

新材料与新技术

多壁碳纳米管含量对聚丙烯/多壁碳纳米管
介电复合材料性能的影响研究黄安荣^{1,2} 韦良强^{1,2} 孙 静^{1,2*} 戚远慧² 董珈豪^{1,2}

(1.贵州省材料产业技术研究院,贵阳 550014;

2.国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心,贵阳 550014)

摘 要 采用微纳叠层共挤方法研究了不同含量的多壁碳纳米管(MWCNTs)对聚丙烯/多壁碳纳米管(PP/MWCNTs)介电复合材料微观形貌、结晶行为以及介电性能的影响。结果表明:由于微纳叠层共挤过程中共混物熔体流经倍增器,受到多次分流、剪切作用,使 MWCNTs 能够在基体 PP 中分散得更加均匀;MWCNTs 在 PP 基体中起到明显的异相成核作用,MWCNTs 含量为 2%(质量分数)时,复合材料结晶度较纯 PP 提高了 20%;同时,MWCNTs 的加入使 PP/MWCNTs 复合材料的介电常数大幅提升,介电损耗变化不大。

关键词 聚丙烯,介电材料,碳纳米管,结晶

Influence of MWCNTs content on property of PP/MWCNTs
dielectric compositeHuang Anrong^{1,2} Wei Liangqiang^{1,2} Sun Jing^{1,2} Qi Yuanhui² Dong Jiahao^{1,2}(1.Guizhou Material Industrial Technology Institute,Guiyang 550014;2.National Engineering
Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials,Guiyang 550014)

Abstract The effects of different contents of MWCNTs on the microstructure, crystallization behavior and dielectric properties of polypropylene/MWCNTs(PP/MWCNTs) dielectric composites were studied by micro-nano-stack co-extrusion method. The results showed that MWCNTs can be dispersed more uniformly in PP matrix due to the multiple shunting and shearing of blends in the process of micro-nano-stacks co-extrusion. MWCNTs played significant role as heterogeneous nucleation in PP matrix. When the content of MWCNTs was 2wt%, the crystallinity of composite was increased 20% than that of pure PP. In the same time, the addition of MWCNTs increased the dielectric constant of PP/MWCNTs but the dielectric loss did not change significantly.

Key words polypropylene, dielectric material, carbon nanotube, crystallization

高介电常数材料具有良好的储存电能和均匀电场的作用,在电子、电气、电机和电缆行业中都具有非常重要的应用^[1]。随着电子信息和电力工业的快速发展,以低成本生产具有高介电常数和低介电损耗的聚合物基复合材料成为行业关注的热点。在同样体积的情况下,为了获得质量轻和储能密度高的大功率电容器,则必须采用以密度小、介电常数高的

电介质材料作为电荷储存的薄膜,按照有机薄膜电容器的制备工艺生产大电容值的电力电容器。因此,研究具有高介电常数的聚合物基复合材料具有十分重要的意义^[2-3]。

由于电子、电气行业的快速发展,高介电常数材料的需求逐年增加。在某些特定场合,单纯的聚合物材料、陶瓷材料等常用电介质材料很难满足性能

基金项目:国家自然科学基金(21664004);贵州省自然科学基金(黔科合基础[2017]1090)

作者简介:黄安荣(1988-),男,硕士,工程师,主要从事聚合物材料结构与性能研究。

联系人:孙静。

需求。近年来,纳米复合电介质材料受到学术界及产业界越来越多的关注^[4]。将具有高介电常数的纳米陶瓷粒子如钛酸钡(BaTiO_3 , 相对介电常数约1700)等与聚合物电介质复合,可有效提高聚合物基体的介电常数^[5-6]。聚合物纳米电介质是无机填料以纳米尺度均匀分散于聚合物中而形成的复合体系。1994年, Lewis^[7]提出纳米电介质的概念并作为电介质未来的研究方向,使得电介质的研究从传统的德拜松弛理论转向纳米尺度的介观理论。由于纳米添加物自身具有大的比表面积、高的表面活性和一些奇异的理化效应,少量的纳米掺杂就可以显著改善聚合物电介质的某些性能,包括电阻率、介电常数和介电损耗、击穿场强、局部放电、树枝化、空间电荷行为等介电性能,热导率、玻璃化温度、耐热性等热学性能以及抗张强度、硬度、冲击强度等机械性能^[8-10]。

碳纳米管(CNTs)自从发现之日起,以其优越的电学、力学性能得到了广泛的运用^[11-12]。在高介电常数和低损耗聚合物的各种制备方法中,多层膜技术因其具有定制材料选择,是层厚度和界面独特的一维系统,具有特别意义^[13]。本研究以聚丙烯(PP)为基体材料,多壁碳纳米管(MWCNTs)作为分散相,经过微纳叠层共挤制备 PP/MWCNTs 介电复合材料,研究了 MWCNTs 含量对其在 PP 基体中分散情况的影响以及 MWCNTs 含量对复合材料结晶性能和介电性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚丙烯(PP, SP179),中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司;多壁碳纳米管(MWCNTs, TNM3),中国科学院成都有机化学有限公司。

同向双螺杆挤出机(CTE-20型),科倍隆科亚(南京)机械有限公司;微纳层叠共挤设备,自行设计;扫描电子显微镜(SEM, Quanta 250 FEG型),美国FEI公司;差示扫描量热仪(DSC, Q10型),美国TA公司;介质损耗测试仪(WY916型),上海无仪电子设备有限公司;LCR测试仪(3532-50型),日本HIOKI公司。

1.2 样品的制备

将 MWCNTs 置于真空干燥箱中, 80℃, 烘干 8~10h。按 MWCNTs 在 PP/MWCNTs 复合材料中质量分数为 1%、1.5%、2%、2.5% 和 3% 的配比称取适量的 MWCNTs 与 PP, 预混均匀。样品制备过程如图 1 所示。

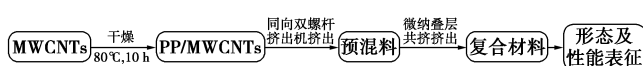


图1 实验加工流程

双螺杆挤出各段温度为: 170、190、205、210 和 200℃; 主机转速为 300r/min。

1.3 测试与表征

分别将试样在液氮中冷冻 2h, 脆断, 断面真空喷金, 用 SEM 观察复合材料中的两相结构以及分散相形态; 通过 DSC 对 PP/MWCNTs 复合材料进行熔融结晶行为分析, 测试条件: 每组样品 (5 ± 0.5) mg, 氮气氛围, 快速升温至 200℃, 恒温 5min, 消除热历史, 然后以 10℃/min 的降温速率降至 40℃, 得到结晶曲线, 再以 10℃/min 的升温速率升温至 200℃, 得到熔融曲线; 在室温条件下, 按 GB/T 1409—2006 标准, 用 Q 表法测量复合材料的介电性能(1MHz); 在室温条件下, 采用 LCR 测试仪测量复合材料在不同电场频率下的介电性能, 观察分析复合材料介电性能随电场频率的变化。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

不同 MWCNTs 含量下 PP/MWCNTs 单层复合材料和 PP/MWCNTs 多层复合材料的 SEM 图如图 2 和图 3 所示。对比分析两图可知, 在未经微纳叠层共挤层倍增器的 PP/MWCNTs 单层复合材料中, 分散相 MWCNTs 团聚现象严重, 分散较差; 经过微纳叠层共挤出设备制备的多层复合材料中, 熔体流经倍增器后 MWCNTs 分散的更加均匀, MWCNTs 团聚现象减少, MWCNTs 团簇较小,

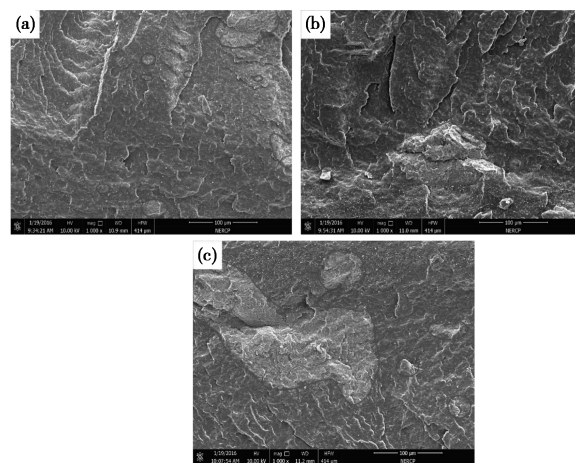


图2 不同 MWCNTs 含量的 PP/MWCNTs 单层复合材料的 SEM 图
[(a)1%;(b)1.5%;(c)2%]

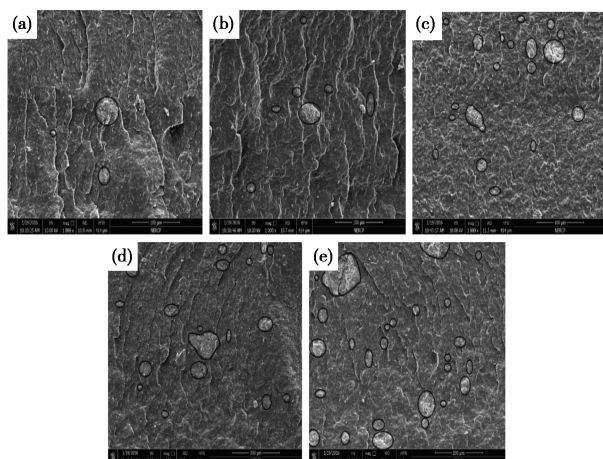


图3 不同 MWCNTs 含量的 PP/MWCNTs 多层复合材料的 SEM 图
[(a)1%;(b)1.5%;(c)2%;(d)2.5%;(e)3%]

而且随 MWCNTs 含量增加,团簇并没有明显增大,仅是小团簇数量增多,这是由于混合熔体流经倍增器时,受到多次分流、剪切作用,使 MWCNTs 能够在 PP 中分散的更均匀。

2.2 DSC 分析

不同 MWCNTs 含量下 PP/MWCNTs 多层复合材料的 DSC 曲线如图 4 所示,各特征点对应的数据见表 1。MWCNTs 作为一种纳米填料,在 PP 结晶过程中,通常情况下对 PP 有异相成核的作用,因此添加一定含量的 MWCNTs 能提高复合材料的结晶温度和结晶度。然而,在 PP 分子链段运动、规则排入晶格的生长过程中,PP 与 MWCNTs 间有可能产生新的作用,例如 PP 对 MWCNTs 具有排斥

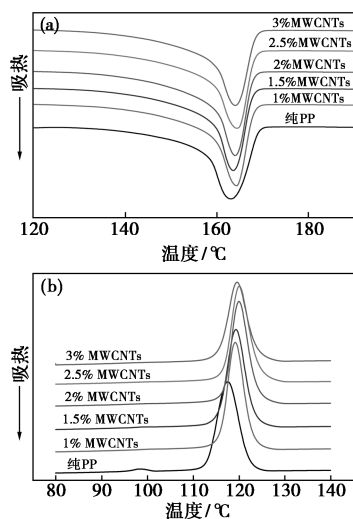


图4 不同 MWCNTs 含量下 PP/MWCNTs 复合材料的 DSC 曲线图
[(a)熔融曲线;(b)结晶曲线]

表 1 PP/MWCNTs 复合材料的 DSC 数据

	MWCNTs 含量/%	T_c / °C	T_m / °C	ΔH_m / (J·g ⁻¹)	X_c / %
纯 PP	0	115.38	162.43	55.19	26.41
PP/MWCNTs 复合材料	1.0	122.01	164.33	60.09	29.04
	1.5	122.09	163.59	61.20	29.73
	2.0	123.06	163.97	64.93	31.70
	2.5	121.85	164.42	60.88	30.66
	3.0	122.01	164.01	59.68	29.44

注: T_c 为结晶温度; T_m 为熔融温度; ΔH_m 为熔融焓; X_c 为结晶度; $X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\%$, 其中,PP 100%结晶时的熔融焓 $\Delta H_m^0 = 209\text{J/g}$, ω 为 PP 的含量。

作用、MWCNTs 与 PP 之间生成新的界面、PP 链段吞没 MWCNTs 等。因此,当 MWCNTs 含量达到一定值时,复合材料结晶温度、结晶速率以及结晶度可能会有所降低。由图 4 和表 1 可知,添加 MWCNTs 以后,复合材料的结晶温度、结晶度以及熔点均比纯 PP 有较明显的提高,当 MWCNTs 含量为 2% 时,复合材料结晶度较纯 PP 提高了 20%,说明 MWCNTs 在复合材料中起到较为显著的异相成核作用。随着 MWCNTs 含量增加,复合材料结晶度先增大后减小,结晶温度和熔点无明显提高,甚至略有降低。

2.3 MWCNTs 含量对复合材料介电性能的影响

用介质损耗测试装置(WY916 型)和数显 Q 表(WY2852D 型),可测出室温下不同 MWCNTs 含量的复合材料在 1MHz 频率下的 Q 值和相应的调谐电容值,再经过计算可得到复合材料的介电常数(ϵ)和介电损耗因素($\tan\delta$),结果如图 5 所示。由图可知,复合材料的介电常数都随 MWCNTs 含量的增加而增大,当 MWCNTs 含量为 3% 时,PP/MWCNTs 复合材料的 $\epsilon = 3.41$,较纯 PP 提高 64.89%。

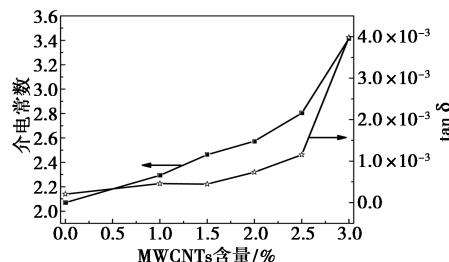


图5 MWCNTs 含量对复合材料介电性能的影响

复合材料的 $\tan\delta$ 随 MWCNTs 含量的增加而

增大,但均小于0.01。复合材料 $\tan\delta$ 增加的主要原因可以用“微电容器”理论来解释,该理论认为,在电场中,相邻的小团簇之间形成了电流回路,而被聚合物隔开的小团簇之间不能形成回路,则形成了一个微小的电容器,电能转化成热能,MWCNTs 含量越高,小团簇越多,“微电容器”也越多,介电损耗也就越高。因此,添加 MWCNTs 以后,与纯 PP 相比,PP/MWCNTs 复合材料的 $\tan\delta$ 都有所增大。

2.4 电场频率对复合材料介电性能的影响

材料的介电常数和介电损耗角正切的大小与使用场合的温度和电场频率紧密相关。按照电器和电子工程师学会(IEEE)制定的频谱划分表,低频频率为 30~300kHz,中频频率为 300~3000kHz,高频频率为 3~30MHz,30~300MHz 为甚高频,300~1000MHz 为特高频。本实验采用 LCR 测试仪,测试得到各组分材料的相关数据,并通过一定的计算得出复合材料的介电常数和介电损耗角正切。研究了室温下 100Hz~5MHz 频率范围内,不同 MWCNTs 含量对 PP/MWCNTs 多层复合材料的介电常数、介电损耗角正切和电导率的影响。

图6显示了室温下不同 MWCNTs 含量的 PP/MWCNTs 多层复合材料介电常数、介电损耗角正切和电导率随电场频率的变化情况。由图可知,在相同电场频率下,随着 MWCNTs 含量的增加,复合

材料的介电常数逐渐增加,介电损耗角正切基本不变。在相同频率下,低频段 MWCNTs 含量对复合材料电导率影响较小,在高频段则随 MWCNTs 含量的增加 PP/MWCNTs 多层复合材料的电导率增大。在低频和中频段(100Hz~3MHz),复合材料的介电常数随频率增加而增大,而在高频段(3~5MHz),复合材料的介电常数均随频率的增大而逐渐减小,这是因为在较高的频率下,材料内部的极化现象滞后于电场频率的变化,即所谓的介电松弛现象,因此随着电场频率的继续升高,复合材料的介电常数反而减小。复合材料的介电损耗角正切在低频段,随频率增加基本不变,进入中频段以后,随频率增加逐渐增大。复合材料的电导率在低频段和中频段随频率增加,大小基本保持不变,而在 2MHz 附近,随电场频率增加,复合材料的电导率逐渐增加,到 4MHz 后增加较为缓慢,而后趋于平稳。介电损耗角正切随电场频率的变化与复合材料电导率的变化基本一致。

随电场频率的增大电导率也增大,即材料导电性增强,这必然导致材料损耗因子增加,这被认为是具有渗流行为的复合材料的一个重要特征。对于导电填料填充聚合物的复合材料,其介电损耗主要是由于复合材料中渗漏引起的。导电填料的含量越高,形成越多的导电通道,因此电流的渗漏更严重,介电损耗更高。

3 结论

PP/MWCNTs 共混物经过微纳叠层共挤出时,熔体流经多个倍增器,受到多次分流、剪切作用,使 MWCNTs 团簇尺寸明显减小,在 PP 基体中分散得更加均匀,较大程度地消散了 MWCNTs 的团聚现象。在 PP 基体中添加分散相 MWCNTs 以后,MWCNTs 起到显著的异相成核作用,使 PP/MWCNTs 复合材料的结晶温度、结晶度以及熔点均比纯 PP 有较明显的提高,随着 MWCNTs 含量的增加,复合材料的结晶度先增大后减小,结晶温度和熔点无明显变化,当 MWCNTs 含量为 2% 时,复合材料结晶度较纯 PP 提高了 20%。同时,添加 MWCNTs 以后,PP/MWCNTs 复合材料的介电常数都随 MWCNTs 含量的增加而增大,介电损耗变化不大。在相同电场频率下,随着 MWCNTs 含量的增加,复合材料介电常数逐渐增加,介电损耗基本不变,MWCNTs 含量对复合材料电导率的影响与

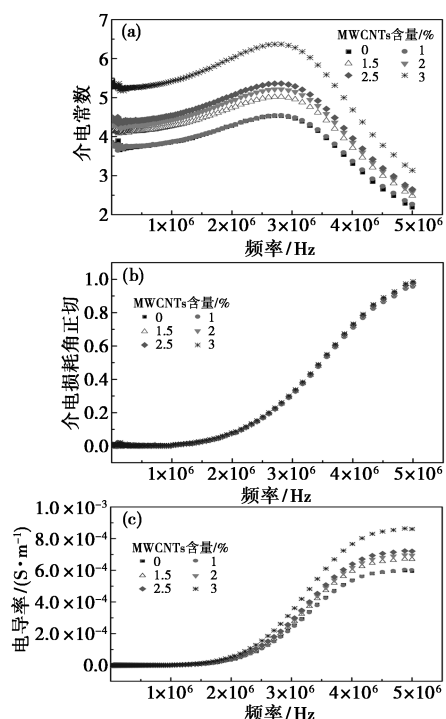


图6 电场频率对复合材料介电性能的影响
[(a)介电常数;(b)介电损耗;(c)电导率]

(下转第66页)