

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.09.001

PA6 / CaCO₃ / GNP_s 导热复合材料制备及性能

林少芬¹, 林鸿裕¹, 黄卫明², 陈国华³

(1. 黎明职业大学材料与化学工程学院, 福建泉州 362000; 2. 厦门凯纳石墨烯技术股份有限公司, 福建厦门 361027;

3. 华侨大学材料科学与工程学院, 福建厦门 361021)

摘要:以尼龙 6 (PA6)、碳酸钙 (CaCO₃) 和石墨烯微片 (GNPs) 为主要原料,通过熔融共混法制备了不同 GNPs 含量的 PA6 / CaCO₃ / GNP_s 复合材料,采用激光导热仪、旋转流变仪和场发射扫描电子显微镜等仪器研究了复合材料的导热性能、流变性能、微观形貌、力学性能和导电性能。结果表明,当 GNPs 含量为 9~12 份时,复合材料出现导热逾渗现象;当 GNPs 含量为 15 份时,复合材料热导率达到 1.21 W/(m·K),比纯 PA6 提高了 426.1%。加入 GNPs 能够提高复合材料的储能模量和复数黏度,使熔体弹性响应增强,黏性耗散减小;当 GNPs 含量为 12 份时, Han 曲线表明熔体由“类液”向“类固”发生转变,复合材料内部形成三维网络结构。加入 CaCO₃ 能够提高复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度;再加入 GNPs 后,复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度均出现不同程度降低。另外,实验范围内复合材料均保持着较好的电绝缘性。

关键词: 尼龙 6; 碳酸钙; 石墨烯微片; 导热性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)09-0001-06

Preparation and Properties of PA6 / CaCO₃ / GNP_s Thermally Conductive Composites

Lin Shaofen¹, Lin Hongyu¹, Huang Weiming², Chen Guohua³

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Liming Vocational University, Quanzhou 362000, China; 2. Xiamen Knano Graphene Technology Co., Ltd., Xiamen 361027, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Polyamide 6 (PA6), calcium carbonate (CaCO₃) and graphene nanoplatelets (GNPs) were used as main materials to prepare PA6 / CaCO₃ / GNP_s composites with different contents of GNPs by melt blending. The thermal conductivity, rheological properties, micromorphology, mechanical properties and electrical conductivity of the composites were investigated by laser thermal conductivity meter, rotational rheometer, field emission scanning electron microscope and so on. The results show that the thermal conduction percolation phenomenon occurs when the content of GNPs is in the range of 9–12 phr. When the content of GNPs is 15 phr, the composite reaches the thermal conductivity of 1.21 W/(m·K), which is 426.1% higher than that of the pure PA6. The storage modulus, complex viscosity and elasticity of the composites are improved by adding GNPs, while the viscous dissipation is decreased. When the content of GNPs is 12 phr, Han curves show that the melt changes from “liquid like” to “solid like”, meaning a three-dimensional network structure is formed inside the composite. The tensile strength and notched impact strength of the composites are increased with the addition of CaCO₃. After adding GNPs, the tensile strength and notched impact strength of composites are decreased in different degree. In addition, the composites maintain good electrical insulation properties in the test range.

Keywords: polyamide 6; CaCO₃; graphene nanoplatelets; thermal conductivity

5G 时代的到来将改变各行各业的生产方式,推动医疗教育、智能制造、交通物流等产业的转型和数字经济的发展。在材料领域,5G 时代对导热材料提出了更高的要求,传统的金属导热材料已不能满足

当前的应用需求。高分子材料具有质量轻、耐腐蚀、易加工及良好的电绝缘性等特点,在未来导热材料领域将迎来大规模应用^[1-2]。

尼龙 6 (PA6) 作为一种常见的工程塑料,具有

基金项目: 福建省教育厅项目 (JZ180905)

通讯作者: 林少芬, 助教, 主要从事聚合物共混改性研究 E-mail: 1037414294@qq.com

收稿日期: 2020-06-15

引用格式: 林少芬, 林鸿裕, 黄卫明, 等. PA6 / CaCO₃ / GNP_s 导热复合材料制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(9): 1–6, 12.

Lin Shaofen, Lin Hongyu, Huang Weiming, et al. Preparation and properties of PA6 / CaCO₃ / GNP_s thermally conductive composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9): 1–6, 12.

力学性能好、耐疲劳和耐化学药品腐蚀等优点,在机械零部件、汽车等领域有着广泛的应用^[3]。但是,PA6的热导率较低,其值在 $0.20 \sim 0.25 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 之间,这一性质直接导致其在散热材料领域中的应用受到限制。目前,改善聚合物导热性能的有效办法是在聚合物基体中填充高导热填料^[4]。导热填料主要有石墨烯微片(GNPs)^[5]、碳化硅^[6]和氧化铝^[7]等无机材料,其中GNPs凭借其较高的热导率而备受关注和青睐。然而,GNPs在加工过程中容易出现团聚现象,碳酸钙(CaCO_3)具有成本低廉和增强增韧等优点^[8],且与其互不相容,通过添加适量 CaCO_3 有助于GNPs在树脂基体中的分散。

基于此,笔者以PA6/ CaCO_3 (90/10)为基础配方,通过添加不同含量GNPs制备PA6/ CaCO_3 /GNPs导热复合材料,并用激光导热仪等表征仪器探讨了GNPs含量变化对PA6/ CaCO_3 /GNPs复合材料导热性能、流变性能、微观形貌、力学性能和导电性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6: TP-4208, 台湾集盛实业股份有限公司;

轻质 CaCO_3 : 粒径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$, 江西德兴市良诚钙业有限公司;

γ -氨丙基三乙氧基硅烷: KH-550, 纯度99%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司;

GNPs: KNG-FT2002, 厚度 $5 \sim 100 \text{ nm}$, 粒径 $90 \sim 130 \mu\text{m}$, 厦门凯纳石墨烯技术股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: SHJ-20型, 南京金吉机械设备有限公司;

注塑机: SA600 II / 130型, 海天塑机集团有限公司;

平板硫化机: XLB-D63T型, 浙江湖州东方机械有限公司;

高速混合机: SHR-10A型, 张家港市万凯机械有限公司;

真空干燥箱: DZF-6020MBE型, 上海博讯实业有限公司医疗设备厂;

激光导热仪: LFA-447型, 德国Netzsch公司;

旋转流变仪: DHR-2型, 美国TA公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM): SU8220型, 日本日立公司;

电子万能试验机: CMT4104型, 深圳市新三思

材料检测有限公司;

摆锤式冲击试验机: ZBC1400B型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

高阻计: ZC-36型, 上海精密科学仪器有限公司。

1.3 样品制备

(1) CaCO_3 的表面处理。

将 CaCO_3 和KH-550按质量比95:5称量, 加入到适量95%乙醇溶液中, 混合搅拌4 h, 然后去除溶液并在 80°C 真空干燥箱中干燥6 h, 待用。

(2) PA6/ CaCO_3 /GNPs复合材料的制备。

将PA6颗粒置于真空干燥箱中在 80°C 条件下干燥12 h, 将GNPs置于真空干燥箱中在 80°C 条件下干燥6 h。

PA6/ CaCO_3 /GNPs复合材料配方列于表1。根据表1配方准确称量PA6等各组份质量, 利用高速混合机先将GNPs和处理后的 CaCO_3 混合5 min, 随后加入PA6颗粒进一步混合5 min; 然后利用双螺杆挤出机将混合物料进行熔融挤出, 料筒温度依次为 $185, 200, 217, 230, 226, 223, 220^\circ\text{C}$, 螺杆转速为 $80 \text{ r}/\text{min}$; 将共混颗粒在注塑机上注塑成标准样品用于性能表征, 料筒温度依次为 $220, 230, 230^\circ\text{C}$; 导电测试样品采用平板硫化机进行模压成型, 模压温度 230°C , 模压压力 10 MPa , 保压时间10 min。

表1 PA6/ CaCO_3 /GNPs复合材料配方 份

编号	PA6	CaCO_3	GNPs
1 [#]	100	0	0
2 [#]	90	10	0
3 [#]	90	10	3
4 [#]	90	10	6
5 [#]	90	10	9
6 [#]	90	10	12
7 [#]	90	10	15

1.4 性能测试

(1) 热导率测试。

热导率按照ASTM E1461-2013测试, 圆形试样尺寸为 $12.7 \text{ mm} \times 12.7 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。

(2) 动态流变性能测试。

将注塑圆片置于旋转流变仪中进行测试, 测试温度 230°C , 平行板直径 25 mm , 间隔 1 mm , 动态频率扫描在应变为1%的条件下进行, 角频率范围为 $0.05 \sim 100 \text{ rad}/\text{s}$ 。

(3) 微观形貌观察。

将注塑样品在液氮处理下进行淬断, 截取断面进行喷金90 s, 在FESEM下观察复合材料微观形

貌,加速电压 10 kV,放大倍率 1000 倍。

(4) 力学性能测试。

拉伸强度按照 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速率 50 mm/min;

缺口冲击强度按照 GB/T 1043-2008 测试, V 型缺口。

(5) 导电性能测试。

体积电阻率按照 GB/T 1410-2006 测试,圆形样品尺寸为 100 mm×100 mm×1 mm。

2 结果与讨论

2.1 PA6/CaCO₃/GNPs 复合材料的导热性能

不同 GNPs 含量的 PA6/CaCO₃/GNPs 复合材料的热导率如图 1 所示。

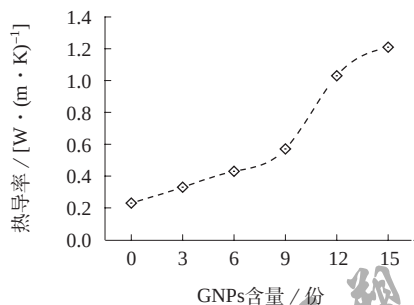


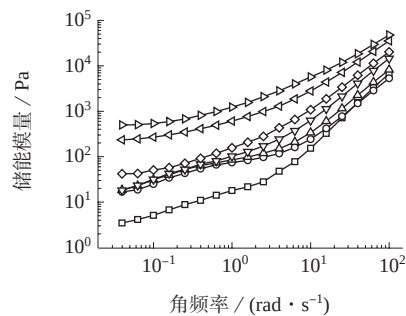
图1 不同 GNPs 含量的 PA6/CaCO₃/GNPs 复合材料的热导率

纯 PA6 的热导率为 0.23 W/(m·K)。由图1可以看出,加入 CaCO₃ 后,PA6/CaCO₃ 复合材料的热导率没有明显变化,说明 CaCO₃ 对 PA6 的导热性能几乎没有影响。这主要是由于 CaCO₃ 的本征热导率较低所致。再加入 GNPs 后,复合材料的热导率呈现逐步上升趋势,当 GNPs 含量为 9~12 份时,复合材料的热导率出现逾渗现象,GNPs 含量继续增加至 15 份时,复合材料的热导率达到 1.21 W/(m·K),比纯 PA6 提高了 426.1%。这是因为对于填充型导热复合材料而言,其热导率取决于导热填料含量和导热填料在聚合物基体内部的堆砌方式^[9]。GNPs 的本征热导率较高,径厚比大,同时复合材料中存在的 CaCO₃ 可以有效分隔 GNPs,防止其发生团聚,因此可在基体中建立导热通道,使得复合材料的热导率逐步上升。随着 GNPs 含量的继续增加,单位体积内的 GNPs 数量不断增大,GNPs 之间相互接触、穿插和堆砌作用越来越明显,这一过程会促使 GNPs 在树脂基体内部形成越来越多的有效导热通路,当 GNPs 含量达到 12 份时,有效导热通路相互连接,形成较为完整的网络结构,使得热量在导热通路传导中更加顺畅,在宏观上表现为热导率出现阶跃式提高。继续增加 GNPs 含量,基体中由 GNPs

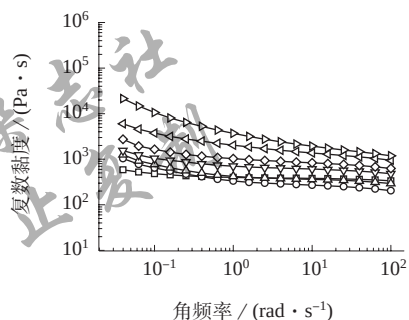
组成的导热通路愈加完善,使得体系的热导率进一步提高,但增幅减缓。

2.2 PA6/CaCO₃/GNPs 复合材料的动态流变性能

不同 GNPs 含量的 PA6/CaCO₃/GNPs 复合材料的动态频率扫描曲线如图 2 所示。



(a)



(b)

□—1#; ○—2#; △—3#; ▽—4#; ◇—5#; ◁—6#; ▷—7#

a—储能模量; b—复数黏度

图2 不同 GNPs 含量的 PA6/CaCO₃/GNPs 复合材料的动态频率扫描曲线

从图 2a 可以看到,加入 CaCO₃ 后,PA6 在低频区的储能模量明显提高。这是由于加入 CaCO₃ 后,体系从单一聚合物向聚合物-无机刚性粒子结构转变,使得熔体弹性增强。再加入 GNPs 后,复合材料的储能模量呈现微小幅度提升,表明 GNPs 在基体中的分布正逐步完善,但对复合材料的储能模量的影响较小。继续增加 GNPs 含量至 12 份时,复合材料的热导率显著提高,曲线低频区的斜率减小,呈现出明显的“第二平台”^[10]。在流变学中,这一现象被证明与粒子在基体中形成的网络结构有关^[11],即 GNPs 和 CaCO₃ 在基体中形成了网络结构。继续增加 GNPs 含量,复合材料的储能模量继续提高,但趋势放缓。

从图 2b 可以发现,纯 PA6 的复数黏度在频率扫描范围内变化不大,加入 CaCO₃ 和 GNPs 后,复合材料在低频区的复数黏度得到提高,高频区的复数黏度呈现先下降后上升趋势,材料剪切变稀行为

越来越明显。这是由于加入无机粒子 CaCO_3 后, PA6 与 CaCO_3 存在相互作用导致缠结度增加,分子链流动阻力增大,使得低频区的复数黏度出现上升。随着剪切速率的增大, CaCO_3 在基体中具有一定的润滑效果,对分子链起到解缠绕作用,导致高频区的复数黏度下降,继续加入 GNPs 后,分子链的位阻效应增强,从而使高频区的复数黏度回归上升趋势。

流变学损耗因子等于损耗模量和储能模量的比值,可以用来判断熔体黏弹性的变化情况^[12]。不同 GNPs 含量的 PA6/ CaCO_3 /GNPs 复合材料的损耗因子如图 3 所示。

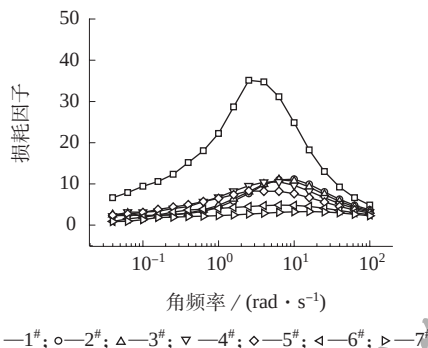


图 3 不同 GNPs 含量的 PA6/ CaCO_3 /GNPs 复合材料的损耗因子

从图 3 可以看到,在频率扫描范围内,纯 PA6 的损耗因子呈现先上升后下降趋势,在角频率为 4 rad/s 附近出现峰值,表明 PA6 熔体以黏性耗散为主。加入 CaCO_3 后,复合材料的损耗因子峰值减小并向高频区移动,说明 CaCO_3 对复合材料储能模量的贡献比损耗模量更加明显,即弹性响应增强。继续加入 GNPs 后,复合材料的损耗因子峰值继续小幅下降,当 GNPs 含量达到 12 份时,曲线基本成为一条直线,且低频区端点处数值降低至 0.91,表明熔体由黏性耗散向弹性增强发生转变。继续提高 GNPs 含量,曲线的直线行为更加明显。

以储能模量为纵坐标、损耗模量为横坐标作图得到 Han 曲线,可以用来反映熔体的“类液”、“类固”性质^[13]。不同 GNPs 含量的 PA6/ CaCO_3 /GNPs 复合材料的 Han 曲线如图 4 所示。

从图 4 可以看到,虚线为等模量分割线,即储能模量与损耗模量相等。加入 CaCO_3 后,曲线低频区向等模量线靠近,但曲线均分布在“类液”区,表明熔体仍以黏性耗散为主。继续加入 GNPs 后,曲线变化幅度较小,当 GNPs 含量增加至 12 份时,曲线低频区越过等模量线进入“类固”区,即熔体由“类液”向“类固”性质发生转变。对于填充复合材料

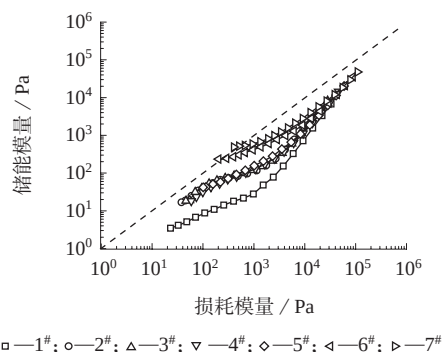
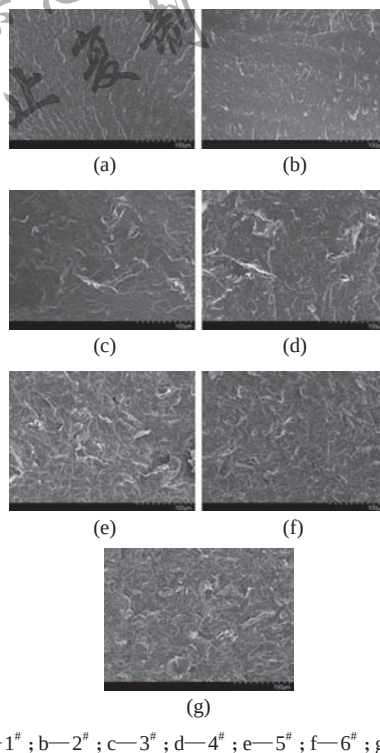


图 4 不同 GNPs 含量的 PA6/ CaCO_3 /GNPs 复合材料的 Han 曲线而言,这种转变表明填充物在复合材料内部形成了三维网络结构,这一分析结果与储能模量分析结果一致。继续增加 GNPs 含量,熔体“类固”性质继续增强。

2.3 PA6/ CaCO_3 /GNPs 复合材料的微观形貌

不同 GNPs 含量的 PA6/ CaCO_3 /GNPs 复合材料的 FESEM 照片如图 5 所示。



a—1#; b—2#; c—3#; d—4#; e—5#; f—6#; g—7#

图 5 不同 GNPs 含量的 PA6/ CaCO_3 /GNPs 复合材料的 FESEM 照片

从图 5a 可以看到,纯 PA6 断面错落有致,较为平整。加入 CaCO_3 后,断面规整性下降, CaCO_3 与基体的边界较为模糊,且未明显存在粒子聚集现象,如图 5b 所示。这说明经硅烷偶联剂表面处理后的 CaCO_3 与基体具有较强的界面作用力,并形成良好的分散效果。再加入 GNPs 后,淬断面形貌开始出现褶皱现象,且随着 GNPs 含量的增加变得越来越

明显,如图 5c~图 5e 所示。照片中的褶皱现象主要是因为 GNPs 在外力作用下从基体中脱落或发生断裂所致,表明 GNPs 在基体中的粘附力相对较差。当 GNPs 含量增加至 12 份时,照片中的 GNPs 出现明显的相互接触或重叠现象,如图 5f 所示。这说明 GNPs 在基体中形成了较为紧密的三维网络结构,正由于这种结构搭建了复合材料的导热通道,使得热量得以顺利传递,从而大幅度改善 PA6 的导热性能,这一过程与前述热导率变化趋势相吻合。继续增加 GNPs 含量,GNPs 的相互接触或重叠现象越来越明显,如图 5g 所示,这一现象有利于复合材料热导率的进一步提高。另外,在基体中 GNPs 尺寸基本小于 90 μm ,表明 GNPs 在螺杆剪切作用下发生破坏。

2.4 PA6/CaCO₃/GNPs 复合材料的力学性能

不同 GNPs 含量的 PA6/CaCO₃/GNPs 复合材料的力学性能如图 6 所示。

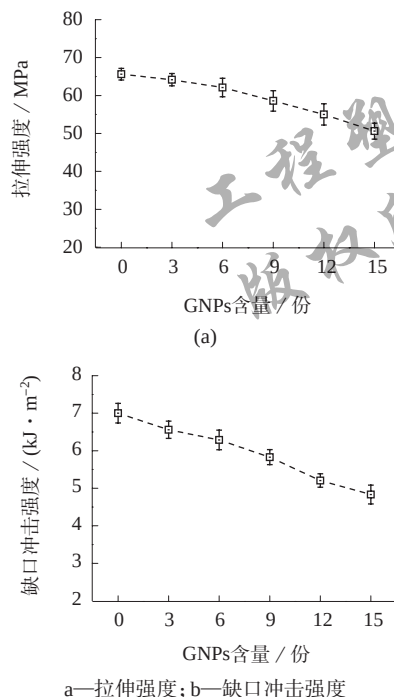


图 6 不同含量 GNPs 的 PA6/CaCO₃/GNPs 复合材料的力学性能

纯 PA6 的拉伸强度为 52.4 MPa。由图 6a 可以看出,加入 CaCO₃ 后,复合材料的拉伸强度提高至 65.6 MPa,比纯 PA6 提高了 25.2%。这主要是由于表面处理后的 CaCO₃ 与基体具有较好的界面结合力,从一定程度上提高了分子链的刚性,在拉伸-滑移-断裂过程中需要吸收更多的能量,因而使复合材料的拉伸强度得到提高。加入 GNPs 后,复合材料的拉伸强度呈现下降趋势。根据复合材料的微观

形貌可知,GNPs 与基体的界面相容性较差,在成型过程中试样内部倾向形成微小空隙等缺陷,在外力作用下容易发展成裂纹,使材料产生脆性断裂,导致复合材料的拉伸强度出现下降。

复合材料的缺口冲击强度与拉伸强度变化趋势相似。纯 PA6 的冲击强度为 6.5 kJ/m²。由图 6b 可以看出,加入 CaCO₃ 后,复合材料的缺口冲击强度达到最大值,为 7.0 kJ/m²。这是由于表面改性后的 CaCO₃ 能够在基体中形成良好分散,在冲击功作用下, CaCO₃ 作为应力集中点能够使周围产生三维应力,诱发基体剪切形变,从而消耗更多的冲击功,最终提高材料的韧性^[14]。加入 GNPs 后,基体与其之间的界面结合力较差,在低应力作用下容易形成缺陷,导致试样发生断裂^[15]。因此,复合材料的缺口冲击强度呈现下降趋势。

2.5 PA6/CaCO₃/GNPs 复合材料的导电性能

不同 GNPs 含量的 PA6/CaCO₃/GNPs 复合材料的体积电阻率如图 7 所示。

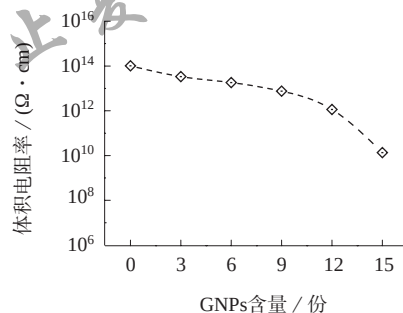


图 7 不同 GNPs 含量的 PA6/CaCO₃/GNPs 复合材料的体积电阻率

纯 PA6 的体积电阻率在 10¹⁴ Ω·cm。由图 7 可以看出,加入 CaCO₃ 后,复合材料的体积电阻率无明显变化。继续加入 GNPs 后,复合材料的体积电阻率开始出现下降趋势,当 GNPs 含量为 15 份时,复合材料的体积电阻率降低至 10¹⁰ Ω·cm 附近,相比纯 PA6 下降了 4 个数量级,但仍维持较高的体积电阻率,满足绝缘材料的要求^[16]。这可能是由于复合材料中加入的 CaCO₃ 颗粒分散到 GNPs 之间起到绝缘阻隔作用,破坏了 GNPs 之间的导电网络结构,有效阻止了电子在 GNPs 之间的传输,使材料仍保持着较好的电绝缘性。

3 结论

(1) 加入 GNPs 能够改善 PA6/CaCO₃/GNPs 复合材料的导热性能。当 GNPs 含量为 9~12 份时,复合材料的热导率出现阶跃式提高,形成导热逾渗现象。当 GNP 含量为 15 份时,复合材料的热

导率达到 $1.21 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 相比于纯 PA6 提高了 426.1%。此时, 复合材料仍保持较好的电绝缘性。

(2) 加入 GNPs 能够提高 PA6 / CaCO_3 / GNPs 复合材料的储能模量和复数黏度, 使熔体弹性响应增强, 黏性耗散减小。当 GNPs 含量为 12 份时, Han 曲线表明熔体由“类液”向“类固”性质发生转变, 复合材料内部形成三维网络结构。

(3) 加入 CaCO_3 能够使 PA6 的拉伸强度和缺口冲击强度分别提高至 65.6 MPa 和 $7.0 \text{ kJ}/\text{m}^2$ 。再加入 GNPs 后, 受限于 GNPs 与基体较差的界面结合力, 复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度均出现不同程度降低。

参考文献

- [1] 符博支, 高洋洋, 冯予星, 等. 聚合物纳米石墨烯复合材料导热性能研究进展 [J]. 功能材料, 2019, 50(8): 8 065–8 075.
Fu Bozhi, Gao Yangyang, Feng Yuxing, et al. Progress in thermal conductivity of polymer nano-graphene nanocomposites[J]. Journal of Functional Materials, 2019, 50(8): 8 065–8 075.
- [2] 单博, 谢兰, 薛白, 等. 碳质纳米填料在聚合物导热复合材料中的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6): 175–182.
Shan Bo, Xie Lan, Xue Bai, et al. Progress in research of carbon-based nanofillers filled polymer-based thermal conductive composite[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(6): 175–182.
- [3] 王亮, 吴唯, 邹志强, 等. 碳纳米管/氮化硼混杂填料对尼龙 6 导热性能的影响及其机理 [J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(3): 47–52.
Wang Liang, Wu Wei, Zou Zhiqiang, et al. Effects of CNTs / BN hybrids on the thermal conductivity of PA6 composite and its mechanism[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(3): 47–52.
- [4] 邹文奇, 温变英. 填充型导热塑料导热性能影响因素探析 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(7): 178–183.
Zou Wenqi, Wen Bianying. Influence factors of the thermal conductivity for filled thermal conductive plastic composite[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(7): 178–183.
- [5] Li Xuheng, Shao Linbo, Song Na, et al. Enhanced thermal-conductive and anti-dripping properties of polyamide composites by 3D graphene structures at low filler content[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 88: 305–314.
- [6] 陈先敏, 兰修才, 李谦, 等. 导热尼龙 6 材料的制备与性能 [J]. 塑料工业, 2018, 46(10): 26–29.
Chen Xianmin, Lan Xiucan, Li Qian, et al. Preparation and properties of thermally conductive PA6 materials[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(10): 26–29.
- [7] Ren Linlin, Li Qiang, Lu Jibao, et al. Enhanced thermal conductivity for ag-deposited alumina sphere / epoxy resin composites through manipulating interfacial thermal resistance[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 107: 561–569.
- [8] 薛灿, 银鹏, 董亚强, 等. 无机物对淀粉塑料力学性能影响的研究进展 [J]. 高分子通报, 2016(7): 53–61.
Xue Can, Yin Peng, Dong Yaqiang, et al. Progresses of the effects of inorganic substance on mechanical properties of starch plastics[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2016(7): 53–61.
- [9] 李瑶, 陈洋, 邹华维, 等. 尼龙 6 / 可膨胀石墨 / Al_2O_3 导热绝缘复合材料的制备与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(9): 120–125.
Li Yao, Chen Yang, Zou Huawei, et al. Preparation of thermally conductive, electrically insulating polyamide 6 composite with a hybrid network of alumina and low temperature expandable graphite and its properties[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(9): 120–125.
- [10] 张宝平, 乔小勇, 吴书航, 等. PE-HD / GNP / MWCNT 纳米复合材料性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(4): 1–6.
Zhang Baoping, Qiao Xiaoyong, Wu Shuhang, et al. Properties of PE-HD / GNP / MWCNT nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4): 1–6.
- [11] 张秘滔, 谢林生, 马玉录, 等. 基于粒径及填充量影响的聚乙烯 / 氧化铝流变模型的建立 [J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(9): 103–108.
Zhang Mitao, Xie Linsheng, Ma Yulu, et al. Establishment of the rheological model of polyethylene / alumina considering the influence of particle size and filling amount[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(9): 103–108.
- [12] 古力, 李艳梅, 杨伟, 等. 多壁碳纳米管流变逾渗网络对聚苯乙烯复合材料应力松弛和蠕变的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(3): 42–45.
Gu Li, Li Yanmei, Yang Wei, et al. Rheological percolation in multi-walled carbon nanotubes / polystyrene composites: stress relaxation and creep[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(3): 42–45.
- [13] 魏文闵, 张荣, 刘清亭, 等. ABS / 石墨复合材料的交直流导电特性及流变性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(3): 95–99.
Wei Wenmin, Zhang Rong, Liu Qingting, et al. DC and AC electrical properties and rheological properties of ABS / graphite composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(3): 95–99.
- [14] 邹寅将, 生瑜, 朱德钦. 无机刚性粒子增韧聚丙烯的影响因素 [J]. 应用化学, 2013, 30(3): 9–15.
Zou Yinjiang, Sheng Yu, Zhu Deqin. Influential factors of toughening polypropylene via the incorporation of inorganic rigid Particles[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2013, 30(3): 9–15.

参考文献

- [1] 刘帅,马兴元. 封闭型无溶剂聚氨酯的研究进展[J]. 材料导报, 2019,33(23):3892-3899.
Liu Shuai, Ma Xingyuan. Research progress of blocked solvent-free polyurethane[J]. Materials Reports, 2019, 33(23):3892-3899.
- [2] 杨舒逸,金怀洋,高山俊,等. 热塑性聚氨酯弹性体改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2018,46(6):138-142.
Yang Shuyi, Jin Huaiyang, Gao Shanjun, et al. Research progress on modification of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6):138-142.
- [3] 韩学琴. 封闭型水性聚氨酯及其在纺织中的应用[J]. 山东纺织科技, 2018,59(6):51-56.
Han Xueqin. Blocked waterborne polyurethane and its application in textiles[J]. Shandong Textile Science & Technology, 2018, 59(6):51-56.
- [4] Yin Qin, Wang Xiaomei, Chen Jinghong, et al. Synthesis of blocked waterborne polyurethane with 3,5-dimethylpyrazole for industrial application in digital inkjet printing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(29):doi:10.1002/app.47765.
- [5] 王静. 浸渍纸用封闭型水性聚氨酯浸渍液的制备及其应用研究[D]. 北京:北京林业大学, 2018.
Wang Jing. Preparation and application of blocked aqueous polyurethane impregnating solution for impregnated paper[D]. Beijing:Beijing Forestry University, 2018.
- [6] Park J, Im D, Jin Y, et al. Synthesis and properties of eco-friendly coatings using waterborne polyaspartic and blocked isocyanate[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2019, 688(1):1-6.
- [7] Wicks D A, Wicks Jr Z W. Blocked isocyanates III:Part A.Mechanisms and chemistry[J]. Progress in Organic Coatings, 1999,36(3):148-172.
- [8] 韦军,蒋乙峰. 咪唑系水性封闭型聚异氰酸酯交联剂的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(2):160-163.
Wei Jun, Jiang Yifeng. Preparation and properties of imidazole-type waterborne blocked polyisocyanate crosslinkers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(2):160-163.
- [9] Pilch-Pitera B, Byczyński Ł. Study on the thermal behavior of new blocked polyisocyanates for polyurethane powder coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 101:240-244.
- [10] 王静,张娜,于志明,等. 封闭型异氰酸酯的解封动力学研究[J]. 热固性树脂, 2019,34(3):11-17.
Wang Jing, Zhang Na, Yu Zhiming, et al. Study on the deblocking kinetics of blocked isocyanate[J]. Thermosetting Resin, 2019, 34(3):11-17.
- [11] 陈渭,强西怀,陈苗苗. 亚硫酸氢钠封闭 DMPA-IPDI 预聚体助铬鞣性能的研究[J]. 中国皮革, 2017,46(6):35-42.
Chen Wei, Qiang Xihuai, Chen Miaomiao. Study on chrome tanning aided properties of DMPA-IPDI prepolymer blocked by sodium bisulfite[J]. China Leather, 2017, 46(6):35-42.
- [12] 郭森. 封闭型异氰酸酯及封闭型水性聚氨酯的合成、表征与性能研究[D]. 广州:华南理工大学, 2016.
Guo Sen. Study on synthesis, characterization and properties of blocked isocyanate and blocked waterborne polyurethane[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2016.
- [13] 冯皓,郑化,李单,等. 封闭聚氨酯的制备及其对聚丙烯酸酯的改性[J]. 华中师范大学学报:自然科学版, 2019,53(4):516-523.
Feng Hao, Zheng Hua, Li Dan, et al. Study on blocked polyurethane and its chemical modification of polyacrylate[J]. Journal of Central China Normal University:Natural Sciences, 2019, 53(4):516-523.
- [14] 刘旭东,温勇,张文艺,等. 响应面法研究苯酚封闭聚氨酯预聚体[J]. 聚氨酯工业, 2018,33(6):5-8.
Liu Xudong, Wen Yong, Zhang Wenyi, et al. Study of phenol-blocked polyurethane prepolymers by response surface methodology[J]. Polyurethane Industry, 2018, 33(6):5-8.
- [15] 裴须强. 基于异氰酸酯封闭反应的热塑性聚氨酯的制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2018.
Pei Xuqiang. Synthesize thermoplastic polyurethane based on isocyanate blocked reaction and study its properties[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2018.
- [16] 蒋军,崔举庆,那斌,等. 封闭型聚氨酯预聚体共混改性 MUF 树脂特性研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2016,36(3):106-110.
Jiang Jun, Cui Juqing, Na Bin, et al. Study on properties of modified MUF with blocked polyurethane prepolymer addition[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2016, 36(3):106-110.
- [16] 杨帅,敖玉辉,肖凌寒. 聚丙烯/碳纤维/氮化硼导热绝缘复合材料的制备[J]. 塑料工业, 2017,45(12):129-132.
Yang Shuai, Ao Yuhui, Xiao Linghan. Preparation and properties of thermally conductive and electrically insulating polypropylene/carbon fiber/boron nitride composites[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(12):129-132.

(上接第6页)