



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113736112 B

(45) 授权公告日 2022. 09. 23

(21) 申请号 202110958533.0

C08L 63/00 (2006.01)

(22) 申请日 2021.08.20

C08L 67/00 (2006.01)

C08K 7/18 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113736112 A

审查员 崔淑芹

(43) 申请公布日 2021.12.03

(73) 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园

专利权人 南京电气高压套管有限公司

(72) 发明人 何金良 胡军 石玉秉 袁之康

刘立宝 黄智文 孙岗

(74) 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理

有限公司 11246

专利代理师 张文宝

(51) Int. Cl.

C08J 5/04 (2006.01)

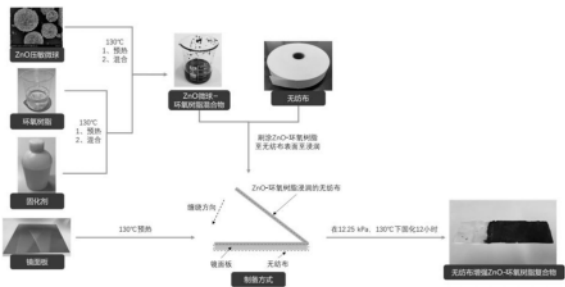
权利要求书1页 说明书5页 附图9页

(54) 发明名称

一种聚合物纤维布增强的ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了属于复合材料技术领域的一种聚合物纤维布增强的ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料的制备方法。所述制备方法采用湿法缠绕的方法,以表面光滑的镜面板为聚合物纤维布缠绕模具,将处于黏流状态的ZnO压敏微球-环氧树脂混合物刷涂于聚合物纤维布上下表面,然后将刷涂后的聚合物纤维布缠绕于模具表面后固化得到;由于聚合物纤维布充分发挥防止ZnO压敏微球沉降的效果,使得制备得到的复合材料中ZnO压敏微球在材料内部均匀分布。与此同时,ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料表现出良好的非线性电导特性:在低电场下表现出良好的绝缘性能,随着电场的提升,电流密度快速提升。



1. 一种聚合物纤维布增强的ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法采用湿法缠绕的方法,以表面光滑的镜面板为聚合物纤维布缠绕模具,将处于黏流状态的ZnO压敏微球-环氧树脂混合物刷涂于聚合物纤维布上下表面,然后将刷涂后的聚合物纤维布缠绕于模具表面,在保压状态下固化得到;

由于聚合物纤维布发挥防止ZnO压敏微球沉降的效果,使得ZnO压敏微球在复合材料内部均匀分布;ZnO压敏微球的粒径为20-80 μm ;聚合物纤维布表面具有10-60 μm 的孔隙,单根纤维的直径为15-25 μm ;

所述ZnO压敏微球-环氧树脂混合物的制备过程为:

1) 分别将环氧树脂基体、固化剂、ZnO微球、涂抹脱模剂的镜面板置于干燥箱中干燥、预热;

2) 将环氧树脂与固化剂在保温状态下混合,并加入ZnO微球,搅拌均匀后获得,ZnO压敏微球-环氧树脂混合物;其中ZnO压敏微球-环氧树脂混合物中,环氧树脂与固化剂的质量比为100:38;ZnO微球体积分数为30%-50%。

2. 根据权利要求1所述一种聚合物纤维布增强的ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在于,对所述复合材料进行电导测试。

3. 根据权利要求1所述一种聚合物纤维布增强的ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在于,保压过程中施加的压力为5-20 kPa;控制复合材料整体厚度为0.3~3.0 mm;每相邻的两层纤维布的间距为100-300 μm 。

4. 根据权利要求1所述一种聚合物纤维布增强的ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在于,ZnO压敏微球粒径与聚合物纤维布孔隙直径的比例在1.2-2:1之间。

5. 根据权利要求1所述一种聚合物纤维布增强的ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在于,所述ZnO压敏微球-环氧树脂混合物中,ZnO微球体积分数为35%、40%或45%。

6. 根据权利要求1所述一种聚合物纤维布增强的ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在于,所述ZnO压敏微球能替换为 Bi_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Sb_2O_3 或 SiO_2 微球。

一种聚合物纤维布增强的ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于复合材料技术领域,尤其涉及一种聚合物纤维布增强的ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 材料制备是实现非线性复合材料应用于高压设备的关键环节。ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料兼具环氧树脂的高机械强度、耐老化性能以及ZnO压敏微球大范围可调的非线性电学性能而得到学界的广泛关注。已有学者先后将ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料用作高温超导电缆的应力锥,航天器材料、GIL绝缘子表面涂层等,用以改善电场分布以及抑制电荷积聚。

[0003] 然而,由于ZnO压敏微球与环氧树脂基体存在密度差异且环氧树脂在固化前具有良好的流动性,在ZnO-环氧树脂复合材料的制备过程中,不可避免地会出现ZnO压敏微球沉降问题,从而影响填料在基体中分布的均匀性,进一步影响复合材料性能。有学者提出以四针状ZnO晶须作为第二填料抑制ZnO压敏微球沉降,也有学者通过在环氧树脂固化前期不停搅拌的方式防止ZnO沉淀。然而,上述方法分别对填料类型及制作工艺提出了更高的要求,在工程应用中具有较大的局限性。因此,亟待提出一种复合材料的方法,在避免颗粒沉降,使其均匀分布的同时,同时兼具良好的电学性能。

发明内容

[0004] 为了解决上述问题,本发明提出了一种聚合物纤维布增强的ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料的制备方法,所述制备方法采用湿法缠绕的方法,以表面光滑的镜面板为聚合物纤维布缠绕模具,将处于黏流状态的ZnO压敏微球-环氧树脂混合物刷涂于聚合物纤维布上下表面,然后将刷涂后的聚合物纤维布缠绕于模具表面,在保压状态下固化得到;

[0005] 由于聚合物纤维布发挥防止ZnO压敏微球沉降的效果,使得ZnO压敏微球在复合材料内部均匀分布。

[0006] 进一步的,对所述复合材料进行电导测试。

[0007] 采用刷涂后的聚合物纤维布为3-5层;进一步的为3层。

[0008] 采用刷涂后的聚合物纤维布,覆盖缠绕于模具上;具体过程为:用毛刷将ZnO压敏微球-环氧树脂混合物刷涂于聚合物纤维布的上下表面至聚合物纤维布被完全浸润,而后将聚合物纤维布缠绕于镜面板表面;重复上述刷涂操作2次,将被ZnO压敏微球-环氧树脂混合物浸润的聚合物纤维布重叠覆盖缠绕于上一层聚合物纤维布之上,制成具有3-5层聚合物纤维布的复合结构。

[0009] 所述固化过程为:对缠绕完成的磨具表面施加均匀的压力,保压状态下置于干燥箱中固化,干燥箱温度为100-150℃,固化时间为10-15小时。

[0010] 保压过程中施加的压力为5-20kPa;控制复合材料整体厚度为0.3~3.0mm;每相邻

的两层纤维布的间距为100-300 μm 。

[0011] ZnO压敏微球粒径与聚合物纤维布孔隙直径的比例在1.2-2:1之间。

[0012] 进一步的,所述ZnO压敏微球的粒径为20-80 μm ;聚合物纤维布表面具有10-60 μm 的孔隙,单根纤维的直径为15-25 μm 。

[0013] 所述聚合物纤维布具体包括无纺布、聚酯纤维布或涤纶纤维布。

[0014] 所述ZnO压敏微球-环氧树脂混合物的制备过程为:

[0015] 1) 分别将环氧树脂基体、固化剂、ZnO微球、涂抹脱模剂的镜面板置于干燥箱中干燥、预热;

[0016] 2) 将环氧树脂与固化剂在保温状态下混合,并加入ZnO微球,搅拌均匀后获得,ZnO压敏微球-环氧树脂混合物。

[0017] 所述ZnO压敏微球-环氧树脂混合物中,环氧树脂与固化剂的质量比为100:38;ZnO微球体积分数为30%-50%。

[0018] 进一步的,所述ZnO压敏微球-环氧树脂混合物中,ZnO微球体积分数为35%、40%或45%。

[0019] 所述预热时间为0.1~2.0小时,干燥和保温的温度为100~150 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0020] 所述ZnO压敏微球能替换为 Bi_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Sb_2O_3 或 SiO_2 金属氧化物微球。

[0021] 本发明的有益效果在于:

[0022] 1、本发明充分利用聚合物纤维布发挥防止ZnO压敏微球沉降的效果,使得制备得到的复合材料中ZnO压敏微球在聚合物纤维布表面均匀分布,ZnO压敏微球在复合材料不同部位含量无显著差异,克服了ZnO沉降的问题。

[0023] 2、本发明以聚酯纤维布为支撑材料,解决了制备大密度微粒-环氧树脂等热固性复合材料时的填料沉降问题,其操作简单,对微粒形状无特殊要求,保证了复合材料的混合均匀性及复合材料性能的稳定性。

[0024] 3、复合材料中,通过控制固化的压力、颗粒粒径和聚合物纤维布孔隙的大小配合,聚合物纤维布与聚合物纤维布层间均匀分布ZnO压敏微球层,并且使得层间的ZnO压敏微球与聚合物纤维布孔隙略内设置的ZnO压敏微球保持接触,保证复合材料整体中,从厚度方向上,每个ZnO压敏微球两两相连,形成一片式电导通道,保证了复合材料整体的电导性能。

[0025] 4、ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料表现出良好的非线性电导特性:在低电场下表现出良好的绝缘性能,随着电场的提升,电流密度快速提升。

附图说明

[0026] 图1聚合物纤维布增强ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料制备过程;

[0027] 图2(a)和(b)分别为55 μm 和30 μm 的ZnO压敏微球;

[0028] 图3(a)为聚合物纤维布表面形貌,图3(b)为单根纤维形貌;

[0029] 图4为聚合物纤维布增强ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料;

[0030] 图5为ZnO、聚合物纤维布、环氧树脂的热失重曲线;

[0031] 图6为不同位置复合材料的热失重曲线;

[0032] 图7为不同ZnO含量试样的电导特性(J-E)曲线;

[0033] 图8为ZnO压敏微球在环氧树脂中沉降的示意图;

[0034] 图9为本申请ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料中微球均匀分布无沉降状态的结构示意图。

具体实施方式

[0035] 以下结合附图和具体实施例对本发明作进一步的详细说明：

[0036] ZnO压敏微球密度为 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，环氧树脂的密度仅为 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ ，在材料制备过程中将不可避免地出现ZnO压敏微球沉降问题，其沉降效果示于图8。

[0037] 如图9所示，本申请采用的聚合物纤维布孔隙略小于ZnO压敏微球粒径，保证颗粒粒径合适尺寸的ZnO压敏微球，利用聚合物纤维布的网络结构，使ZnO压敏微球能有效的均匀分布在聚合物纤维布孔隙中。

[0038] 用毛刷将ZnO压敏微球-环氧树脂混合物刷涂于聚合物纤维布的上下表面至聚合物纤维布被完全浸润，而后将聚合物纤维布缠绕于镜面板表面；重复上述刷涂操作2次，将被ZnO压敏微球-环氧树脂混合物浸润的聚合物纤维布叠缠于上一层聚合物纤维布之上，制成具有3-5层聚合物纤维布的复合结构。然后对缠绕完成的磨具表面施加均匀的压力，保压状态下置于干燥箱中固化得到复合材料。

[0039] 复合材料中，通过控制固化的压力、颗粒粒径和聚合物纤维布孔隙的大小配合，聚合物纤维布与聚合物纤维布层间均匀分布ZnO压敏微球层，并且使得层间的ZnO压敏微球与聚合物纤维布孔隙略内设置的ZnO压敏微球保持接触，保证复合材料整体中，从厚度方向上，每个ZnO压敏微球两两相连，形成一片式电导通道，保证了后续复合材料整体的电导性能。

[0040] 聚合物纤维布层间均匀与聚合物纤维布孔隙内分布的ZnO压敏微球二者协同配合，使整体制备得到的复合材料能有效防止ZnO压敏微球沉降导致的复合物内部填料分布不均问题，同时避免因纤维布孔隙过小导致的ZnO压敏微球间接触不良的问题。

[0041] 通过测定不同部位复合材料的热重分析结果(TGA)，进一步印证了复合材料内部ZnO压敏微球含量一致性和均匀性。

[0042] 实施例1

[0043] 1.1原料

[0044] 环氧树脂基体为Hunstman CT5531，固化剂为Hunstman HY5533-1。无纺布由丹阳市沃德立电工材料有限公司提供，布宽4cm，厚度0.06mm，单卷长度500m。氧化锌微球采用固相烧结法制备，其配方包括ZnO, Bi_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , Sb_2O_3 , SiO_2 等金属氧化物，其中ZnO质量分数为99.9%，微球粒径在20-80 μm ，密度为 $5.01\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0045] 1.2制备流程

[0046] 本文采用湿法缠绕制备聚合物纤维布增强的ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料，如图1所示，以表面光滑的镜面板为聚合物纤维布缠绕模具，将处于黏流状态的ZnO压敏微球-环氧树脂混合物刷涂于聚合物纤维布表面，将聚合物纤维布缠绕于模具表面后固化制成，具体制备流程如下：

[0047] 1) 分别将环氧树脂基体、固化剂、ZnO微球、涂抹脱模剂的镜面板置于130℃的鼓风干燥箱中干燥、预热1小时；

[0048] 2) 以100:38的质量比将环氧树脂与固化剂在130℃下混合，并加入ZnO微球，搅拌

均匀后获得ZnO微球体积分数为35%的ZnO压敏微球-环氧树脂混合物；

[0049] 用毛刷将ZnO压敏微球-环氧树脂混合物刷涂于无纺布的上下表面至其被完全浸润,而后将无纺布平整均匀的缠绕于长*宽*厚为10cm*10cm*5mm的镜面板表面；

[0050] 无纺布表面具有10-60 μ m的孔隙,单根纤维的直径为15-25 μ m;控制ZnO压敏微球粒径与聚合物纤维布孔隙直径的比例在1.2-2:1之间。

[0051] 重复上述刷涂操作2次,将被ZnO压敏微球-环氧树脂混合物浸润的无纺布重叠缠绕于上一层无纺布之上,制成具有3层无纺布的复合结构；

[0052] 将表面光滑平整,重量为5kg的钢板压在缠绕完成的复合结构表面,对该复合结构形成的压强为12.25kPa,并置于130℃的鼓风干燥箱中固化12小时,获得聚合物纤维布增强的ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料,试样厚度为1.0 $\pm$ 0.3mm,每相邻两层纤维布层间的距离为300 μ m。根据ZnO在加入环氧树脂时的体积分数,将制备的试样命名为Sample 35%。

[0053] 实施例2

[0054] 采用实施例1相同方法制备ZnO微球体积分数为40%的ZnO压敏微球-环氧树脂混合物;根据ZnO在加入环氧树脂时的体积分数,将制备的试样命名为Sample 40%。

[0055] 实施例3

[0056] 采用实施例1相同方法制备ZnO微球体积分数为45%的ZnO压敏微球-环氧树脂混合物;根据ZnO在加入环氧树脂时的体积分数,将制备的试样命名为Sample 45%。

[0057] 实施例4

[0058] 将实施例1-3得到的样品进行如下测试：

[0059] 4.1材料性能表征

[0060] 本节将借助扫描电子显微镜(SEM)、热重分析仪(TGA)等手段对复合物中ZnO微球的分布特性进行表征,验证聚合物纤维布增强材料对防止ZnO微球沉降效果,而后对材料的电导特性进行测试。

[0061] 4.2测试装置

[0062] 扫描电子显微镜(SEM):采用日本Hitachi SU8010扫描电子显微镜分别对ZnO压敏微球、聚合物纤维布以及制备得到的聚合物纤维布增强ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料进行测试分析,在测试之前对试样进行喷金处理。

[0063] 热重测试(TGA):采用美国TA公司TGA Q500型热重分析仪对,空气氛围,升温速率10℃/min,温度测试范围为室温至800℃,测试试样质量为5-20mg。

[0064] 电导测试:采用Keithley 2410C对材料的电导进行测试,Keithley 2410C能够提供0-1100V阶梯上升的直流电压,并测量每个电压点下流过样品的电流。测试电极直径20mm,通过计算获得材料承受的电场强度及其对应的电流密度。

[0065] 4.3试验结果

[0066] 4.3.1

[0067] SEM测试获得粒径分别为55 μ m和30 μ m的ZnO压敏微球如图2(a)和图2(b)所示,微球由大量微米级晶粒组成,这使微球具有良好的非线性电导特性。

[0068] SEM测试获得聚酯纤维聚合物纤维布如图3(a)和(b)所示,图3(a)为聚合物纤维布表面形貌,图3(b)为单根纤维形貌。结果显示,聚合物纤维布表面具有10-60 μ m的不规则形状孔隙,单根纤维的直径在15-25 μ m。

[0069] 对实施例2制备的聚合物纤维布增强ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料在SEM下进行观测,图4所示为其截面微观形貌图。图4框线部分中能明显观测到聚合物纤维布的显微结构,对该聚合物纤维布区域进行测定,ZnO微球在环氧树脂中的体积分数为40%,均匀地分布在聚合物纤维布两侧。少量小粒径的ZnO微球透过聚合物纤维布表面孔隙出现在聚合物纤维布区域。

[0070] 4.3.2

[0071] 为了进一步说明聚合物纤维布对于ZnO微球的防沉降效果,采用TGA对复合材料厚度方向上不同位置材料中ZnO含量进行测试。

[0072] 首先分别对ZnO压敏微球、聚酯纤维聚合物纤维布以及环氧树脂原料进行测试,获得三种材料在升温至800℃过程中的热失重特性,结果如图5所示。测试结果显示ZnO压敏微球在测试温度范围内没有出现热失重情况,800℃下的相对质量保持在100%。环氧树脂和聚合物纤维布均在升温至400℃后出现快速热失重现象,且相对质量分别在576℃和551℃时降至1%以下,认为环氧树脂和聚合物纤维布已经与空气反应消耗殆尽。基于上述结果可知,对制备的聚合物纤维布增强复合材料进行测试,800℃时测得的复合物剩余质量即为ZnO微球质量。

[0073] 图6为实施例1得到的Sample 35%,即35%ZnO压敏微球-环氧树脂与聚合物纤维布复合后的热失重曲线。所取材料顶部质量为8.46mg,底部质量为12.20mg,在800℃时测得材料剩余质量分别为5.17mg和7.41mg,分别占初始质量的61.1%和60.7%,相对质量差仅为0.4%,在可忽略范围之内。

[0074] 由上述内容能得出如下结论:ZnO压敏微球在复合材料顶部和底部含量并无显著差异,未出现ZnO沉降问题。通过计算可知,ZnO在复合物中的体积分数约为24%,这是由于聚合物纤维布的混入降低了ZnO压敏微球在复合材料中的体积分数。该计算结果表面,与4.3.1得到的“少量小粒径的ZnO微球透过聚合物纤维布表面孔隙出现在聚合物纤维布区域”SEM照片表征结论相一致。

[0075] 4.3.3

[0076] 对材料的电导进行测试,获得不同ZnO含量试样的电导特性(J-E)曲线,如图7所示。图例中的百分数为ZnO与环氧树脂复合时的体积分数,对应实施例1-3的三个样品。

[0077] 试验结果显示,ZnO压敏微球-环氧树脂复合材料均表现出良好的非线性电导特性:在低电场下表现出良好的绝缘性能,随着电场的提升,电流密度快速提升。

[0078] 对于实施例1得到的35%试样,在电场强度低于790V/mm,试样电流密度低于 $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$,当电场强度升至1070V/mm时,试样电流密度达到 $1.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$,当电场强度升至1356V/mm时,试样电流密度快速提升至 $10.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

[0079] 对于实施例2得到的40%试样,在电场强度低于410V/mm,试样电流密度低于 $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$,当电场强度升至560V/mm时,试样电流密度达到 $1.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$,当电场强度升至746V/mm时,试样电流密度快速提升至 $10.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

[0080] 对于实施例3的45%试样,在电场强度低于200V/mm,试样电流密度低于 $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$,当电场强度升至300V/mm时,试样电流密度达到 $1.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$,当电场强度升至430V/mm时,试样电流密度快速提升至 $10.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。随着ZnO含量的提高,复合物压敏电压和非线性系数降低,初始电导率提高。

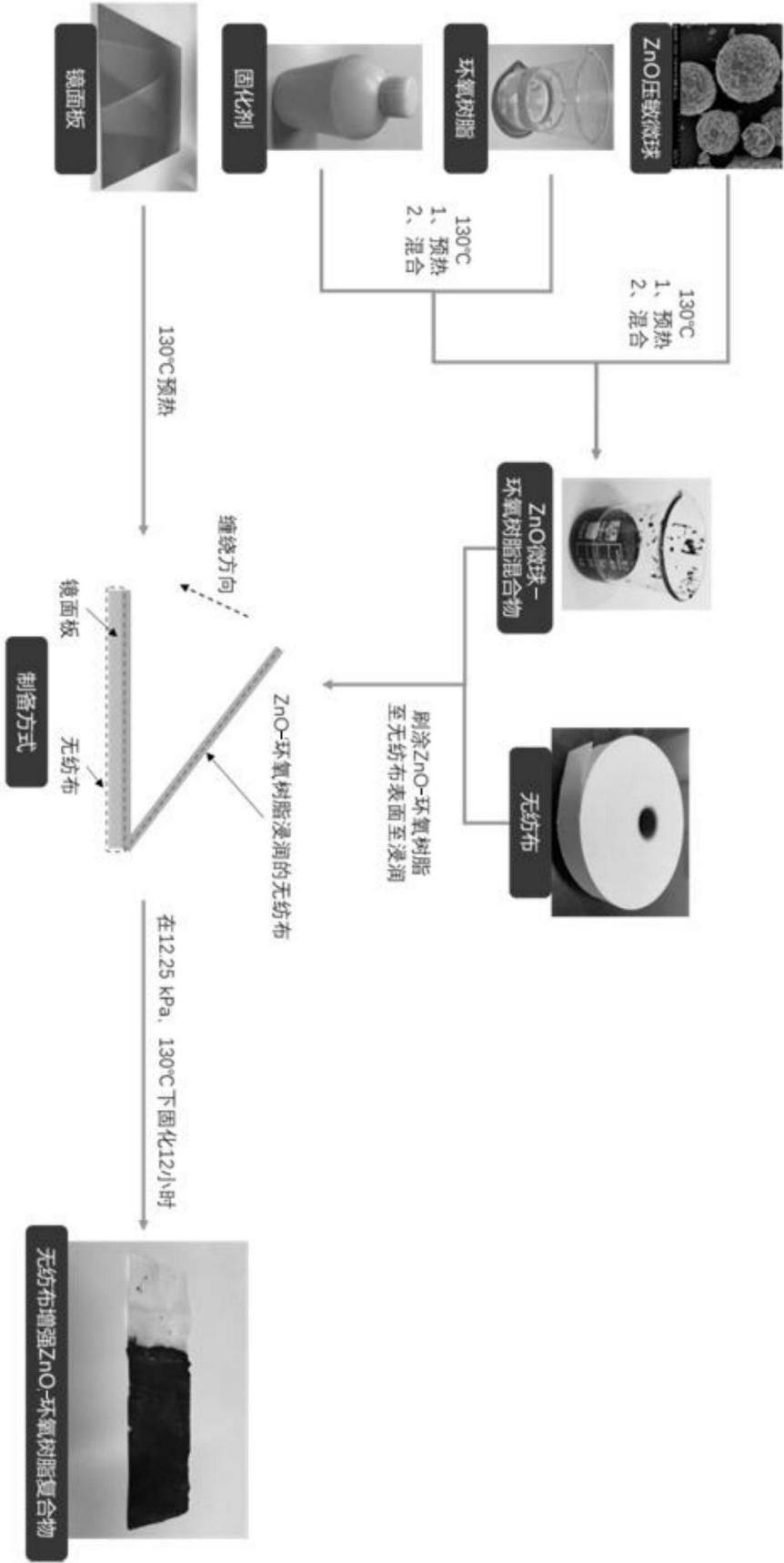


图1

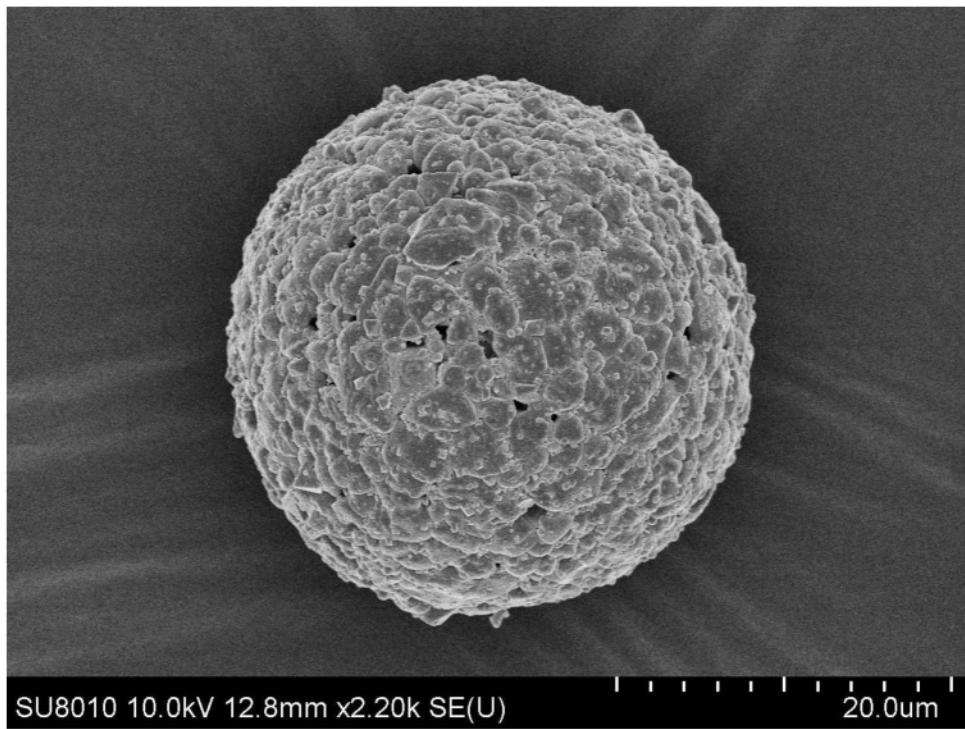


图2 (a)

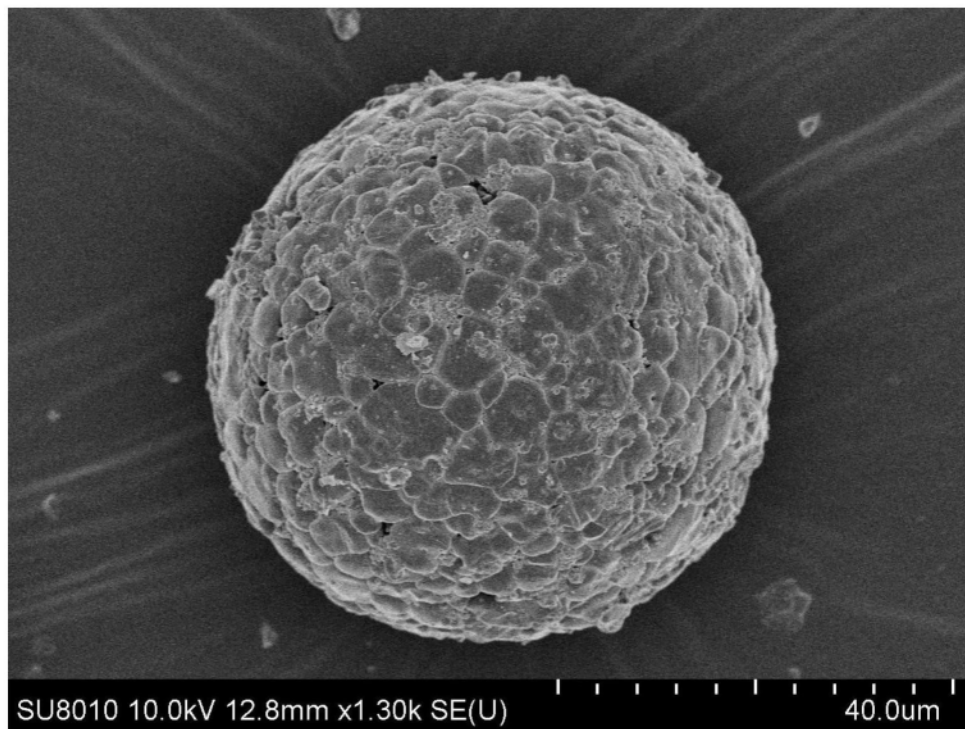


图2 (b)

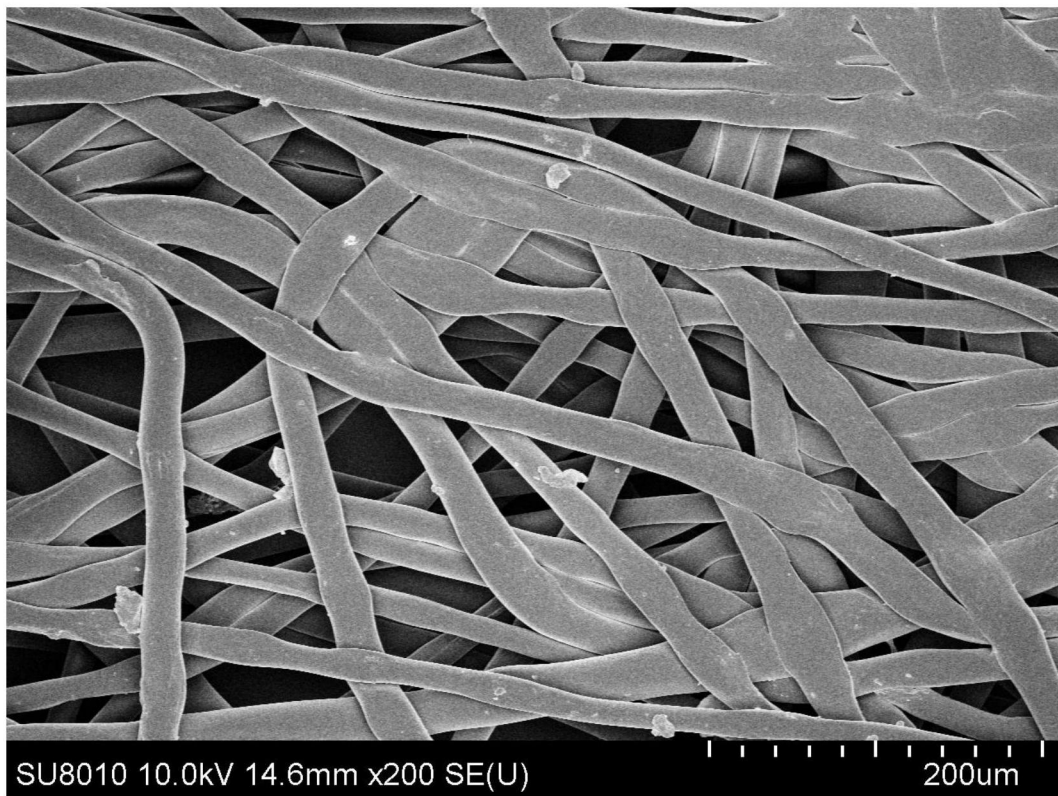


图3 (a)

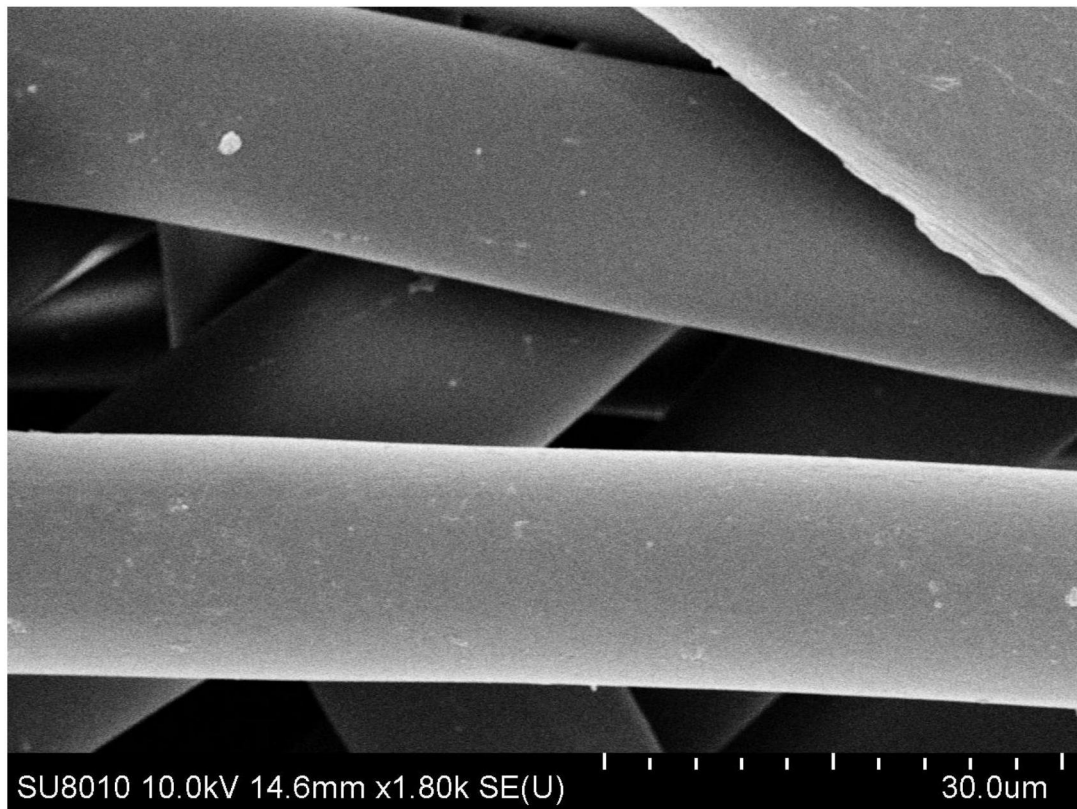


图3 (b)

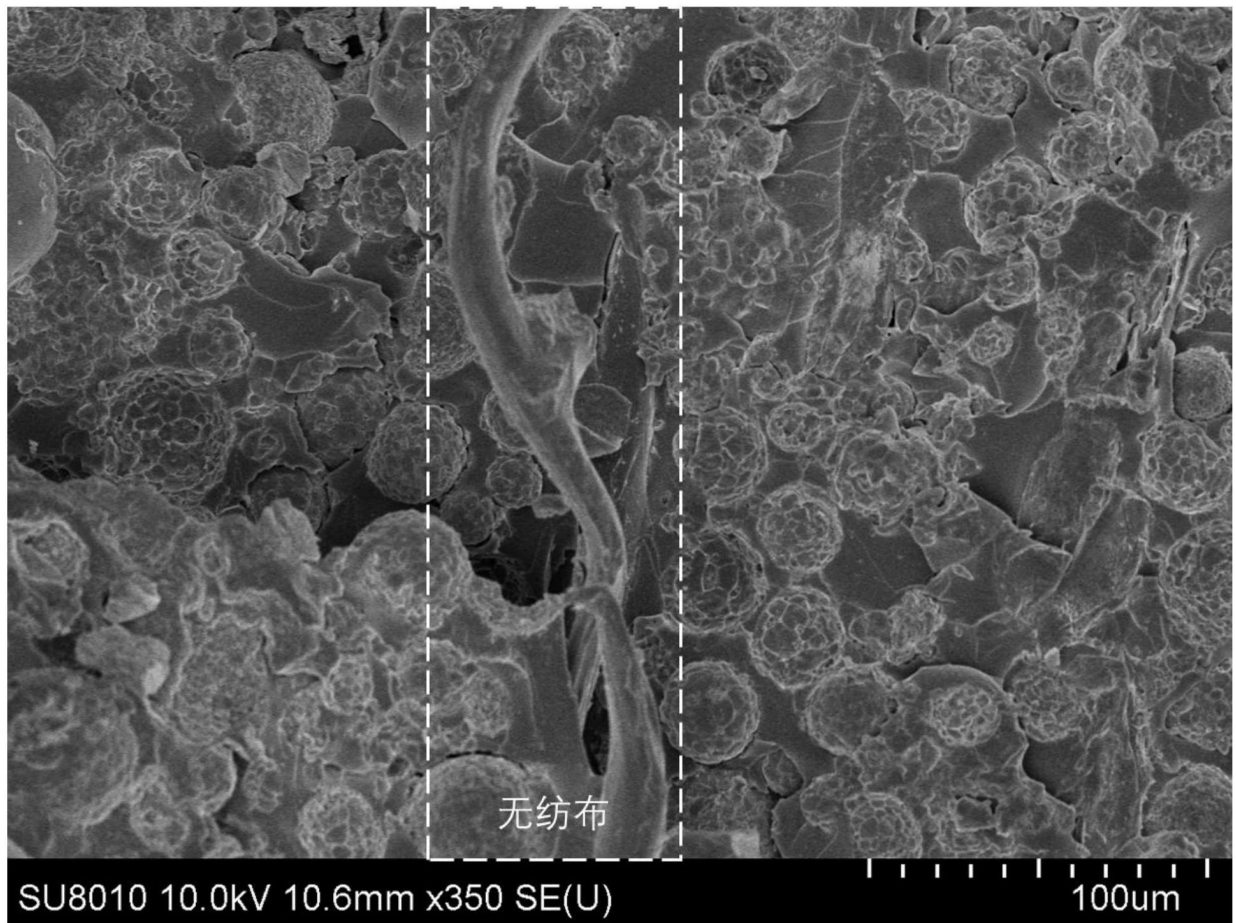


图4

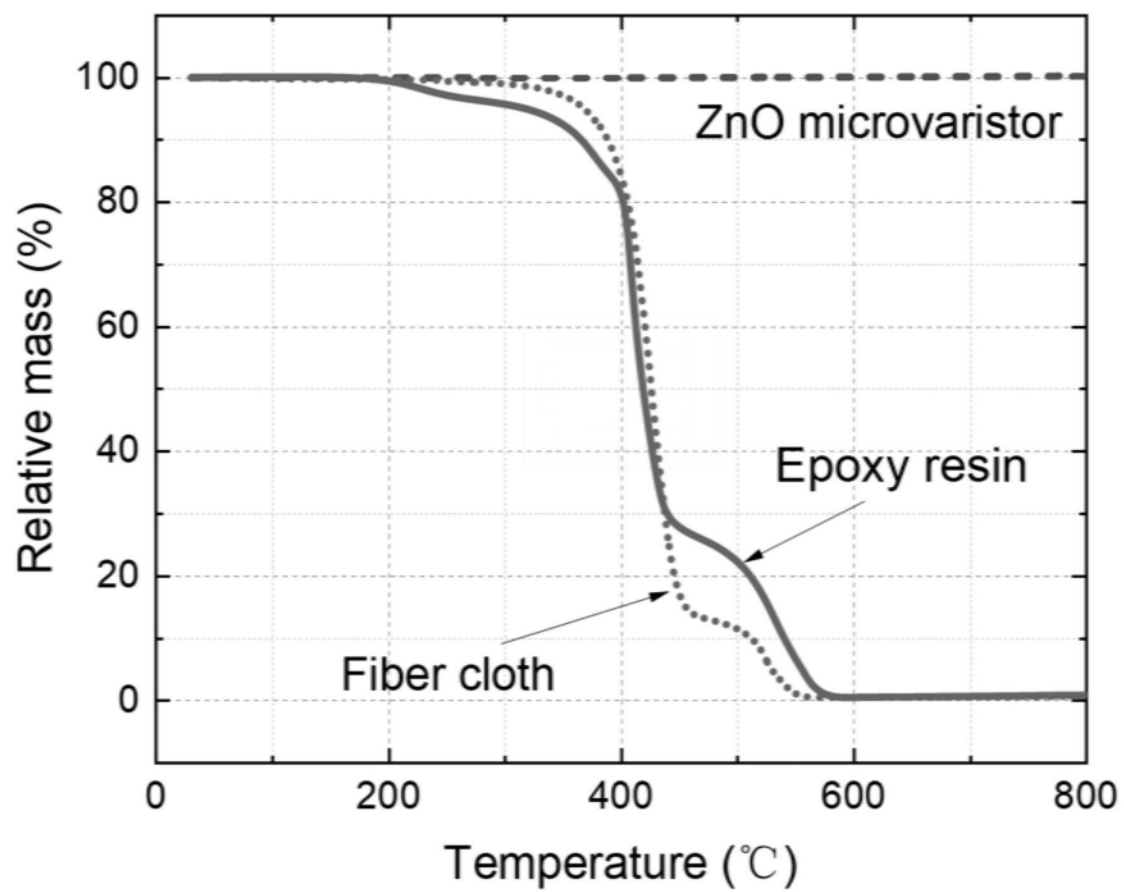


图5

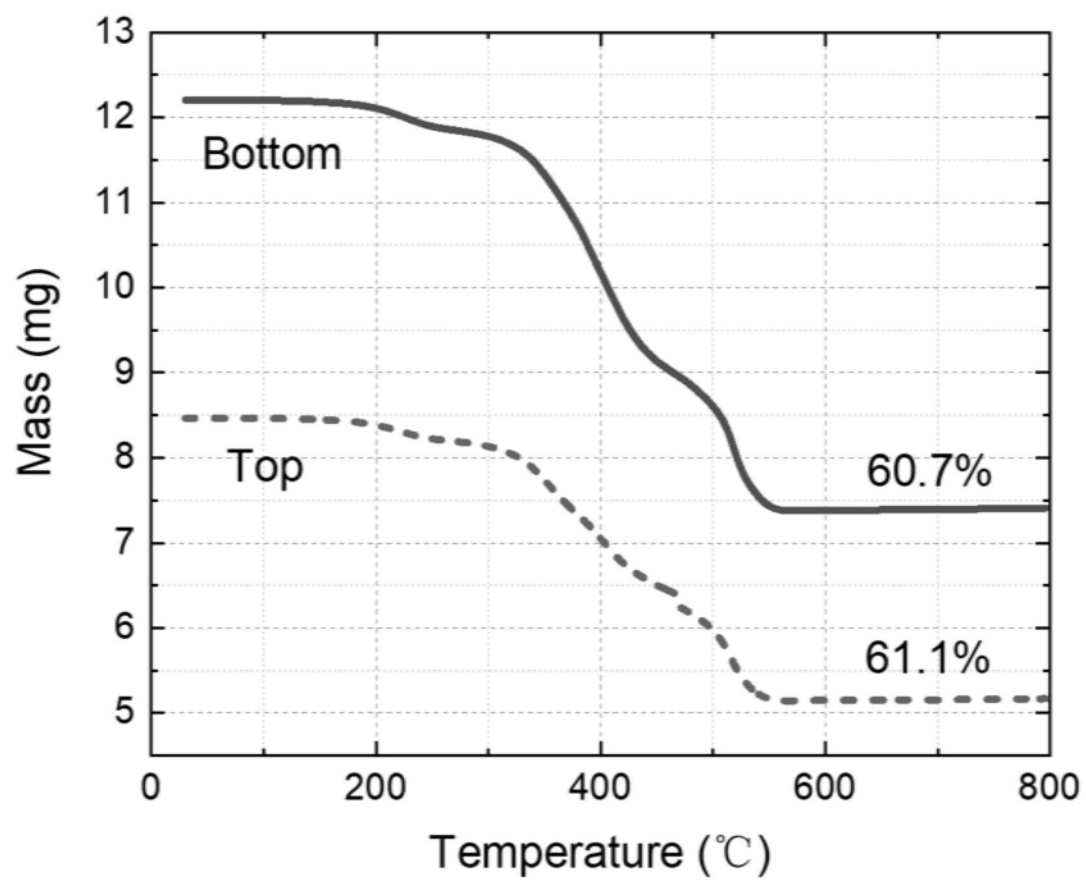


图6

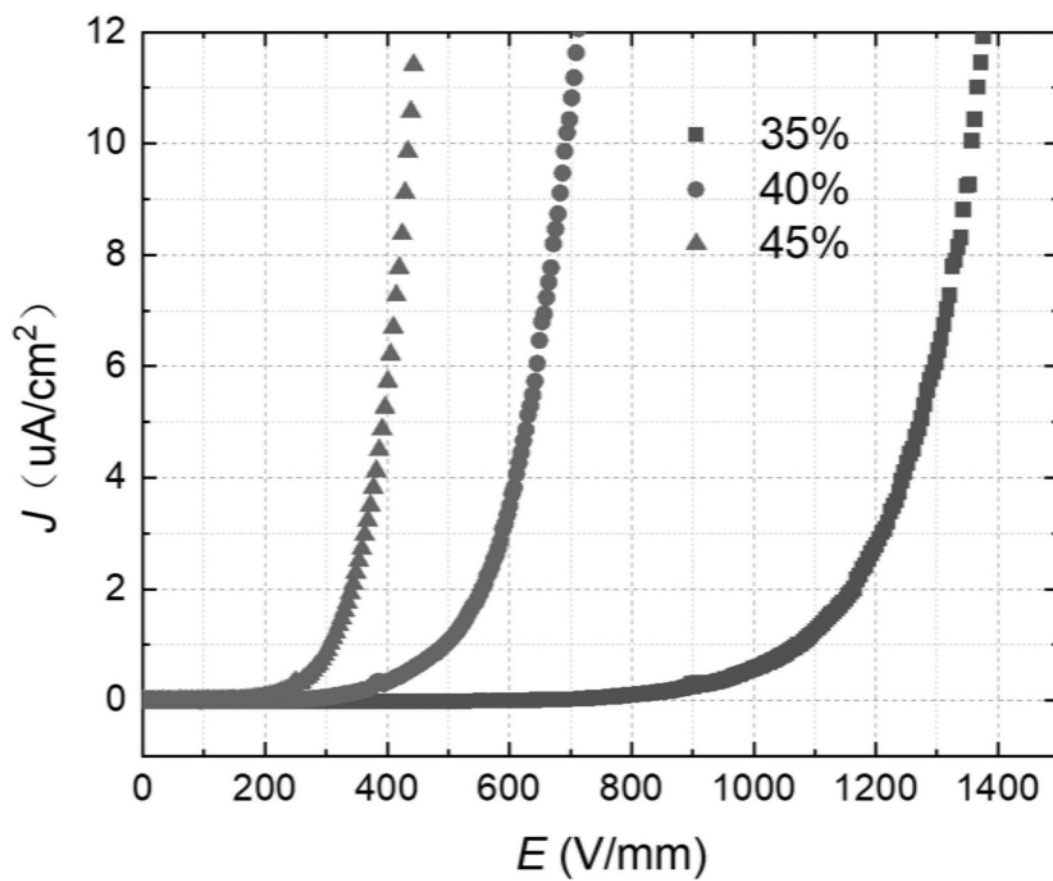


图7

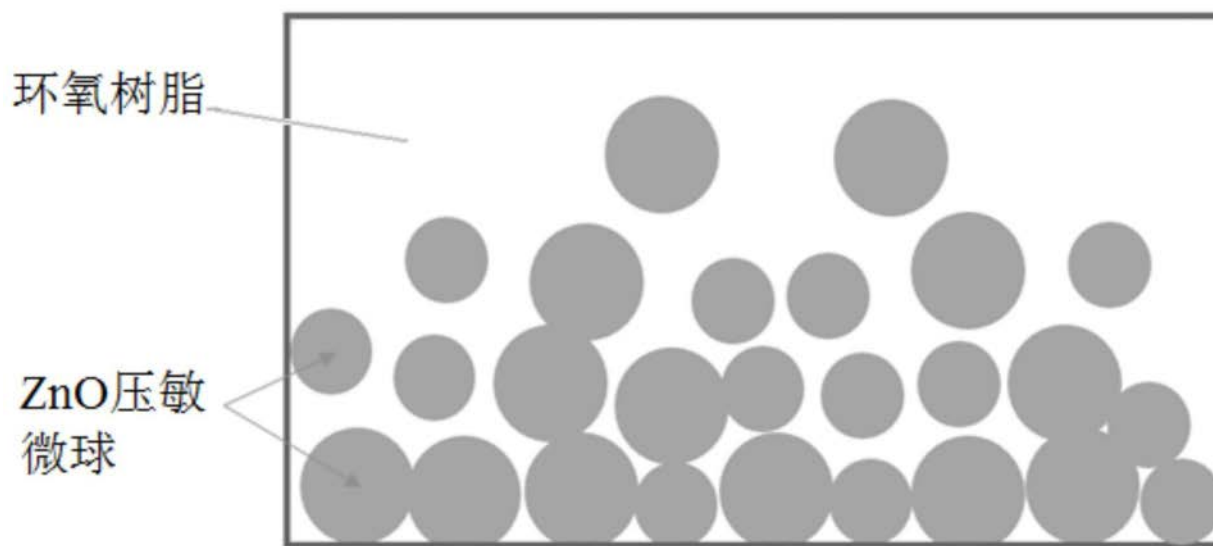


图8

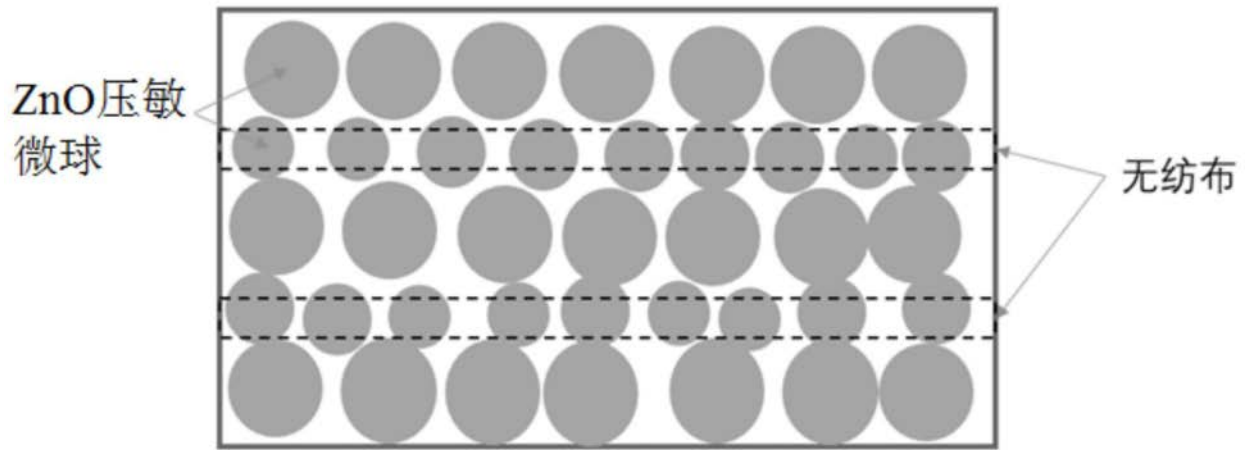


图9