

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.03.024

CF/铜增强PP复合材料的力学、热学及导电性能

廖益均¹, 吴晓莉¹, 陈思瑾¹, 王林¹, 王卫生², 唐露³

(1. 成都工业学院材料工程学院, 成都 611730; 2. 重庆平伟汽车科技股份有限公司, 重庆 401122;

3. 四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘要: 通过向聚丙烯(PP)中单独或同时掺入碳纤维(CF)和金属铜(Cu)粉,利用熔融共混法制备PP/CF, PP/Cu, PP/(CF+Cu)纳米复合材料,通过X射线衍射,扫描电子显微镜,热变形温度、电阻率测试等研究不同填料及对比对PP的结晶类型、冲击强度和表面电阻率等的影响。结果表明,CF和Cu粉加入到PP基体中没有诱导PP基体产生新的晶型,但填料的加入使结晶峰位置偏移。CF的加入能够提高PP复合材料的冲击强度和拉伸强度,而Cu粉的加入会降低。单独加入CF和Cu粉对复合材料热变形温度影响不显著,但两者同时加入起到了协同增强的效果。对于电阻率,单独加入CF和Cu粉的复合材料都较纯PP电阻率有所降低,而同时添加CF和Cu粉的复合材料的表面电阻率降低更加显著,较纯PP降低了7.3个数量级。电阻率协同降低主要是因为Cu粉的存在改善了CF的排布,使CF朝一个方向排列,形成更多连续导电网络。

关键词: 碳纤维; 铜; 聚丙烯; 冲击强度; 电阻率

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)03-0120-05

Mechanical, Thermal and Conductive Properties of Carbon Fiber and Copper Reinforced Conductive Polypropylene Composites

Liao Yijun¹, Wu Xiaoli¹, Chen Sijin¹, Wang Lin¹, Wang Weisheng², Tang Lu³

(1. School of Materials Engineering, Chengdu Technological University, Chengdu 611730, China;

2. Chongqing Pingwei Auto Science and Technology Co., Ltd, Chongqing 401122, China;

3. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: By adding carbon fiber (CF) and cuprum (Cu), alone and co-doped, polypropylene (PP)/CF, PP/Cu, PP/(CF+Cu) composites were synthesized. The effect of different filler or content on the heat resistance, mechanical and electrical properties of polypropylene composites was studied by characterizing X-ray diffraction, scanning electron microscope, heat distortion temperature, electrical resistivity, etc. The results show that the addition of CF and Cu into PP does not affect the crystal type of PP matrix, but shift the diffraction peaks. The adding of CF improve the impact strength of the composites, and the adding of Cu decrease. The heat distortion temperature (HDT) values of PP/CF and PP/Cu are not significantly changed as compared to PP, while HDT values of PP/(CF+Cu) were significantly enhanced by co-doping CF and Cu. For electrical resistivity, the values are decreased by the addition of CF or Cu alone, and further decreased by simultaneously adding CF and Cu. The electrical resistivity of PP/(CF+Cu) are 7.3 orders of magnitude lower than pure PP, which is due to the arrangement of CF in the same orientation resulting from the effect of Cu.

Keywords: carbon fiber; cuprum; polypropylene; impact strength; electrical resistivity

碳纤维(CF)增强聚合物,如ASA/CF^[1]、聚丙烯(PP)/CF^[2-4]、尼龙6/CF等^[5],至今已经在研究报告中屡见不鲜。其中,聚合物/CF导电复合材料

的研究是聚合物应用中最具前景的发展方向之一。PP是目前世界上工业用量最大的热塑性塑料之一,因其价格低廉、可塑性强、成本低、易成型加工和耐

基金项目: 四川省教育厅项目(18ZD0039)

通讯作者: 廖益均, 博士, 讲师, 主要从事高分子材料改性及成型加工 Email: liaoyijun1988@163.com

收稿日期: 2019-01-05

引用格式: 廖益均, 吴晓莉, 陈思瑾, 等. CF/铜增强PP复合材料的力学、热学及导电性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(3):120-124.

Liao Yijun, Wu Xiaoli, Chen Sijin, et al. Mechanical, thermal and conductive properties of carbon fiber and copper reinforced conductive polypropylene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):120-124.

热性能优异等特点,在化工、机械、电力等领域得到广泛的应用^[6-7]。然而 PP 是一种绝缘材料,限制了其应用范围,将 PP 与导电填料(如碳材料、金属、金属化合物等)进行复合能够有效改善 PP 导电性能,并且导热性能也得到了提高,从而拓宽 PP 的应用领域。相比金属、金属化合物、硅化物等导电填料,CF 由于其轴向导电性能优异,并且具有高模量、高强度等优点,其除了能够提高聚合物导电性能,还能够提高复合材料的力学性能^[8],A. Saleem 等^[9]将 CF 加入 PP 中,结果表明 PP/CF 复合材料的电阻率和热传导率随着 CF 的含量增加而增加。Yan Xinlei 等^[5]制备了 PA6/CF 复合材料,结果发现 PA6 的热性能和力学性能都得到大幅提升。CF 复合材料近年来成为研究热点,但是 CF 制备困难,价格较贵,其应用也受到较大限制。金属由于价格低廉,常作为早期导电聚合物填料,日本专利报道^[10],将铝粉加入到环氧树脂基体中,可以提高导热复合材料的尺寸稳定性和力学性能,环氧树脂/铝粉复合材料的热导率提高到 $4.6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,拉伸强度达到 81 MPa 。大量文献研究表明,金属粉末需添加较高含量(一般需达到 $40\% \sim 50\%$)才能较明显地提高复合材料的热导率,但是由于金属粉末的密度与高分子的密度相差较大,大量金属粉末的添加会大大降低复合材料的力学性能。因此,填料含量、种类及合理搭配填料是研究导电复合材料的关键。

笔者将结合 CF 和金属粉末的优点,通过向 PP 中同时单独或同时掺入 CF 和金属铜(Cu),利用熔融共混法制备 PP/(CF+Cu) 纳米复合材料,研究 CF 和金属 Cu 对 PP 导电性能、力学性能等方面的影响,最终得到高性能的导电 PP 基复合材料,使复合材料能在电磁屏蔽和高导电导热领域得到潜在应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚丙烯:KF06,金发科技股份有限公司;

CF:单丝直径 $7 \mu\text{m}$,长 0.3 mm ,碳含量 $\geq 95\%$,深圳市纤谷科技有限公司;

Cu 粉:深圳市恒歌粉末冶金有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机:SHR-10A 型,北京塑料机械厂;

双螺杆挤出机:SHJ-36 型,南京恒奥机械有限公司;

注塑机:TC-150-P 型,天成机械有限公司;

X 射线衍射(XRD)仪:TD-3500 型,丹东通达

科技有限公司;

微机控制电子万能试验机:WDW-100 型,天津美特斯检测仪器厂;

冲击试验机:XJJ-5 型,承德市世鹏检测设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-900 型,日本日立公司;

热变形、维卡软化温度测定仪:XWB-300B 型,承德市世鹏检测设备有限公司;

静电计:Model 6105 型,吉时利仪器公司。

1.3 试样制备

将干燥的 CF、Cu 粉、PP 加入到 $500 \text{ r}/\text{min}$ 高速混炼机中混合约 $10 \sim 15 \text{ min}$,然后将混合物加入双螺杆挤出机(主机转速为 $30 \text{ r}/\text{min}$)中进行熔融、共混,双螺杆挤出机各段的温度分别设置为 $160, 180, 185, 190, 190, 185^\circ\text{C}$;之后,将挤出机挤出的混合物切粒、干燥,得到 PP/CF、PP/Cu 粉、PP/CF+Cu 粉复合材料;为了测试样品各个性能,将样品注塑成标准试样,注塑机的各段温度设置为 $165, 185, 190^\circ\text{C}$,保压时间为 5 s ,将纯 PP,10% Cu 填充 PP,10% CF 增强 PP,5% CF+5% Cu 填充 PP,7% CF+3% Cu 填充 PP 分别标记为 1#,2#,3#,4#,5#。

1.4 性能测试

将注塑成型试样在 XRD 仪上进行衍射分析,各参数如下:辐射源为 Cu $K\alpha$ 射线,电压为 40 kV ,电流为 30 mA ,扫描范围为 $12^\circ \sim 60^\circ$;

将冷冻冲断的标准试样喷金,用 SEM 观察断面形貌;

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 标准进行测试;

简支梁冲击强度按 GB/T 1043-2008 标准进行测试;

热变形温度按照 GB/T 1634.2-2004 标准进行测试;

维卡软化温度按照 GB/T 1633-2000 标准进行测试;

表面电导率按照 ASTM-D257-2014 标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 CF, Cu 粉对 PP 结晶性能的影响

图 1 为纯 PP 和不同配比 CF, Cu 粉填充 PP 复合材料的 XRD 谱图。从图 1 可以看出,所有 PP 基复合材料都呈现相似的衍射图谱,在 $2\theta=14.6^\circ, 17.4^\circ, 19.4^\circ, 21.9^\circ$ 附近都出现了衍射特征峰,经

PDF卡对比,这些衍射峰都对应一种晶型,即PP的 α 相, $2\theta=14.6^\circ, 17.4^\circ, 19.4^\circ, 21.9^\circ$ 的衍射峰分别对应 α 晶型(110), (040), (130)和(131)晶面^[11,12]。这说明CF和Cu粉的加入不会改变PP的结晶相种类;对于加入CF的复合材料,CF的加入使 α 相的衍射特征峰向左发生了偏移,并且随着CF含量的增加,偏移得越多。对于Cu粉复合材料,Cu粉的特征峰并未出现,这可能是Cu粉在PP基体中含量少,且分散均匀,衍射峰值较低,最终导致特征峰不明显。

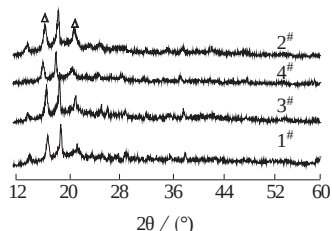


图1 纯PP、CF/Cu粉填充PP复合材料的XRD图谱

2.2 CF, Cu粉对PP复合材料的冲击性能的影响

图2为纯PP和4组复合材料的冲击强度。

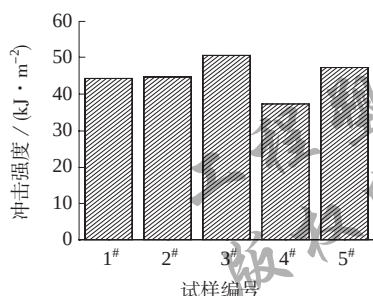


图2 纯PP、CF/Cu粉填充PP复合材料的冲击强度

从图2可以看出,CF和Cu粉对PP基体冲击强度的影响不同。单独加入含量为10%的CF的PP基复合材料的冲击强度明显高于PP基体的冲击强度,PP/CF复合材料的冲击强度达到最大,比纯PP提高了 6.5 kJ/m^2 。结果表明,CF能够增强PP复合材料。CF的增强作用与其纤维状有关,将其加入到PP复合材料中会形成类似“核-壳”的结构,“核-壳”结构随着CF含量的增加而增加,变相提高了PP在复合材料中的体积分数。当复合材料承受外来的冲击力时,CF的位置发生应力集中,PP基体发生剪切屈服,CF从基体拔出并脱落,吸收断裂过程中的冲击能量,最终导致冲击强度提高^[13]。单独加入含量为10%的Cu粉的PP基复合材料的冲击强度明显低于PP基体的冲击强度,PP/Cu粉复合材料的冲击强度达到最低,较纯PP下降了 9.5 kJ/m^2 。这可能是Cu粉加入到PP复合材料中,发生团聚,分散性不好,增大了应力集中区域,扩大裂纹

扩展速度,降低复合材料的冲击强度。

对PP/CF+Cu粉复合材料,冲击强度介于PP/CF复合材料和PP/Cu粉复合材料之间,在Cu粉与CF以质量比5:5的比例同时加入时,PP/CF+Cu粉复合材料的冲击强度依然明显低于PP基体的冲击强度,但较PP/Cu粉复合材料冲击强度有所提高。在Cu粉与CF的质量比为3:7时,PP/CF+Cu粉复合材料的冲击强度较Cu粉与CF质量比为5:5时显著提高,同时明显高于纯PP的冲击强度,又远远高于PP/Cu粉复合材料冲击强度,这是由于CF含量增加导致的,结果进一步证实了CF的增强作用。

2.3 CF, Cu粉对PP复合材料的拉伸性能的影响

图3为纯PP和4组复合材料的拉伸强度,由图3可知,加入CF和Cu粉对PP复合材料的拉伸强度影响并不特别显著。单独加入含量为10%的CF的PP基复合材料的拉伸强度稍高于其他复合材料和纯PP的拉伸强度,而同时添加CF和Cu粉的复合材料以及单独加入Cu粉的复合材料拉伸强度稍低于纯PP。结果表明,CF的加入能增强PP的拉伸强度,而Cu粉的加入会轻微降低PP的拉伸强度,这可能是Cu粉的团聚以及界面不相容性导致PP复合材料应力集中点增多且易脱落引起的。

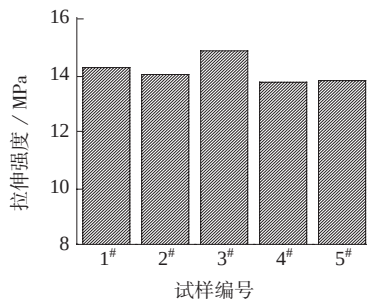


图3 纯PP、CF/Cu粉填充PP复合材料的拉伸强度

2.4 CF, Cu粉对PP复合材料的热力学性能的影响

图4是纯PP和加入CF和Cu粉的PP复合材料的热变形温度。

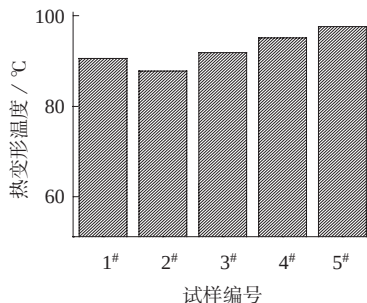


图4 纯PP、CF/Cu粉填充PP复合材料的热变形温度

从图 4 可以看出,单独加入 10% Cu 粉的 PP 复合材料的热变形温度明显低于纯 PP,比纯 PP 降低了 2.8℃。单独加入 10% CF 的 PP 复合材料的热变形温度较纯 PP 有少量提高。当往体系中加入 5% 的 Cu 粉和 5% 的 CF 时,热变形温度得到显著提升,比纯 PP 提高了 4.6℃,较单独加入 10% Cu 粉的 PP 复合材料提高了 7.4℃,同时比单独加入 10% CF 的 PP 复合材料提高了 3.3℃。当同时添加 3% 的 Cu 粉和 7% 的 CF 时,PP 复合材料热变形温度达到最大值,为 96.8℃,比纯 PP 提高了 7.1℃。结果表明,单独加入 Cu 粉会降低基体 PP 的热变形温度,而单独加入 CF 能起到提高 PP 基体热变形温度的作用,但效果不显著。而 Cu 粉和 CF 同时加入到 PP 基体中起到了协同提高热变形温度的效果,并且协同效应与两者含量有关^[14]。

图 5 是纯 PP 和加入 CF 和 Cu 粉的 PP 复合材料的维卡软化温度。由图 5 可以看出,加入 CF 的复合材料维卡软化温度都得到提高,维卡软化温度随着 CF 含量的增加而增加,当 CF 含量为 10% 时,维卡软化温度达到最高,为 128.9℃,较纯 PP 提高了 12℃。加入 Cu 的复合材料维卡软化温度随着 Cu 含量的增加而降低,当 Cu 粉含量为 10% 时,维卡软化温度较纯 PP 有所降低。

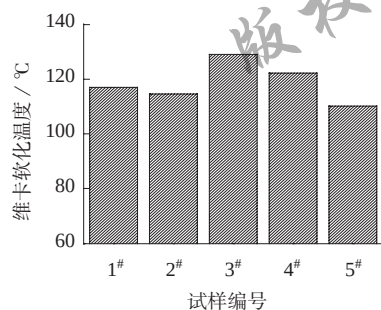


图 5 纯 PP、CF/Cu 粉填充 PP 复合材料的维卡软化温度

2.5 CF、Cu 粉填充 PP 复合材料的显微形貌

图 6 为纯 PP、CF 与 Cu 粉配比为 5 : 5 的 PP 复合材料、单独加入质量分数为 10% CF 的 PP 复合材料的冲击断裂面的 SEM 照片。由图 6 可知,纯 PP 的冲击断裂面呈现较平整的状态,没有出现在冲击断裂过程中产生的塑性变形的条纹,说明是脆性断裂。从图中可看出,同时加入 CF 与 Cu 粉的 PP 复合材料和单独加入 CF 的复合材料试样的冲击断裂面呈现较毛糙的状态,断裂表面出现沿变形方向的条纹,这是塑性变形导致的。其中加入 CF 与 Cu 粉的 PP 复合材料的塑性变形条纹最多最明显。对

于单独加入质量分数为 10% 的 CF 的复合材料,断面上出现了纤维状的 CF 以及纤维状的“坑”。纤维“坑”是 CF 在复合材料受到一次性冲击时从基体界面拔出后产生的,在其发生形变和脱落的过程中消耗一部分冲击能量,最终导致 PP 基复合材料的冲击强度的提高,这与复合材料的冲击性能相一致。CF 方向较杂乱,只有一些 CF 沿着同一个方向分布。从图 6c 中可看出,对于 CF 与 Cu 粉配比为 5 : 5 的 PP 复合材料,断面上的出现了小颗粒,这应该是 Cu 粉。同时 CF 数量减少,但大部分 CF 都沿着同一方向分布,这可能是 Cu 粉的加入改善了 CF 的在 PP 基体中的排布,这将使复合材料中的 CF 连成连续的导电网络,最终使复合材料的电阻率降低。

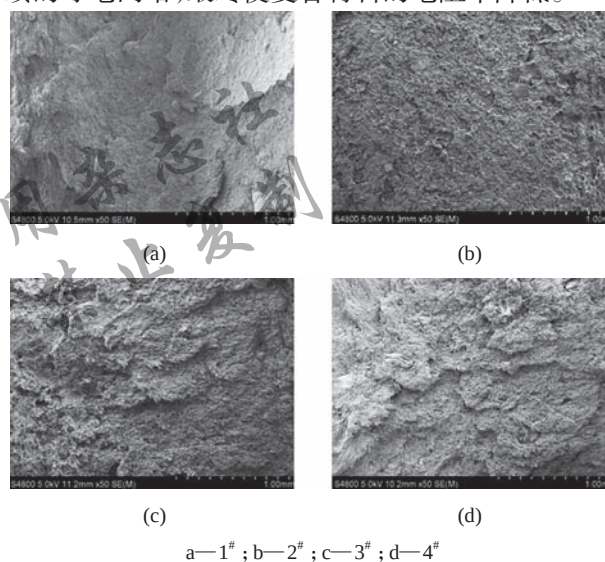


图 6 纯 PP、CF/Cu 粉填充 PP 复合材料冲击断面 SEM 图片

2.6 CF、Cu 粉对 PP 电阻率的影响

图 7 是纯 PP 和加入 CF 和 Cu 粉的 PP 复合材料的表面电阻率。

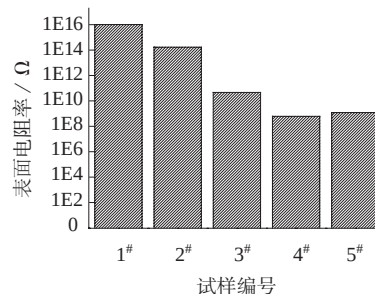


图 7 纯 PP、CF/Cu 粉填充 PP 复合材料的表面电阻率

由图 7 可知,往 PP 基体中加入 CF 和 Cu 粉能大幅降低复合材料表面电阻率。单独加入 Cu 粉的复合材料的表面电阻率 $2.6 \times 10^{14} \Omega$,较纯 PP 降低了 1.8 个数量级,这是 Cu 粉自身导电率高的缘故,

而其降低不明显的原因可能是其含量少、颗粒分散而导致的未在 PP 基体中形成连续网络。在 PP 基体中单独加入 10% 的 CF 的复合材料表面电阻率较纯 PP 降低了 5.4 个数量级,这应该是 CF 纤维状的原因,形成了导电网络。值得注意的是,同时添加 CF 和 Cu 粉的复合材料的表面电阻率明显低于单独添加 CF 和 Cu 粉的复合材料,表面电阻率较纯 PP 降低了 7.3 个数量级,这与 SEM 图一致, Cu 粉的存在改善了 CF 排布,使 CF 朝一个方向排列,形成更多连续导电网络,从而进一步降低电阻率,提高导电性能^[15]。

3 结论

(1) CF 和 Cu 粉加入到 PP 基体中得到的复合材料没有产生新结晶相,而是结晶峰都发生了偏移。

(2) 加入 CF 的复合材料冲击强度和拉伸强度都得到提高,而加入 Cu 粉的复合材料的拉伸强度和冲击强度有所降低,同时, CF 和 Cu 粉同时加入并未协同增强复合材料的力学性能。

(3) 单独加入 Cu 粉的 PP 复合材料的热变形温度明显低于纯 PP,比纯 PP 降低了 2.8℃。单独加入 CF 的 PP 复合材料的热变形温度较纯 PP 有少量提高。当往体系中同时加入 Cu 粉和 CF 时,热变形温度得到显著提升,比纯 PP 提高了 4.6℃。两者在 PP 基体中起到了协同提高热变形温度的效果。

(4) 加入 CF 和 Cu 粉使复合材料的表面电阻率得到大幅降低。单独加入 Cu 粉的复合材料的表面电阻率较纯 PP 降低了 1.8 个数量级,单独加入 CF 的复合材料表面电阻率较纯 PP 降低了 5.4 个数量级。同时添加 CF 和 Cu 粉的复合材料的表面电阻率明显低于单独添加 CF 和 Cu 粉的复合材料,电阻率较纯 PP 的降低了 7.3 个数量级。协同降低表面电阻率的主要原因是 Cu 粉的存在改善了 CF 的排布,使 CF 朝一个方向排列,形成更多连续导电网络。

参考文献

- [1] Song Jianbin, Liu Xuesheng, Zhang Yanhua, et al. Carbon-fiber-reinforced acrylonitrile-styrene-acrylate composites: Mechanical and rheological properties and electrical resistivity[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 121(1): 4325-4331.
- [2] Rezaei F, Yunus R, Ibrahim N A. Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites[J]. Mater Des. 2009, 30: 260-263.
- [3] Rezaei F, Yunus R, Ibrahim N A, et al. Development of short-carbon-fiber reinforced polypropylene composite for car bonnet[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2008, 47: 351-357.
- [4] Karsli NG, Aytac A, Deniz V. Effects of initial fiber length and fiber length distribution on the properties of carbon fiber-reinforced-polypropylene composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2012, 31(15): 1053-1060.
- [5] Yan Xinlei, Imai Y, Shimamoto D, et al. Relationship study between crystal structure and thermal / mechanical properties of polyamide 6 reinforced and unreinforced by carbon fiber from macro and local view[J]. Polymer, 2014, 55, 6: 186-194.
- [6] 李仕通,彭超义,邢素丽,等. 导热型碳纤维增强聚合物基复合材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2012, 26(7): 79-92.
Li Shitong, Peng Chaoyi, Xing Suli. Research progress on thermal conductivity of carbon fiber reinforced polymer matrix composites[J]. Materials Review., 2012, 26(7): 79-92.
- [7] 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.
- [8] 王昕,沈青. 气相生长纳米碳纤维与聚合物复合材料的性能研究,高分子通报,2012(6):33-41.
Wang Xin, Shen Qing. Properties of gas-phase grown carbon nanofibers and polymer composites[J]. Polymer Bulletin, 2012(6): 33-41.
- [9] Saleem A, Frormann L, Iqbal A. Mechanical, thermal and electrical resistivity properties of thermoplastic composites filled with carbon fibers and carbon particles[J]. J Polym Res, 2007(14): 121.
- [10] Toshiki K. Polyamide composition for housing of electronic parts : JP 03 79 666[P]. 1991-04-04.
- [11] Liao Yijun, Wu Xiaoli, Zhu Lin, et al. Synthesis and properties of novel styrene acrylonitrile / polypropylene blends with enhanced toughness[J]. Chem Cent J. 2018, 12: 78-87.
- [12] Su Zhiqiang, Chen Xiaonong, Yu Zhongzhen, et al. Morphological distribution of polymeric nucleating agents in injection-molded isotactic polypropylene plates and its influence on nucleating efficiency[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111: 786-793.
- [13] 高翔,毛立新,张猛响,等. 凹凸棒土 / 聚丙烯 / 聚碳酸酯三元复合材料的力学性能及增韧机理 [J]. 复合材料学报. 2005, 22(3): 1-8.
Gao Xiang, Mao Lixin, Zhang Mengxiang, et al. Mechanical properties and toughening mechanism of ternary AT / PP / PC composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(3): 1-8.
- [14] Miyagawa H, Drzal L T. Effect of oxygen plasma treatment on mechanical properties of vapor grown carbon fiber nanocomposites[J]. Compos Part A, 2005, 36: 1440-1448.
- [15] Jyoti J, Basu S, Singh B P, et al. Superior mechanical and electrical properties of multiwall carbon nanotube reinforced acrylonitrile butadiene styrene high performance composites[J]. Composites Part B, 2015, 83: 58-65.