

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.03.010

PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料制备及性能^{*}

杨芳¹, 徐百平², 杜遥雪³

(1. 广东海洋大学机械与动力工程学院, 广东湛江 524088; 2. 广东轻工职业技术学院, 广东高校高分子材料加工工程技术开发中心, 广州 510300; 3. 五邑大学机电学院, 广东江门 529020)

摘要: 将可膨胀石墨 (KPEG) 和多壁碳纳米管 (MWNTs) 混合填料填充至聚丙烯 (PP) 制备 PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料。保持混合填料总质量分数 30% 不变, 改变两者质量比进行试验。结果表明, 随着 MWNTs 填充比例增加, 导热复合材料的拉伸强度呈先增大后减小趋势, 而缺口冲击强度总体呈下降趋势。与纯 PP 相比, 当 MWNTs 与 KPEG 质量比为 1:5 (MWNTs 质量分数为 5%) 时, 导热复合材料的热导率提高了 328.4%; MWNTs 可提高复合材料热稳定性, 但改变其与 KPEG 质量比在试验范围内对热稳定性影响较弱。

关键词: 聚丙烯; 可膨胀石墨; 多壁碳纳米管; 复合材料; 热导率; 力学性能

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)03-0045-05

PP/KPEG/MWNTs Thermal Conductive Composites Preparation and Properties

Yang Fang¹, Xu Baiping², Du Yaixue³

(1. School of Mechanical and Power Engineering, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China; 2. Technology Development Center for Polymer Processing Engineering of Guangdong Colleges and Universities, Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China; 3. College of Mechanical and Electrical Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

Abstract: Expandable graphite (KPEG) and multiwalled carbon nanotube (MWNTs) mixture were filled to polypropylene (PP) to prepare PP/KPEG/MWNTs thermal conductive composites. The total mass fraction of the mixed filler was set 30% and the mass ratio of KPEG/MWNTs was changed during the tests. The results show that with increasing MWNTs contents, the tendency of tensile strength first increase and then fluctuating decrease, while the notch impact strength generally show a downward trend. Compared with pure PP, the thermal conductivity of new composites is enhanced by 328.4% when the mass ratio of MWNTs/KPEG is 1:5 (at this point the MWNTs content is 5%). MWNTs can improve the thermal stability of the composites, but the different mass ratio of KPEG/MWNTs show a weak influence on the thermal stability in the test range.

Keywords: polypropylene; expandable graphite; multiwalled carbon nanotube; composite; thermal conductivity; mechanical property

为适应现代科技飞速发展, 研制以高分子材料为基体且具有高性能的导热复合材料是当前科研人员进行研究的热点问题之一^[1-5]。将高分子材料基体中填充其它高导热性填充材料, 结合相应制备工艺可获得性能较优的新型复合导热材料^[6-8]。聚丙烯 (PP) 因质量轻、无毒、无味且易成型、制品表面光泽好、易于着色等优点而应用范围较广, 但其自身常温热导率仅为 0.257 W/(m·K), 是热的不良导体, 限制了其在该领域的应用。质轻、易粉碎、导热性高、耐热性强、价格低廉的碳系材料作为填充材料具有明显的优势。当前石墨、碳纤维和碳纳米管是比较典型的常用碳系填充材料, 将其与高分子材料混合填充, 所得复合材料较原基体材料的热学性能和力学性能有明显的提高^[9-10]。杨芳等^[11]提出利

用多壁碳纳米管 (MWNTs) 填充 PP 材料中制备 PP/MWNTs 导热复合材料, 兼顾了 PP 和碳系填料优势形成优势互补, 结合试验研究了不同 MWNTs 含量对该复合材料热学及力学性能的影响。试验结果表明, 所制备的 PP/MWNTs 导热复合材料热导率可达 0.573 W/(m·K), 比纯 PP 提高了 123%, 力学性能亦有所改善。基于多种不同结构、尺寸的导热填料协同填充高分子材料, 较单一导热填料填充高分子材料更有利于提高导热性能, 提出采用二维

^{*} 广东省自然科学基金项目 (2016A030313004), 广东高校高分子材料加工工程技术开发中心滚动项目 (2013CXZDB004)

联系人: 徐百平, 珠江学者, 主要从事高分子材料加工过程模拟新方法及其动力学研究

收稿日期: 2016-12-15

片层状结构的可膨胀石墨 (KPEG) 和具有一维线性结构的 MWNTs 混合填充 PP 材料,形成 PP/KPEG/MWNTs 新型导热复合材料,以期实现熔融共混过程中 KPEG 低温膨胀拉伸,其片层结构在拉伸作用下可发生膨胀滑移并生成斜塔状结构,从而增加 KPEG 的比表面积,可致 KPEG 填料在高分子材料基体中更加有效分散,易与线状 MWNTs 搭接贯穿形成导热网路,达到进一步提高热导率的目的。冯博等^[12]研究了石墨和质量分数为 5% 碳纤维填充高密度聚乙烯高导热复合材料的导热性能,试验结果表明,复合材料的导热性随着石墨添加量的增加而提高,但同时也表明,由于石墨是刚性无机填料,当石墨质量分数高于 50% 时会导致复合材料的力学性能急剧下降。笔者在填料总质量分数维持 30% 不变的基础上,改变 MWNTs 与 KPEG 两者之间的质量比,对 PP/KPEG/MWNTs 新型导热复合材料的热学性能和力学性能进行研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: T30S, 中国石油化工股份有限公司茂名分公司;

MWNTs: GT-300 (长 3~15 μm , 管径 12~15 nm, 纯度 > 97%), 山东大展纳米材料有限公司;

KPEG: 75 μm , 青岛南墅宏达石墨制品有限公司。

1.2 仪器及设备

转矩流变仪: Polylab QC 型, 赛默飞世尔科技公司;

高速混合机: SHR-10A 型, 张家港格兰机械有限公司;

制样机: XXZ-II 型, 承德金建检测仪器有限公司;

导热系数测试仪: DRL-II 型, 湘潭湘仪仪器有限公司;

热重 (TG) 分析仪: SDTQ600 型, 美国 TA 公司;

场发射扫描电子显微镜 (FESEM): MERLIN Compact 型, 德国蔡司公司;

冲片机: CPZ-25 型, 承德试验机厂;

平板硫化仪: KS20HF, 东莞科盛实业有限公司。

1.3 试样制备

根据图 1 工艺流程制备导热复合材料, 将 MWNTs 和 KPEG 置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱内干燥 12 h, PP 干燥 4 h, 设定填料总质量分数维持在 30% 不变,

改变 MWNTs 与 KPEG 质量比, 分别设为 0 : 1, 1 : 5, 1 : 4, 1 : 3, 按表 1 所示的配方混合均匀。利用转矩流变仪熔融共混, 设定其温度为 185 $^{\circ}\text{C}$, 转子转速 50 r/min, 熔融共混时间为 10 min, 打开机器取出转子趁热剥离 PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料。将所得材料破碎, 放入自制磨具中, 设定平板硫化仪模压压力为 120 MPa, 温度为 200 $^{\circ}\text{C}$, 保压 6 min。再通过冷却模压机在 120 MPa 压力下通水冷却 6 min, 分别制备 3 mm 和 4 mm 厚片材, 将所得片材裁制成试样。

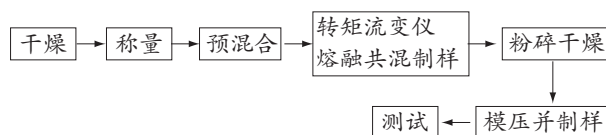


图 1 工艺流程图

表 1 导热复合材料配方

试样编号	MWNTs	KPEG	PP	%
b1	0	30	70	
b2	5	25	70	
b3	6	24	70	
b4	7.5	22.5	70	

1.4 性能测试与表征

(1) 热导率。

制备并切割成规格为 30 mm × 30 mm × 3 mm 的薄板试样, 测试热极温度取 45 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 拉伸性能。

按 GB/T 1040.2-2006 测试, 试样规格采取 1A 试样, 每组试样测试 10 个, 拉伸速度为 50 mm/min, 试样均在室温下调节 48 h 后测试。

(3) 缺口冲击强度。

按 GB/T 1843-2008 测试, 试样为 80 mm × 10 mm × 4 mm, 缺口深度 2 mm, 每组测试 10 个, 试样制成后在室温下平衡 48 h 后测试。

(4) TG 分析测试。

将物料置于温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 10 h, 称取 5 mg 左右试样置于坩埚中, 以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率由室温升至 600 $^{\circ}\text{C}$ 。

(5) SEM 测试。

将试样置于液氮中淬冷脆断, 并将其断面喷金, 再置于 SEM 下放大一定倍数观察断面微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 热导率

PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料的热导率

如图 2 所示。

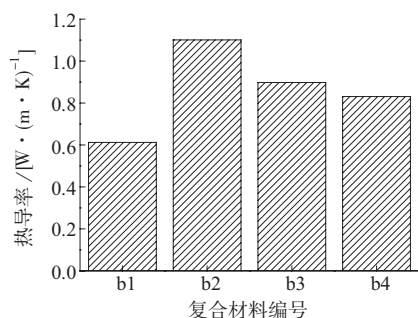


图 2 PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料的热导率

由图 2 可知,随着 MWNTs 含量的增加,PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料的热导率先上升后下降。b2 导热复合材料的热导率最大达到 1.101 W/(m · K),与 b1 导热复合材料相比 [0.612 W/(m · K)] 热导率提高了 79.9%,与纯 PP 热导率 0.257 W/(m · K) 相比提高了 328.4%。但继续增加 MWNTs 填充比例,复合材料热导率未继续呈现上升态势反而有所下降,但较 KPEG 单一填充时所制备的复合材料热导率仍有提高,说明利用 MWNTs 和 KPEG 混合填充 PP,对提高 PP 热导率具有协同增益作用。

2.2 热稳定性能

PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料 TG 曲线如图 3 所示。其特征温度如表 2 所示,TG 曲线一次微分 (DTG) 曲线如图 4 所示。

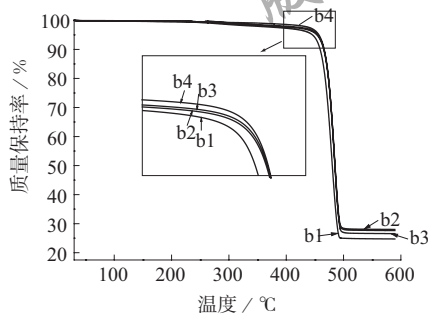


图 3 PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料 TG 曲线

表 2 TG 曲线特征温度

项目	试样编号			
	b1	b2	b3	b4
起始分解温度	463.07	468.80	469.22	469.19
最大分解速率温度	480.60	484.87	485.48	484.86

根据图 3 和表 2 可知,对比不同导热复合材料的起始分解温度可知,提高配比中的 MWNTs 含量可以有效地提高 PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料的起始分解温度,b3 导热复合材料的起始分解温度较 b1 导热复合材料的提高了 6.15 °C。而 b2 导热复合材料和 b4 导热复合材料也分别较未填充

MWNTs 时的 b1 导热复合材料的起始分解温度分别提高了 5.73 °C 和 6.12 °C。充分说明,MWNTs 的加入可以有效地提高 PP/KPEG/MWNTs 复合材料的起始分解温度,起到增强 PP/KPEG/MWNTs 复合材料热稳定性的效果。出现该现象的原因是,MWNTs 自身热稳定性比 KPEG 好,当保持 MWNTs 和 KPEG 总质量分数为 30% 时,增加其中 MWNTs 填充比,MWNTs 热稳定性能显现出来,从而较单纯添加 KPEG 时可提高 PP/EG/MWNTs 导热复合材料的热稳定性。

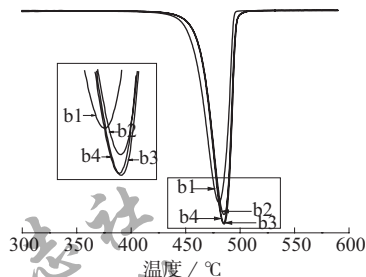


图 4 PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料 DTG 曲线

由图 4 和表 2 对比不同 PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料的最大分解速率温度可知,b3 导热复合材料的最大降解速率温度比 b1 导热复合材料提高了 4.88 °C,提高最大。b2, b3 导热复合材料的最大降解速率温度也分别比 b1 导热复合材料提高了 4.27 °C 和 4.26 °C。

2.3 力学性能

(1) PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料的拉伸强度。

PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料拉伸强度如图 5 所示。

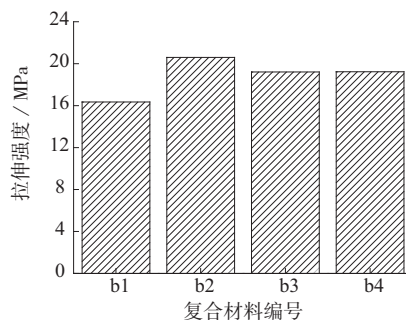


图 5 PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料的拉伸强度

由图 5 可知,随着混杂填料 KPEG/MWNTs 中 MWNTs 含量的增加,PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料拉伸强度呈先增大后略有减小趋势,b2 导热复合材料的拉伸强度最大达到 20.60 MPa,与 b1 导热复合材料的 16.35 MPa 相比,提高了 4.25 MPa,

提高了 26.0%。出现该现象的原因是, MWNTs 的加入对 PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料的拉伸强度具有增强作用,一方面 MWNTs 本身具有优异的力学性能在少量填充时可增强复合材料的力学性能,另一方面,粒径为纳米级的 MWNTs 与大粒径尺度的 KPEG 相比对 PP 基体的分散作用要小。

(2) PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料缺口冲击强度。

PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料的缺口冲击强度如图 6 所示。

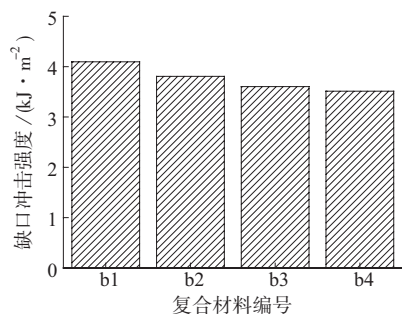


图 6 PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料的缺口冲击强度

由图 6 可知,随着混杂填料 KPEG/MWNTs 中 MWNTs 含量的增加,PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料缺口冲击强度总体呈下降趋势。b4 导热复合材料缺口冲击强度为 3.51 kJ/m^2 ,较 b1 导热复合材料降低了 0.59 kJ/m^2 ,降幅 14.4%。出现该现象原因是,当 MWNTs 与 KPEG 填料填充 PP 基体时,PP 基体被稀释,破坏了 PP 基体的连接状态,且 MWNTs 与 KPEG 混杂填料粒子刚性较强,在受到冲击时易产生应力集中,从而导致缺口冲击强度下降,因 MWNTs 具有极低的密度,相同质量下较 KPEG 体积更大,易形成团聚,则 PP 基体中形成性能缺陷的几率增大,随着 KPEG/MWNTs 复合填料中 MWNTs 填充比的增加,其性能缺陷增多,导致 PP/MWNTs 导热复合材料的缺口冲击强度不断下降。

2.4 PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料断面微观形貌分析

图 7 为 PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料的 SEM 照片。

MWNTs 与 KPEG 以不同质量比混杂填充 PP 基体,都呈现纳米级 MWNTs 填充于大粒径的 KPEG 层间现象,该现象有利于 PP 基体中导热网络的形成。且随着 MWNTs 填充比例增加, MWNTs 在 PP 基体及 KPEG 片层间更易团聚,从而影响了

PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料的导热性能。纳米级一维 MWNTs 在片状 KPEG 间起到了桥接作用, MWNTs 的加入使导热复合材料中的导热网链更加致密,导热网链整体呈线面结构,填料间的接触更有利于热量传递。但 MWNTs 并非填充量越多越好, MWNTs 高填充量下其在复合材料中将以团聚态存在,团聚的 MWNTs 在 KPEG 间不能起到桥梁的作用,导致热导率有所下降。

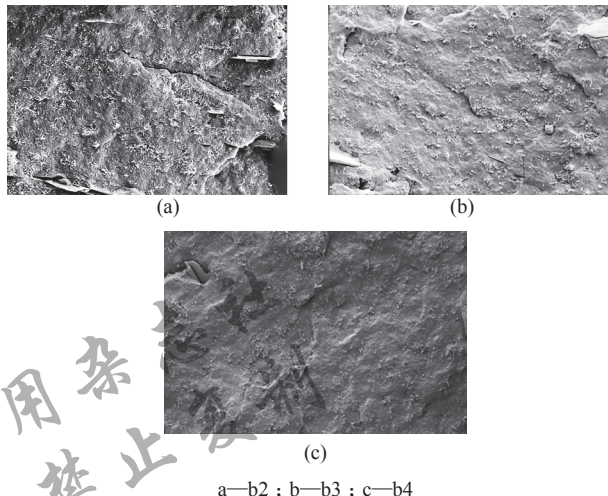


图 7 PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料 SEM 照片

3 结论

混杂填料为 30%,在不同 MWNTs 与 KPEG 质量配比下,根据拟定的填充总量测定了 PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料的热学性能、力学性能。

(1) 当 MWNTs 与 KPEG 的质量比为 1 : 5 (MWNTs 含量为 5%) 时 PP/KPEG/MWNTs 导热复合材料的热导率最大可达 $1.101 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$,比质量比为 0 : 1 时 (即 PP/KPEG 复合材料) 提高了 79.9%,比纯 PP 热导率提高了 328.4%。但随着 MWNTs 填充比的增加,复合材料热导率有下降的趋势。

(2) MWNTs 的加入提高了复合材料的热稳定性,改变 MWNTs 与 KPEG 质量比,在试验范围内对热稳定性无显著影响。随着材料中 MWNTs 填充比例的增加,材料的拉伸强度呈先增大后减小趋势,缺口冲击强度总体呈下降趋势;根据断面微观形貌分析, MWNTs 与 KPEG 以不同质量比混杂填充 PP 基体,纳米级的 MWNTs 可补充填充至大粒径 KPEG 层间,有利于 PP 基体中导热网络的形成,从而可显著提高热导率。

参考文献

- [1] Breuer O, Sundararaj U. Big returns from small fibers: A review of

- polymer / carbon nanotube composites[J]. Polymer Composites, 2004, 25(6):630-645.
- [2] Jin G P, Cheng Qunfeng, Lu Jun, et al. Thermal conductivity of MWCNT / epoxy composites: The effects of length, alignment and fictionalization[J]. Carbon, 2012, 50(6):2 083-2 090.
- [3] Mazov I N, Llinskykh I A, Kuznetsov V L, et al. Thermal conductivity of polypropylene-based composites with multiwall carbon nanotubes with different diameter and morphology[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 586(5):440-442.
- [4] 杨凯. 多壁碳纳米管表面功能化对环氧树脂基复合材料制备和性能的影响 [D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- Yang Kai. Effects of Multi-walled Carbon Nanotube Surface Functionalization on Preparation and Properties of Epoxy Composites[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2010.
- [5] 罗日萍. 碳纳米管 / 石墨烯 / 环氧树脂复合材料的制备及其性能研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- Luo Riping. Research on synthesis and performance of carbon nanotubes / graphene / epoxy resin composites[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013.
- [6] 刘汉. 膨胀石墨 / 聚丙烯导热高分子复合材料的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- Liu Han. Study on exfoliated graphite / polypropylene thermal conductive polymer composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [7] 杜思莹, 杜遥雪, 付一政, 等. PP / 石墨 / Al_2O_3 导热复合材料的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2014, 41(11):17-22.
- Du Siying, Du Yaoxue, Fu Yizheng, et al. Preparation and properties of PP / Graphite / Al_2O_3 thermal conductive composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 41(11):17-22.
- [8] King J A, Lopez Gaxiola D, Johnson B A, et al. Thermal conductivity of carbon-filled polypropylene-based resins[J]. Journal of Composite Materials, 2010, 44(7):839-855.
- [9] Roumeli E, Nianias N, Filippousi M, et al. Combined and distinct contributions of different carbon nano-forms in polypropylene[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2015, 300(6):611-626.
- [10] Mazov I N, Llinskykh I A, Kuznetsov V L, et al. Thermal conductivity of polypropylene-based composites with multiwall carbon nanotubes with different diameter and morphology[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 586(5):440-442.
- [11] 杨芳, 徐百平, 杜遥雪, 等. MWNTs 对 PP / MWNTs 导热复合材料性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2015, 43(12):99-103.
- Yang Fang, Xu Baiping, Du Yaoxue, et al. Effects of MWNTs on properties of PP / MWNTs thermal conductive composites[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(12):99-103.
- [12] 冯博, 冷金华, 陈弦, 等. 高密度聚乙烯 / 石墨 / 碳纤维导热复合材料性能研究 [J]. 塑料工业, 2013, 41(6):78-82.
- Feng Bo, Leng Jinhua, Chen Xian, et al. Study on the properties of HDPE / graphite / carbon fiber thermal conductivity composite[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(6):78-82.

欢迎订阅 2017 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊 / 光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2017 年定价 15 元 / 期, 全年 180 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获多项省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2017 年定价 15 元 / 期, 全年 90 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2016 年底共 44 卷 326 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2016 年底

共 25 卷 115 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 550 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 250 元。

邮局汇款:

收款地址: 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

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>