

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.10.003

GNP/Al₂O₃ 填充聚丙烯导热复合材料研究

马刘彬,温变英,张一辉

(北京工商大学材料与机械工程学院,北京 100048)

摘要:以聚丙烯(PP)为基体,以石墨纳米片(GNP)和 Al₂O₃ 为主、辅导热填料,通过熔融共混法制备导热复合材料,考察了填料含量和填料复配对复合材料结构和性能的影响。结果表明,随着 GNP 含量的增加,PP/GNP 二元复合材料的导热系数和电导率均不断上升。GNP 在 PP 基体中发生了取向,导致复合材料的面内和面间导热系数产生差异,并且这种差异随 GNP 含量的提高而增大。在上述复合材料中加入辅助填料 Al₂O₃ 后产生了显著的体积排除效应,使复合材料的导热系数和电导率进一步提升。在固定 GNP 含量为 30% 的情况下,当 Al₂O₃ 含量为 20% 时,复合材料的面间和面内导热系数分别达到 1.01 W/(m·K) 和 3.68 W/(m·K)。增容剂 PP-g-MAH 的加入改善了基体和填料的界面粘结作用,使复合材料保持了较高的力学性能。

关键词:聚丙烯;石墨纳米片;氧化铝;导热系数;体积排除效应

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)10-0010-07

Research on Polypropylene Based Thermally Conductive Composites Filled with GNP and Al₂O₃

Ma Liubin, Wen Bianying, Zhang Yihui

(School of Material Science and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract : Polypropylene (PP) as the matrix, and graphite nanoplatelet (GNP) and Al₂O₃ were selected as the primary and auxiliary thermal filler, respectively. The series of polypropylene based thermally conductive composites were prepared by melt blending method. The effects of filler content and filler compound on the distribution structure and properties of the composites were investigated. The results show that the thermal conductivity and electrical conductivity of the PP/GNP binary composites increase with the increase of GNP content. The orientation of GNP in the polypropylene matrix results in a difference of thermal conductivity between the in-plane and through-plane direction of the composite, and this gap becomes bigger as the GNP content increases. The addition of the auxiliary filler of Al₂O₃ in the above binary composite induces a significant volume exclusion effect, which further improves the thermal conductivity and electrical conductivity of the composites. When the content of GNP is fixed at 30% and the Al₂O₃ content goes to 20%, the through-plane and in-plane thermal conductivity of the composites reaches to 1.01 W/(m·k) and 3.68 W/(m·k) respectively. The corresponding composite also maintains high mechanical properties.

Keywords : polypropylene ; graphite nanoplatelet ; alumina ; thermal conductivity ; volume exclusion effect

通用塑料具有良好的耐腐蚀、耐疲劳性能,价格低廉且易加工,但导热系数偏低,在一些对热量传递有要求的应用中受到限制。利用高导热填料填充聚合物制备导热复合材料,适合大规模生产和应用,是目前制备导热塑料的主要方法。

聚丙烯(PP)作为五大热塑性塑料之一,具有优异的加工性能和较高的耐热温度,但纯 PP 的导热

系数只有 0.2 W/(m·k) 左右^[1],难以满足散热器器件的性能要求,因此提高 PP 的导热性能很有必要。石墨纳米片(GNP)为平面六边形点阵,每个碳原子均为 sp² 杂化,且贡献一个离域 p 电子构成大 π 键,热量可以通过 π 电子传输,赋予 GNP 良好的热、电传导性能,其理论导热系数高达 5 000 W/(m·k)^[2],是导热填料的优选代表。另外,GNP 由于其高的比

基金项目: 北京工商大学高分子功能薄膜创新团队资助项目(19008001071)

通讯作者: 温变英,博士,教授,主要从事高分子功能复合材料与绿色复合材料研究 E-mail: wenbianying@tsinghua.org.cn

收稿日期: 2018-08-08

引用格式: 马刘彬,温变英,张一辉. GNP/Al₂O₃ 填充聚丙烯导热复合材料研究[J]. 工程塑料应用,2018,46(10):10-16.

Ma Liubin, Wen Bianying, Zhang Yihui. Research on polypropylene based thermally conductive composites filled with GNP and Al₂O₃ [J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):10-16.

表面积在聚合物中为声子传热提供了优异的传导路径。Al₂O₃ 导热系数约为 30 W/(m·k)^[3-4], 由于其价格低廉、来源广, 常被用作导热填料的辅助填料。

笔者以 PP 为基体, GNP 为主导热填料, Al₂O₃ 为辅助填料, 研究了填料用量和填料复配对复合材料热、电传导性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: T30S, 中国石油天然气股份有限公司呼和浩特石化分公司;

GNP: 平均粒径 8 μm, 青岛岩海碳材料有限公司;

Al₂O₃: 平均粒径 1~5 μm, 淄博汉鲁环保科技有限公司;

聚丙烯接枝马来酸酐 (PP-g-MAH): 自制;

抗氧剂 1010: 德国巴斯夫公司;

偶联剂 γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷: KH570, 南京曙光化工集团有限公司。

1.2 主要设备及仪器

转矩流变仪: XSS-300 型, 上海科创橡塑机械设备有限公司;

热压机: LP-S-50 型, 瑞典 Labtech Engineering 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q20 型, 美国 TA 仪器公司;

激光导热仪: LFA-467 型, 耐驰科学仪器有限公司;

双电测四探针测试仪: RTS-9 型, 广州四探针科技有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT 6104 型, 美特斯工业系数 (中国) 有限公司;

简支梁冲击试验机: XJZ-50 型, 承德试验机有限责任公司;

场发射扫描电子显微镜 (FESEM): FEG 250 型, PEI Quanta 公司。

1.3 样品制备

(1) 填料的预处理。

将占 GNP 8% 的 KH570 溶于无水乙醇中, 混合均匀后喷洒到 GNP 表面, 然后在 80℃ 下的烘箱中烘干 6 h。将占 Al₂O₃ 1.5% 的 KH570 溶于无水乙醇中, 混合均匀后喷洒到 Al₂O₃ 表面, 然后在 80℃ 下的烘箱中烘干 6 h。

(2) PP 导热复合材料的制备。

PP/GNP 二元复合材料: 准确称取一定量的 GNP 与 PP, 充分混合后加入到转矩流变仪中, 于 190℃ 下以 60 r/min 转速熔融共混 10 min 制备 PP/GNP 复合材料。实验固定原料总质量不变, 改变 GNP 的用量分别为 0%, 10%, 20%, 30%, 40%。为防止 PP 在熔融过程中被氧化, 实验中加入 0.2% 的抗氧剂 1010。

PP/GNP/Al₂O₃ 三元复合材料: 在上述二元体系中固定 GNP 的用量为 30%, 改变 Al₂O₃ 的用量, 制备三元复合材料。为了促进填料的分散和增强基体与填料间的界面粘结作用, 实验中加入一定量的增容剂 PP-g-MAH, 以相同的加工工艺参数制备得到 PP/GNP/Al₂O₃ 三元复合材料。

将密炼机共混得到的复合材料粉碎后分别放入满足 GB/T 1040.2-2006 标准尺寸哑铃型模具和矩形模具中, 在热压机上进行压制成型, 压制工艺条件设定为: 温度 190℃, 压力 35 MPa, 预热时间 7 min, 保温时间 5 min, 排气 5 次, 冷却至 100℃ 脱模取出, 得到标准样条进行力学性能测试。

将密炼机共混得到的复合材料破碎后放入 10 cm × 10 cm × 1 mm 的正方模具中, 以相同的加工工艺参数热压得到 1 mm 厚的片材, 然后经标准裁样机裁得规定尺寸样品用于导热和导电性能的测试。

1.4 性能测试

(1) 结晶度。

称取 6~10 mg 样品, 放入 DSC 仪中, 在氮气气氛下以 100℃/min 升温速率升温至 190℃, 获得熔融曲线和熔融焓; 等温 3 min 以消除热历史, 然后以 10℃/min 降温速率降温至 40℃, 记录结晶曲线。结晶度计算公式^[5]如式 (1) 所示:

$$X_c = \Delta H_m / [(1-\phi) \Delta H_c] \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c —结晶度; ΔH_m —样品熔融焓; ϕ —填料的质量分数; ΔH_c —纯 PP 100% 结晶熔融焓, 为 209 J/g^[6]。

(2) 导热系数及导热率。

将试样制成 10 mm × 10 mm × 1 mm 的正方形片, 按照 ASTM-E1461-2013 标准在激光导热仪测得热扩散系数 (α) 和比热容 (C_p), 测试温度为 250℃。根据测得的 α 和 C_p 以及样品密度 (ρ), 计算导热系数 (λ), λ 的计算公式^[7]如式 (2) 所示:

$$\lambda = \alpha \times C_p \times \rho \quad (2)$$

式中: ρ 为样品的密度, g/cm³。

定义导热差率(D)为同一试样的面内导热系数和面间导热系数的差值与面间导热系数的比值,见式(3):

$$D = [(\text{面内导热系数} - \text{面间导热系数}) / \text{面间导热系数}] \times 100\% \quad (3)$$

(3) 电导率。

利用双电测四探针测试仪测试样品的电导率。

(4) 力学性能。

拉伸强度: 利用微机控制电子万能试验机, 按照 GB/T 1040.2-2006 标准测试, 拉伸速率 10 mm/min。

冲击强度: 利用简支梁冲击试验机, 按照 GB/T 1043.1-2008 标准测试, 摆锤最大冲击能量为 5 J, 试样无缺口。

(5) 扫描电镜。

复合材料在液氮中淬断, 断面经喷金处理后用场发射电子显微镜对样品断面进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PP/GNP 二元复合材料

(1) 热、电传导性能。

图 1 为不同 GNP 含量时 PP/GNP 二元复合材料的导热系数和电导率。

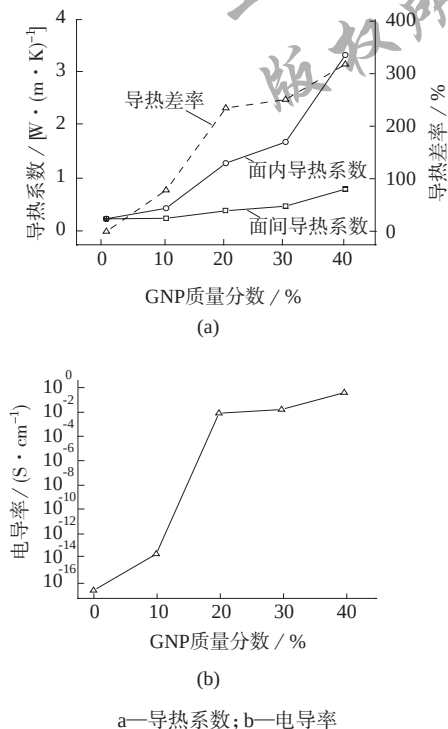


图 1 PP/GNP 二元复合材料导热系数和电导率

填充复合材料的导热系数主要取决于导热填料用量及填料与基体之间的协同作用。当填料含量

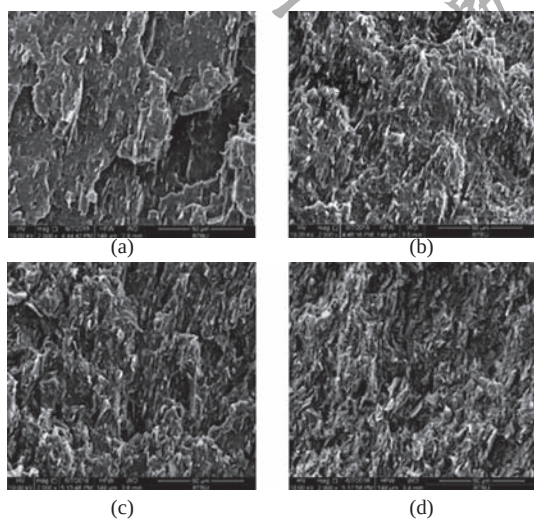
较低时, 填料在基体中孤立存在, 彼此不接触, 周围被基体包覆, 此时填料对复合材料的导热性能影响不大。随着填料用量增多, 填料开始互相接触, 并逐步形成贯穿整个复合材料的导热网络结构, 此时热量沿着导热网络传导, 使复合材料的导热系数得到显著提升, 故填料含量对复合材料的传导性能有重要影响。

由于 GNP 为片层结构, 在实际加工过程中, GNP 会沿着流动方向发生取向而使复合材料产生各向异性^[8], 使 PP/GNP 复合材料的导热系数在面间和面内方向产生差异。从图 1a 可以看出, 复合材料的面内导热系数明显高于面间导热系数。例如, 当 GNP 添加量为 10% 时, 面间和面内导热系数分别是 $0.25 W/(m \cdot K)$ 和 $0.44 W/(m \cdot K)$, 这与纯 PP 相比分别仅增加了 5% 和 87%。随着 GNP 含量继续增加, 导热系数有显著提升。当 GNP 添加量达到 40% 时, 面间和面内导热系数分别上升到 $0.80 W/(m \cdot K)$ 和 $3.33 W/(m \cdot K)$, 较纯 PP 分别提高了 238% 和 1307%, 表明 GNP 含量对提高复合材料导热系数有决定性的影响。这是因为 GNP 含量较低时, GNP 在 PP 基体中孤立存在, 周围被大量 PP 粒子包覆, 巨大的界面层厚度使 GNP 无法彼此接触形成导热通路, 此时热量主要靠声子在 PP 和 GNP 之间进行传输, 而 PP 是不良导热材料, 因此界面热阻成为难以跨越的障碍。随着 GNP 含量的增加, GNP 间的间距不断减小, 彼此接触的几率增大, 更容易形成导热网络结构。一旦形成相互接触, 声子便可在 GNP 形成的导热网络之间进行传输, 此时复合材料传递热量的能力显著提高, 宏观上表现为 PP/GNP 复合材料的导热系数大幅度提升, 这也可从图 2 扫描电镜图中得到证实。此外, 从图 1a 还可以看出, 随着 GNP 含量的增加, 面内与面间导热系数之间的导热差率越来越大。当 GNP 含量为 10% 时, 两者差率仅为 78%, 当 GNP 含量为 40% 时, 导热差率达到 316%。具体到导热系数, 相较于 10% GNP 含量时复合材料的导热系数, 40% GNP 含量时复合材料的面间和面内导热系数分别提升了 220% 和 648%。这种现象说明 GNP 取向比 GNP 含量对复合材料导热系数的提升更为有效, 也说明了诸如 GNP 类片状填料对导热复合材料造成的各向异性不容忽视。

图 1b 为 PP/GNP 二元复合材料电导率的测试结果。由图 1b 可见, 随着 GNP 含量的增加, 复合材料的电导率呈现逐渐上升的趋势。当 GNP 含

量为 10% 时,电导率为 $5 \times 10^{-15} \text{ S/cm}$,与纯 PP 相比提升了 3 个数量级,但仍然属于绝缘体系。复合材料在 GNP 含量为 10%~20% 之间出现逾渗现象^[9],电导率由 $5 \times 10^{-15} \text{ S/cm}$ 突增到 $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,提高了 12 个数量级。继续增加 GNP 含量,电导率增长幅度变缓。GNP 含量为 40% 时,电导率达到 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$,导电性能较好,此时复合材料变为导电体系。对比图 1a 和图 1b 可见,在考察的填料含量范围内,复合材料的电导率有明显的逾渗现象出现而导热系数的逾渗并不明显。与导热通路的形成机理有所不同,导电通路的形成并不完全需要 GNP 粒子直接接触,电子可以在 GNP 之间发生跃迁而将 GNP 导通,形成导电通路^[10]。因此,复合材料的导电通路会比导热通路提前形成。GNP 含量在 10%~20% 之间时发生逾渗,说明 GNP 开始相互接近,电子可以穿越薄的聚合物界面层在 GNP 之间发生跃迁,因此电导率出现 12 个数量级的提升。当 GNP 含量超过 20% 后,继续增大 GNP 含量,由于导电通路已经形成,复合材料的电导率变化不是很显著。

图 2 为不同 GNP 含量时 PP/GNP 二元复合材料断面形貌的 FESEM 照片。



GNP 含量: a—10%; b—20%; c—30%; d—40%

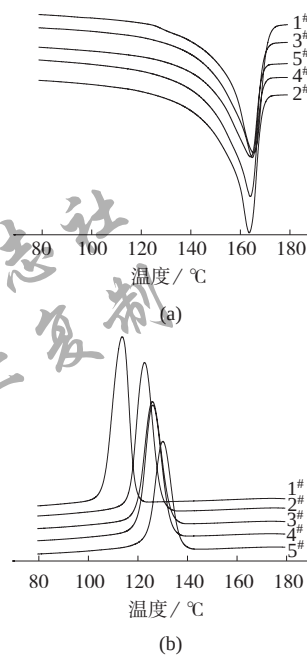
图 2 PP/GNP 二元复合材料 FESEM 照片

从图 2a 明显看到,当 GNP 含量为 10% 时,GNP 在基体中孤立存在,周围包覆大量基体,无法形成导热通路。随着 GNP 含量增加,GNP 的分布密度增加,GNP 彼此接触的几率增大。从图 2d 中可以看出,当 GNP 含量为 40% 时,GNP 开始相互搭接,形成良好的网络结构,使复合材料的导热系

数和电导率迅速提升。从图 2 还可以看出,片状的 GNP 粒子在 PP 基体中有序排列,证实了 GNP 在基体中存在高度的各向异性。

(2) GNP 含量对 PP 结晶性能的影响。

图 3 为不同 GNP 含量时 PP/GNP 二元复合材料的熔融曲线和结晶曲线,图中按 GNP 含量:0%,10%,20%,30%,40% 分别将 PP/GNP 材料编为 1[#],2[#],3[#],4[#],5[#],由 DSC 升降温曲线记录样品的熔点 (T_m)、 ΔH_m 和结晶峰温度 (T_p),通过式 (1) 计算基体的结晶度,结果如表 1 所示。



a—熔融曲线; b—结晶曲线

图 3 PP/GNP 二元复合材料熔融曲线和结晶曲线

由图 3a 可见,PP/GNP 复合材料的熔融峰位置基本没有随 GNP 含量的增加而改变,说明 GNP 对 PP/GNP 复合材料的熔点无明显影响,具体数值如表 1 所示。

表 1 PP/GNP 二元复合材料 DSC 测试数据

试样编号	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
1 [#]	166.3	114.1	101.4	48.5
2 [#]	164.5	123.9	102.3	54.4
3 [#]	165.9	126.9	90.8	54.3
4 [#]	165.0	127.1	95.2	65.0
5 [#]	165.1	131.2	80.3	64.0

由图 3b 可以看出,随着 GNP 含量的增加,复合材料的结晶峰温度 T_p 向高温方向有较大的移动,说明 GNP 起到异相成核作用,促进 PP 的结晶^[11],相应的结晶峰温度 T_p 和结晶度 X_c 的数值见表 1。聚合物结晶度提高说明分子链排列更加规整,这种规

整排列结构可以减少传热过程的声子散射,提高声子平均自由程,有利于提高聚合物的传热能力^[12]。

(3) 力学性能。

图4为不同GNP含量下PP/GNP二元复合材料的力学性能测试结果。

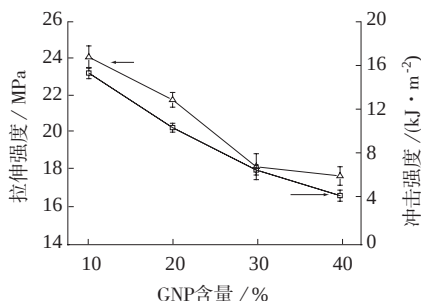


图4 PP/GNP二元复合材料的力学性能

纯PP的拉伸强度为26.3 MPa,冲击样条未冲断。由图4可以看出,随着GNP含量的增加,复合材料的拉伸强度和冲击强度均不断下降。例如,当GNP含量为30%时,复合材料的拉伸强度为18.2 MPa,较纯PP下降了31%。继续增加GNP用量,可以发现拉伸强度下降趋势减缓。GNP含量为40%时,拉伸强度降为17.7 MPa。原因可能是GNP含量较少时,GNP在基体中孤立存在造成应力集中以及GNP与PP之间界面粘结薄弱,导致拉伸强度下降。当GNP含量超过30%时,GNP粒子开始相互接触形成网络结构,相当于团聚在一起,阻止了应力向基体转移,导致力学强度不断下降。当GNP含量为40%时,冲击强度只有4.4 kJ/m²。可见填充复合材料的传导性能与力学性能之间存在矛盾,两者很难做到同时提高,这是长期存在于功能填充复合材料中的一个技术难题。

2.2 PP/GNP/Al₂O₃三元复合材料

从以上分析可以看出,GNP的含量达到40%时,尽管复合材料面内导热系数达到3.33 W/(m · K),电导率达到1 × 10⁻¹ S/cm,但力学性能却大幅度下降。为了在高填充下保持复合材料的力学性能,在此复合材料中加入15%含量的PP-g-MAH作为界面增容剂。同时,为了进一步提升复合材料的传导性能,还采用Al₂O₃作为第二填料,从导电性上借助于体积排除理论^[13]进一步提升GNP在基体中的有效浓度,从导热性能上通过Al₂O₃填补GNP间的空隙,增加导热网络密度,以达到提升其传导性能的目的。

(1) 热、电传导性能。

图5为GNP含量为30%时,PP/GNP/Al₂O₃

/PP-g-MAH复合材料导热系数和电导率随Al₂O₃含量变化的情况。

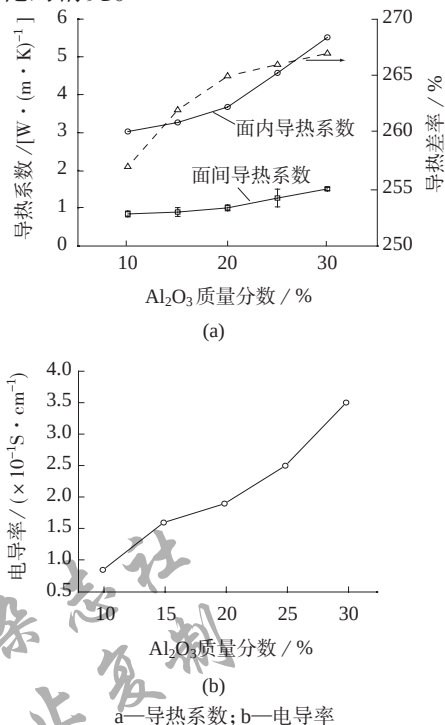
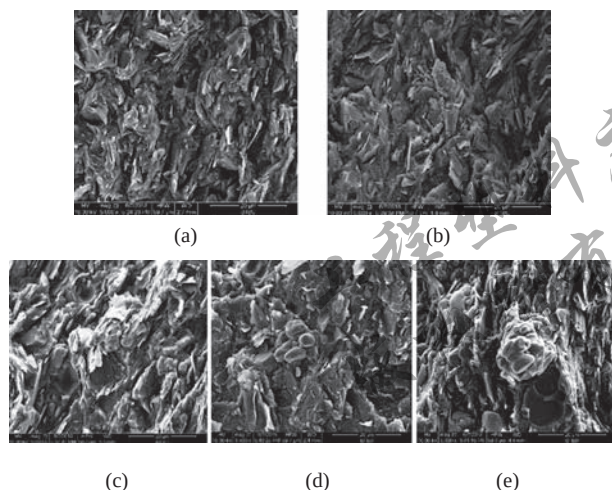


图5 PP/GNP/Al₂O₃/PP-g-MAH复合材料导热系数和电导率

从图5可以看出,随着Al₂O₃含量的增加,复合材料的导热系数和电导率均呈现上升趋势。由图5a可见,虽然Al₂O₃的导热系数只有30 W/(m · K)左右,但当两种填料复配后加入PP中时,PP/GNP/Al₂O₃/PP-g-MAH复合材料的导热系数明显大于相同GNP含量下PP/GNP复合材料的导热系数。例如,当添加30% Al₂O₃时,复合材料的面间导热系数为1.51 W/(m · K),是相同GNP含量下未添加Al₂O₃时PP/GNP复合材料的导热系数的315%,也是纯PP导热系数的629%。我们也看到,在此三元体系中,面内和面间导热系数的差率均达到257%以上,也表现出随氧化铝增加而提升的趋势,但提升的幅度不大。当Al₂O₃含量从10%增加到30%时,PP/GNP/Al₂O₃/PP-g-MAH复合材料的面间导热系数从0.85 W/(m · K)提升到1.51 W/(m · K),面内导热系数从3.03 W/(m · K)提升到5.52 W/(m · K),分别提升了78%和82%,但面内面间导热系数的差率仅从257%提升到267%。

由图5b可以看出,随着Al₂O₃含量的增加,PP/GNP/Al₂O₃/PP-g-MAH复合材料的电导率呈现逐渐上升的趋势,电导率均在10⁻² S/cm以上,说明此时体系中已经形成良好的导电通路。对比二元和

三元复合材料可以发现, PP/GNP/Al₂O₃ 三元复合材料的电导率均大于相同 GNP 含量下 PP/GNP 二元复合材料的电导率。例如,当 Al₂O₃ 含量从 10% 增加到 30% 时, PP/GNP/Al₂O₃ 三元复合材料的电导率从 8.5×10^{-2} S/cm 提升到 3.5×10^{-1} S/cm, 分别是相同 GNP 含量下 PP/GNP 二元复合材料的 2 125% 和 8 750%。从图 6 的 PP/GNP/Al₂O₃/PP-g-MAH 复合材料 FESEM 照片可以看出,一方面, Al₂O₃ 分散在基体中,作为惰性粒子能够对 GNP 产生体积排除效应,增大了 GNP 之间相互接触的几率,提升 GNP 在 PP 中的有效浓度,使 GNP 在基体中更容易形成导电网络结构;另一方面, Al₂O₃ 穿插于 GNP 间,填补 GNP 间的空隙,增加导热网络密度,从而提高复合材料的导热性能,宏观上表现为导热系数和电导率的显著上升。



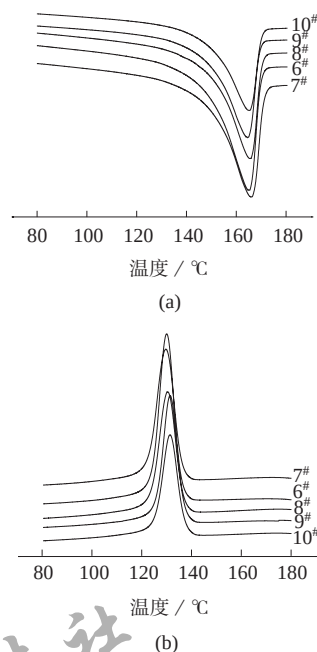
Al₂O₃ 含量: a—10%; b—15%; c—20%; d—25%; e—30%

图 6 PP/GNP/Al₂O₃/PP-g-MAH 复合材料 FESEM 照片

(2) 加入 Al₂O₃ 对 PP 结晶性能的影响。

图 7 为不同 Al₂O₃ 含量时 PP/GNP/Al₂O₃/PP-g-MAH 复合材料的熔融曲线和结晶曲线。由 DSC 升降温曲线记录样品的熔点、熔融焓和结晶峰温度,通过式 (1) 计算聚合物的结晶度,结果见表 2。Al₂O₃ 含量为 10%, 15%, 20%, 25%, 30% 时复合材料分别标注为 6[#], 7[#], 8[#], 9[#], 10[#]。

由图 7a 和图 7b 可见,由于异相成核已形成,复合材料的熔融峰和结晶峰位置并未随 Al₂O₃ 含量的增加而有明显移动,变化都在 1℃ 左右,见表 2。同时,结晶度比同等 GNP 含量下的 PP/GNP 二元复合材料略低,说明 PP 结晶对复合材料导热系数的升高贡献不大。实验再次说明, Al₂O₃ 加入增加了导热网络密度才是其导热系数提升的主要原因。



a—熔融曲线; b—结晶曲线

图 7 PP/GNP/Al₂O₃/PP-g-MAH 复合材料熔融曲线和结晶曲线

表 2 PP/GNP/Al₂O₃/PP-g-MAH 复合材料 DSC 测试数据

试样编号	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
6 [#]	164.5	129.8	74.3	59.3
7 [#]	165.3	129.3	68.2	59.3
8 [#]	164.9	130.0	61.3	58.7
9 [#]	163.7	131.2	54.2	57.6
10 [#]	164.3	131.0	48.0	57.4

(3) 力学性能。

图 8 为不同 Al₂O₃ 含量下 PP/GNP/Al₂O₃/PP-g-MAH 复合材料的力学性能变化情况。

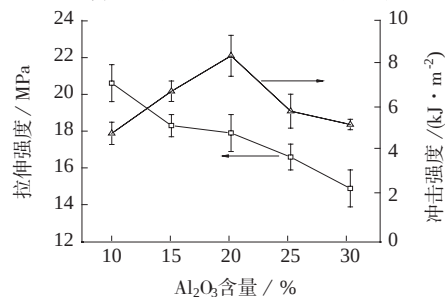


图 8 PP/GNP/Al₂O₃/PP-g-MAH 复合材料的力学性能

由于在体系中添加增容剂 PP-g-MAH,从图 8 中可以看出,随着 Al₂O₃ 含量的增加, PP/GNP/Al₂O₃/PP-g-MAH 复合材料的拉伸强度呈现逐渐降低的趋势,而冲击强度随着 Al₂O₃ 含量的增加先增大后减小。由图 8 可以看出,当 Al₂O₃ 含量为 20% 时,冲击强度达到最大值 8.4 kJ/m²,较相同 GNP 含量下 PP/GNP 二元复合材料提高了 25%。这是因为 PP-g-MAH 的酸酐基团与填料表面的羟基相互作用

用,促进填料在基体中的分散,同时,增容剂上大分子链段可以与基体发生相互缠结作用,增强了基体和填料间的界面粘结作用。

3 结论

(1) GNP 是良好的导热、导电填料,随着 GNP 含量的增加,PP/GNP 二元复合材料的导热系数和电导率均逐渐上升。片状 GNP 具有取向性,使得二元和三元复合材料的内面导热系数显著高于面间导热系数。当 GNP 含量在 10%~20% 之间时,PP/GNP 复合材料出现逾渗现象,电导率出现 12 个数量级的跃升;当 GNP 含量为 40% 时,PP/GNP 复合材料形成导热网络结构,面间和面内导热系数分别为 $0.80 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $3.33 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

(2) Al_2O_3 不仅对 GNP 产生体积排除效应,使得 PP/GNP/ Al_2O_3 三元复合材料的电导率提升,而且填补 GNP 间的空隙,提升了导热网络的密度,使得三元复合材料的导热系数进一步提高。

(3) PP-g-MAH 较好地发挥了界面增容作用,使得 PP/GNP/ Al_2O_3 三元复合材料在高填充下保持了较好的力学性能。当 Al_2O_3 含量为 20%,GNP 含量为 30% 时,复合材料的冲击强度为 $8.4 \text{ kJ}/\text{m}^2$,拉伸强度为 17.9 MPa,提升了材料的使用价值。

参考文献

- [1] 燕莎,苑会林,刘颖,等. 石墨填充聚丙烯导热复合材料[J]. 塑料, 2012, 41(5):79-82.
Yan Sha, Yuan Huilin, Liu Ying, et al. Polypropylene / graphite composite with thermal conductivity [J]. Plastics, 2012, 41(5):79-82.
- [2] 李坤威,刘亚伟,张剑,等. 石墨烯导热性能及其测试方法[J]. 化学通报, 2017, 80(7):603-610.
Li Kunwei, Liu Yawei, Zhang Jian, et al. Thermal conductivity of graphene and its testing methods[J]. Chemistry, 2017, 80(7):603-610.
- [3] 王聪. 环氧树脂 / 氧化铝导热复合材料的结构设计和制备[J]. 绝缘材料, 2010, 43(1):52-55.
Wang Cong. The structural design and preparation researches of EP / Al_2O_3 thermally conductive composite[J]. Insulating Materials, 2010, 43(1):52-55.
- [4] 李丽,王成国. 导热塑料的研究与应用[J]. 高分子通报, 2007(7):25-31.
Li Li, Wang Chengguo. Study and application of thermal conductive plastic[J]. Polymer Bulletin, 2007(7):25-31.
- [5] Cui Linfang, Wang Penglei, Zhang Yagang, et al. Combined effect of α -nucleating agents and glass fiber reinforcement on a polypropylene composite: a balanced approach[J]. Rsc Advances, 2017, 7(68):42 783-42 791.
- [6] Ding Lei, Wu Tong, Yang Feng, et al. Deformation and pore formation mechanism under tensile loading in isotactic polypropylene[J]. Polymer International, 2017, 66(8):1 129-1 140.
- [7] 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.
- [8] 刘科,刘颖,吴大鸣,等. 鳞片石墨取向对鳞片石墨 / 聚丙烯、鳞片石墨 / 尼龙 66 复合材料导热性能的影响[J]. 复合材料学报, 2014, 31(3):610-616.
Liu Ke, Liu Ying, Wu Daming, et al. Effect of flake graphite orientation on thermal conductivity of flake graphite / polypropylene, flake graphite / nylon 66 composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(3):610-616.
- [9] 彭竹琴. 塑料导电改性原理及应用[J]. 绝缘材料, 2004(6):57-59.
Peng Zhuqin. The principle and application of electronic modification of polymer materials[J]. Insulating Materials, 2004(6):57-59.
- [10] 徐华根,彭新涛,周军杰,等. 鳞片石墨填充聚酰胺 / 聚丙烯导热复合材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(9):1-6.
Xu Huagen, Peng Xintao, Zhou Junjie, et al. Research of thermally conductive composites based on flake graphite filled in polyamide 6 / polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(9):1-6.
- [11] 葛铁军,吴姝. 不同成核剂对导热 PBT 结晶性能的影响[J]. 塑料科技, 2018, 46(5):109-114.
Ge Tiejun, Wu Shu. Effect of different nucleating agents on crystallization properties of thermal conductivity PBT[J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(5):109-114.
- [12] 李明轩,刘鹏波,范萍,等. 氧化铝对聚乙烯结晶及导热性能影响的研究[J]. 中国塑料, 2009, 23(4):49-52.
Li Mingxuan, Liu Pengbo, Fan Ping, et al. Effects of alumina on crystallization and thermal conductivity properties of polyethylene[J]. China Plastics, 2009, 23(4):49-52.
- [13] Wu Kai, Wu Linyu, Yang Weixing, et al. Largely enhanced electrical properties of polymer composites via the combined effect of volume exclusion and synergy[J]. Rsc Advances, 2016, 6(57):51 900-51 907.