工业级),丙酮(分析纯);碳黑:VXC200(工业级),卡博特公司;表面处理剂:硅烷偶联剂 A151(工业级),德国 Degussa 公司.

收稿日期:2014-04-21

作者简介:覃迎峰(1979-),女,湖北松滋人,工程师,硕士.研究方向:高分子 PTC 材料的研发.*通信联系人

1.2 试验仪器

高速搅拌机:100-6500 r/min,上海标本模型厂;真空干燥箱:ZK-025 型,上海实验仪器厂;电热恒温鼓风干燥箱:DGF3006N,重庆永恒实验仪器厂;天平:BH-300 高精度天平,DiV:0.01 g,衡之宝电子有限公司;RT 性能测试仪:ZWX-B PT-CR R-T 特性测试仪,华中科技大学.

1.3 样品制备

先将导电碳黑进行表面预处理,即采用硅烷偶联剂加入到导电碳黑中进行预混后待用,然后将预处理过的导电碳黑加入到环氧树脂中,采用高速搅拌机进行搅拌分散,再加入固化剂,高速搅拌均匀,酰胺类的固化剂需要边搅拌边冷却,将混合好的物料加入金属箔如铜箔或者镍箔糙化面上,用涂布器或者滚刷涂布成厚度为 0.2 mm 左右的一层,然后放入铜箔或者镍箔(糙化面朝下),结构如图 1 所示,将其放入到模具中压平,放入真空干燥箱中进行抽真空固化,酸酐类的固化剂固化温度为 170 ℃,时间 3 h,酰胺类的固化剂固化温度 60 ℃,时间 3 h. 固化后得到测试片材,将其分切为 8 mm×8 mm 的实验小片进行测试.

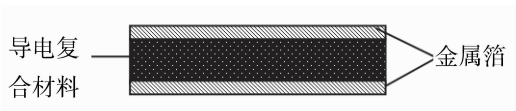


图 1 导电复合材料涂覆截面示意图

Fig.1 Schematic cross section of coated conductive composites

1.4 性能测试

测量实验小片的厚度和阻值,并将其放入到 R-T 特性测试仪中进行 RT 特性测试.

PTC 强度主要指升阻比,亦称 PTC 因子. 通常将材料的最大电阻率 ρ_{max} 与室温电阻率 ρ_0 之比的对数值定义为升阻比,计算公式如下:

$$PTC \text{ 强度} = \lg(\rho_{max} / \rho_0)$$

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂基复合材料的 PTC 特性

采用 E-51 环氧树脂,固化剂为甲基四氢邻苯二甲酸酐,碳黑为 VXC200,质量比为 1 : 0.85 : 0.6,按照 1.3 所述的方法制备样品,将样品放入到 R-T 特性测试仪中进行 RT 特性测试,图 2 为

其测试的 R-T 曲线图.

由图 2 可见,该环氧树脂基复合材料具有较明显的 PTC 特性,阻值随着温度的变化在 130 度附近发生阶跃性的变化,从初始的 2.7 Ω 上升到几百欧. 测试完后,温度恢复到室温测阻值为 3.5 Ω ,阻值恢复到了初始阻值附近,具有可恢复的特性. 这个可能与环氧树脂与固化剂反应后形成的三维网状结构有很大关系,在常温下,导电碳黑粒子在基材中形成导电网络使材料具有较好的导电性,而当温度升高时,基材内部分子链运动加大,体积膨胀,导电碳黑粒子间距离增大,阻值升高,等温度升高到一定程度基材分子链聚集态结构发生急剧变化时,内部应力使得导电网络发生破坏^[7],阻值呈现高阻状态;而当温度降低时,基材的分子链聚集态结构也逐渐恢复到常温状态,导电网络重新形成,阻值恢复到低阻状态.

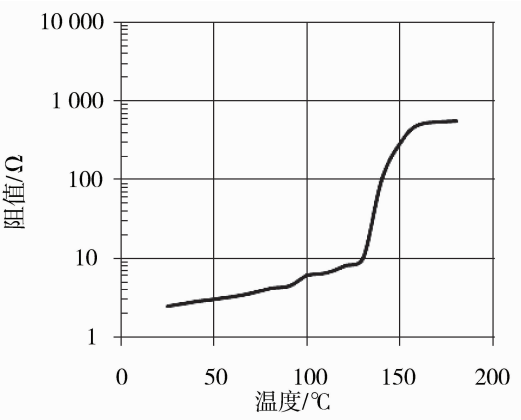


图 2 环氧树脂基导电复合材料的 R-T 曲线图

Fig.2 R-T curves of samples of epoxy conductive composites material

2.2 环氧树脂结构对环氧树脂基复合材料 PTC 特性的影响

为了了解环氧树脂的结构对环氧树脂导电复合材料的 PTC 特性的影响,本研究选取了不同牌号的环氧树脂进行了研究,选择甲基六氢邻苯二甲酸酐作为固化剂,按照 1.3 所述的方法制备样品,环氧树脂及导电碳黑的质量比为 1 : 0.6,分别选取了 E-51、E-44、4080E、E-128 这 4 种环氧树脂进行了实验对比,固化剂根据环氧树脂的不同环氧值而定,如表 1 所示,按照 1.3 所述的方法制备样品,将样品放入到 R-T 特性测试仪中进行 R-T

特性测试,图 3 为其测试的 R-T 曲线图。

表 1 不同环氧树脂基材的样品编号以及质量配比
Table 1 The sample number of different types of epoxy resins and the mass ratio

试验 编号	环氧树 脂名称	环氧值 (eq/100g)	$m(\text{树脂}):m[\text{固化剂(按实际含量)}]:m(\text{导电碳黑})$
B1	E-51	0.51	1 : 0.86 : 0.6
B2	E-44	0.44	1 : 0.75 : 0.6
B3	4080E	0.47	1 : 0.79 : 0.6
B4	E-128	0.55	1 : 0.92 : 0.4

结合图 3 和表 1 的数据对比,可以发现,几种环氧树脂基导电复合材料的 PTC 强度大小关系为 $E51 > 4080E > E44 > E128$,这可能与环氧树脂的基材的环氧值大小有一定关系^[5]。环氧值较大的,其相对分子质量小,使得其与导电碳黑之间的作用力较强,导电碳黑在基材中分布也较均匀,在温度升高时,复合材料内部导电碳黑容易随着基材内部分子链聚集状态的破坏而聚集,使得导电网络形成一个无序的状态,致使导电复合材料的阻值升高到一个较高的状态。而导电复合材料的 PTC 强度最低的是以 E-128 为基材的导电复合材料,这可能与 E128 树脂本身的环氧值过高有一定关系。

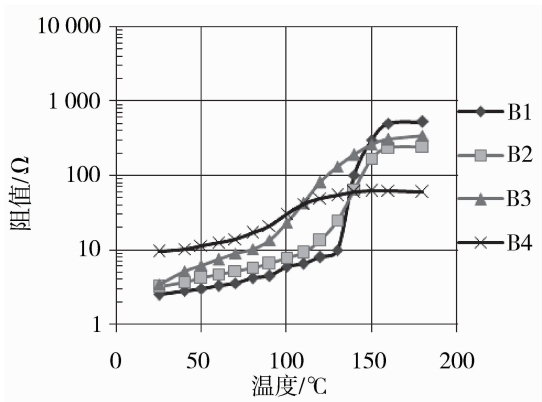


图 3 不同环氧树脂基材样品的 R-T 曲线图

Fig.3 R-T curves of samples of different epoxy resins

2.3 固化剂种类对环氧树脂基复合材料 PTC 特性的影响

为了研究固化剂种类对环氧树脂基导电复合材料 PTC 特性的影响,本研究采用 E-51 环氧树脂,碳黑为 VXC200,选用酸酐类的固化剂和酰胺

类的固化剂做比较研究. 酸酐类的固化剂选用了甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、十二烯基琥珀酸酐,酰胺类的固化剂选用了低分子聚酰胺和三亚乙基四胺,环氧树脂与导电碳黑的质量比为 1 : 0.6,固化剂的量根据其活泼氢的量来定,如表 2 所示. 分别按照 1.3 所述的方法制备样品,将样品放入到 R-T 特性测试仪中进行 R-T 特性测试,图 4 为其测试的 R-T 曲线图。

表 2 不同固化剂的样品编号以及质量配比
Table 2 The sample number of different types of curing agent and the mass ratio

试验 编号	固化剂 名称	$m(\text{树脂}):m[\text{固化剂(按实际含量)}]:m(\text{导电碳黑})$
A1	甲基六氢邻苯二甲酸酐	1 : 0.86 : 0.6
A2	甲基四氢邻苯二甲酸酐	1 : 0.85 : 0.6
A3	十二烯基琥珀酸酐	1 : 1.5 : 0.6
A4	低分子聚酰胺	1 : 0.4 : 0.6
A5	三亚乙基四胺	1 : 0.15 : 0.6

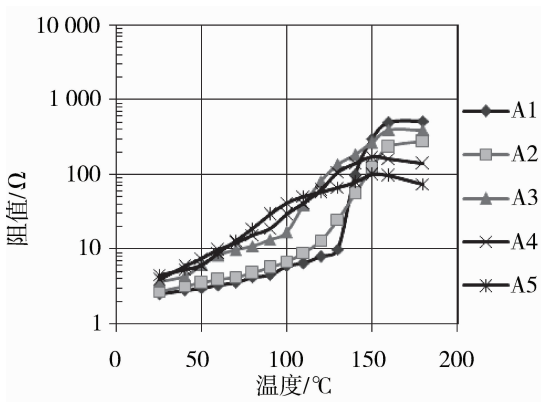


图 4 不同固化剂样品的 R-T 曲线图

Fig.4 R-T curves of samples with different curing agents

表 3 初始与试验完冷却到常温的阻值
Table 3 Initial resistance and tested resistance after cooled to room temperature

试验 编号	初始阻值/Ω	R-T 测试后冷却到 常温的阻值/Ω
A1	2.5	3.1
A2	2.7	3.5
A3	2.9	4.6
A4	3.9	121
A5	4.5	72

结合图 4 和表 2 的数据对比,可以发现,酸酐

类的固化剂整体比酰胺类的固化剂的 R-T 强度高,其中固化剂为甲基六氢邻苯二甲酸酐时,导电复合材料的 R-T 强度最高,接近 2.5 个数量级,转折点较明显,约 130 ℃左右;甲基四氢邻苯二甲酸酐的样品的 R-T 曲线的 R-T 强度次之,约 2 个数量级,转折点范围较宽,在 120 ℃左右;十二烯基琥珀酸酐的样品 R-T 曲线显示转折点不是很明显,其 R-T 强度约为 2 个数量级,较甲基四氢邻苯二甲酸酐的样品的 R-T 曲线稍高一点;低分子聚酰胺和三亚乙基四胺的样品的转折点不是很明显,前者 RT 强度约为 2 个数量级,后者更低,约为 1 个数量级.结合图 4 和表 3 的数据可见,固化剂为酰胺类的样品初始阻值较高,其转折温度不明显,在高温段有负温度系数效应(Negative Temperature Coefficient, NTC,下同)现象,而且冷却后阻值仍然很高,不能恢复;而酸酐类的固化剂的样品冷却后阻值可以恢复,甲基六氢邻苯二甲酸酐的 RT 特性最好.这可能与所选的酸酐类的固化剂与环氧树脂的环氧基团反应后形成的分子链的规整度、分子链之间的相互作用力的大小,以及极性基团与导电碳黑之间的作用力大小等有一定关系.

3 结 语

a. 以 E-51 为环氧树脂基材,固化剂为甲基四氢邻苯二甲酸酐的导电复合材料具有明显的 PTC 效应,阻值随着温度的变化在 130 ℃附近发生跳跃性的变化;测试完后,温度恢复到室温,阻值恢复到初始值附近,具有可恢复性.

b. 当导电碳黑牌号相同,导电碳黑与树脂的质量比相同时,几种环氧树脂基材的导电复合材料的 PTC 强度为 E51 > 4080E > E44 > E128.

c. 在以 E-51 环氧树脂,碳黑为 VXC200 为导电碳黑的配方体系中,树脂和碳黑的量固定,不同种类的固化剂制备的环氧树脂导电复合材料的 PTC 强度情况为 甲基六氢邻苯二甲酸酐 > 十二烯基琥珀酸酐 > 甲基四氢邻苯二甲酸酐 > 低分子聚酰胺 > 三亚乙基四胺;且固化剂为酰胺类的样品初始阻值较高,其转折温度不明显,在高温段有

NTC 现象,而且冷却后阻值仍然很高,不能恢复;而酸酐类的固化剂的样品冷却后阻值可以恢复.

致 谢

感谢武汉工程大学材料科学与工程学院为本实验提供的平台.

参考文献:

- [1] 万影,张力,闻狄江. 丁腈橡胶/导电粒子复合材料的正温度系数(PTC)特性[J]. 材料开发与应用, 1997,12(6):16-20.
WAN Ying, ZHANG Li, WEN Di-jiang. Positive temperature coefficient(PTC) effects of conductive particles/butadiene nitrile rubber composites [J]. Development and Application of Materials, 1997,12(6):16-20. (in Chinese)
- [2] 林海平,赵文元,陈滇宝. 炭黑填充聚合物基 PTC 材料的研究进展[J]. 弹性体,2004, 14(1):51-56.
LIN Hai-ping, ZHAO Wen-yuan, CHEN Dian-bao. Study on the development of PTC polymer material filled carbon black[J]. China Elastomerics. 2004, 14(1):51-56. (in Chinese)
- [3] RANJIBAR Z, RASTEGAR S. Morphology and electrical conductivity behavior of electro-deposited conductive carbon black-filled epoxy dispersions near the insulator-conductor transition point[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2006,290(1-3):186-193.
- [4] BOITEUX G, FOURNIER J, ISSOTIER D, et al. Conductive thermoset composites: PTC effect[J]. Synthetic Metals,1999,102(1-3):1234-1235.
- [5] 李红艳,季铁正,张教强,等. 炭黑/环氧树脂复合材料阻温特性研究[J]. 中国胶黏剂,2011,20(8):464-467.
LI Hong-yan, JI Tie-zheng, ZHANG Jiao-qiang, et al. Study on resistance-temperature characteristic for carbon black/epoxy resin composites[J]. China Adhesives, 2011,20(8):464-467. (in Chinese)
- [6] 宋文超,季铁正,李博,等. 炭黑/环氧树脂复合材料导电行为的研究[J]. 中国胶黏剂,2010,19(10):15-19.
SONG Wen-chao, JI Tie-zheng, LI Bo, et al. Study on electric conductivity behavior of carbon black/ep-

oxy resin composite[J]. China Adhesives, 2010, 19 (10):15-19. (in Chinese)

[7] 李荣群,李威,苗金玲,等. 高分子 PTC 材料的一种新理论模型[J]. 高分子材料科学与工程,2003,19 (5):42-45.

LI Rong-qun, LI Wei, MIAO Jin-ling, et al. A new physical model for polymeric PTC materials[J]. Polymer Materials Science and Engineering. 2003, 19 (5):42-45. (in Chinese)

Positive temperature coefficient characteristic of epoxy-based conductive composites

QIN Ying-feng¹, LIU Fang-jun², HUANG Rong²

1. Shenzhen Changyuan Wayon Electronic Co., Ltd., Shenzhen 518106, China;
2. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: The thermosetting conductive composites were prepared with epoxy as base resin and conductive black as filler. The effects of curing agents and epoxy resins on the positive temperature coefficient (PTC) characteristic of the epoxy-based conductive composites were discussed. When the contents of base resin and conductive black are same, the values of PTC strength prepared with the different curing agents are different. The highest PTC strength can be obtained when methyl tetrahydro phthalic anhydride is used as the curing agent. In the case of epoxy resin E-51 as a matrix, methyl tetrahydro phthalic anhydride as a curing agent, VXC200 conductive carbon black as a conductive filler, the as-prepared conductive epoxy composites have high PTC strength. The electrical resistance of the composites is changed sharply from 2.7 ohms to hundreds of ohms at about 130 ℃. Moreover, the composites return to the initial state with the lower electrical resistance when the temperature is decreased to room temperature.

Keywords: conductive carbon black; epoxy resin; positive temperature coefficient characteristic

本文编辑:龚晓宁