

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.05.002

尼龙 12 导热导电复合材料的制备与性能研究

胡新利, 陆佳琦, 罗宇, 金婕妤, 戚嵘嵘

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要:以导热碳材料(CC)为导热导电填料,采用熔融混合的方法制备了尼龙 12 导热导电复合材料。研究了 CC 体积分数对复合材料热导率、电阻率、热性能和力学性能的影响。结果表明,随着 CC 体积分数的增加,复合材料的热导率呈线性增长,热变形温度显著增加,而体积电阻率显著降低。当 CC 的体积分数为 47.4% 时,复合材料的热导率达到 $3.425 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,电阻率达到 $0.10 \Omega \cdot \text{cm}$,热变形温度提高了 77.1°C ,同时,材料仍然保持与纯尼龙 12 相当的拉伸强度。

关键词: 尼龙 12; 碳材料; 热导率; 电阻率

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)05-0009-04

Preparation and Properties of Nylon 12 Thermally and Electrically Conductive Composites

Hu Xinli, Lu Jiaqi, Luo Yu, Jin Jieyu, Qi Rongrong

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

Abstract: Nylon 12 thermally and electrically conductive composites was prepared via mixing by using thermally conductive carbon materials (CC) as filler. The influences of CC content on the thermal conductivity, electrical resistivity, thermal and mechanical properties were studied in detail. The results showed that thermal conductivity increased linearly, volume resistivity decreased dramatically and heat distort temperature climbed significantly with the increase of CC content. When the CC content reached 47.4 vol%, its thermal conductivity was $3.425 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, its electrical resistivity dropped to $0.10 \Omega \cdot \text{cm}$, and its heat distort temperature was 77.1°C more than that of pure nylon 12. Moreover, the obtained composites maintained the equivalent tensile strength compared with that of pure nylon 12.

Keywords: nylon 12; carbon materials; thermal conductivity; electrical resistivity

尼龙 12 是一种性能优异的工程塑料,它兼具尼龙 6 和聚烯烃的性质,具有吸水率低、成型收缩率低、耐寒性好、柔软性好、优良的耐油性、自润滑性以及易于加工等性能,广泛用于汽车燃油管路系统和通讯电缆绝缘层^[1]。但尼龙 12 也存在热导率低、热变形温度低、耐磨性不高、力学性能不好等缺点,限制了其进一步应用,因此,对尼龙 12 进行改性已成为人们研究的热点。制备导热非绝缘的尼龙 12,扩大其在燃料电池双极板、抗静电材料中的应用,具有广阔的市场前景和巨大的商业价值。

目前提高高分子材料导热性的方法主要是采用向高分子基体中添加高导热性填料的方法^[2]。用金属、石墨、炭黑、碳纳米管(CNTs)、碳纤维填充塑料基体来提高材料的热导率和电导率已得到了广泛的研究。J.A.King 等^[3]研究了 PC/CNTs 复合材料的电导率、热导率和力学性能。结果表明,在 CNTs 质量分数达到 6% 时,复合材料的电导率和热

导率都有较大的提高,但仍然保持良好的韧性。

目前,关于尼龙 12 的研究主要集中在激光烧结成型^[4]和涂层结晶影响因素^[5]等方面,而有关尼龙 12 的导热导电性能方面的研究较少。为了扩大尼龙 12 的应用范围,赋予其新的功能——导热导电功能,笔者以导热碳材料(CC)填充尼龙 12 复合材料为研究对象,着重研究 CC 体积分数对复合材料导热性能、电性能以及热变形温度的影响,并研究了 CC 体积分数对 PA12 力学性能的影响,从而为制备高导热低电阻聚合物提供思路和方法。

1 实验部分

1.1 主要原材料

尼龙 12: E40-S3, 粒料, 德固赛公司;

CC: 密度 $1.7 \text{ g}/\text{cm}^3$, 天津市金大地化工有限

联系人: 戚嵘嵘, 主要研究方向为无机纳米/高分子复合材料的研制、功能性高分子纳米复合材料的研究

收稿日期: 2012-02-18

公司。

1.2 主要仪器、设备

开放式炼胶(塑)机: XK-160B 型, 上海思南橡胶机械有限公司;

平板硫化机: XLB 型, 湖州顺力橡胶机械有限公司;

导热仪: LFA447 型, 德国耐驰科学仪器商贸有限公司;

高阻计: ZC46A 型, 上海精密科学仪器有限公司;

毫欧表: M0-2001 型, 台湾 Lutron 公司;

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

热变形温度仪: XRW-300MA (B) 型, 承德市考思科学检测有限公司;

万能电子拉伸机: Instron4465 型, 美国 Instron 公司。

1.3 试样制备

(1) 原料的预混合

实验前, 先将尼龙 12 在真空烘箱内于 120℃ 下连续烘 5 h 以上。然后将体积分数 0.6%、2.4%、6.2%、13.0%、20.5%、28.6%、37.5%、47.4% 的 CC 分别与尼龙 12 在开放式炼胶(塑)机上机械共混, 混合温度为 170℃, 时间为 30 min。

(2) 试样制备

将混合好的原料在平板硫化机上模压成型, 压片的尺寸分别为 100 mm × 100 mm × 1 mm 和 90 mm × 12.8 mm × 3.2 mm。压片程序为: 将预混料在 190℃ 条件下热压 10 min, 压力为 10 MPa, 期间排气 3 次, 卸压 3 次。热压结束后, 再将模具移至另一平板硫化机上冷压 10 min, 待模具温度接近室温时开模取样。

1.4 性能测试

热导率测试: 用尺寸为 Ø12.7 mm × 1 mm 的试样进行热导率的测试。测试之前, 在试样的两面喷一层炭黑, 测试温度 25℃, 热导率通过式(1)来计算。

$$K = C_p \times D \times \rho \quad (1)$$

式中: K ——热导率, $W/(m \cdot K)$;

C_p ——比热容, $J/kg \cdot K$;

D ——热扩散系数, mm^2/s ;

ρ ——材料密度, kg/m^3 。

体积电阻率测试: 体积电阻率 $> 10^3 \Omega \cdot cm$ 时,

用高阻计测量, 测量电压 500 V。体积电阻率 $< 10^3 \Omega \cdot cm$ 时, 用四探针法测量, 取 3 个试样的平均值。

SEM 分析: 复合材料样品在液氮下冷却脆断, 断面真空喷金后用 SEM 观察微观形态。

热变形温度分析: 按 GB/T 1634-2004 测试, 试样尺寸 90 mm × 12.8 mm × 3.2 mm, 应力 0.45 MPa, 升温速率 50℃/h, 变形量 250 μm 。

拉伸性能分析: 按 ISO 0527 测试, 拉伸速度为 50 mm/min, 采用 5A 型试样, 总长度 75 mm, 端部宽度 12 mm, 窄平行部分宽度 4 mm, 厚度 1 mm, 标距 20 mm。

2 结果与讨论

2.1 导热性能

图 1 示出 CC 体积分数对复合材料导热性能的影响。从图 1 可以看出, 随着 CC 体积分数的增加, 复合材料的热导率基本呈线性增长趋势。当 CC 的体积分数为 47.4% 时, 其热导率为 3.425 $W/(m \cdot K)$, 是纯尼龙 12 的近 11 倍, 这表明材料在燃料电池双极板、抗静电材料等方面有潜在的应用价值。

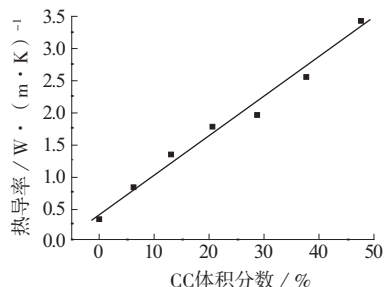


图 1 CC 体积分数对尼龙 12 复合材料热导率的影响

2.2 导电性能

表 1 列出 CC 体积分数对复合材料的体积电阻率的影响。

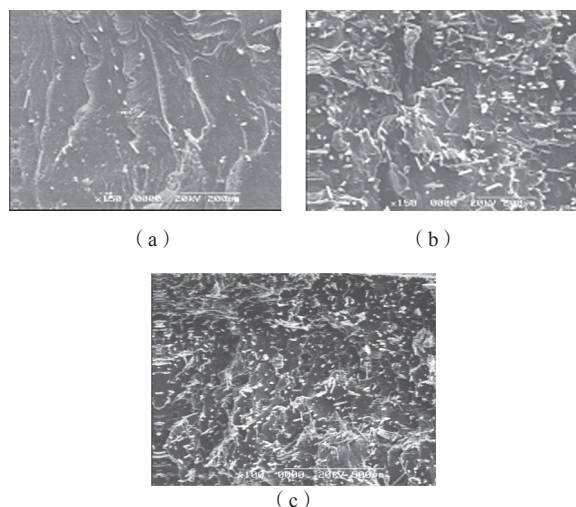
表 1 CC 体积分数对尼龙 12 复合材料体积电阻率的影响

CC 体积分 数 / %	0	0.6	2.4	6.2	13.0	20.5	28.6	37.5	47.4
体积电阻率 / $\Omega \cdot cm$	3.3×10^{13}	3.2×10^{13}	2.9×10^{13}	20	0.54	0.41	0.29	0.13	0.10

由表 1 可以看出, 随着 CC 体积分数的增加, 复合材料的体积电阻率下降, 但不是呈线性下降, 而是有一个突变区。这是因为当 CC 体积分数 $< 2.4\%$ 时, CC 间距较大, 它们被绝缘尼龙 12 相互隔离, 无法形成导电通路, 因而呈现绝缘体性质。当 CC 体积分数继续增加到某一临界值(渗滤阈值)^[6]时, 即本实验中 6.2% 的体积分数时, 材料的体积电阻率大幅度下降, 由 $3.3 \times 10^{13} \Omega \cdot cm$ 下降到 $20 \Omega \cdot cm$, 说明此时少数 CC 已相互接触并开始形成导电通

路。当 CC 体积分数进一步增加(CC 体积分数大于 13.0%)时,大多数 CC 已相互接触,形成完整的导电通路或导电网络,材料具有很好的导电特性。

用 SEM 对填充不同体积分数 CC 的尼龙 12 复合材料的断面形貌进行观察,结果如图 2 所示。



CC 体积分数: a—0.6%; b—6.2%; c—13.0%

图 2 不同 CC 体积分数的尼龙 12 复合材料断面的 SEM 照片

由图 2 可以看出,当 CC 体积分数为 0.6% 时,CC 彼此相互孤立,电子在材料中移动会受到绝缘尼龙 12 基体的阻挡,因此不会导电。当 CC 体积分数增加到 6.2% 时,CC 相互接近,形成隧道电流,电阻率急骤下降。当 CC 体积分数增加到 13%,体系已经形成完整的导电通路或网络,再增加 CC 的体积分数,对材料的体积电阻率影响不大。

2.3 热变形温度

热变形温度是表征材料耐热性的重要指标,尼龙 12 的热变形温度较低,限制了其使用范围,提高其耐热性能,具有重要的意义。图 3 示出不同 CC 体积分数的复合材料的热变形温度。

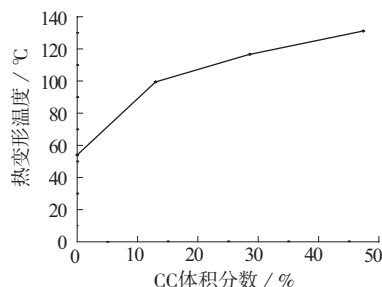


图 3 不同 CC 体积分数的复合材料的热变形温度

从图 3 可以看出,随着体系中 CC 体积分数的增加,复合材料的热变形温度显著增加,与纯尼龙 12 (热变形温度为 54.0℃) 相比,当 CC 体积分数

为 47.4% 时,材料的热变形温度为 131.1℃,提高了 77.1℃,表明 CC 能有效地提高复合材料的热变形温度。这是因为一方面随着 CC 体积分数的增加,CC 与 CC 之间,CC 与基体树脂之间,以及树脂分子间的内摩擦阻力变大,导致基体分子链之间的相对运动更为困难。另一方面,可能是因为 CC 的加入提高了复合材料的导热性,能很好地将热量传递散发,因此,散热性能变好,热变形温度升高。

2.4 力学性能

在填充型导热复合材料的制备过程中,为了达到一定的热导率,往往需要大量填充导热填料,但大量填料的添加会导致复合材料的力学性能降低,这个突出弱点限制了其广泛的应用。为此,研究了 CC 体积分数对复合材料力学性能的影响,结果见表 2。

表 2 不同 CC 体积分数的尼龙 12 复合材料的力学性能

CC 体积分数 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
0	23.0	777.1
0.6	16.9	720.4
2.4	11.9	548.8
6.2	11.3	17.2
13.0	18.1	14.1
20.5	19.3	11.5
28.6	22.5	9.7
37.5	24.8	4.0
47.4	23.4	1.4

从表 2 可以看出,复合材料的拉伸强度随着 CC 体积分数的增加呈现先下降后上升再下降的趋势,而断裂伸长率随着 CC 体积分数的增加持续减小。这可能是因为 CC 的增强与 CC 填充引入缺陷双重作用的结果。一方面,CC 表面呈惰性,与聚合物基体复合时黏结性差,界面存在较多缺陷,使复合材料的力学性能降低。另一方面,CC 填充复合材料在受力时,载荷先是直接加载在基体上,然后逐渐传递至 CC,CC 受载,由于 CC 的拉伸强度(3.3~3.5 GPa)远大于尼龙 12 基体(23 MPa),因此 CC 又会起到增强复合材料力学性能的作用。在 CC 体积分数小于 6.2% 时,CC 彼此隔离,增强作用有限,缺陷因素占主导,因此,拉伸强度急剧下降。随着 CC 体积分数的增加,CC 相互接触,应力在 CC 间相互传递,复合材料拉伸强度逐渐增大。当 CC 体积分数大于 28.6% 时,其强度基本保持不变,且能达到纯尼龙 12 的水平。由于 CC 的拉伸弹性模量(220~240 GPa)远大于基体尼龙 12 的拉伸弹性模量(180 MPa),基体应变将会大于 CC 应变,故随着

CC体积分数的增加,基体的量逐渐减少,断裂伸长率急剧下降。尽管大量填充CC,但复合材料的拉伸强度仍可接近纯尼龙12的强度,因此,可以满足某些对材料的导热和强度皆有要求的领域。

3 结论

(1)CC能大幅地提高尼龙12的热导率,当CC的体积分数为47.4%时,复合材料的热导率达到 $3.425\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

(2)CC的加入能提高尼龙12的热变形温度,改善尼龙12的耐热性,当CC的体积分数为47.4%时,复合材料的热变形温度提高了 77.1°C 。

(3)当CC的体积分数为47.4%时,复合材料仍然保持与纯尼龙12相当的拉伸强度,但断裂伸长率明显降低。

参考文献

- [1] 金国珍.工程塑料[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [2] 肖善雄,张艺,刘四委,等.导热高分子复合材料的研究进展[J].广东化工,2010,37(202):5-8.
- [3] King J A, Via M D, Caspary J A, et al. Electrical and thermal conductivity and tensile and flexural properties of carbon nanotube / polycarbonate resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118: 2512-2520.
- [4] 闫春泽,史玉升,杨劲松,等.纳米二氧化硅增强尼龙12选择性激光烧结成形件[J].材料研究学报,2009(1):103-107.
- [5] 李亚东,冯孝中,李玉飞,等.n-SiO₂对PA12涂层非等温结晶速率及成核活化系数的影响[J].高分子材料科学与工程,2011,27(3):58-61.
- [6] Rosner R B. Conductive materials for ESD applications: An overview [C]//Electrical overstress / electrostatic discharge symposium proceedings, 2000: 121-131.

德国塑机行业 2011 年对我国出口创新纪录

2011年,德国产塑机在我国的销售额增至7.664亿欧元的最高纪录,比2010年高出30.5%。

德国塑料橡胶机械协会(VDMA)主席Ulrich Reifenhäuser说:“这是中国方面创下的新纪录,同时也创下了德国塑机行业对单个国家出口的最高纪录。”

在公布行业全球出口数字时,总部设于德国法兰克福的VDMA对德国塑料橡胶机械行业在2010年25.6%和2011年30.5%的总体增长速度给予了赞扬,2011年德国塑机出口额达到43.2亿欧元。

VDMA负责人Thorsten Kühmann说:“2010和2011这两年出口的大幅增长已经抵消了2009年经济危机的影响,同时还远远超过了2008年创下的历史最好记录。”

该行业对东亚其他国家和地区的出口比对我国出口的增长速度更为迅猛。其中,对韩国出口猛增了82.4%,使韩国成为2011年德国第六大最重要的出口市场。对台湾的出口增长也达到了高于平均水平的33.4%。亚洲占德国出口总额的比重攀升至38.4%。

对于世界其他地区,对德国塑料橡胶机械的需求也同样显现出增长。

对27个欧盟国家出口攀升了26.9%,其中作为德国主要出口市场的法国,在增长幅度上远远超过波兰、意大利和奥地利。

对欧洲其他地方的出口增长也达到了高于平均水平的36.7%。其中需求复苏最为明显的是俄罗斯,而土耳其依然是该地区最为重要的出口对象。

对北美出口则攀升了30.7%,对中美洲出口攀升了48.3%,其中墨西哥需求的迅猛增长是主要驱动因素。对南美洲出口增幅为27.4%,略低于平均水平。

其他创下出口增长新纪录的还有近东和远东地区

(11.2%)及东南亚(23.0%)。

VDMA说,只有对北非的出口销售有所下跌(减少了7.5%),主要是因为阿拉伯之春所致。其中,历来作为当地最大市场的埃及的需求减退带来的影响最大。

VDMA还提到,同时,德国企业对进口塑料橡胶机械的需求也快速增长。塑机进口额攀升49.5%至9.46亿欧元,这些塑机主要来自奥地利、瑞士和意大利。(工程塑料网)

大庆石化低密度聚乙烯合格产品达 2300 多 t

经过一个月的检修,大庆石化塑料厂线型装置3月初开车生产茂金属线型低密度聚乙烯(LLDPE)产品,截至3月24日已生产合格产品2300多t。产品各项性能指标完全达到要求,色度和韧度尤佳,加工成型的产品更光洁、耐用。

茂金属产品对工艺生产条件要求比较苛刻,且该线型装置为上世纪80年代投产的装置,设备老化,工艺落后,生产难度较大。为确保顺利完成生产任务,该厂对装置提前进行检修,清理换热器、反应器,并在局部进行技术改造。装置投料开车后,小负荷生产,待温度平稳后缓慢提高负荷。车间领导和技术员跟班指导,随时化解温度波动和静电大等问题,确保装置生产平稳,同时通过化验分析,严格监控原料精度,终于生产出合格的产品。

据介绍,使用茂金属催化剂生产的产品具有更好的韧性和拉伸强度,更加光洁、透明。据该厂技术人员介绍,在一次市场考察中,客户用该厂生产的茂金属产品加工的重包装袋,灌满20千克水,然后从10米高处扔下来,落地后包装袋完好无损。

据悉,由于茂金属聚乙烯产品基本依赖进口,因此价格相对较高,厂家在使用上惜料如金,一般都是在保证产品性能的条件下采用掺混的方式加工。大庆石化塑料厂是国内唯一一家生产该产品的企业,在性能丝毫不逊于进口料的前提下,以其相对较低的价格在市场分得一杯羹。(中聚网)