

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.02.005

基于碳材料的高密度聚乙烯导热材料的制备

闫永思,吴纯,孙萍,王昱程,吉鑫雨,戚嵘嵘

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要: 为了提高高密度聚乙烯 (PE-HD) 的导热性能,扩大其应用范围,通过开炼及模压的方法将碳材料与 PE-HD 进行复合,详细研究了碳材料的种类、含量及复配等对复合材料热导率及拉伸性能的影响。结果表明,随着石墨含量的增加,复合材料的热导率增大,但其断裂伸长率显著下降。固定碳材料总质量分数为 15%,对不同种类的碳材料进行复配,发现当碳纤维/石墨质量比为 1/4 时,材料的热导率达到极大值,为 0.588 W/(m·K),但断裂伸长率仅为 36%;当乙炔炭黑/石墨质量比为 1/2 时,复合材料热导率达到极大值,为 0.602 W/(m·K),相当于石墨质量分数为 20% 的复合材料热导率,断裂伸长率为 303%,约为石墨质量分数为 20% 的复合材料的 3 倍,这表明石墨与乙炔炭黑的适量复配在赋予 PE-HD 良好导热性的同时保持了其延展性。

关键词: 石墨;乙炔炭黑;碳纤维;高密度聚乙烯;热导率;力学性能

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)02-0025-05

Preparation of High-density Polyethylene Thermal Conductive Materials Based on Carbon Fillers

Yan Yongsi, Wu Chun, Sun Ping, Wang Yucheng, Ji Xinyu, Qi Rongrong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: In order to improve the thermal conductivity of high-density polyethylene (PE-HD) and expand the scope of application, carbon fillers were compounded with PE-HD by open milling and compression molding, the effects of the type, content and compounding of carbon fillers on the thermal conductivity and tensile properties of composites were studied in detail. The results show that when increasing the graphite content, the thermal conductivity of the composite also increases but its elongation at break decreases obviously. The total mass fraction of carbon fillers is set to 15%, and the different types of carbon fillers were compounded. When the mass ratio of carbon fiber/graphite is 1/4, the thermal conductivity of the composite reaches relative maximum value, which is 0.588 W/(m·K), but the elongation at break is only 36%. When the mass ratio of acetylene carbon black/graphite is 1/2, the thermal conductivity of the composite reaches relative maximum value, which is 0.602 W/(m·K), as same as that of 20wt% graphite filling composite, the elongation at break is 303%, which is about 3 times that of 20wt% graphite filling composite. This results indicate that the proper compounding of graphite and acetylene carbon black can impart PE-HD with good thermal conductivity while maintaining its ductility.

Keywords: graphite; acetylene carbon black; carbon fiber; high-density polyethylene; thermal conductivity; mechanical property

高密度聚乙烯 (PE-HD) 无毒无味,具有良好的耐热性和耐寒性,同时具有耐腐蚀、不吸水、绝缘、介电强度高等优点,因而被广泛应用于各个领域。但是 PE-HD 热导率低,限制了其在换热管材中的应用,因此开发具有良好导热性能的聚乙烯管料具有

实用意义。填料导热型高分子复合物由于其制作工艺简单,热导率高,更是引起了广泛的关注^[1-3]。填料导热型高分子复合物的填料基本可以被分为金属材料、无机填料和碳基材料三类^[4-7]。其中,碳基材料在提高聚合物材料热导率方面具有很高的效率。

基金项目: 上海市国际科技合作基金项目 (18230743400)

通讯作者: 戚嵘嵘,副教授,主要研究方向为聚合物功能改性 E-mail: rrqi@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2018-11-15

引用格式: 闫永思,吴纯,孙萍,等. 基于碳材料的高密度聚乙烯导热材料的制备 [J]. 工程塑料应用,2019,47(2): 25-29.

Yan Yongsi, Wu Chun, Sun Ping, et al. Preparation of high-density polyethylene thermal conductive materials based on carbon fillers[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2): 25-29.

如于伟等^[11]将石墨烯与环氧树脂复配后测试了材料的热导率,发现当石墨烯的体积分数为3.9%时,热导率可达 $0.941\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,相比纯基体材料提高了2.6倍;张增一等^[12]将乙炔炭黑(ACB)加入丁腈橡胶中,发现材料热导率、电导率有大幅度地提升;戴连奇等^[13]将膨胀石墨加入PE-HD中,当膨胀石墨质量分数为10%时,材料的热导率为纯PE-HD的2.7倍。

为了获得高热导率的材料,提高碳材料在聚合物中的含量是一个行之有效的办法,然而碳材料含量的提高会降低材料的力学性能,特别是降低了材料的延展性(断裂伸长率)。如钱天语等^[14]将碳化硅与碳纤维(CF)复配加入甲基乙烯基硅橡胶,发现CF含量的增加可以增大材料的热导率但降低了断裂伸长率;吴佳玮等^[15]将石墨(CG)加入到聚丙烯中,发现随着CG含量增加,材料的热导率上升但断裂伸长率下降。根据相关企业要求[换热管用PE-HD专用料的热导率需要达到 $0.6\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,断裂伸长率超过300%],为了在提高PE-HD的导热性能同时保持其延展性,笔者选用CG、CF和ACB作为PE-HD导热复合材料的填料。三者在提高材料导热性能上均有良好的表现,并且形态不同、粒径差距大,CF的尺寸大于CG,CG的粒径远大于ACB,将CG与CF、ACB分别复配可以让各个填料在形成导热网络的过程中互相补充,使得导热网络更为完整,即使填料用量不多也能形成导热网络,从而得到综合性能良好的导热材料。相比其它碳材料,CG获取更为容易,成本低廉,并且加工性能好,不易团聚,更加适合工业生产,同时鉴于企业仅对换热管专用料的热导率及断裂伸长率有要求,因此在复配过程中以CG作为主要填料,研究了CG含量及其复配对PE-HD热导率和拉伸性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PE-HD:HD5502XA,密度 $0.95\text{ g}/\text{cm}^3$,昆仑中石油天然气有限公司;

CG:P800,密度为 $2.0\text{ g}/\text{cm}^3$,粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$,东莞市捷诚石墨制品有限公司;

CF:长度约 3 mm ,直径 $7\sim 10\text{ }\mu\text{m}$,南京纬达复合材料有限公司;

ACB:粒径 14 nm ,C611,上海焦化厂。

1.2 主要设备及仪器

开放式开炼机:XY-260B型,上海思南橡胶机

械有限公司;

平板硫化机:XLB-D型,湖州顺力橡胶机械有限公司;

万能电子拉力机:Instron 4465型,美国Instron公司;

导热仪:DRL-II型,湘潭湘仪仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-2150型,日本Hitachi High-Technologies公司。

1.3 试样制备

将开放式开炼机加热到 140°C ,加入PE-HD,待软化后加入一定含量的碳材料打三角包混合,均匀后出片。然后将混合好的料片放置在平板硫化机上,加热温度 160°C 、加热压力 10 MPa ,经 6 min 模压成型后再裁成标准试样。

1.4 测试与表征

热导率测试:将料片制成直径为 3 cm 、厚度为 3 mm 的圆形平板,之后根据ASTM D5470-2012使用导热仪在 25°C 下测试材料的热导率。

拉伸性能按ASTM D638-2014测试,拉伸速度为 $50\text{ mm}/\text{min}$ 。

SEM表征:将试样切断面喷金后,使用SEM观察形貌并拍照,加速电压为 $0.25\sim 25\text{ kV}$ 。

2 结果及讨论

2.1 CG含量的影响

为了提高PE-HD的热导率,首先研究了CG作为导热填料对其性能的影响。制备了CG质量分数分别为0%、10%、15%、20%、30%、40%的一系列PE-HD/CG复合材料,其热导率和拉伸性能分别如图1和图2所示。由图1、图2可以看出,随着CG含量的增加,材料的热导率、拉伸屈服强度呈上升趋势,但断裂伸长率呈显著下降趋势。纯PE-HD的热导率为 $0.431\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,断裂伸长率为1100%,拉伸屈服强度为 20.9 MPa ;当CG质量分数为15%时,复合材料热导率为 $0.573\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,断裂伸长率降低至625%,拉伸屈服强度提高至 21.7 MPa ;当CG质量分数为40%时,复合材料热导率达到 $0.958\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,但断裂伸长率仅为5%,拉伸屈服强度为 25.3 MPa 。当CG质量分数超过40%时,材料加工的过程变得困难,虽然热导率很高,但力学性能极差,断裂伸长率很低,失去了聚乙烯优异的延展性。为了进一步分析CG含量变化导致导热和力学性能变化的原因,用SEM对CG质量分数分别为15%和40%的复合材料微观形貌进行了观察,如图

3a 和图 3b 所示,并推测了可能的导热机理,如图 3c 所示。由图 3a 可以看出,当 CG 含量较小时,CG 能够很好地分散在 PE-HD 基体中,CG 与 PE-HD 之间没有太多界面,由于 CG 粒径较小,不易从 SEM 照片中看出,此时材料的延展性较好,但导热网络较弱,仅形成导热通路,导热效果不理想;随着 CG 含量进一步增加,如图 3b 所示,CG 相互接触增多,形成导热网络,因而热导率提高明显,但是由于大量 CG 的团聚以及与 PE-HD 的相互作用较差,造成材料内部缺陷增多,在拉伸过程中会导致断裂伸长率明显降低,因此大量 CG 的加入虽有利于导热但会明显降低复合材料的延展性。

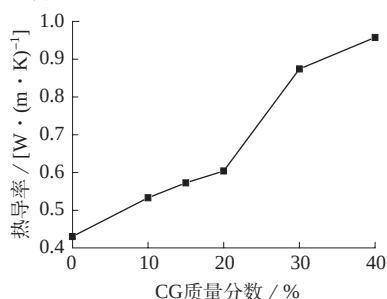


图 1 复合材料热导率随 CG 含量变化曲线

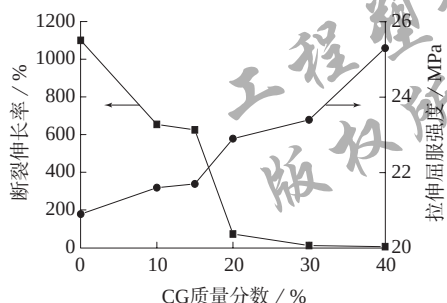
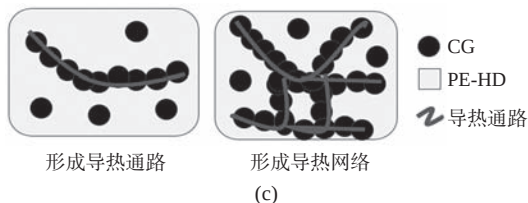
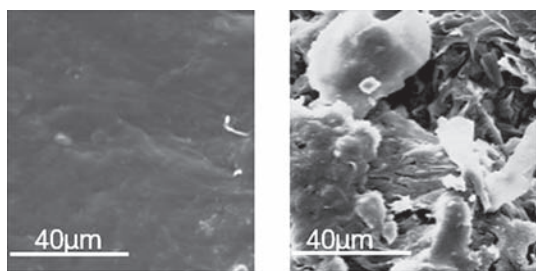


图 2 复合材料拉伸性能随 CG 含量变化曲线



a—CG 质量分数 15%; b—CG 质量分数 40%;

c—CG 填充 PE-HD 导热机理

图 3 不同 CG 含量的复合材料断面 SEM 照片及导热机理图

2.2 碳材料复配的影响

为了提高 PE-HD 的导热性能,同时又不失其力学性能特别是延展性,将填充碳材料的总质量分数固定在 15%,采用不同种类碳材料进行复配的方式来达到上述目的。为此设计将 CG 与 CF 复配和 CG 与 ACB 复配,详细实验配方列于表 1,并测试了不同配方下材料的导热和力学性能,结果见表 2 和表 3。

表 1 复配碳材料的 PE-HD 复合材料的配方

项 目	质量比			
CF/CG	1/4	1/2	2/1	4/1
ACB/CG	1/4	1/2	2/1	4/1

表 2 复配碳材料的 PE-HD 复合材料热导率 $W/(m \cdot K)$

项 目	质量比			
	1/4	1/2	2/1	4/1
CF/CG	0.588	0.547	0.532	0.519
ACB/CG	0.555	0.602	0.491	0.567

表 3 复配碳材料的 PE-HD 复合材料拉伸性能

项 目	质量比			
	1/4	1/2	2/1	4/1
CF/CG	拉伸屈服强度/MPa			
	23.0	20.0	24.8	27.0
ACB/CG	断裂伸长率/%			
	36	103	591	747
ACB/CG	拉伸屈服强度/MPa			
	19.8	23.4	25.7	30.6
ACB/CG	断裂伸长率/%			
	616	303	768	1077

由表 2 可知,当 CF 与 CG 进行复配时,随着 CF 含量增多,复合材料热导率逐渐下降。这可能是由于 CG 和 CF 尺寸和结构不相同,CG 是片层结构,尺寸较小,而 CF 是纤维状结构,尺寸较大,在 CG 含量较高时(如图 4a 和图 4c 所示),CF 可以更好地连接 CG 之间的空隙,使得材料的导热网络较为完整;但当 CF 含量继续升高时(如图 4b 和图 4c 所示),CG 含量较低,由于 CF 尺寸是 CG 的数倍,CG 分散稀疏,CG 很难连接 CF 之间的空隙,另一方面 CF 与 PE-HD 作用不好,存在明显界面,因此导热网络形成不完善,材料的热导率下降。当 CF/CG 质量比为 1/4 时,复合材料热导率达到极大值,为 0.588 $W/(m \cdot K)$,高于相同碳材料质量分数(15%)下纯 CG 填充 PE-HD 复合材料的热导率[0.573 $W/(m \cdot K)$],但未达到热导率 0.6 $W/(m \cdot K)$ 的要求。

由表 2 可知,当 ACB/CG 质量比为 1/2 时,复合材料热导率达到极大值,为 0.602 $W/(m \cdot K)$,满足换热管材对热导率的要求,其比纯 PE-HD 的热导率提升了 39.7%,且相当于 CG 质量分数为 20% 的复合材料热导率。这是由于 ACB 是比 CG 更小的颗粒,在 CG 含量较高时,ACB 可以更好地连接 CG 之间的空隙,使得材料的导热网络更加完整;当

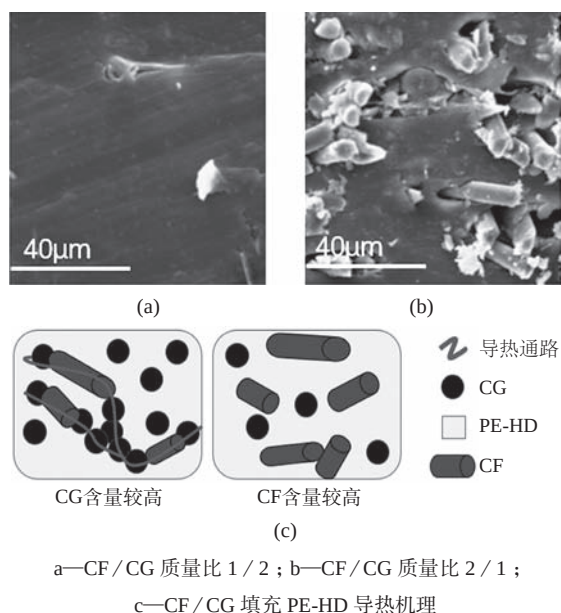


图4 不同CF/CG质量比的复合材料断面SEM照片及导热机理图
ACB含量高于CG含量时,ACB开始团聚,CG因为量少分散稀疏,ACB的粒径是CG的1%,即使团聚也不能更有效地连接CG,从而导致导热网络形成不完善,热导率降低。当ACB/CG的质量比为1/2时(如图5a和图5c所示),CG分布均匀,ACB可以填补CG之间的缝隙,使得导热网络更为完整,因此复合材料的热导率在实验范围内达到最大。当ACB/CG质量比为2/1时(如图5b和图5c所示),ACB含量较多,分子间范德华力使ACB出现团聚现象,无法与CG连接形成致密的导热网络,此时材料的热导率低于ACB/CG质量比为2/1的复合材料。

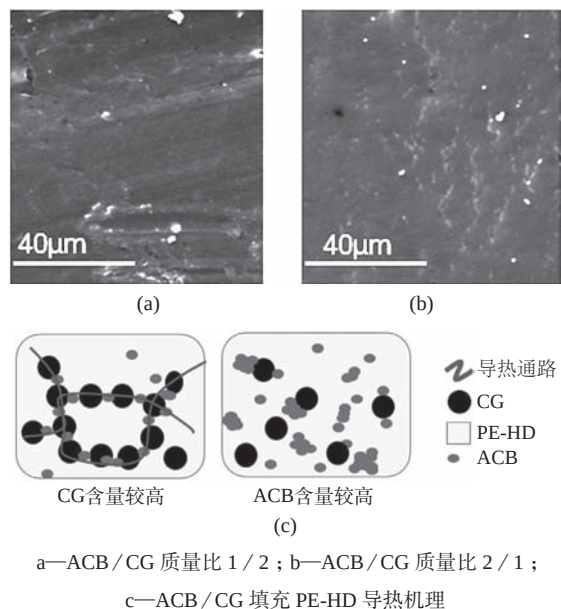


图5 不同ACB/CG质量比的复合材料断面SEM照片及导热机理图

由表3可知,ACB/CG使复合材料展现出了良好的拉伸性能,断裂伸长率均在300%以上,远远大于CG质量分数为20%的复合材料断裂伸长率(72%),当ACB/CG质量比为1/2时,复合材料的断裂伸长率达到303%,约为CG质量分数为20%的复合材料的3倍。CF/CG填充复合材料的断裂伸长率远低于相同配比下ACB/CG填充的复合材料,当CF/CG质量比为1/4时,材料断裂伸长率仅为36%。这可能是由于CF与基体材料不相容导致材料内部出现缺陷,从而降低了断裂伸长率。两种复合材料的拉伸屈服强度大体在20~30 MPa范围内,当CF与CG复配时,材料的拉伸屈服强度没有明显的规律,当ACB与CG复配时,可以看出当ACB含量增大,材料的拉伸屈服强度不断升高。CF与CG复配时,由于CF的尺寸较大,从SEM照片中可以看出CF与PE-HD之间的界面非常明显,而ACB与CG复配时,ACB粒径极小无法在PE-HD中看到较多界面,相容性相对较好。界面在拉伸过程中会造成应力集中,因此CF与CG复配时复合材料的拉伸性能总体上相对较低。

3 结论

(1) 随着CG含量的增加,PE-HD/CG复合材料的热导率增大,而断裂伸长率降低明显。当CG质量分数为40%时,材料的热导率可以达到0.958 W/(m·K),然而断裂伸长率仅为5%。

(2) 固定碳材料总质量分数为15%,进行了不同碳材料不同比例的复配,当ACB/CG质量比为1/2时,复合材料的热导率达到极大值,为0.602 W/(m·K),断裂伸长率达到303%。这意味着在保持材料延展性的同时,热导率也得到了明显的提升。因此可以拓宽PE-HD在换热管材中的应用。

参考文献

- [1] 祁蓉,齐暑华,王兆福,等.高导热绝缘聚乙烯复合材料[J].粘接,2015(5):37-42.
Qi Rong, Qi Shuhua, Wang Zhaofu, et al. Polyethylene insulation composites with high thermal conductivity[J]. Adhesion, 2015(5):37-42.
- [2] 吴贺君,卢灿辉,胡彪,等.填充型聚乙烯基导热复合材料研究进展[J].塑料工业,2016,44(2):13-18.
Wu Hejun, Lu Canhui, Hu Biao, et al. Research progress of filled thermally conductive polyethylene-based composites[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(2):13-18.
- [3] 徐建林,文琛,周坤豪,等.填充型导热绝缘高分子复合材料的研究进展[J].塑料科技,2017,45(3):99-104.
Xu Jianlin, Wen Chen, Zhou Kunhao, et al. Research progress of

- insulating and thermal conductive filling polymer composites[J].
Plastics Science and Technology, 2017, 45(3):99-104.
- [4] 梁东桥. 填充型聚丙烯导热复合材料的制备及性能研究 [D].
福州: 福建师范大学, 2015.
Liang Dongqiao. Preparation and properties of filled polypropylene-
based thermally conductive composites[D]. Fuzhou:Fujian Normal
University, 2015.
- [5] Zhang Xianlong, Wu Hong, Guo Shaoyun. Effect of interfacial
interaction on morphology and properties of polyethylene / boron
nitride thermally conductive composites[J]. Polymer-Plastics
Technology and Engineering, 2015, 54(11):1 097-1 105.
- [6] 李云涛, 晏华, 汪宏涛, 等. 膨胀石墨 / 硬脂酸复合相变材料的相
变动力学 [J]. 材料研究学报, 2016, 30(12):921-930.
Li Yuntao, Yan Hua, Wang Hongtao, et al. Phase transformation
kinetics of phase change materials of expanded graphite / stearic
acid composite[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2016,
30(12):921-930.
- [7] Fethi A, Mohamed L, Mustapha K, et al. Investigation of a
graphite / paraffin phase change composite[J]. International
Journal of Thermal Sciences, 2015, 88(88):128-135.
- [8] 冯伟, 李伟. 填充型导热绝缘聚合物基复合材料的研究进展 [J].
炭素, 2017(3):5-11.
Feng Wei, Li Wei. Research progress of filled-type thermal
conductive insulating polymer matrix composites[J]. Carbon,
2017(3):5-11.
- [9] 田莹, 谷晓昱, 张胜, 等. 无机填料填充 PE-LD / EVA 合金的导热
及阻燃性能 [J]. 中国塑料, 2016, 30(3):22-27.
Tian Ying, Gu Xiaoyu, Zhang Sheng, et al. Thermal conductivity
and fire resistance of PE-LD / EVA blends filled with inorganic
fillers[J]. China Plastics, 2016, 30(3):22-27.
- [10] 崔永红, 焦剑, 汪雷, 等. 高导热复合材料研究进展 [J]. 粘接,
2015(1):83-87.
- Cui Yonghong, Jiao Jian, Wang Lei, et al. Research progress of
high thermally conductive polymer nano-composites[J]. Adhesion,
2015(1):83-87.
- [11] 于伟, 谢华清, 陈立飞, 等. 石墨烯制备方法及粒径对复合材料
热导率的影响 [J]. 工程热物理学报, 2016, 37(1):168-171.
Yu Wei, Xie Huaqing, Chen Lifei, et al. The graphene preparation
methods and the size effect on the thermal conductivity of
composites [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2016,
37(1):168-171.
- [12] 张增一, 贾海香. 乙炔炭黑改性丁腈橡胶的研究 [J]. 中国胶粘
剂, 2017(2):25-28.
Zhang Zengyi, Jia Haixiang. Study on acetylene carbon black
modified nitrile rubber[J]. China Adhesives, 2017(2):25-28.
- [13] 戴连奇, 彭雄, 阎洁, 等. 高密度聚乙烯 - 膨胀石墨导热复合材
料的制备与性能 [J]. 化工生产与技术, 2016, 23(5):32-34.
Dai Lianqi, Peng Xiong, Yan Jie, et al. Preparation and properties
of high density polyethylene-expanded graphite thermal conductive
composites[J]. Chemical Production and Technology, 2016,
23(5):32-34.
- [14] 钱天语, 刘春林, 刘杰, 等. 碳化硅和碳纤维对甲基乙烯基硅橡
胶导热复合材料性能的影响 [J]. 橡胶工业, 2016, 63(4):231-234.
Qian Tianyu, Liu Chunlin, Liu Jie, et al. Effect of silicon
carbide and carbon fiber on properties of thermal conductive mvq
composite[J]. China Rubber Industry, 2016, 63(4):231-234.
- [15] 吴佳玮, 吉鑫雨, 杨金帝, 等. 高热导率聚丙烯 / 石墨复合材料的
制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(8):36-40.
Wu Jiawei, Ji Xinyu, Yang Jindi, et al. Preparation and properties
of polypropylene / graphite composites with high thermal
conductivity[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(8):36-
40.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000 ~ 2018 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 19 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 2004 ~ 2018 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 400 元 / 套。

2. 2000 ~ 2018 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元 / 盘。本光盘除收录 2000 ~ 2018 年 19 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 3 600 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 中国工商银行济南市经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>