

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.03.008

PA6/CF/EG 导电复合材料的制备与性能

侯婷婷^{1,2,3}, 赵明娟^{1,2,3}, 朱慧鑫^{1,2,3}, 杨雅琦^{1,2,3}, 段宏基^{1,2,3}, 赵贵哲^{1,2,3}, 刘亚青^{1,2,3}

(1. 纳米功能复合材料山西省重点实验室, 太原 030051; 2. 山西省高分子复合材料工程技术研究中心, 太原 030051;

3. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要: 采用熔融共混法制备了不同碳纤维/热膨胀石墨(CF/EG)比例的尼龙6/碳纤维/热膨胀石墨(PA6/CF/EG)导电复合材料并研究其性能。结果表明, CF的加入能显著提高复合材料的力学性能; 而随着EG含量的提高, 复合材料的导电性能和导热性能显著提高, 但力学性能在一定程度上得到降低。当CF质量分数为20%时, 复合材料具有最优的力学性能, 当EG质量分数为20%时, 复合材料体积电导率可显著提高至0.262 S/m, 热导率可达1.3379 W/(m·K)。

关键词: 尼龙6; 热膨胀石墨; 碳纤维; 导电性能; 导热性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)03-0036-05

Preparation and Properties of PA6/Carbon Fiber/Thermal Expanded Graphite Ternary Composite

Hou Tingting^{1,2,3}, Zhao Mingjuan^{1,2,3}, Zhu Huixin^{1,2,3}, Yang Yaqi^{1,2,3}, Duan Hongji^{1,2,3}, Zhao Guizhe^{1,2,3}, Liu Yaqing^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Functional Nanocomposites of Shanxi Province, Taiyuan 030051, China;

2. Research Center for Engineering Technology of Polymeric Composites of Shanxi Province, Taiyuan 030051, China;

3. College of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Nylon 6/carbon fiber/thermal expansion graphite (PA6/CF/EG) composites with different EG/CF ratios were prepared by melt blending and their properties were studied. The results show that the addition of CF can significantly improve the mechanical strength of the composite, and with the increase of EG, electrical conductivity and thermal conductivity increase significantly, but the mechanical properties are reduced to some extent. When the mass fraction of CF is 20%, the mechanical properties of the composite are the best. When the mass fraction of EG is 20%, the electrical conductivity and thermal conductivity of the composites could be significantly improved to 0.262 S/m and 1.3379 W/(m·K).

Keywords: nylon 6; thermal expanded graphite; carbon fiber; electrical conductivity; thermal conductivity

尼龙(PA)6作为性能优良的通用工程塑料, 以其突出的力学性能和良好的加工性能而在能源、运输、电子电器等领域得到广泛的应用^[1-4]。但PA6的电绝缘性导致表面易于产生静电荷积累从而危害电子设备, 因此要求其必须具备一定的导电性能。利用导电填料填充赋予PA6导电性能是当前制备导电复合材料的主要手段^[5-9]。其中, 碳纤维(CF)因兼具导电功能和增强性能而广泛应用于导电PA6复合材料的制备。但CF自身较低的导电能力极大地限制了PA6复合材料导电性能的进一步提高, 已不能满足电子信息等产业高速发展对复合材料更高导电性能的要求。因此, 提高PA6/CF复合材料的导电性能已成为其高性能化重要的研究方向。

热膨胀石墨(EG)具有优异的导电性能, 且其内部有大量的独特网状微孔结构, 在熔融加工过程中, 剪切作用可使热膨胀石墨片层部分剥离, 形成具有

较小片层厚度和较大径厚比的石墨纳米片。具有二维片状结构的石墨纳米片在基体中更容易形成良好的导电网络, 使材料的导电性能得到明显的提高, 满足电子信息等高速发展产业的需求^[10-13]。

笔者以CF和EG为导电填料, 通过控制CF和EG的比例以调控PA6导电复合材料的综合性能。采用熔融共混法制备了总填料含量为20%的不同EG/CF比例的PA6/CF/EG复合材料, 并研究不同EG/CF比例对复合材料微观结构及其导电、导热和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: 1013B, 熔融温度为215~225℃, 相对密

联系人: 刘亚青, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子及其复合材料的研究

收稿日期: 2016-12-22

度为 1.14 g/cm^3 , 日本宇部公司;

EG: 膨胀率 300 mL/g , 青岛海达石墨有限公司;

CF: 平均直径 $7 \text{ }\mu\text{m}$, 长径比为 14.29, 体积电阻率 $1.5 \times 10^{-3} \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$, 南京纬达复合材料有限公司;

抗氧剂 1010: 化学纯, 巴斯夫高桥特性化学品(上海)有限公司。

1.2 主要仪器与设备

转矩流变仪: XSS-300 型, 上海科创橡塑机械设备有限公司;

注塑机: SZ-100/80 型, 上海塑料机械厂;

扫描电子显微镜 (SEM): JEOL-JMS-6510 型, 日本电子公司;

热导率仪: DRL-III 型, 湘潭湘仪仪器有限公司;

电子万能材料试验机: AI-7000-S60 型, 深圳市新三思材料检测公司;

电子悬臂梁冲击试验机: XJUD-5.5 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

四探针测试台: SB120/2 型, 北京亚欧德鹏科技有限公司;

振动电容式超高电阻计: ZC36 型, 上海精密仪器仪表有限公司。

1.3 PA6/CF/EG 导电复合材料的制备

先将干燥后的 EG 在 900°C 的马弗炉中进行高温膨胀, 使 EG 片层打开, 当体积没有明显变化时取出, 得到蠕虫状 EG。将 CF 置于 420°C 的 N_2 炉中, N_2 保护下烧 30 min, 除去其表面的上浆剂。首先将干燥后的 EG 置于粉碎机中粉碎, 以减小其体积。再按照表 1 的配方将 EG 置于转矩流变仪中, 在 240°C , 转速 50 r/min 条件下与干燥后的 PA6 共混 5 min, 接着加入 CF, 与 PA6 继续共混 10 min 得到 PA6/CF/EG 导电复合材料。最后用注塑机注射成标准试样来进行性能测试, 注塑压力为 38 MPa , 流量为 $40 \text{ cm}^2/\text{s}$, 从一区到机头温度依次为 $210, 220, 230, 240^\circ\text{C}$ 。

表 1 PA6/CF/EG 导电复合材料配方 %

试样编号	EG	CF	PA6
1 [#]	0	20	80
2 [#]	5	15	80
3 [#]	10	10	80
4 [#]	15	5	80
5 [#]	20	0	80

1.4 性能测试与表征

SEM: 使用 SEM 观察导电复合材料试样的断面微观形貌, 断面表面喷金处理, 测试加速电压 20 kV 。

体积电导率: 当试样的室温体积电导率小于 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 时, 用高阻计测量; 当体积电导率大于 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 时, 用四探针测试台测量。并按以下公式计算电导率 σ :

$$\rho = R \times \frac{S}{L} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

式中: R ——体积电阻, Ω ;

S ——试样的表面积, m^2 ;

L ——试样的厚度, m ;

ρ ——体积电阻率, $\Omega \cdot \text{m}$;

σ ——体积电导率, S/m 。

热导率: 将试样制成 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 2.4 \text{ mm}$ 的薄片, 使用热流法测试试样的热导率。冷极温度 40°C , 热极温度 70°C 。待试样稳定 300 s, 计算其热导率。

拉伸性能依照 GB/T 1040.2-2006 测试, 拉伸速率 50 mm/min , 截面尺寸 $4 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$;

弯曲性能依照 GB/T 1040.1-2006 进行测试, 下压速率 2 mm/min , 试样尺寸 $80 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。

冲击性能依照 GB/T 1843-2008 进行测试, 试样尺寸 $80 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$, 缺口深度为 2 mm , 缺口类型为 A 型。

2 结果与讨论

2.1 PA6/CF/EG 导电复合材料导电性能

图 1 为不同 PA6/CF/EG 导电复合材料试样的体积电导率。

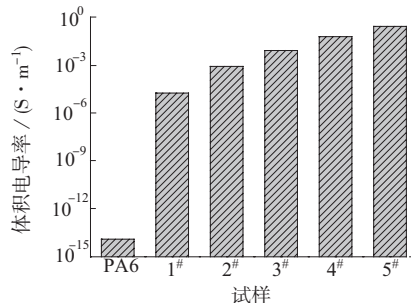


图 1 不同 PA6/CF/EG 导电复合材料试样的体积电导率

测得纯 PA6 的体积电导率为 $1.27 \times 10^{-14} \text{ S/m}$, 当单独添加质量分数为 20% 的 CF 时复合材料的

体积电导率可以提高到 $1.744 \times 10^{-5} \text{ S/m}$ 。由于 CF 特殊的几何形状以及其自身较低的导电能力,导致其对复合材料电性能的提高作用不明显^[14]。随着 EG 的加入,制得 PA6/CF/EG 导电复合材料的体积电导率相比单独添加 CF 明显提高,当单独添加质量分数为 20% 的 EG 时复合材料的体积电导率提高最为显著,比 PA6 体积电导率提高 13 个数量级,达到 0.262 S/m 。

2.2 PA6/CF/EG 导电复合材料的导热性能

图 2 为不同 PA6/CF/EG 导电复合材料试样的热导率。纯 PA6 的热导率为 $0.19 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$,当单独添加质量分数为 20% 的 CF 后复合材料的热导率有较小的提高,达到 $0.39545 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 。随着 EG 的加入,导热粒子 EG 和 CF 之间相互靠近^[15],石墨片被在体系中相当于桥梁的 CF 连接起来,形成了连续的导热网络,成功构建了三维导热网链,从而有效地提高了导热性能^[16]。其中,PA6/EG 复合材料的热导率最高,为 $1.3379 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$,是纯 PA6 的 7 倍多。CF,EG 的加入是 PA6/CF/EG 导电复合材料导热性能提高的主要因素。

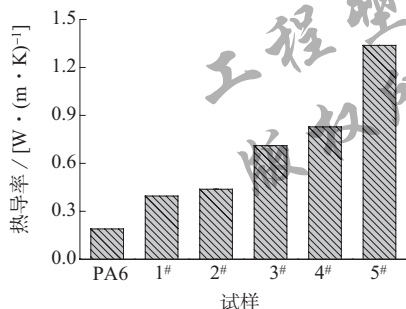
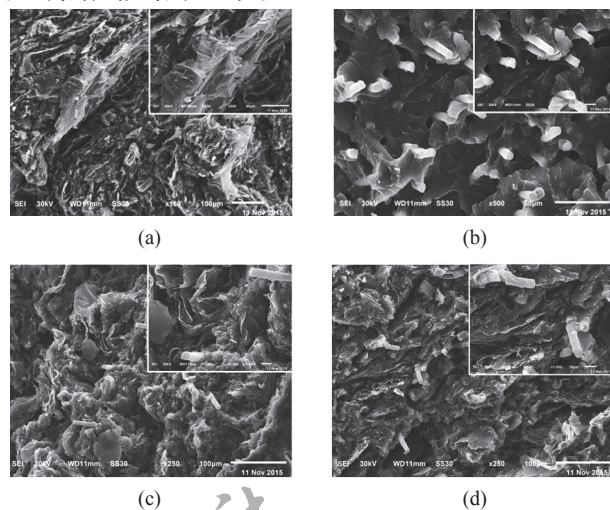


图 2 不同 PA6/CF/EG 导电复合材料试样的热导率

2.3 PA6/CF/EG 导电复合材料微观结构特征

图 3 为不同 PA6/CF/EG 导电复合材料试样的断面 SEM 照片。从图 3 可以发现,5# 和 1# 复合材料试样的断面比较平整,EG 和 CF 在基体中分布都比较均匀,没有出现明显的团聚现象,和基体结合较好,说明在熔融共混过程中剪切作用能有效地提高 EG 和 CF 在基体中的分散效果。而相比 4# 和 2# 导电复合材料试样的断面,当增加 CF 的含量后,复合材料断面变得粗糙,断面上有一些孔洞^[16]。这是由于复合材料在受到外力作用时,外部载荷通过基体传递到增强相 CF 上,进而导致 CF 从基体中脱粘拔出,从而吸收了一部分局部能量,说明 CF 可以起到一定的增强作用;CF 含量越高,从基体中拔出所吸收的能量也越多,增强效果越明显。从图 3c 中可以看出,当 EG 含量增加时,EG 片层相互搭接形成

了连续的网络结构,因而有利于复合材料导电、导热性能的提高^[17]。这一结果与复合材料的导电性能及导热性能结果一致。

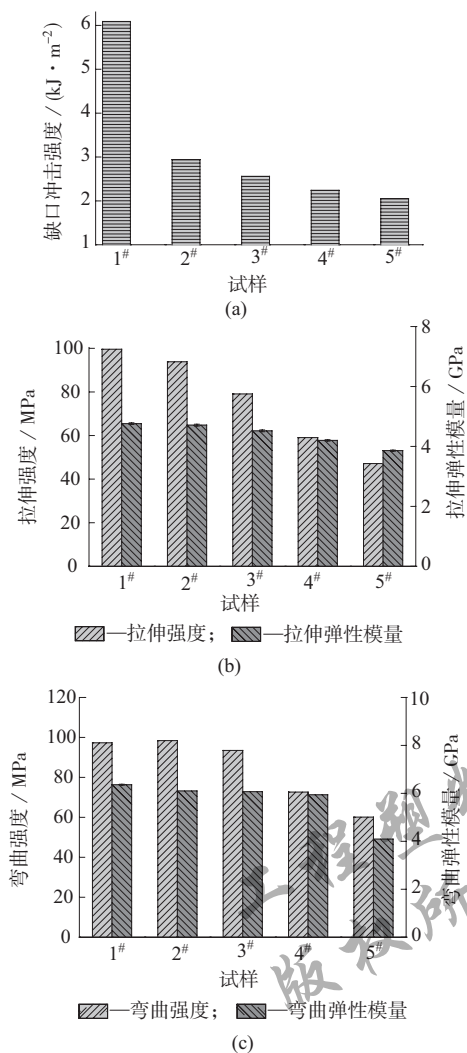


a—5# 试样; b—1# 试样; c—4# 试样; d—2# 试样

图 3 不同 PA6/CF/EG 导电复合材料试样的断面 SEM 照片

2.4 PA6/CF/EG 导电复合材料力学性能

图 4 示出不同 PA6/CF/EG 导电复合材料试样的冲击性能、拉伸性能、弯曲性能。由图 4a 看出,CF 对 PA6/CF/EG 导电复合材料体系有着良好的增韧作用,而片状 EG 作为无机填料与基体 PA6 相容性较差,很大程度上影响材料的力学性能^[18]。随着 EG 比例的增加,基体在受力时会发生应力集中,材料会变脆,因此材料的冲击强度降低^[19]。纯 PA6 的冲击强度为 4.28 kJ/m^2 ,当加入 CF 和 EG 两种填料时,制备的 PA6/CF/EG 导电复合材料的冲击强度都比纯 PA6 低。由图 4b,4c 可以看出,当加入 CF 和 EG 两种填料后,相比纯 PA6(拉伸强度、弯曲强度为 71.14 MPa 和 51.30 MPa ,拉伸、弯曲弹性模量为 2.58 GPa 和 1.63 GPa)复合材料的弯曲性能都大幅度提高。当 EG 质量分数低于 15% 时,复合材料的拉伸性能相比纯 PA6 也大幅度提高。当 CF 的质量分数为 20% 时,PA6/CF 复合材料拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、弯曲弹性模量最佳,可达到 100.8 MPa , 4.67 GPa 和 95.7 MPa 和 6.42 GPa ,相比纯 PA6 分别提高了 41.69%,81.01% 和 86.55%,293.87%。由复合材料的断面形貌分析可知,CF 在 PA6/CF/EG 导电复合材料受力时能够起到增强作用,而随着 EG 含量的增加,基体内的纤维数目减少,纤维和基体的相互交迭程度不够,承受的应力也相对较少,导致导电复合材料的弯曲、拉伸性能有所降低^[20]。



a—缺口冲击强度; b—拉伸性能; c—弯曲性能

图4 不同PA6/CF/EG导电复合材料试样的冲击性能、拉伸性能、弯曲性能

3 结论

(1) 通过向PA6中添加不同EG/CF比例的填料,采用简单的熔融共混,得到了一种具有优异导电性能的复合材料。添加质量分数为20%的EG时导电复合材料的电导率最高,可以提高13个数量级,达到0.262 S/m。

(2) 在PA6中加入CF和EG, PA6/CF/EG导电复合材料的热导率大大地提高。添加质量分数为20%的EG的PA6/EG复合材料的热导率最高,可达1.3379 W/(m·K),为纯PA6的7倍多。CF, EG的加入是导电复合材料的热导性能提高的主要因素。

(3) 加入CF和EG后,相比纯PA6, PA6/CF/EG导电复合材料的拉伸、弯曲性能均有大幅度提

高。CF对PA6/CF/EG导电复合材料的增强作用更加明显。

参考文献

- [1] Xu Zhen, Gao Chao. In situ polymerization approach to graphene reinforced nylon 6 composites[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(16):6716-6723.
- [2] Wei Weili, Qu Xiaogang. Extraordinary physical properties of functionalized graphene[J]. *Small*, 2012, 8(14):2138-2151.
- [3] Tang Haixiong, Ehlert G J, Lin Yirong, et al. Highly efficient synthesis of graphene nanocomposites[J]. *Nano Letter*, 2011, 12(1):84-90.
- [4] Kim S R, Poostforush M, Kim J H, et al. Thermal diffusivity of in-situ exfoliated graphite intercalated compound / polyamide and graphite / polyamide composites[J]. *Express Polym Lett*, 2012, 6(6):476-484.
- [5] Xi Ying, Bin Yuezhen, Chiang C K, et al. Dielectric effects on positive temperature coefficient composites of polyethylene and short carbon fibers[J]. *Carbon*, 2007, 45(6):1302-1309.
- [6] Dweiri R, Sahari J. Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cell(PEMFC)[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 171(2):424-432.
- [7] Via M D, King J A, Keith J M, et al. Electrical conductivity modeling of carbon black / polycarbonate, carbon nanotube / polycarbonate and exfoliated graphite nanoplatelet / polycarbonate composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(1):182-189.
- [8] Ayish I O, Zihlif A M. Electrical properties of conductive network in carbon fibers / polymer composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2010, 29(21):3237-3243.
- [9] Chevali V S, Dean D R, Janowski G M. Effect of environmental weathering on flexural creep behavior of long fiber-reinforced thermoplastic composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(12):2628-2640.
- [10] Vadukumpully S, Paul J, Mahanta N, et al. Flexible conductive graphene / poly(vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability[J]. *Carbon*, 2011, 49(1):198-205.
- [11] Zang Chongguang, Zhu Xiangdong, Jiao Qingjie. Enhanced mechanical and electrical properties of nylon 6 composite by using carbon fiber / graphene multiscale structure as additive[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(19):41968-41978.
- [12] Sudha J, Kumar S, Srinivasan P, et al. Fatigue behaviour of carbon fibre reinforced plastic under spectrum loading[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 501(1):44-51.
- [13] 王光华,董发勤,陈晓燕,等. ABS/EG/碳纤维复合导电材料制备与性能[J]. *中国塑料*, 2007, 21(11):27-31.

Wang Guanghua, Dong Faqin, Chen Xiaoyan, et al. Preparation

- and properties of conductive composite containing graphite and carbon fiber[J]. China Plastics, 2007, 21(11):27-31.
- [14] Akin D, Kasgoz A, Durmus A. Quantifying microstructure, electrical and mechanical properties of carbon fiber and expanded graphite filled cyclic olefin copolymer composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 60:44-51.
- [15] 牟秋红, 张方志, 琚伟, 等. 溶液插层法膨胀石墨 / 硅橡胶复合材料的性能研究 [J]. 弹性体, 2011, 21(3):6-9.
- Mu Qihong, Zhang Fangzhi, Ju Wei, et al. Thermal properties of EG / VMQ composites prepared by solution intercalation[J]. China Elastomerics, 2011, 21(3):6-9.
- [16] Li Minghui, Wan Yizao, Gao Zhifang, et al. Preparation and properties of polyamide 6 thermal conductive composites reinforced with fibers[J]. Materials & Design, 2013, 51:257-261.
- [17] 徐睿杰, 雷彩红, 杨志广, 等. 聚丙烯 / 膨胀石墨 / 碳纤维导热复合材料 [J]. 塑料, 2012, 41(1):34-36.
- Xu Ruijie, Lei Caihong, Yang Zhiguang, et al. Polypropylene / expanded graphite / carbon fiber thermal conductive composite[J]. Plastics, 2012, 41(1):34-36.
- [18] Li Jie, Cai Chilan. The carbon fiber surface treatment and addition of PA6 on tensile properties of ABS composites[J]. Current Applied Physics, 2011, 11(1):50-54.
- [19] Zhou Shaofeng, Zhang Qiaoxin, Wu Chaoqun, et al. Effect of carbon fiber reinforcement on the mechanical and tribological properties of polyamide6 / polyphenylene sulfide composites[J]. Materials & Design, 2013, 44:493-499.
- [20] Gamze K N, Yilmaz T, Aytac A, et al. Investigation of erosive wear behavior and physical properties of SGF and / or calcite reinforced ABS / PA6 composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 44(1):385-393.

最强可 3D 打印弹性体诞生, 伸缩率 1 100%

新加坡科技大学数字制造与设计中心 (DManD) 与希伯来大学 (HUJI) 近日合作开发出了一种全新的弹性体材料。这种材料有两大亮点:

①可通过紫外光固化的方式成型, 也就是说可以 3D 打印, 更具灵活性。

②伸缩率达到 1 100%, 相比之下, 当前普通同类材料的伸缩率仅有 200%, 因此这种新型的弹性体材料在伸缩率方面堪称最强。

毫无疑问, 这将大大拓展弹性体材料的应用范围, 因为目前这种在生物医疗、柔性机器人, 以及柔性电子产品方面均有重要用途的材料制造 / 加工方式仍主要是注射成型、切割和铸造等传统工艺, 无法满足十分个性化的需求。但借助 3D 打印技术, 这个问题就可以得到完美解决。而且, 这种新材料的弹性超越了普通同类材料的 5 倍还多, 可以获得很好的 3D 打印成型后的使用效果, 可以满足更多需求。

目前, 开发团队已经成功使用这种新的弹性体材料 3D

打印出了复杂且精细的格状结构。同时, 他们还指出了采用 3D 打印方法的优点, 就是能大大缩短制造时间——原先采用传统工艺需要耗费几天的工作, 现在可能只需几小时就能完成。除了超强的弹性, 这种新材料还具有十分优异的机械重复性, 意味着它很适合用来制造柔性电子产品。这已经得到了开发团队的验证——他们用它 3D 打印了一个巴基球形状的开关, 而它在被反复按压 1 000 次后仍可以正常工作。

(中国 3D 打印网)

科莱恩宣布扩大医疗塑料化合物产能

瑞士特种化学品制造商科莱恩 2 月 6 日宣布, 将扩大 Lewiston 工厂的产能, 同时将启动新的复合生产线, 以满足日益增长的医疗塑料化合物的需求。新产能预计在 2017 年第 4 季度投产。

新复合生产线可以大批量地生产母粒 (3 000~6 000 kg 或更多)。生产将集中在聚烯烃, 丙烯酸酯 - 丁二烯 - 苯乙烯塑料, 聚碳酸酯及其合金, 以及热塑性聚氨酯和循环烯烃专用树脂等材料。

(工程塑料网)

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 2000~2016 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 17 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. 2004~2016 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. 2000~2016 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 2000~2016 年 17 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 3 300 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: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>