

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.04.003

PE-HD/CBCNT 与 PE-HD/CNT 复合材料的制备和性能对比

陈茹¹, 卢永桢¹, 李帅¹, 邢振飞¹, 宾月珍²

(1. 大连工业大学纺织与材料工程学院, 辽宁大连 116034; 2. 大连理工大学化工学院, 辽宁大连 116024)

摘要: 以高密度聚乙烯 (PE-HD) 作为聚合物基体, 炭黑改性碳纳米管 (CBCNT) 和碳纳米管 (CNT) 作为填料, 采用传统熔融共混法分别制备了 PE-HD/CBCNT 和 PE-HD/CNT 两种复合材料, 并对二者的结构和性能进行对比研究。结果表明, CBCNT 结构疏松, 更易于在 PE-HD 中均匀分散, 其与 PE-HD 的相容性优于 CNT。当填料质量分数大于 1% 时, PE-HD/CBCNT 复合材料的熔体黏度更大, 扭矩更高。PE-HD/CBCNT 复合材料的结晶度低于 PE-HD/CNT 复合材料, 而其热稳定性优于 PE-HD/CNT 复合材料, 当 CBCNT 或 CNT 质量分数均为 0.5% 时, PE-HD/CBCNT 和 PE-HD/CNT 复合材料失重 5% 时的温度较纯 PE-HD 分别提高了 15°C 和 9.7°C。随填料含量的增加, 两种复合材料的拉伸强度先增大后减小, CBCNT 质量分数为 2% 的 PE-HD/CBCNT 复合材料的拉伸强度与 CNT 质量分数为 3% 的 PE-HD/CNT 复合材料的拉伸强度相当。在导电逾渗窗口, PE-HD/CBCNT 复合材料的导电性能优于 PE-HD/CNT 复合材料; 在稳定导电区域, PE-HD/CBCNT 和 PE-HD/CNT 复合材料的导电性能趋于一致。PE-HD/CBCNT 复合材料的导热性能略低于 PE-HD/CNT 复合材料。

关键词: 高密度聚乙烯; 碳纳米管; 炭黑; 热稳定性; 导电性能

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)04-0014-07

Preparation and Performance Comparison of PE-HD/CBCNT and PE-HD/CNT Composites

Chen Ru¹, Lu Yongzhen¹, Li Shuai¹, Xing Zhenfei¹, Bin Yuezhen²

(1. School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China;

2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: High density polyethylene (PE-HD)/carbon black modified carbon nanotubes (CBCNT) and PE-HD/carbon nanotubes (CNT) composites were prepared by conventional melt blending method using PE-HD as polymer matrix and CBCNT and CNT as fillers, and their structures and properties were compared. The results show that, CBCNT has a looser structure and is more easily dispersed in PE-HD, and its compatibility with PE-HD is better than that of CNT. When the filler content is greater than 1wt%, the melt viscosity of PE-HD/CBCNT composite is greater and the torque is higher. The crystallinity of PE-HD/CBCNT composite is less than the PE-HD/CNT composites, while their thermal stability is better than that of the PE-HD/CNT composite, and when the CBCNT or CNT content is both 0.5wt%, the temperature at 5% weight loss of the PE-HD/CBCNT and PE-HD/CNT composites are higher than that of the pure PE-HD by 15°C and 9.7°C, respectively. The tensile strengths of both composites increases first and then decreases with increasing filler content, with the tensile strength of the PE-HD/CBCNT composite with 2wt% CBCNT being comparable to that of the PE-HD/CNT composite with 3wt% CNT. The conductivity of the PE-HD/CBCNT composite is better than that of the PE-HD/CNT composite in the conductive over-permeability window. In the stable conductive region, the conductivities of the PE-HD/CBCNT and PE-HD/CNT composites tend to be consistent. the thermal conductivity of the PE-HD/CBCNT composite is slightly lower than that of the PE-HD/CNT composite.

Keywords: high density polyethylene; carbon nanotubes; carbon black; thermal stability; electrical conductivity

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目 (20180550053)

通信作者: 宾月珍, 教授, 博士生导师, 主要从事功能聚合物复合材料研究

收稿日期: 2022-01-18

引用格式: 陈茹, 卢永桢, 李帅, 等. PE-HD/CBCNT 与 PE-HD/CNT 复合材料的制备和性能对比 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(4):14-20.

Chen Ru, Lu Yongzhen, Li Shuai, et al. Preparation and performance comparison of PE-HD/CBCNT and PE-HD/CNT composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(4):14-20.

随着电子工业的飞速发展,聚合物材料得到广泛应用,许多应用场合需要具有良好导电导热性能的功能聚合物材料,比如抗静电外壳、电线和电缆护套或电磁干扰屏蔽等^[1]。本征导电聚合物种类较少,而且加工困难。普遍的方法是通过在聚合物基体中引入导电填料从而制备导电聚合物复合材料。常用的导电填料通常包括金属粉末、金属纤维、炭黑(CB)、碳纤维、碳纳米管(CNT)、石墨等^[2-3]。

CB是最早作为一种通用、廉价的导电填料用于热塑性塑料和橡胶材料,但CB在绝缘聚合物基体中形成导电通路所需的量大,而高含量会降低材料的其它性能,如加工性能、光泽和力学性能^[4]。碳纤维可视为CB的线状聚集体,可使聚合物基体中形成导电通路的逾渗阈值显著降低,同时具有良好的增强效果。CNT的发现开启了导电聚合物复合材料研究新纪元^[5]。CNT具有独特的一维纳米结构,高长径比,优异的导电、导热和力学性能。作为聚合物基体中的功能纳米填料,CNT可以在极低的含量下获得良好的导电性能^[6]。但是,CNT的高表面能导致其在聚合物基体中的均匀分散成为一大难题,并且其价格高昂,这些极大限制了CNT的工业应用。目前,人们多采用混合填料的方法,在较低CNT含量下实现聚合物性能的提升,提高经济利益^[7]。炭黑改性碳纳米管(CBCNT)是一种利用CB对CNT进行改性处理得到的新型碳填料,既改善了CNT的团聚特性,又降低了材料整体价格,同时保持碳填料的轻质、导电、导热性能。

高密度聚乙烯(PE-HD)是一种结晶度高、非极性的热塑性树脂,在工业生产中得到了广泛应用。PE-HD无臭、无毒,具有优良的耐低温性能,化学稳定性好,能耐大多数酸碱的侵蚀,电绝缘性能优良,适用于电线电缆、电器零部件等。目前,关于CNT和CB作为填料的复合材料已有大量研究^[8-10],但是利用CBCNT作为填料制备功能复合材料的研究鲜有报道。笔者以PE-HD作为基体,CNT或CBCNT分别作为填料,通过熔融共混方式制备PE-HD/CNT和PE-HD/CBCNT两种复合材料,并采用多种表征手段对两种复合材料的性能进行对比。

1 实验部分

1.1 主要原料

PE-HD:HHMTR480,中国石油化工股份有限公司茂名分公司;

CNT:TNM3,中国科学院成都有机化学有限

公司;

CBCNT: CNT/CB=40/60,中国科学院成都有机化学有限公司。

1.2 主要仪器与设备

电热鼓风干燥箱:DHG-9245A型,上海一恒科学仪器有限公司;

密炼机:ZJL-200型,长春市智能仪器设备有限公司;

平板硫化机:YT-LH102A型,东莞市仪通检测设备科技有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):JSM-7800F型,日本电子株式会社;

差示扫描量热(DSC)仪:Q2000型,美国TA公司;

X射线衍射(XRD)仪:7000S型,日本岛津公司;

热失重(TG)分析仪:TGA2型,瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;

热导率测试仪:DRL-III型,湘潭湘仪仪器有限公司;

数字万用表:R6441A型,日本Advantest公司;

高电阻测试仪:4339B型,美国Hewlett Packard公司;

精密电子万能材料试验机:AGS-X10型,日本岛津公司。

1.3 试样制备

首先将CNT和CBCNT在电热鼓风干燥箱中于110℃干燥6h。将CNT或CBCNT分别和PE-HD按一定质量比(CNT和CBCNT质量分数均为0.5%,1%,2%,3%,5%)进行混合,并在密炼机中密炼900s,密炼温度为150℃,螺杆转速为30r/min。然后使用平板硫化机进行平板硫化压片,温度为160℃,时间为5min,压力为10MPa,用模具进行裁剪,得到PE-HD/CNT和PE-HD/CBCNT两种复合材料试样。添加CNT或CBCNT质量分数为0.5%的PE-HD/CNT和PE-HD/CBCNT两种复合材料试样分别记为PE-HD/CNT(0.5%)和PE-HD/CBCNT(0.5%),依次类推。

1.4 性能测试与结构表征

(1) 微观形貌与结构表征。

将样品于液氮中折断,粘附到样品台上,在真空镀膜仪上镀金。用FESEM观察断面形貌。

(2) DSC测试。

用 DSC 仪对样品进行热分析。剪切 5~10 mg 样品,放入仪器样品室。在氮气保护下,以 10℃/min 进行升温,从 30℃ 升温到 160℃,稳定 3 min,消除热历史;然后以 10℃/min 降温至 30℃,再从 30℃ 以 10℃/min 升温至 160℃。PE-HD 及复合材料的结晶度 (X_c) 可由式 (1) 确定:

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH ——复合材料的熔融焓;

ΔH_0 ——完全结晶聚乙烯的熔融焓。这里, PE-HD 的熔融焓取 270.028 J/g^[11]。

(3) XRD 测试。

剪取适当大小样品,采用 XRD 仪对样品的结晶形态进行表征。测试条件: Cu 靶,电压 40 kV,电流 30 mA,扫描范围 10°~70°,扫描速度 5(°)/min。

(4) TG 测试。

采用 TG 分析仪对样品进行热稳定性测试。称取 5~10 mg 样品,在氮气吹扫(流速为 50 mL/min)下,以 10℃/min 的升温速率从 40℃ 升温至 600℃。

(5) 导热性能测试。

采用热导率测试仪对样品进行热导率测试。试样直径为 30 mm,厚度为 1 mm,在 (70±0.15)℃, 200 N 条件下,将试样表面涂抹导热硅胶,保持样品与上下铜板间紧密接触,通过测量热量传递的速率来测试复合材料的热导率。

(6) 导电性能测试。

复合材料在室温下的电阻用双端探针法测量,样品尺寸为 30 mm×10 mm×1 mm,两端用铜夹夹住。电阻值在 10⁷ Ω 以下时用 R6441A 型数字万用表测试,电阻值在 10⁷ Ω 以上时用 4339B 型高电阻测试仪测试。体积电阻率 (ρ_v) 和体积电导率 (σ) 换算公式如下:

$$\rho_v = R \times \frac{S}{H} \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho_v} \quad (3)$$

式中: R ——所测电阻, Ω ;

H ——试样有效长度, cm ;

S ——试样的横截面积, cm²。

(7) 拉伸性能测试。

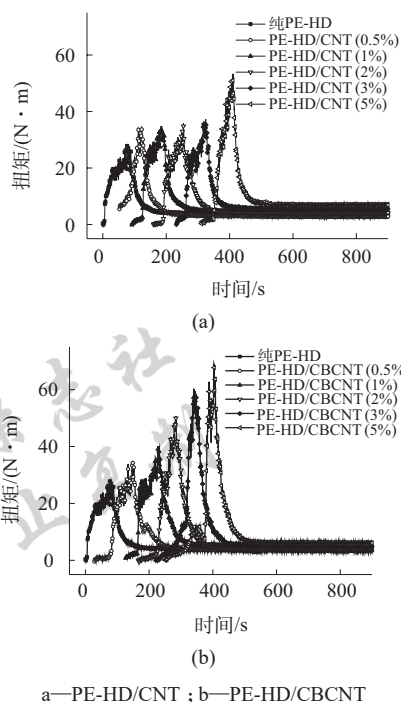
采用精密电子万能材料试验机,按照 GB/T 1040.1-2006 对样品进行拉伸强度测试,拉伸速率为

50 mm/min,试样尺寸为 75 mm×5 mm×1 mm,测试 5 组样品,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 加工性能分析

不同 CNT, CBCNT 含量时复合材料扭矩随时间的变化曲线如图 1 所示,反映出填料对复合材料加工性能的影响。



a—PE-HD/CNT ; b—PE-HD/CBCNT

图 1 两种复合材料的扭矩-时间关系曲线

从图 1a 可以看出,随着 CNT 含量的增加,复合材料的平衡扭矩逐渐增大。当 CNT 质量分数分别为 0.5%,1%,2%,3% 时,复合材料的最大扭矩比纯 PE-HD 有所增加,但最大扭矩变化不明显;当 CNT 质量分数为 5% 时,复合材料的最大扭矩突然增大。说明随着 CNT 含量的增加, CNT 之间的缠结作用增强,熔体黏度急剧增高。从图 1b 可以看出,随着 CBCNT 含量的增加,复合材料的最大扭矩和平衡扭矩都逐渐增大。当 CBCNT 质量分数为 0.5% 时,复合材料的最大扭矩与图 1a 添加相同质量分数 CNT 的 PE-HD/CNT 复合材料大致相当;而当 CBCNT 质量分数大于 0.5% 时,复合材料的最大扭矩高于图 1a 添加相同质量分数 CNT 的 PE-HD/CNT 复合材料,这是由于 CBCNT 中含有大量 CB 颗粒聚集体,导致在熔融共混过程中增大了体系的黏度。

2.2 微观形貌分析

CNT 和 CBCNT 微观形貌的 FESEM 照片如图 2 所示。

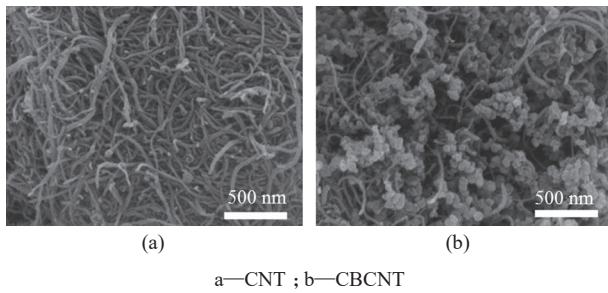
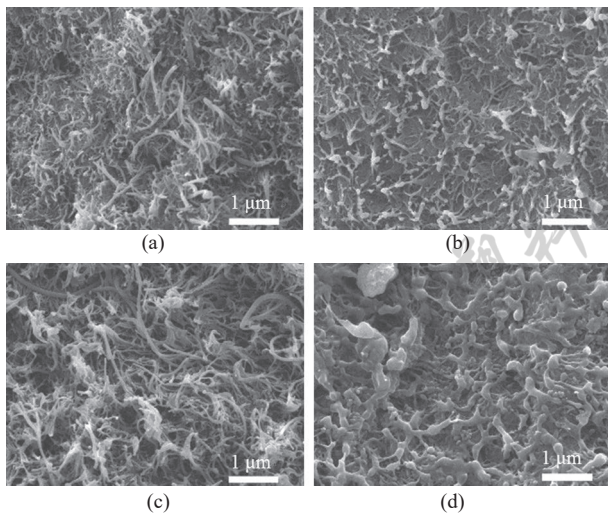


图2 CNT 和 CBCNT 微观形貌的 FESEM 照片

与图 2a 的 CNT 相比,图 2b 中的 CBCNT 是在 CNT 上无规均匀附着了很多 CB 颗粒,使得 CNT 之间变得疏松,有利于树脂分子的渗透和 CBCNT 在聚合物基体中的均匀分散。

PE-HD/CNT 和 PE-HD/CBCNT 复合材料断面形貌的 FESEM 照片如图 3 所示。



a, c—CNT, 质量分数分别为 0.5%, 3% ;
b, d—CBCNT, 质量分数分别为 0.5%, 3%

图3 PE-HD/CNT 和 PE-HD/CBCNT 复合材料
断面形貌的 FESEM 照片

从图 3 可以看出, CNT 和 CBCNT 在聚合物基体中均得到均匀分散,在图 3a 和图 3c 中可清晰分辨出 CNT,且 CNT 表面光滑,而在图 3b 和图 3d 中 CNT 几乎不可分辨, CBCNT 被 PE-HD 包覆,两者融为一体。这是由于填料含量相同时, CBCNT 中 CNT 的含量相对较少,另外 CB 颗粒的存在提高了 CBCNT 与 PE-HD 的相容性,能起到更好的增强作用。

2.3 XRD 分析

不同填料含量的 PE-HD/CNT 和 PE-HD/CBCNT 复合材料的广角 XRD 曲线如图 4 所示。

从图 4 可以看出, CNT 和 CBCNT 在 $2\theta=26^\circ$ 左右和 42° 左右均出现了两个衍射峰,分别对应

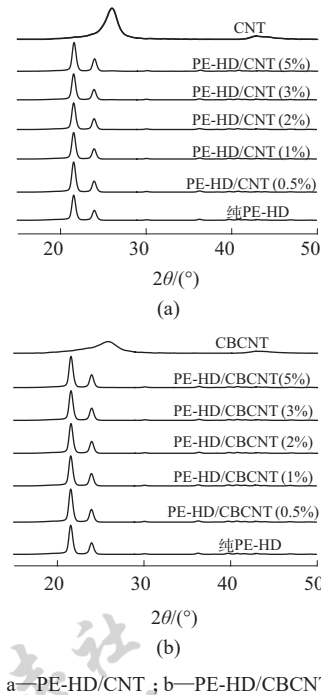


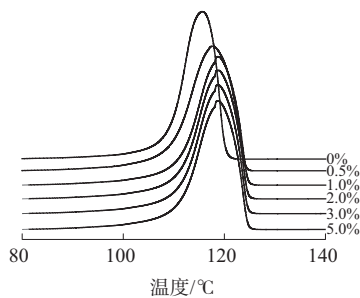
图4 CNT, CBCNT 及其 PE-HD 复合材料的广角 XRD 曲线 (002) 和 (100) 特征峰。CNT 的半峰宽比 CBCNT 的半峰宽小, CBCNT 的衍射峰发生了宽化,这主要是由晶格的畸变引起的。而纯 PE-HD 的 XRD 曲线中,两个主要峰的位置对应的衍射角分别在 2θ 为 21.5° 和 23.8° , 分别对应 PE 的 (110) 和 (200) 布拉格反射^[12]。不同填料含量的复合材料都出现 PE 的特征衍射峰,而未出现 CNT 和 CBCNT 的特征衍射峰,也没有新峰出现,表明 CNT, CBCNT 的加入没有诱导新晶型的生成,但是衍射峰强度发生变化,说明结晶度发生变化。

2.4 热性能分析

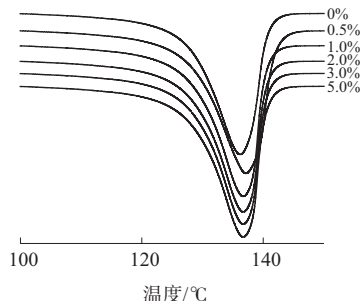
不同 CNT 或 CBCNT 含量的 PE-HD/CNT 和 PE-HD/CBCNT 复合材料的热性能 DSC 曲线如图 5 所示,相应的结晶起始温度 (T_{onset})、结晶峰温度 (T_c)、熔融温度 (T_m) 及对应的焓值 (ΔH) 和 X_c 等性能参数见表 1。

由图 5 和表 1 可知,纯 PE-HD 的 T_m 为 134.52°C , T_c 为 117.67°C , 而 CNT 或 CBCNT 的加入对 PE-HD 的熔融和结晶行为产生了一定影响。

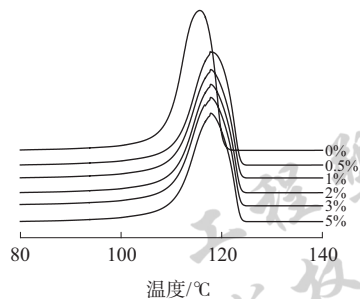
与纯 PE-HD 相比, PE-HD/CNT 复合材料的 T_c 有明显提高,而其 T_m 稍有增大,最大 T_m 为 136.12°C 。随着 CNT 含量的增加, X_c 呈现出先升高后降低的趋势,最大 X_c 为 92.5%, 比纯 PE-HD 的 X_c 提高了 8.06%。这是由于 CNT 具有高比表面积,在用量很小 (0.5%) 时就可以在 PE-HD 基体中形成结



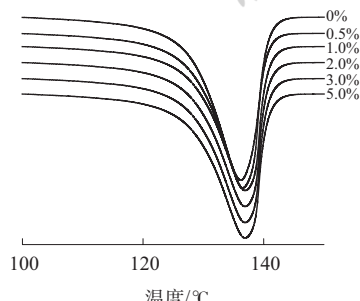
(a)



(b)



(c)



(d)

- a—PE-HD/CNT 复合材料第一次降温曲线;
b—PE-HD/CNT 复合材料第二次升温曲线;
c—PE-HD/CBCNT 复合材料第一次降温曲线;
d—PE-HD/CBCNT 复合材料第二次升温曲线

图5 不同CNT或CBCNT含量的PE-HD/CNT和

PE-HD/CBCNT复合材料的DSC曲线

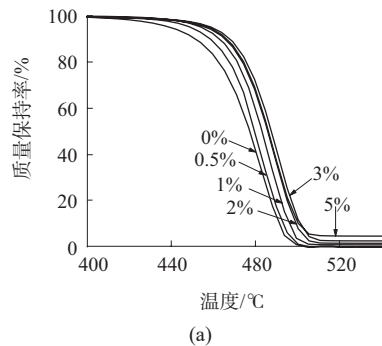
晶成核中心,促进PE-HD的结晶生长。但是CNT和其它纳米颗粒一样存在很大的表面自由能,分散性较差,容易团聚。当CNT质量分数超过1%时,CNT作为成核剂的作用开始下降。另外,CNT与基体之间的相互作用影响PE-HD分子链运动,阻碍其

表1 不同CNT或CBCNT含量的PE-HD/CNT和PE-HD/CBCNT复合材料的DSC和TG分析数据

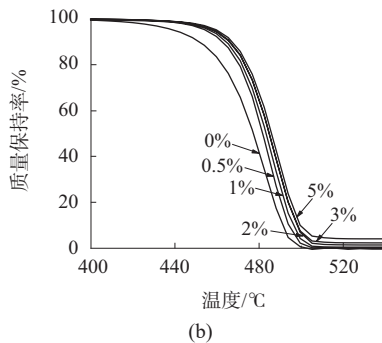
样品	$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{50\%}/^\circ\text{C}$
纯PE-HD	121.77	117.67	134.52	231.9	85.6	438.8	476.8
PE-HD/CNT (0.5%)	125.23	119.43	135.41	249.7	92.5	448.5	479.1
PE-HD/CNT (1%)	125.65	120.53	134.91	238.6	88.3	453.5	482.7
PE-HD/CNT (2%)	125.90	119.61	136.12	228.1	84.5	455.8	485.4
PE-HD/CNT (3%)	126.54	121.01	134.96	186.3	69.0	457.0	487.2
PE-HD/CNT (5%)	126.87	119.99	135.77	175.9	65.1	458.4	485.6
PE-HD/CBCNT (0.5%)	124.62	119.61	134.72	210.4	77.9	453.8	481.2
PE-HD/CBCNT (1%)	124.88	119.64	135.19	195.4	72.4	455.7	482.9
PE-HD/CBCNT (2%)	125.15	120.44	134.35	181.9	67.4	457.7	484.3
PE-HD/CBCNT (3%)	125.05	119.29	135.90	190.2	70.4	457.0	484.4
PE-HD/CBCNT (5%)	125.12	120.55	134.74	208.4	77.2	459.1	485.5

进入晶格规整排列,从而使复合材料的结晶能力降低。与PE-HD/CNT复合材料相比,PE-HD/CBCNT复合材料的结晶和熔融行为呈现相似的变化规律,比纯PE-HD的 T_c 显著提高, T_m 略有增大,但是其 X_c 较纯PE-HD降低。推测这是由于CBCNT具有较为疏松的结构,有利于PE-HD分子链的渗透,从而限制了PE-HD分子链的运动和结晶能力。

一般来说,添加碳纳米填料(如CB或CNT)可以提高聚合物的热稳定性^[13]。不同CNT或CBCNT含量的PE-HD/CNT和PE-HD/CBCNT复合材料的TG曲线如图6所示,相应的失重5%时的温度($T_{5\%}$)、失重50%时的温度($T_{50\%}$)见表1。



(a)



(b)

a—PE-HD/CNT 复合材料;b—PE-HD/CBCNT 复合材料

图6 不同CNT或CBCNT含量的PE-HD/CNT和PE-HD/CBCNT复合材料的TG曲线

从图 6 可以看出,随着 CNT 或 CBCNT 含量的增加,复合材料的热分解温度逐渐升高,表明添加 CNT 或 CBCNT 的复合材料的热稳定性均得到显著改善。当添加 CNT 或 CBCNT 质量分数仅为 0.5% 时,相比于纯 PE-HD, PE-HD/CNT 复合材料的 $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 分别提高 9.7℃ 和 2.3℃,而 PE-HD/CBCNT 复合材料的 $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 提高幅度更大,其 $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 分别提高了 15℃ 和 4.4℃,表明 CBCNT 在提高复合材料热稳定方面的效果更佳。这是因为填料本身的分解温度高,热稳定性好,而填料在聚合物基体中的均匀分散和二者良好的相容性,有利于升温过程中热能从基体向填料转移,从而提高复合材料整体的热稳定性。另外 CBCNT 的疏松结构较 CNT 更有利于在基体中的均匀分散,其与 PE-HD 的相容性更好,这都有利于促进复合材料热稳定性的提高。

2.5 拉伸性能分析

不同 CNT 或 CBCNT 含量下 PE-HD/CNT 和 PE-HD/CBCNT 复合材料的拉伸强度如图 7 所示。

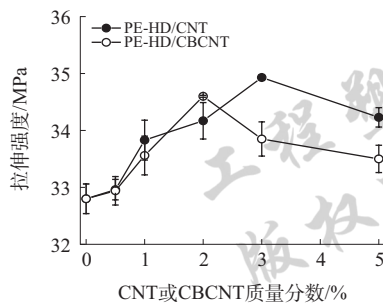


图 7 不同 CNT 或 CBCNT 含量下 PE-HD/CNT 和 PE-HD/CBCNT 复合材料的拉伸强度

从图 7 可以看出,对于 PE-HD/CNT 复合材料,随着 CNT 含量的增加,其拉伸强度先增大后减小。当 CNT 质量分数为 3% 时,复合材料的拉伸强度达到最大值,为 34.93 MPa;随着 CNT 含量的继续增加,复合材料的拉伸强度由于 CNT 分散性变差而降低。相似的,PE-HD/CBCNT 复合材料的拉伸强度在 CBCNT 质量分数为 2% 时达到最大值,为 34.60 MPa。由此可见,CNT 和 CBCNT 在提升复合材料拉伸强度方面表现相近,而且 CBCNT 质量分数 2% 的 PE-HD/CBCNT 复合材料的拉伸强度与 CNT 质量分数为 3% 的 PE-HD/CBCNT 复合材料的拉伸强度相当,说明 CBCNT 有望代替 CNT 用作复合材料的增强填料。

2.6 导电性能分析

不同 CNT 或 CBCNT 含量下 PE-HD/CNT 和 PE-HD/CBCNT 复合材料的 σ 如图 8 所示。

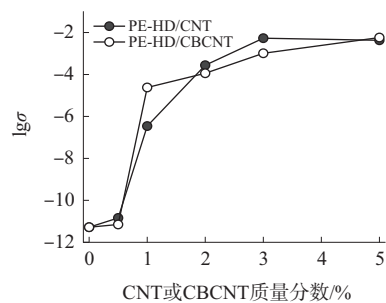


图 8 不同 CNT 或 CBCNT 含量下 PE-HD/CNT 和 PE-HD/CBCNT 复合材料的 σ

从图 8 可以看出,当添加 CNT 或 CBCNT 质量分数为 0.5% 时,复合材料的 σ 无明显变化,这是因为 CNT 或 CBCNT 的含量少,不能在基体内形成导电通路。随着 CNT 或 CBCNT 含量的增加,填料 CNT 或 CBCNT 粒子开始相互接触,达到或超过逾渗阈值^[14]后形成连续的导电通路。在逾渗窗口,当 CNT 或 CBCNT 的质量分数为 1% 时,PE-HD/CBCNT 复合材料 σ 显著提高了约 7 个数量级,而 PE-HD/CNT 复合材料的 σ 只提升了约 5 个数量级。这是由于 CB 的桥接作用,即使 CBCNT 中的 CNT 相对含量较低,复合材料的导电性能也能表现更佳。随 CNT 或 CBCNT 含量的继续增加,在稳定导电区域,PE-HD/CNT 和 PE-HD/CBCNT 复合材料的导电性能趋于一致。

2.7 导热性能分析

不同 CNT 或 CBCNT 含量下 PE-HD/CNT 和 PE-HD/CBCNT 复合材料的热导率如图 9 所示。

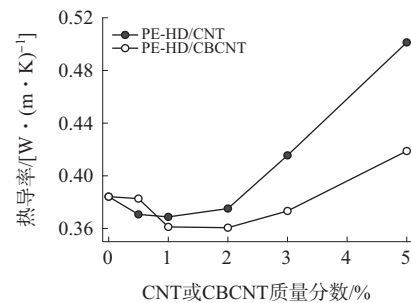


图 9 不同 CNT 或 CBCNT 含量下 PE-HD/CNT 和 PE-HD/CBCNT 复合材料的热导率

从图 9 可以看出,随着 CNT 或 CBCNT 含量的增加,两种复合材料的热导率均呈现先减小后增大的趋势,当 CNT 或 CBCNT 含量较低时,在聚合物基体中形成孤岛,彼此孤立未形成导热通路;随着 CNT 或 CBCNT 含量的增加,在聚合物基体中逐渐形成利于传热的导热网络,从而使复合材料的热导率明显增大。当 CNT 或 CBCNT 的质量分数为 5% 时,可在 PE-HD 基体中形成较为完善的通路,两种

复合材料的热导率分别达到了 $0.50 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $0.42 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 与纯 PE-HD 的 $0.38 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 相比分别提高了 32% 和 11%。CNT 沿轴向具有非常高的热导率,而且,纤维状的 CNT 比颗粒状 CB 更易形成导热网络,使导热效果大大提高,并能对材料产生明显的增强增韧作用。在相同的填料含量时,PE-HD/CNT 复合材料中的导热通路较 PE-HD/CBCNT 复合材料中的更密集,有利于热量传输。该研究结果与 Sandra 等^[15] 和 Hong 等^[16] 的研究结果一致,表明 CNT 在提高聚合物复合材料的热导率方面更有效。

3 结论

以 PE-HD 作为基体,通过熔融共混方式制备了 PE-HD/CNT 和 PE-HD/CBCNT 两种复合材料,通过多种表征手段,对比研究了两种复合材料的性能特点。CBCNT 结构疏松,更易于在 PE-HD 基体中均匀分散,同时导致体系黏度迅速增大。由于 CBCNT 与 PE-HD 有较好的相容性,PE-HD/CBCNT 复合材料的结晶度低于 PE-HD/CNT 复合材料,而其热稳定性得到显著提高。在形成导电通路的逾渗窗口,PE-HD/CBCNT 复合材料的导电性能优于 PE-HD/CBCNT 复合材料;随着 CNT 或 CBCNT 含量的增加,体系内形成稳定的导电网络,两种复合材料的导电性能趋于一致。CBCNT 含量较低时能显著提高复合材料的拉伸性能,CBCNT 质量分数为 2% 的 PE-HD/CBCNT 复合材料的拉伸强度与 CNT 质量分数为 3% 的 PE-HD/CNT 复合材料的拉伸强度相当。综上,CBCNT 作为一种性价比高的功能填料,在制备聚合物基复合材料领域具有潜在的应用前景。

参考文献

- [1] 王丽君,尧银海,鲁云.碳系填料填充型电磁屏蔽材料的研究进展[J].西华大学学报:自然科学版,2020,39(3):90-96.
Wang Lijun, Yao Yinhai, Lu Yun. Research progress of carbon filler-filled electromagnetic shielding materials[J]. Journal of Xihua University: Natural Science Edition, 2020, 39(3):90-96.
- [2] Lee H H, Chou K S, Shih Z W. Effect of nano-sized silver particles on the resistivity of polymeric conductive adhesives[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2004, 25(5):437-441.
- [3] 王婷,陈宏,秦锴,等.碳系导电填料的导电橡胶研究进展[J].橡胶工业,2019,66(3):475-479.
Wang Ting, Chen Hong, Qin Kai, et al. Research progress of conductive rubber with carbon-based conductive fillers[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(3):475-479.
- [4] Huang J C. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends[J]. Advances in Polymer Technology, 2002, 21(4):299-313.
- [5] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354:56-58.
- [6] Bauhofer W, Kovacs J Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(10), 1486-1498.
- [7] Sun Y, Bao H D, Guo Z X, et al. Modeling of the electrical percolation of mixed carbon fillers in polymer-based composites[J]. Macromolecules, 2009, 42:459-463.
- [8] 邢亮臣,陈孝起,周海军,等.聚酰亚胺/碳纳米管复合材料的制备及性能[J].工程塑料应用,2018,46(11):39-42.
Xing Liangchen, Chen Xiaoqi, Zhou Haijun, et al. Preparation and properties of polyimide/carbon nanotube composites[J]. Engineering Plastics Applications, 2018, 46(11):39-42.
- [9] Shehzad K, Hussain T, Shah A T, et al. Effect of the carbon nanotube size dispersity on the electrical properties and pressure sensing of the polymer composites[J]. Journal of Materials Science, 2016, 52(24):11014-11020.
- [10] 李胤,周松,鲁超飞,等. PP-g-MAH 对尼龙 6/炭黑复合材料性能和形貌的影响[J].工程塑料应用,2021,49(1):44-48.
Li Yin, Zhou Song, Lu Chaoqi, et al. Effect of PP-g-MAH on properties and morphology of nylon 6/carbon black composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1):44-48.
- [11] Liang J Z, Yang Q Q. Resistivity relaxation behavior of carbon black filled high-density polyethylene conductive composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(3):1104-1108.
- [12] Cheng S, Chen X, Hsuan Y G, et al. Reduced Graphene Oxide-Induced Polyethylene Crystallization in Solution and Nanocomposites[J]. Macromolecules, 2012, 45(2):993-1000.
- [13] Bhattacharya M. Polymer nanocomposites—A comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers[J]. Materials, 2016, 9(4). DOI:10.3390/ma9040262.
- [14] Zhang Q H, Rastogi S, Chen D J, et al. Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique[J]. Carbon, 2005, 44(4):778-785.
- [15] Sandra P, Anna S, Daria P, et al. Electrically and thermally conductive low density polyethylene-based nanocomposites reinforced by MWCNT or hybrid MWCNT/graphene nanoplatelets with improved thermo-oxidative stability[J]. Nanomaterials, 2018, 8(4). DOI:10.3390/nano8040264.
- [16] Hong J, Dong W P, Sang E S. Electrical, thermal, and rheological properties of carbon black and carbon nanotube dual filler-incorporated poly(dimethylsiloxane) nanocomposites[J]. Macromolecular Research, 2012, 20(5):465-472.