

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.11.024

氧化锌对耐热聚乙烯复合材料性能的影响^{*}

谷亚新¹, 宋玉博¹, 乔麟奇¹, 张文霖^{1,2}, 桂建锋³

(1. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 沈阳 110168; 2. 辽宁康泰塑胶科技有限公司, 辽宁盘锦 124200;

3. 抚顺易桂塑胶科技有限公司, 辽宁抚顺 113122)

摘要: 为提高耐热聚乙烯 (PE-RT) 的导热性能, 使其应用于地热管材, 选用 PE-RT 和粉状 ZnO 为原料, 通过双螺杆挤出机挤出造粒以及注塑成型制备了 PE-RT 复合材料, 并研究了 ZnO 粉体用量及粒径对复合材料热导率、力学性能的影响。结果表明, 随着 ZnO 粉体填充量的增加, PE-RT 复合材料的热导率增大, 但冲击强度下降, 拉伸强度先上升后下降; 两种粒径 ZnO 混合填充比单一粒径 ZnO 填充更能提高材料的热导率。13, 38 μm 两种粒径的 ZnO 以 2 : 5 的比例混合填充 70% 时, PE-RT 复合材料的热导率达 0.8010 W/(m·K), 是纯 PE-RT 管材热导率的 2 倍。

关键词: 耐热聚乙烯; 导热填料; 氧化锌; 热导率; 力学性能

中图分类号: TQ325.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)11-0104-04

Effect of Zinc Oxide on Properties of Heat-Resistant Polyethylene Composites

Gu Yaxin¹, Song Yubo¹, Qiao Linqi¹, Zhang Wenlin^{1,2}, Gui Jianfeng³

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China; 2. Kangtai Plastic Technology Co.Ltd., Panjin 124200, China; 3. Fushun Yi Gui Plastic Technology Co.Ltd., Fushun 113122, China)

Abstract : In order to improve the thermal conductivity performance of heat-resistant polyethylene (PE-RT), making its being applied in geothermal pipes, PE-RT and powdered zinc oxide (ZnO) as raw material were choosed. Through twin-screw extruder extrusion and injection molding, PE-RT composite was prepared. The influence of dosage and particle size of ZnO powder on thermal conductivity and mechanical properties of PE-RT composites were studied. The results show that with the increase of ZnO powder filling amount, composites' thermal conductivity increase, the impact strength decrease, the tensile strength rise first and then fall. Two kinds of particle size of ZnO mixed filling more than single particle size ZnO filling can improve the thermal conductivity of materials. When the two kinds of mixed filler particle size 13 μm : 38 μm is 2 : 5 and filled with 70%, thermal conductivity of composite material reach 0.8010 W/(m·K), is twice as PE-RT pipe's thermal conductivity.

Keywords : heat-resistant polyethylene ; thermal conductive filler ; zinc oxide ; thermal conductivity ; mechanical properties

目前, 地面辐射供暖塑料管材品种主要有耐热聚乙烯 (PE-RT) 管、聚丙烯 (PP-R) 管、交联聚乙烯 (PE-X) 管、聚丁烯 (PB) 管等。PE-RT 管材与其他几种管材相比具有很多优点: 具有可热熔连接, 能够很好地满足地面辐射供暖管材不允许有接头的要求; 耐低温性和柔韧性好, 弯曲半径可以小到管道外径的 5 倍; 冬季低温施工不会出现冷脆现象; 其热稳定性和抗冲击性能优良, 且可回收再利用^[1-3]。

PE-RT 管材的热导率约为 0.4 W/(m·K), 为了更好地提高 PE-RT 管材的导热性能, 提高其散热速率, 在满足 PE-RT 管材良好的力学性能的基础上, 提高 PE-RT 管材的热导率十分关键。目前, 提高 PE-RT 管材热导率的方法主要是通过加入导热性物质实现, 即加入导热填料如 ZnO, AlN, Al₂O₃, MgO, 石墨等, 将导热填料与 PE-RT 通过熔融共混混合均

匀而获得导热性能, 导热填料在 PE-RT 基体中能否形成导热网络决定了 PE-RT 复合材料的导热能力, 当导热填料用量较少时, 不能够在基体 PE-RT 中形成导热通路, 因此, 复合材料的热导率提高不明显; 当导热填料增加到一定量时, 体系中形成导热网络, 可明显提高复合材料的热导率^[4-8]。

笔者以 PE-RT 为原料, 两种粒径 (13, 38 μm) ZnO 为填料, 通过双螺杆挤出机挤出造粒, 注塑成型制备了导热 PE-RT 复合材料, 研究了 ZnO 粒径和加入量对 PE-RT 复合材料导热能力和力学性能的影响。

^{*} 国家“十二五”科技支撑计划项目 (2012BAJ20B03-1)

联系人: 谷亚新, 教授, 博士研究生, 主要从事塑料的加工改性及应用研究

收稿日期: 2015-08-30

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-RT: SP980, 韩国 LG 化学公司;

ZnO: 粒径分别为 400 目 (38 μm)、1 000 目 (13 μm), 山东淄博海锌业有限公司;

硅烷偶联剂: KH550, 郑州市鸿盛化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

卧式注塑机: G54—S200 / 400 型, 深圳市嘉盛塑料机械有限公司;

热导率仪: TPS 2500S 型, 瑞典 HotDisk 有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-4800 型, 日本日立建机株式会社;

拉力试验机: TCS-2000 型, 台湾高铁科技股份有限公司。

1.3 试样制备

(1) ZnO 表面处理。

取一定量的硅烷偶联剂, 在水中乳化 30 min, 再将其加入 ZnO 填料中高速搅拌, 使其混合均匀 30 min 后, 放入烘箱在 90℃ 下干燥至恒重, 除去游离水然后再将烘箱温度升高至 110℃, 再次干燥至恒重, 使填料表面与偶联剂中的羟基缩合。

(2) PE-RT / ZnO 复合材料的制备。

将 ZnO 填料与基料 PE-RT 按一定比例充分混合, 经双螺杆挤出造粒, 然后加入注塑机中, 设定注塑机的一段温度 235℃, 二段温度 235℃, 三段 235℃, 油温 70℃, 压力 70 MPa, 热压完毕, 冷却、开模、取样。

1.4 性能测试

热导率测试: 按照 GB / T 10294-2008 标准进行测定。

力学性能测试: 按照 GB / T 1040-2006 标准进行测定, 测试条件为拉伸速率 50 mm / min, 25℃。

微观形貌测试: 采用 SEM 进行观测。

2 结果与讨论

2.1 预处理对复合材料性能的影响

ZnO 属无机填料, 与 PE-RT 的相容性较差, 为了改善 ZnO 在 PE-RT 中的分散均匀性, 对 ZnO 进行预处理十分关键。实验中采用硅烷偶联剂对 ZnO 进行表面处理, 选取 ZnO 粒径为 13 μm , 填充质量为 PE-RT 的 30%。ZnO 表面处理对复合材料性能的影响如表 1 所示。

表 1 ZnO 预处理对 PE-RT 复合材料性能的影响

项目	未处理	偶联剂表面处理
热导率 / $[\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}]$	0.46	0.52
拉伸强度 / MPa	26.4	28.5
冲击强度 / $(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$	39.7	42.4

由表 1 可以看出, ZnO 经过表面处理后, 所得复合材料的热导率, 拉伸强度以及冲击强度均有所提高。这是因为表面处理后, ZnO 的分散性得到提高, 增强了与基体 PE-RT 的界面结合作用, 降低了界面处的热阻, 提高了复合材料的热导率, 材料力学性能有所改善。

2.2 ZnO 粒径和用量对复合材料性能的影响

实验选取 13 μm 和 38 μm 两种粒径 ZnO 作为导热填料, 添加不同的比例, 制成 PE-RT 基复合材料。当 ZnO 粒径不同时, 其用量对 PE-RT / ZnO 复合材料热导率的影响见图 1。

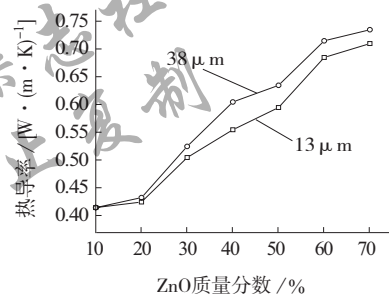


图 1 ZnO 用量对 PE-RT / ZnO 复合材料热导率的影响

从图 1 可以看出, 当 ZnO 用量相同时, 两种不同粒径的 ZnO 对基体 PE-RT 的导热能力的影响不同。ZnO 的粒径越大, 复合材料的导热能力越强。可以归结为粉体粒径越大, 比表面积越小, 与基体接触的相界面越小, 彼此间越容易接触, 热阻越小, 故热导率更高。ZnO 填料的用量对复合材料热导率的影响较大, 随着 ZnO 用量的增加, 复合材料的热导率有所增加, 当 ZnO 用量大于 20% 后, 热导率增加明显, 这是由于导热填料用量增加, 容易形成导热通路, 表现为热导率提高。

图 2 为 ZnO 粒径不同时, 其用量对 PE-RT / ZnO 复合材料拉伸强度的影响。从图 2 可以看出, 当添加两种粒径的 ZnO 时, 复合材料的拉伸强度均随着 ZnO 用量的增加呈现先增大后减小的趋势; 当 ZnO 用量相同时, ZnO 粒径越小, 复合材料的拉伸强度越大。这是由于 ZnO 与基体相互作用中, ZnO 会与基体相互包裹, 粒径越小, 包裹程度越大, 产生的裂缝缺陷越小, 其拉伸强度也相对较大。当加入量较小的时候, ZnO 与基体分子链之间形成一种类交联结构, 从而发挥分散应力的作用, 将载荷传给

ZnO,故拉伸强度增大。当 ZnO 加入量大于 30% 时,填充的复合材料拉伸强度开始大幅度下降,这是由于在粉体加入量越大时,容易产生团聚现象,易产生应力集中点,当材料受力时,因受力不均易发生断裂。

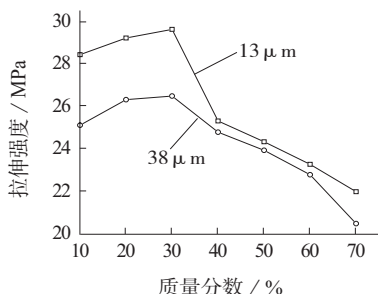


图2 ZnO 用量对 PE-RT 复合材料拉伸强度的影响

图3为 ZnO 粒径不同时,其用量对 PE-RT / ZnO 复合材料冲击强度的影响。

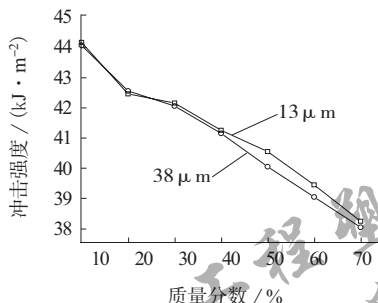


图3 ZnO 用量对 PE-RT 复合材料冲击强度的影响

从图3可以看出,复合材料的冲击强度随着 ZnO 填料加入量的增加而下降,这是由于 ZnO 的加入破坏了原来基体结构,与基体相互连接处出现缝隙,粒径大的粉体与基体的裂缝就会更大一些,当 ZnO 加入量增大时,产生的应力点越来越多,导致冲击强度下降。

2.3 两种粒径 ZnO 混合填充对复合材料性能的影响

为了提高复合材料热导率,必须要填充大量的导热填料,但导热填料增加到一定值时,继续增加导热填料,热导率增长不明显,而且会使材料的力学性能和加工性能下降很多。所以在高填充量时,可以选用不同粒径的导热填料混合填充,可以提高导热填料间的有效堆积,小粒径粒子可以进入大粒径粒子无法占据的空间,形成更多的导热链或导热网,有效地提高了材料的导热性能。

从图1可以看出,38 μm ZnO 填充的 PE-RT / ZnO 复合材料的热导率高于 13 μm ZnO 填充的 PE-RT / ZnO 复合材料,但是 38 μm ZnO 填充的复合材料力学性能下降较大。所以现将两种粒径 ZnO 进行混合填充。ZnO 的填充总量为 70% 可

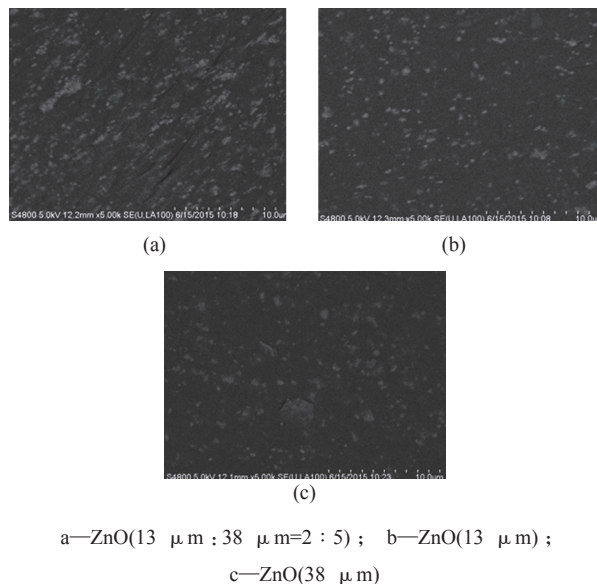
保证材料的高热导率,将 13,38 μm 两种粒径 ZnO 按照不同的质量配比混合填充,制得 PE-RT / ZnO 复合材料,测得材料各种性能见表2。当两种粒径的 ZnO 以 2 : 5 的比例填充时,PE-RT 复合材料的热导率达 0.8010 W / (m · K),是纯 PE-RT 管材热导率的 2 倍。

表2 两种粒径 ZnO 混合填充对复合材料性能的影响

ZnO(13 μm) : ZnO(38 μm)	热导率 / [W · (m · K) ⁻¹]	拉伸强度 / MPa	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
10% : 60%	0.773 0	20.854	37.4
20% : 50%	0.801 0	21.387	38.6
30% : 40%	0.761 2	22.196	39.3
35% : 35%	0.749 5	22.338	39.3
40% : 30%	0.723 7	23.103	41.0
50% : 20%	0.718 4	23.182	41.9
60% : 10%	0.709 2	23.364	42.3

从表2可以看出,两种不同粒径 ZnO 混合填充复合材料的热导率高于单一粒径 ZnO 填充复合材料的热导率。当 13,38 μm 两种粒径比为 2 : 5 时,复合材料的热导率最大,填料粒子间的堆砌方式和空间排布最佳,形成导热通路最多,热导率最高。与单一粒径 ZnO 填充相比较,两种不同粒径 ZnO 混合填充,复合材料拉伸强度、冲击强度有一定的变化,但是变化幅度不大。

图4为 ZnO 填充量为 70% 时 PE-RT 复合材料的 SEM 图。



a—ZnO(13 μm : 38 μm=2 : 5) ; b—ZnO(13 μm) ; c—ZnO(38 μm)

图4 PE-RT 复合材料的 SEM 图

从图4可以看出,ZnO 两种粒径的混合填充明显比单一填充堆积的更为密集,小粒径的 ZnO 占据了大粒径和基体之间更为细小的空间,这样导热填料就与基体形成了很好的导热网络,较好地提高了

基体的导热能力。

3 结论

(1) 导热填料 ZnO 经过偶联处理后,会提高复合材料的力学性能和导热性能。

(2) 随着 ZnO 填充量的增加,复合材料的热导率增大,冲击强度逐渐下降。当填充量小于 30%,拉伸强度随着 ZnO 加入量的增加有所增加;当填充量大于 30%,拉伸强度随着 ZnO 加入量的增加明显下降。

(3) ZnO 的粒径越大,复合材料的热导率越大。

(4) 当 13,38 μm 两种粒径 ZnO 总填充量为 70% 且以 2 : 5 质量比混合填充时,制得的复合材料力学性能较为理想,其热导率达到 $0.8010\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

参考文献

- [1] 齐政新,陆亚俊. 地板采暖常用塑管性能比较及选用[J]. 低温建筑技术,2002(1):65-68.
QI Zhengxin, Lu Yajun. Comparison and selection of the performance of plastic pipe for floor heating[J]. Low Temperature Architecture Technology, 2002, (1):65-68.
- [2] 杨成国. 塑料类管材在低温热水地板辐射供暖的探讨[J]. 应用能源技术,2002(3):27-29.
Yang Chengguo. Discussion on radiation heating of plastic pipe in low temperature hot water floor[J]. Applied Energy Technology, 2002, (3):27-29.
- [3] 杜茂平,魏伯荣,宫大军,等. 导热绝缘聚乙烯材料的研究[J]. 塑料,2007,36(6):32-35.
Du Maoping, Wei Borong, Gong Dajun. The thermal conductive electrically insulation PE[J]. Journal of Plastics, 2007, 36(6):32-35.
- [4] 肖琰,魏伯荣,杨海涛,等. 导热高分子材料的研究开发现状[J]. 中国塑料,2005,19(4):12-16.
Xiao Yan, Wei Borong, Yang Haitao, et al. Research and applications of thermal conductive polymers[J]. China Plastics, 2005, 19(4):12-16.
- [5] 郭赫楠,温变英. 填充型导热塑料研究与应用进展[J]. 工程塑料应用,2014,42(9):106-110.
Guo Henan, Wen Bianying. Progress on research and application for filled thermal conductive polymeric composites[J]. Engineering Plastics Applications, 2014, 42(9):106-110.
- [6] 李俊明,虞鑫海,罗道明. 导热填料在绝缘高分子材料中的应用[J]. 绝缘材料,2013,46(2):25-29.
Li Junming, Yu Xinhai, Luo Daoming. Application of thermal conductive filler in insulation polymer materials[J]. Insulating Materials, 2013, 46(2):25-29.
- [7] 林俊辉,姜宏伟. 氧化锌填充 PA6 制备绝缘导热塑料的研究[J]. 绝缘材料,2013,46(4):30-34.
Lin Junhui, Jiang Hongwei. Study of insulating and thermal conductive PA6 plastic filled by Zinc oxide[J]. Insulating Materials, 2013, 46(4):30-34.
- [8] 蒋智强,易庆锋,麦杰鸿,等. 氮化硼和氧化镁复配对导热绝缘 PA10T 复合材料性能的影响[J]. 中国塑料,2012,26(10):46-49.
Jiang Zhiqiang, Yi Qingfeng, Mai Jiehong. Synergistic effect of boron nitride and magnesia on the properties of thermal conductive and electrically insulative PA10T composites[J]. China Plastics, 2012, 26 (10):46-49.

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 2000~2015 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 16 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. 2004~2015 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 350 元/套。

2. 2000~2015 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 2000~2015 年 16 本《论文集》的全部内容外,还包括约 3 100 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>