

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.02.007

PA610 / 有机化蛭石复合材料电学性能

马宁¹, 刘玉坤¹, 黄淼铭¹, 刘文涛¹, 刘浩¹, 朱诚身¹, 何素芹^{1,2}

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 河南省先进尼龙材料及应用重点实验室, 郑州 450001)

摘要: 采用熔融共混过程制备了尼龙610 / 有机蛭石复合材料, 研究了复合材料的电学性能, 探讨了蛭石对尼龙610的介电常数、介电损耗和电阻率的影响。结果表明, 加入蛭石后尼龙610的介电常数和介电损耗明显降低, 蛭石的加入降低了水分对尼龙610介电性能的影响, 显著提高了尼龙610的介电稳定性。加入蛭石及含量的改变对尼龙610的电阻率基本没有影响, 仍保持尼龙610原样的高电阻绝缘性能。

关键词: 尼龙610; 有机蛭石; 电学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)02-0035-04

Electrical Properties of PA610 / Organo-Vermiculite Nanocomposites

Ma Ning¹, Liu Yukun¹, Huang Miaoming¹, Liu Wentao¹, Liu Hao¹, Zhu Chengshen¹, He Suqin^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Henan Key Laboratory of Advanced Nylon Materials and Application, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: PA610 / organo-vermiculite composites were prepared through wet melt compounding of organo-vermiculite with PA610 in a twin-screw extruder followed by injection molding. The electrical properties of the composites were tested. The results show that both dielectric constant and dielectric loss of PA610 / organo-vermiculite composites significantly lower, while electrical resistivity unchanged essentially, with the increase of organo-vermiculite content. The organo-vermiculite reduces the influence of moisture content on dielectric constant, dielectric loss of PA610, so the dielectric stability of PA610 is improved dramatically with the addition of organo-vermiculite.

Keywords: nylon610; organo-vermiculite; electrical property

聚合物及复合材料的介电性能主要是指其在外加电场作用下的极化性质, 介电性能的研究对材料结构探索和材料应用开发方面均具有重要意义^[1-4]。这是由于材料的介电性能直接反映材料的微观结构形态, 聚合物的介电性能常常灵敏地反映材料内部结构的变化和分子运动状况, 是研究聚合物结构的重要方法。另一方面材料的很多使用性能依赖于其介电性能, 如电容器等储能元件要求介质材料具有尽可能大的介电常数, 尽可能小的介电损耗等^[5-9]。而电气绝缘如电缆等要求材料具有尽可能小的介电常数、高的电阻率及低的介电损耗等^[10-13]。由于良好的电绝缘性能、耐电弧性, 尼龙(PA)610和PA1010等尼龙品种广泛应用于电子电气零件中, 但

由于吸水率大、尺寸稳定性较差, 影响到其应用范围。尼龙 / 层状硅酸盐纳米复合材料具有优良的综合性能^[14-18], 但关于其介电性能的研究还鲜有报道。

1 实验部分

1.1 主要原料

尼龙610: 熔点(T_m)=203℃(差示扫描量热测试的数据), 上海臻威复合材料有限公司;

蛭石: 粒度74 μm, 阳离子交换容量102 mmol/100 g, 河北灵寿天山矿产品加工厂。

1.2 仪器与设备

高速混合机: SHR-5A型, 张家港市瑞达机械制造有限公司;

双螺杆挤出机: KS-20型, 昆山科信橡塑机械

通讯作者: 何素芹, 教授, 主要从事高分子及其复合材料研究 E-mail: hesq@zzu.edu.cn

收稿日期: 2019-12-17

引用格式: 马宁, 刘玉坤, 黄淼铭, 等. PA610 / 有机化蛭石复合材料电学性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(2): 35-38.

Ma Ning, Liu Yukun, Huang Miaoming, et al. Electrical properties of PA610 / organo-vermiculite nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(2): 35-38.

有限公司;

注塑机:HTF80-W2型,宁波海天股份有限公司;

介电谱测试系统:Concept80型,德国 technologies 公司;

高阻计:ZC36型,上海精密仪器有限公司。

1.3 尼龙 610 / 有机蛭石复合材料的制备

将蛭石进行钠化处理,用十六烷基三甲基溴化铵对其进行改性得到有机蛭石^[17-18],烘干研磨。将 PA610 粉末在 90℃ 下真空干燥 24 h。分别按复合材料的 3% 和 5% (质量分数) 称取有机蛭石,用去离子水和有机蛭石配制成浓度为 40% 的悬浮液,充分搅拌后置于超声波清洗器中超声振荡 1 h。然后在高速混合机中与适量的 PA610 粉末混合均匀,将混合物料放入 90℃ 的真空烘箱中干燥 24 h 至恒重。干燥后的混合物及 PA610 原样在双螺杆挤出机上挤出、切粒,挤出机各段温度为 195~250℃,螺杆转速为 20 r/min,从而制得不同含量蛭石的 PA610 / 蛭石复合材料。所得各复合材料在 90℃ 条件下真空干燥后,注射成型为厚 2 mm、直径分别为 50 mm 和 100 mm 的圆片试样,注塑机各段温度为 210~250℃。各试样分别标记为 PA610, PA610-1%, PA610-3%, PA610-5% 和 PA610-7%。

1.4 性能测试

用介电谱仪测试各试样在不同温度下的介电常数 (ϵ) 和介电损耗角正切 ($\tan\delta$) 值,试样为注射成型的直径 100 mm、厚 2 mm 的圆型薄片,测试温度从室温到 180℃,频率 100 Hz,温度精度 0.01℃。

分别将 PA610 和 PA610-5% 两种试样浸入到蒸馏水中,保持水温 50℃,10 h 后取出,用滤纸拭去其表面水分,置于真空干燥箱中,80℃ 下干燥 1.5 h,以除去表面残留的水分,在不同温度下测试其 ϵ 和 $\tan\delta$ 值。

用高阻计测定各试样的体积电阻率和表面电阻率,电极直径 50 mm,试样厚度 2 mm,温度 26℃,湿度 41%RH。

2 结果与讨论

2.1 PA610 / 有机蛭石复合材料的介电性能

图 1 为 PA610 原样、蛭石质量分数为 3% 和 5% 的 PA610 / 蛭石复合材料的介电性能。

由图 1 可见,随温度的升高,介电常数和介电损耗逐渐增大,且当温度高于 60℃ 时材料的 ϵ 和 $\tan\delta$ 增加更快,这是因为 PA610 的玻璃化转变温度

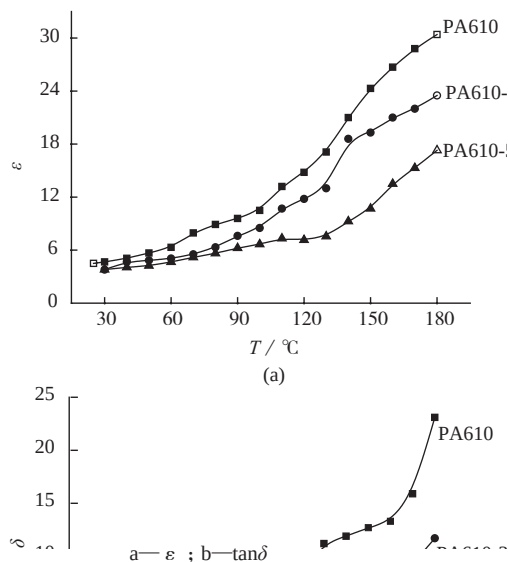


图 1 PA610 及 PA610 / 有机蛭石复合材料的介电性能

为 60℃ 左右,当温度高于玻璃化转变温度时,PA610 基体中的极性基团运动速度加快,使极化更容易实现。加入蛭石后 PA610 / 蛭石复合材料的 ϵ 和 $\tan\delta$ 均比 PA610 原样明显降低,且随着蛭石含量的增加降低幅度更大。蛭石的加入使材料的 ϵ 和 $\tan\delta$ 随温度增大的速率趋于缓慢,即温度对复合材料的影响变弱,说明 PA610 / 有机蛭石复合材料的介电性能得到改善。

聚合物的介电性能取决于材料的极化程度。尼龙类材料为极性聚合物,其介电常数主要来源于取向极化的贡献,含有添加剂时,还存在界面极化。蛭石存在于 PA610 基体中,在 PA610 和蛭石片层间应存在界面极化,另外由两种材料组成复合电介质时,如果两种介质材料不是串联或者并联介质层,而是两种介质在整个体积内是均匀的混合体系,此时复合介质有以下关系: $\ln\epsilon = x\ln\epsilon_1 + (1-x)\ln\epsilon_2$, 其中 ϵ 为复合介质的介电常数; ϵ_1 , ϵ_2 分别为两种介质的介电常数, x 为第一种介质的相对体积浓度。但这时 PA610 / 蛭石复合材料的介电常数没有增加,反而比 PA610 原样低。这可能是因为 PA610 和蛭石界面间结合较强,使界面极化被抑制,且使 PA610 分子链本身的偶极趋向极化也受到限制,从而使介电常数下降。

PA610-3% 和 PA610-5% 两种复合材料的介电性能优于 PA610 纯样。分析其原因蛭石片层分散于 PA610 基体中,使部分基体链的运动受限,导致材料中极性基团的松弛受限,而且由于纳米蛭石片层的纳米尺寸效应,使纳米级的蛭石片层与 PA610

基体有较强烈的作用,由此极性基团的极化困难,介电常数下降。如果蛭石在基体中发生聚集,其粒径增大,从而使 PA610 分子之间的距离增大,这有利于复合材料中极性基团的偶极取向极化,因此 PA610/有机蛭石复合材料的介电常数会随蛭石含量的增加而增加。介电损耗的变化也是如此。

2.2 吸湿对 PA610/有机蛭石复合材料介电性能的影响

对于极性聚合物,水具有不同程度的增塑作用,尤其是 PA 类或聚丙烯酸酯类等。在低频电场下的介电损耗主要是水以离子电导形式增加电导电流而引起;在微波频率电场下,水分子本身发生偶极松弛,从而引起损耗峰。高分子材料吸水后,还可能在两介质界面处引起界面极化而在较低频率范围内出现损耗峰,结果将使聚合物的介电常数和介电损耗增加,介电损耗峰移向低温。所以尼龙材料在潮湿条件下的介电稳定性较差,从而限制了其中绝缘材料方面的应用,为此测试了 PA610 原样及各复合材料经浸水吸湿处理后的介电损耗和介电常数随温度的变化,得其温度谱,测试结果如图 2 所示。由图 2 可知,在同一测试温度下 PA610-5% 复合材料介电常数和介电损耗数值要明显比尼龙 610 原样小得多,并随温度增大的趋势也趋于平缓。

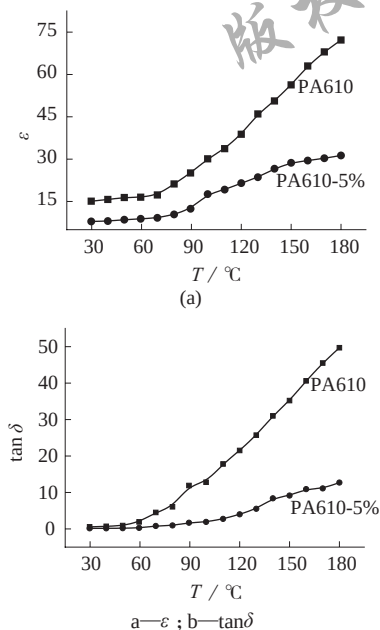


图2 吸湿后 PA610 及 PA610/有机蛭石复合材料的介电性能

图 3 和图 4 对比了同一样品在吸湿前后的介电常数和介电损耗值。由图 3、图 4 可以看出, PA610 原样的介电常数和介电损耗在吸湿后大幅增加,但加入蛭石的复合材料在吸湿后,介电性能的变化要

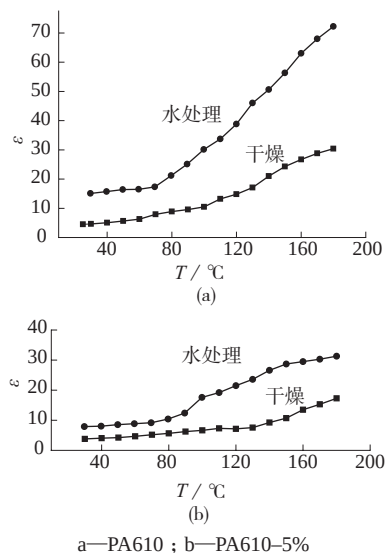


图3 吸湿前后 PA610 及 PA610/有机蛭石复合材料的介电常数

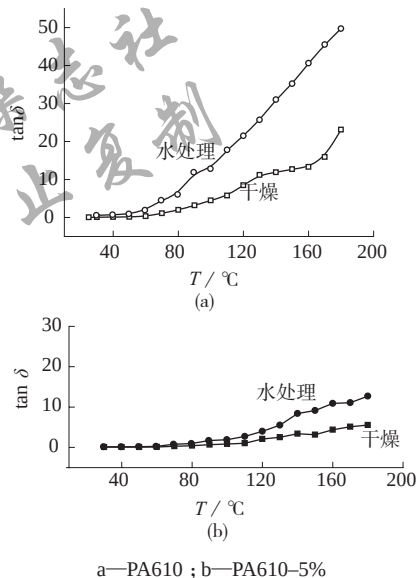


图4 吸湿前后尼龙 610 及 PA610/有机蛭石复合材料的介电损耗

小得多。这些都说明纳米蛭石粒子的加入可以显著提高 PA610 的介电稳定性。

2.3 PA610/有机蛭石复合材料的电阻率

表 1 为 PA610 纯样和 PA610/有机蛭石复合材料的体积电阻率 (ρ_v) 和表面电阻率 (ρ_s)。

由表 1 的数据可知,有机纳米蛭石的加入及含量的改变对 PA610 的体积电阻率和表面电阻率基本没有影响,仍保持 PA610 原样的高电阻绝缘性能。吸湿后各试样的电阻率变化是不同的, PA610 原样在吸湿后体积电阻率和表面电阻率均下降较大,而 PA610/有机蛭石复合材料的电阻率变化很小。说明蛭石的加入不会影响 PA610 的绝缘性能,并使其绝缘性能更稳定。

表1 尼龙610及其纳米复合材料的电阻率

项目	试样					
	PA610	PA610-1%	PA610-3%	PA610-5%	PA610-7%	
$\rho_v /$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	干燥	3.06×10^{16}	3.01×10^{16}	4.18×10^{16}	3.65×10^{16}	3.12×10^{16}
ρ_s / Ω		5.61×10^{14}	5.92×10^{14}	5.53×10^{14}	5.32×10^{14}	5.95×10^{14}
$\rho_v /$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	吸湿	7.33×10^{15}	2.12×10^{16}	4.01×10^{16}	3.35×10^{16}	3.67×10^{16}
ρ_s / Ω		8.55×10^{13}	3.72×10^{14}	4.96×10^{14}	3.11×10^{14}	5.01×10^{14}

3 结论

(1) 蛭石的加入使 PA610 的介电常数和介电损耗明显降低,随蛭石含量的增加介电常数和介电损耗降幅更大,且蛭石的加入使材料的介电常数和介电损耗随温度增大的速率趋缓。

(2) 蛭石的加入及含量的改变对 PA610 的电阻率基本没有影响,仍保持 PA610 原样的高电阻绝缘性能。

(3) 蛭石的加入降低了水分对 PA610 介电常数、介电损耗和电阻率的影响,使其绝缘性能更稳定。

参考文献

- [1] Chen Xinyue, Tseng J K, Treufeld I, et al. Enhanced dielectric properties from space charge-induced interfacial polarization in multilayer polymer films[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, DOI: 10.1039 / C7TC03653A.
- [2] 黄兴溢, 江平开. 聚合物绝缘与功能电介质材料的若干研究热点述评[J]. 绝缘材料, 2016, 49(9):1-9.
Huang Xingyi, Jiang Pingkai. Review of some hot topics on electrically insulating and dielectric polymer materials[J]. Insulating Materials, 2016, 49(9):1-9.
- [3] Eric B, Zhu Lei. 50th anniversary perspective: Dielectric phenomena in polymers and multilayered dielectric films[J]. Macromolecules, 2016, 5(6):2 239-2 256.
- [4] 程相英, 尹训茜. 聚合物基复合电介质材料的研究进展[J]. 绝缘材料, 2019, 52(3):7-11.
Cheng Xiangying, Yin Xunqian. Research progress of polymer based composite dielectric materials[J]. Insulating Materials, 2019, 52(3):7-11.
- [5] Tran D H, Steve B, Gilbert T, et al. Advanced polymeric dielectrics for high energy density applications[J]. Progress in Materials Science, 2016, 83:236-269.
- [6] Cheng Zhaoxi, Lin Minren, Wu Shan. Aromatic poly(arylene ether urea) with high dipole moment for high thermal stability and high energy density capacitors[J]. Applied Physics Letters, 2015, 106(20):797-802.
- [7] 罗莎, 沈佳斌, 郭少云. 高储能密度聚合物基介电复合材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2019(8):14-20.
Luo Sha, Shen Jiabin, Guo Shaoyun. Polymer-based dielectric composites with high energy storage[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2019(8):14-20.
- [8] Liu S, Zhai J, Wang J, et al. Enhanced energy storage density in poly(vinylidene fluoride) nanocomposites by a small loading of surface-hydroxylated $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ nanofibers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(3):1 533-1 540.
- [9] Huang Xinyi, Jiang Pingkai. Core-shell structured high-k polymer nanocomposites for energy storage and dielectric applications[J]. Advanced Materials, 2015, 27(3):546-554.
- [10] Green C D, Vaughan A S, Stevens G C, et al. Thermoplastic cable insulation comprising a blend of isotactic polypropylene and a propylene-ethylene copolymer[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2015, 22(2):639-648.
- [11] Zhou Yao, He Jinliang, Hu Jun, et al. Evaluation of polypropylene / polyolefin elastomer blends for potential recyclable HVDC cable insulation applications[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2015, 22(2):673-681.
- [12] Mahmoudi J, Eesaee M, Vakilian M. Electrical and mechanical characterization of high-density polyethylene / ethylene vinyl acetate / organoclay nanocomposite[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2013, 20(5):1 772-1 779.
- [13] Andersson M G, Hynynen J, Andersson M R, et al. Highly insulating polyethylene blends for high-voltage direct-current power cables[J]. ACS Macro Letters, 2017, 6(2):78-82.
- [14] 张凯, 李迎春, 胡国胜. 原位聚合制备尼龙610 / 改性蒙脱土纳米复合材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(2):30-32.
Zhang Kai, Li Yingchun, Hu Guosheng. Research on nylon 610 / modified montmorillonite nanocomposites prepared by in-situ polymerization[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(2):30-32.
- [15] Besco S, Lorenzetti A, Roso M, et al. PA66 / PA12 / clay based nanocomposites: Morphology and physical properties[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(12):1 563-1 571.
- [16] Kang X, He S Q, Zhu C S, et al. Studies on crystallization behaviors and crystal morphology of polyamide66 / clay nanocomposites[J]. Journal of Applied polymer Science, 2005, 95(3):756-763.
- [17] 何素芹, 陈志坤, 孟晓辉, 等. 尼龙6 / 抗菌蛭石复合材料的制备及性能研究[J]. 高分子学报, 2011(3):287-293.
He Suqin, Chen Zhikun, Meng Xiaohui, et al. Preparation and characterization of PA6 / antibacterial vermiculite composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(3):287-293.
- [18] 刘玉坤, 赵坤, 何素芹, 等. 尼龙610 / 蛭石纳米复合材料的阻隔阻燃性能[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(5):19-22.
Liu Yukun, Zhao Kun, He Suqin, et al. Barrier and flame-retardant properties of nylon610 / vermiculite nanocomposite[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(5):19-22.