

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.12.023

MWNTs 对 PP/MWNTs 导热复合材料性能影响^{*}

杨芳^{1,2},徐百平^{1,2},杜遥雪¹,喻慧文²,吕细敏²,杨淦锋²,张大聪²

(1. 五邑大学机电工程学院,广东江门 529020; 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)

摘要:利用新型非对称同向双螺杆挤出机制备聚丙烯(PP)/多壁碳纳米管(MWNTs)导热复合材料。研究了不同 MWNTs 含量对该复合材料热学及力学性能的影响。结果表明,该复合材料的热导率、缺口冲击强度及断裂伸长率均呈先增后减趋势。与纯 PP 相比,当 MWNTs 含量为 6 份时,导热复合材料热导率可提高 123%;当 MWNTs 含量为 4 份时,导热复合材料最大分解速率温度可提高 4.8%,热稳定性得到有效改善但存有较为明显的突变特性;当 MWNTs 含量为 2 份时,导热复合材料缺口冲击强度可提高 13.7%;随着 MWNTs 含量的增加,观察导热复合材料微观断面形貌表明,含量增加整体团聚尺度趋于增大,团聚量也呈增多趋势。

关键词:同向非对称双螺杆;聚丙烯/多壁碳纳米管复合材料;热导率;力学性能

中图分类号:TQ325.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)12-0099-05

Effects of MWNTs on Properties of PP/MWNTs Thermal Conductive Composites

Yang Fang^{1,2}, Xu Baiping^{1,2}, Du Yaoyue¹, Yu Huiwen², Lyu Ximin², Yang Ganfeng², Zhang Dacong²

(1.School of Mechanical and Electrical Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529020, China;

2.Technology Development Center for Polymer Processing Engineering of Guangdong Colleges and Universities, Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China)

Abstract : A novel co-rotating non-twin screws extruder was used to prepare PP / MWNTs thermal conductive composites. The effects of different MWNTs contents on the properties of composites were examined in terms of thermal and mechanical behavior. The results show that the same tendency that thermal conductivity, impact strength and elongation at break first increase and then fluctuating decrease with the increasing MWNTs content. Compared with pure PP, the thermal conductivity of the new composites is enhanced by 123% when the contents of MWNTs at 6 phr, while the temperature of maximum decomposition rate increased by 4.8% at 4 phr, thermal stability is improved effectively with the obvious mutation characteristics appearing, and the notched impact strength are increased by 13.7% at 2 phr. Microstructure is observed by SEM and the pictures revealed that the overall scale and quantity of the agglomerates are also increased with the increasing MWNTs contents added in.

Keywords : co-rotating non-twin screw; PP/MWNTs composite; thermal conductivity; mechanical property

1991 年日本科学家 S.Iijima 发现了碳纳米管(CNTs)^[1],其优异的力学、导热及导电性能受到各界科研人员的广泛关注。它由单层或多层石墨卷曲而成,长径比大,轴向热交换能较高,而径向热交换能较低,国内外针对 CNTs 热导率研究较多, S.Berbers 等利用分子动力学模拟计算出单壁 CNTs 理论热导率为 6 000 W/(m·K)^[2], E.Pop 试验测得单根单壁 CNTs 热导率为 3 500 W/(m·K)^[3]。CNTs 已被广泛应用于聚合物材料填充改性,提高所获聚合物材料某一特定性能或多种性能。而多壁 CNTs(MWNTs)的出现,为复合材料领域注入了新活力, P. Kim 实验表明,单根 MWNTs 比单壁 CNTs 略低,但其热导率仍可高达 3 000 W/(m·K)^[4]。目前, MWNTs 制备技术日趋成熟,而且制备成本较单壁 CNTs 低,性

能日趋稳定,国内外多企业对其已实现工业化生产。由于 MWNTs 亦兼具大长径比、大比表面积以及纳米级尺度等共性特征,因而广泛应用于制备性能优良的导电、导热等复合材料^[5-6]。查询文献后可知,针对 MWNTs 填充 PP 基体所获复合材料导热性能的理论及实验研究国内尚属空白。因此,笔者将利

^{*} 国家自然科学基金项目(11272093),广东省高等职业院校珠江学者岗位计划资助项目(2012),广东省部产学研项目(2012B091100432),广东高校高分子材料加工工程技术开发中心滚动项目(2013CXZDB004),广东高校高分子材料加工工程技术开发中心开放课题资助项目(KF201303)

联系人:徐百平,教授,珠江学者,主要从事高分子材料加工过程新理论与新方法研究

收稿日期:2015-10-04

用 MWNTs 填充聚丙烯 (PP) 基体材料并对其热学及力学性能进行研究,探索 MWNTs 不同含量对复合材料性能影响,以期优化材料配比,在获得较优性能复合材料的同时降低材料成本。

1 实验部分

1.1 实验原材料

PP : T30S, 中国石油化工股份有限公司茂名分公司;

MWNTs : GT-300, 长度为 3 ~ 15 μm , 管径为 12 ~ 15 nm, 8 ~ 15 层, 纯度大于 97%, 山东大展纳米材料有限公司;

液体石蜡: 天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 仪器与设备

高速混合机: SHR-10A 型, 张家港格兰机械有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: 101-4-BS 型, 上海跃进医疗器械厂;

电子计重天平: JZC-30TSC 型, 福州可迪电子技术有限公司;

新型非对称同向双螺杆挤出机^[7-10]: SHJ-35 $\times$ 32 型, 广东高校高分子材料加工工程技术开发中心;

注塑机: SA 1600 / 540 型, 宁波海天塑机集团有限公司;

电子万能试验机: CMT4204 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

液晶塑料摆锤冲击机: ZBC 7251-B 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

冷场发射扫描电子显微镜 (FESEM) : JSM-6330F 型, 日本电子株式会社;

熔体流动速率 (MFR) 仪: XNR-400C 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

热失重 (TG) 分析仪: SDT Q600 型, 美国 TA 公司;

导热系数测试仪: DRL- II 型, 湘潭湘仪仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 MWNTs 与 PP 置于鼓风干燥箱内, 在温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h。按表 1 配方称取相应比例 PP 及 MWNTs, 投入高速混合机预混, 加入 1 份液体石蜡增强料与粉料的分散效果, 并起到挤出润滑作用, 再使用新型非对称同向双螺杆挤出机, 利用熔融共混法挤出造粒。挤出机温度为 140 ~ 205 $^{\circ}\text{C}$, 产量

为 4.2 kg/h, 螺杆转速固定为 48 r/min。将粒料在 100 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱中干燥 3 h, 用平板硫化机模压制得导热复合材料, 用注塑机注射出测试试样, 注塑机温度设为 180 ~ 190 $^{\circ}\text{C}$ 。

表 1 PP/MWNTs 导热复合材料配方 份

试样代号	PP	MWNTs
a	100	0
b	100	2
c	100	4
d	100	6
e	100	8

1.4 性能测试与表征

热导率测试: 试样尺寸为 30 mm $\times$ 30 mm $\times$ 3 mm, 测试热极温度取 45 $^{\circ}\text{C}$;

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试, 采取 1A 试样, 每组试样测试 10 个, 试验速度为 50 mm/min, 测试前将试样在 23 $^{\circ}\text{C}$ 和 50% RH 条件下至少调节 88 h;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试, 试样规格 80 mm $\times$ 10 mm $\times$ 4 mm, A 型缺口, 每组试样测试 10 个, 测试前将试样在 23 $^{\circ}\text{C}$ 和 50% RH 条件下至少调节 16 h;

TG 分析: 氮气保护, 初始温度 30 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率 20 $^{\circ}\text{C}$ / min, 终止温度 600 $^{\circ}\text{C}$;

MFR 按照 GB/T 3682-2000 测试, 温度为 230 $^{\circ}\text{C}$, 载荷 2.16 kg;

FESEM 测试: 将挤出试样放入液氮中冷冻, 脆断后进行喷金处理, 观察断面微观结构形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 MWNTs 含量对 PP/MWNTs 导热复合材料热导率影响

MWNTs 含量对 PP/MWNTs 导热复合材料热导率的影响如图 1 所示。

由图 1 可知, 随着 MWNTs 含量增加, 导热复合材料热导率在研究范围内呈先上升后小幅下降趋势。当 MWNTs 含量小于 2 份时, 导热复合材料热导率增势较缓; 当 MWNTs 含量多于 2 份、少于 6 份时, 导热复合材料的热导率增幅较大; 当 MWNTs 含量多于 6 份时, 导热复合材料的热导率呈小幅下降趋势。当 MWNTs 含量为 2 份时, 导热复合材料热导率为 0.291 W/(m $\cdot$ K), 相比纯 PP 的热导率 [0.257 W/(m $\cdot$ K)] 提高了 13.2%。当 MWNTs 含量为 6 份时, 其热导率达到 0.573 W/(m $\cdot$ K), 相比纯 PP 热导率提高了 123%。当继续增加 MWNTs 至 8

份时,复合材料的热导率相比 MWNTs 含量 6 份时降低了 3.3%。这说明对于 MWNTs 增强复合材料的导热性能,并非 MWNTs 含量越多越好,产生该现象的原因可能是 MWNTs 的极小密度及高表面能导致高含量下 MWNTs 在 PP 基体中以团聚态存在,团聚导致热导率下降。

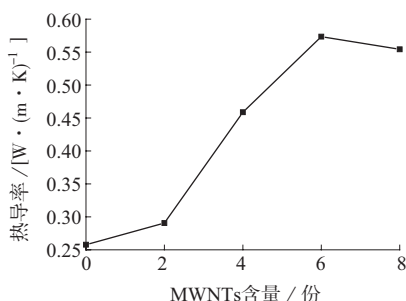


图1 MWNTs 含量对 PP/MWNTs 导热复合材料的热导率影响

2.2 MWNTs 含量对 PP/MWNTs 导热复合材料力学性能影响

(1) MWNTs 含量对 PP/MWNTs 导热复合材料拉伸性能的影响。

MWNTs 含量对 PP/MWNTs 导热复合材料拉伸性能的影响如图 2 所示。

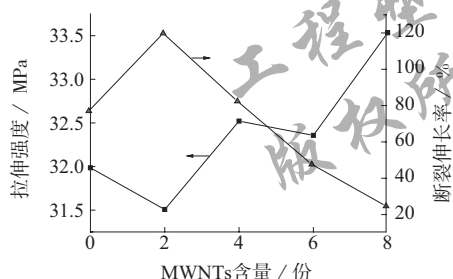


图2 MWNTs 含量对 PP/MWNTs 导热复合材料拉伸性能影响

由图 2 可知,随着 MWNTs 含量不断增加,导热复合材料拉伸强度呈先减小后增大趋势,而断裂伸长率呈先增大后减小趋势。当 MWNTs 含量为 8 份时,拉伸强度达 33.53 MPa,与纯 PP 拉伸强度 (31.98 MPa) 相比提高 1.55 MPa,提高了 4.8%。因为低含量时 MWNTs 在 PP 基体中呈分散状态存在,而 MWNTs 与 PP 基体相容性较差, MWNTs 稀释了 PP 塑料基体,降低了 PP/MWNTs 导热复合材料的拉伸强度;随着含量增加,刚性粒子增强作用开始显现,拉伸强度逐渐上升。同时,由于相容性较差, MWNTs 增多导致塑料基体产生更多性能缺陷点,当其含量高于 2 份时材料断裂伸长率呈不断下降趋势。

(2) MWNTs 含量对 PP/MWNTs 导热复合材料缺口冲击强度影响。

MWNTs 含量对 PP/MWNTs 导热复合材料缺口冲击强度影响如图 3 所示。由图 3 可知,随着 MWNTs 含量增加,初始阶段缺口冲击强度上升趋势明显,而在其后研究范围内呈波动性下降趋势。当 MWNTs 含量为 2 份时,复合材料的缺口冲击强度达 5.05 kJ/m^2 ,较纯 PP 缺口冲击强度 (4.44 kJ/m^2) 多 0.61 kJ/m^2 即提高了 13.7%。说明 MWNTs 在导热复合材料中可起到一定的增韧作用,低含量时的增韧效果较佳。这是由于 MWNTs 含量低时其在基体中具有良好的分散性,但随着含量的增加,其在 PP 基体中分散性变差,导致 PP/MWNTs 导热复合材料的缺口冲击强度有所下降。

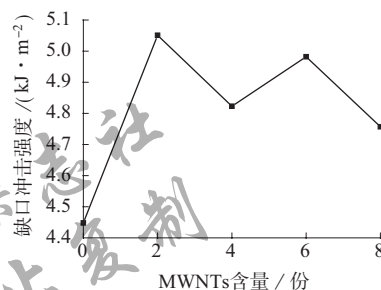
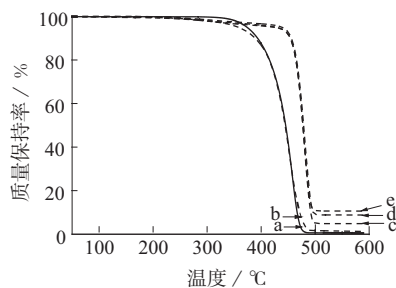


图3 MWNTs 含量对 PP/MWNTs 导热复合材料缺口冲击强度影响

2.3 MWNTs 含量对 PP/MWNTs 导热复合材料热性能的影响

MWNTs 含量对 PP/MWNTs 导热复合材料 TG 曲线及 TG 曲线一次微分 (DTG) 曲线的影响分别如图 4 和图 5 所示。表 2 为 TG 曲线特征温度。

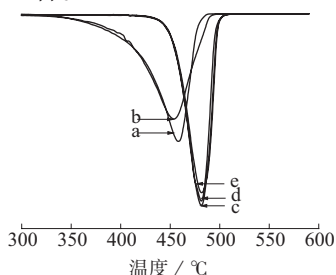


MWNTs 含量: a—0 份; b—2 份; c—4 份; d—6 份; e—8 份

图4 PP/MWNTs 导热复合材料 TG 曲线

根据图 4 和表 2,对比失重率 5%、失重率 10% 和失重率 50% 的不同导热复合材料温度可知, MWNTs 含量为 2 份时导热复合材料的温度较纯 PP 稍有下降,但差值较小,说明低含量 MWNTs 对于 PP 热稳定性影响较弱。当 MWNTs 含量分别增加至 4 份、6 份和 8 份时,导热复合材料在失重率 5%、失重率 10% 和失重率 50% 时的温度相差不大但较纯 PP 有明显提高,可知在此试验中,当 MWNTs 含量达到 4 份时复合材料的热稳定性有所改善,但有

较为明显的突变特性,若继续增加 MWNTs 含量(在试验研究范围内)对导热复合材料热稳定性的改善效果并不显著。



MWNTs 含量: a—0 份; b—2 份; c—4 份; d—6 份; e—8 份

图 5 MWNTs 含量对 PP/MWNTs 导热复合材料 DTG 曲线的影响

表 2 TG 曲线特征温度 / °C

项目	MWNTs 含量 / 份				
	0	2	4	6	8
热失重 5% 时的温度	373.5	357.2	427.1	439.0	423.8
热失重 10% 时的温度	393.5	388.1	453.9	456.0	454.0
热失重 50% 时的温度	445.4	444.3	477.1	478.0	477.3
最大分解速率时的温度	458.2	453.3	480.1	480.1	480.7

由图 5 和表 2 可知,当 MWNTs 含量为 2 份时,导热复合材料最大分解速率温度为 453.3℃较纯 PP 的 458.2℃下降 4.9℃,可见低填充时 MWNTs 对改善 PP 的热稳定性无明显效果。当增加 MWNTs 含量至 4 份时,导热复合材料起始分解温度和最大分解速率温度较纯 PP 有显著提高,其最大分解速率温度由纯 PP 的 458.2℃增至 480.1℃,提高了 4.8%。而继续增加 MWNTs 含量至 6 份、8 份时,导热复合材料起始分解温度和最大分解速率温度与含量为 4 份时的水平基本相当,未呈继续增加趋势。可见,导热复合材料热稳定性并非随 MWNTs 含量增加而持续提高。这是因为 MWNTs 虽然自身热稳定性较好,但低含量时 MWNTs 在 PP 基体中呈分散相状态,其热稳定性未能显现出来,且 MWNTs 的填充在一定程度上破坏了 PP 的分子链结构,导致热稳定性稍有下降。但若持续增加 MWNTs 含量,它将在基体中形成网链, MWNTs 的自身热稳定性有所显现,并对复合材料的热稳定性能产生影响。

2.4 MWNTs 含量对 PP/MWNTs 导热复合材料加工流动性能影响

MWNTs 含量对 PP/MWNTs 导热复合材料 MFR 影响如图 6 所示。

由图 6 可知,随着 MWNTs 含量增加,PP/MWNTs 导热复合材料 MFR 基本呈线性降低趋势。当 MWNTs 含量为 8 份时,PP/MWNTs 导热复合材料的 MFR 为 0.068 g/(10 min),与未填

充 MWNTs 时的 3.29 g/(10 min) 相比,下降了 97.7%。这是因为导热复合材料中的 MWNTs 限制了 PP 分子链移动,且随着 MWNTs 含量的增加, MWNTs 产生团聚形成缠结点,加剧了 PP 分子链缠结,导致 PP/MWNTs 导热复合材料的 MFR 降低。

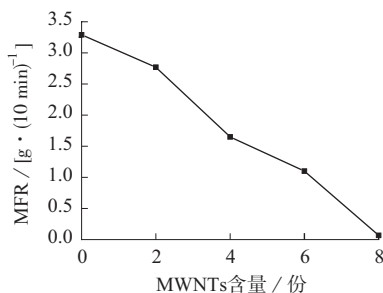
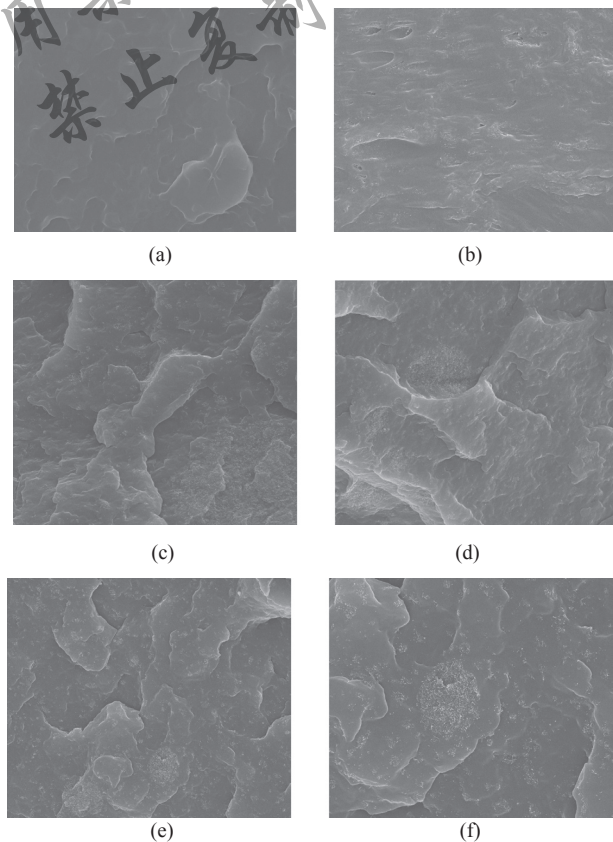


图 6 MWNTs 含量对 PP/MWNTs 导热复合材料的 MFR 影响

2.5 不同 MWNTs 含量的 PP/MWNTs 导热复合材料断面微观形貌分析

图 7 是不同 MWNTs 含量的 PP/MWNTs 导热复合材料的 SEM 照片。



MWNTs 含量: a—0 份(放大 2500 倍); b—2 份(放大 2500 倍); c—4 份(放大 2500 倍); d—6 份(放大 2500 倍); e—8 份(放大 2500 倍); f—8 份(放大 5000 倍)

图 7 不同 MWNTs 含量下 PP/MWNTs 导热复合材料的 SEM 照片

根据图 7 可知,由于 MWNTs 填料具有较大表面能,且管与管之间作用力较强,导致 MWNTs 在

PP 基体中有不同程度的团聚。当 MWNTs 含量为 2 份时,未现大块团聚,但随着含量的增加,增至 4 份时出现了较大尺度的团聚,继续增加含量发现整体团聚尺度趋于增大,团聚量也趋于增多。

3 结论

(1) 随 MWNTs 含量增加, PP/MWNTs 导热复合材料的热导率在研究范围内呈先上升后小幅下降趋势,当 MWNTs 含量为 6 份时,其热导率最高可达 $0.573 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,比纯 PP 热导率提高了 123%。

(2) 与纯 PP 相比 PP/MWNTs 导热复合材料热稳定性有所改善,但存有较为明显的突变特性,起始分解温度和最大分解速率温度较纯 PP 有显著提高,当 MWNTs 含量为 4 份时,复合材料的最大分解速率温度可提高 4.8%。

(3) 随 MWNTs 含量增加, PP/MWNTs 导热复合材料拉伸强度总体呈增大趋势,但其断裂伸长率呈现先增大后减小的趋势,当 MWNTs 含量为 2 份时,复合材料的缺口冲击强度可提高 13.7%。

(4) 随 MWNTs 含量的增加 PP/MWNTs 导热复合材料的 MFR 降低。

(5) 随 MWNTs 含量增加, PP/MWNTs 导热复合材料微观断面整体团聚尺度趋于增大,团聚量也趋于增多。

参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348):56-58.
- [2] Berber S, Kwon Y K, Tomanek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. Phys Rev Lett, 2000,84(20):4613-4616.
- [3] Pop E, Mann D, Wang Q, et al. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature[J]. Nano Lett, 2006, 6(1):96-100.
- [4] Kim P, Shi L, Majumdar A, McEuen PL. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes[J]. Phys Rev Lett, 2001, 87 (21) : 215 502.
- [5] Cui Wei, Du Feipeng, Zhao Jinchao, et al. Improving thermal conductivity while retaining high electrical resistivity of epoxy composites by incorporating silica-coated multi-walled carbon nanotubes[J]. Carbon, 2011, 49(2):495-500.
- [6] Patole A, Ventura I A, Lubineau G. Thermal conductivity and stability of a three-phase blend of carbon nanotubes, conductive polymer, and silver nanoparticles incorporated into polycarbonate nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015. DOI:10.1002/app.42281.
- [7] Xu Baiping, Yu Huiwen. Simulation of the mixing in a novel fully wiped co-rotating non-twin screws[J]. Advanced Materials Research, 2012, 560-561:1 091-1 096.
- [8] 喻慧文,徐百平,刘跃军,等. 新型非对称同向自洁型双螺杆混合过程模拟表征[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(7):80-83.
Yu Huiwen, Xu Baiping, Liu Yuejun, et al. Simulation and characterization of mixing performance in novel co-rotating non-symmetric twin screws[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(7):80-83.
- [9] 喻慧文,徐百平,李建刚,等. 新型非对称同向双螺杆挤出机内混沌混合表征[J]. 现代塑料加工应用, 2012(4):53-56.
Yu Huiwen, Xu Baiping, Li Jiangang, et al. Characterization of chaotic mixing in novel co-rotating non-twin screws[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2012(4):53-56.
- [10] 喻慧文,徐百平,何亮,等. 非对称同向双螺杆端面造型对混合行为影响数值模拟[J]. 化工学报, 2012, 63(5):1 622-1 629.
Yu Huiwen, Xu Baiping, He Liang, et al. Numerical simulation of effect of different cross-section geometries on mixing performance of novel co-rotating non-twin screws[J]. CIESC Journal, 2012, 63(5):1 622-1 629.

帝斯曼 EcoPaXX 应用于耐高温磨料单丝生产

帝斯曼高性能生物基聚酰胺 (PA) EcoPaXX 被知名磨料丝生产商 Hahl-Pedex 选为生产耐高温磨料丝的原料。

磨料刷工具广泛应用于各行各业的清洗、去毛刺、构造和修整工作中。通常这些磨料刷工具采用一系列的磨料单丝制作而成,单丝主要由 PA6, PA610 和 PA612 等聚合物生产,并添加碳化硅、陶瓷和金刚石等研磨材料。

磨料刷工具的性能在很大程度上取决于聚合物基体的性能,通常要求聚合物能够长时间耐受高温,具有良好的耐磨性、弯曲刚度和抗紫外线性能。

Hahl-Pedex 与帝斯曼联合开发新系列磨料单丝 AbraMaXX, 该磨料单丝以帝斯曼 EcoPaXX PA410 为原料。PA410 具有相当高的熔点 (250°C), 高于 PA610 的熔点

(218°C) 和 PA612 的熔点 (215°C)。由于模量较高,它还能保持同等的耐磨性和较高的弯曲刚度。

新磨料单丝可适用于更高的温度,具备更高的耐磨指数,意味每把磨料刷拥有更长的使用寿命,能清除更多的金属。

帝斯曼 EcoPaXX 业务经理 Kees Tintel 表示, EcoPaXX PA410 具有高熔点、高刚度、良好耐磨性和耐化学药品性的特点,并能在持续高温的应用环境中保持热稳定性,这些特点使 EcoPaXX PA410 适用于磨单丝和其它技术单丝的制作,并为产品增加价值。此外, EcoPaXX 也是生物基 PA。

目前 Hahl-Pedex 提供分别添加了碳化硅磨粒、陶瓷磨粒和金刚石磨粒这 3 种不同版本的 AbraMaXX 产品。

(雅式橡塑网)