

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.12.005

# 石墨烯-硅藻土改性 PP 复合材料的导电性能与力学性能

武卫莉<sup>1,2</sup>, 李响<sup>1</sup>, 陈丰雨<sup>1</sup>

(1. 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 黑龙江齐齐哈尔 161006; 2. 黑龙江省高校聚合物复合改性重点实验室, 黑龙江齐齐哈尔 161006)

**摘要:** 为了提高聚丙烯 (PP) 的导电性能, 采用硅藻土包覆石墨烯改性 PP 复合材料, 通过高阻计、力学性能测试、热重分析和差示扫描量热分析对复合材料的性能进行测试与表征。结果表明, 当石墨烯的添加量为 0.1 份、硅藻土的添加量为 0.2 份时, 改性 PP 表面电阻由纯 PP 的  $6.01 \times 10^{11} \Omega$  降低到  $3.68 \times 10^4 \Omega$ , 体积电阻率由未加石墨烯时的  $7.45 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{m}$  降低到  $6.7 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ , 改性后 PP 的拉伸强度和冲击强度由未加石墨烯时的 16 MPa 和 80.7 kJ/m<sup>2</sup> 升高到 22.7 MPa 和 97.3 kJ/m<sup>2</sup>。在加入 0.2 份硅藻土和 0.1 份石墨烯后, PP 的热稳定性得到改善, 初始分解温度提高了 44℃。

**关键词:** 聚丙烯; 石墨烯; 硅藻土; 导电复合材料; 表面电阻; 体积电阻率

**中图分类号:** TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)12-0027-05

## Conductivity and Mechanical Properties of Graphene-Diatomite Modified Polypropylene Composites

Wu Weili<sup>1,2</sup>, Li Xiang<sup>1</sup>, Chen Fengyu<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China; 2. Key Laboratory of Polymer Composition and Modification, College of Heilongjiang Province, Qiqihar 161006, China)

**Abstract:** In order to improve the conductivity of polypropylene (PP) material, the PP composites, were modified by using diatomite-coated graphene, and characterized by high resistance meter, mechanical properties tests, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The results show that when the quantity of graphene is 0.1 phr, diatomite content is 0.2 phr, the surface resistance of modified PP is decreased from  $6.01 \times 10^{11} \Omega$  of pure PP to  $3.68 \times 10^4 \Omega$ , the volume resistivity is reduced from  $7.45 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{m}$  (without graphene) to  $6.7 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ , the tensile strength and impact strength of the modified PP were increased from 16 MPa and 80.7 kJ/m<sup>2</sup> (without graphene) to 22.7 MPa and 97.3 kJ/m<sup>2</sup> respectively. After adding 0.2 phr diatomite and 0.1 phr graphene, the thermal stability of PP is improved, and the initial decomposing temperature is increased by 44℃.

**Keywords:** polypropylene; graphene; diatomite; conductive composite; surface resistance; volume resistivity

随着科技的进步, 材料行业的快速发展, 对于导电材料性能要求越来越高。由于高分子材料电性能明显优于其它材料<sup>[1]</sup>, 所以高分子导电材料备受青睐<sup>[2]</sup>。制备改性高分子导电材料常用的导电填料除了金属基填料外主要还有碳纳米管、石墨、炭黑等碳材料<sup>[3-4]</sup>, 而炭黑污染环境较为严重, 石墨和碳纳米管只有大量采用时才会起效果<sup>[5]</sup>。鉴于聚丙烯 (PP) 原料来源广泛同时价格比较低廉, 具有耐疲劳、耐腐蚀、密度小、易于加工成型等优点<sup>[6]</sup>, 同时考虑石墨烯在导电性、热力学、机械性、稳定性等方面的

优良性能<sup>[7-8]</sup>, 所以选用 PP 为基体, 石墨烯为导电填料, 采用复合法制备 PP/石墨烯导电复合材料, 形成有效的导电网络, 充分发挥各自自身独特的优势。石墨烯虽然可作为增强 PP 导电性的无机填料, 但由于石墨烯片层之间具有强烈的  $\pi-\pi$  共轭<sup>[9]</sup>, 故片层之间会存在堆积现象, 导致石墨烯在改性聚合物时会在基体中发生团聚现象<sup>[10]</sup>, 分散性较差, 因此如何实现石墨烯在聚合物基体中的均匀分散以形成导电网络就成为聚合物能否导电的关键问题。目前的解决方法之一是构造石墨烯气凝胶 (GA) 结

**基金项目:** 黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目 (YSTSXX201864)

**通讯作者:** 武卫莉, 博士, 教授, 主要从事高分子材料加工改性及复合材料研究 E-mail: wuweili2001@163.com

**收稿日期:** 2019-10-14

**引用格式:** 武卫莉, 李响, 陈丰雨. 石墨烯-硅藻土改性 PP 复合材料的导电性能与力学性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(12): 27-31.

Wu Weili, Li Xiang, Chen Fengyu. Conductivity and mechanical properties of graphene-diatomite modified polypropylene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12): 27-31.

构<sup>[11]</sup>,蒋秋月等<sup>[12]</sup>利用组装-冷冻干燥-热处理制备GA,并以GA为骨架,热塑性聚氨酯(PUR-T)为填充体,制备了PUR-T/GA导电复合材料,解决了石墨烯分散不均匀的问题。而笔者利用空隙较大的硅藻土作为包覆石墨烯壳层,并利用硅藻土分散性较好的特点,使得硅藻土包覆的石墨烯能够均匀分散在PP中,这样不但解决了石墨烯易团聚的特点,同时也避免了石墨烯层状导电网络的破坏,并简化工艺和加工步骤,从而利用较低的成本使制得的PP复合材料具有一定的导电性<sup>[13]</sup>,拓宽了PP复合材料的应用领域。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PP:T30S,玻璃化转变温度为140℃,分解温度为370℃,大庆华科股份有限公司;

石墨烯:WL2,无锡纳盾科技有限公司;

硅藻土:XFAQ24,孔径50~3000 nm,北京千燕有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

高速混合机:GRH-10型,阜新市热源厂;

双螺杆挤出机:TE-34型,化学工业部挤压机械研究所;

注塑机:FH-100型,广州丰铁机械设备有限公司;

塑料切粒机:JGQ-180型,余姚市金港工业设备有限公司;

数字高阻计:PC68型,上海第六电表厂有限公司;

电子万能拉伸试验机:CSS-2200型,长春智能仪器有限公司;

简支梁组合冲击试验机:SE-2型,上海科学仪器制造厂;

扫描电子显微镜(SEM):S-4300型,日本日立公司;

热重(TG)分析仪:STA449F3 Jupiter型,德国Netzsch公司;

差示扫描量热(DSC)仪:JH-DSC-6型,上海佳航仪器仪表有限公司;

电热恒温干燥箱:202型,天津泰斯特仪器有限公司。

### 1.3 试样制备

硅藻土包覆石墨烯的处理:采用二甲苯溶液将石墨烯在密闭容器中溶解24 h,在75℃的电热恒

温干燥箱中烘干备用。将硅藻土和经过预处理的石墨烯加入到温度为50℃的高速混合机中混合5~10 min,混合均匀后待用。

造粒:把混好后的石墨烯-硅藻土(质量比为1/2)填料按一定配比与PP预混,然后放入双螺杆挤出机里挤出,调节挤出机的一区温度169℃、二区温度175℃、三区温度204℃、四区温度210℃、五区温度194℃、六区温度195℃。挤出后用切粒机造粒,将造出的粒料经鼓风机烘干备用。

制样:将造粒后的粒料置于注塑机的料斗中注射成型为标准试样。将注射压力设置为5 MPa,注射时间设定为30 s,一区温度206℃、二区温度205℃、三区温度201℃。

### 1.4 测试及表征

体积电阻率和表面电阻按GB/T 1410-2006测试。

拉伸性能按GB/T 1040-2006测试,拉伸速度为50 mm/min,取五个测试样的平均值,误差范围10%。

冲击强度按GB/T 1043.1-2008测试,选取无气泡、形状规则且无缺口的试样,试样长为100±0.2 mm,厚度约为4.00 mm,宽度为10 mm,取五个测试样的平均值,误差范围10%。

SEM分析:参照GB/T 16594-2008进行SEM测试,将试样置于液氮罐中冷冻,然后迅速进行淬断,淬断面经真空镀金后用SEM观察石墨烯在基体中的分散状况。

TG分析:参照GB/T 33047.1-2016进行TG测试,采用氮气气氛,氮气流速50 mL/min,升温速率为10℃/min,温度范围50~500℃。

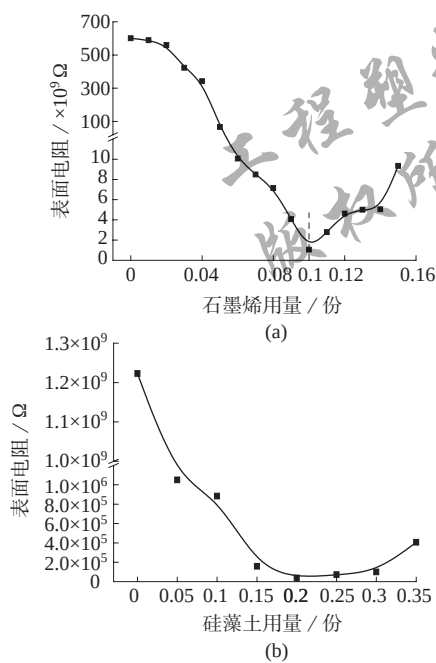
DSC分析:参照GB/T 13464-1992进行DSC测试,采用氮气气氛,氮气流速50 mL/min,以速率10℃/min从50℃升温到630℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 石墨烯和硅藻土用量对PP导电性能影响

不同石墨烯用量下的PP导电性能如图1a所示。在图1a中,随着石墨烯用量增加,PP复合材料表面电阻逐渐降低,当石墨烯用量超过0.1份时曲线出现了转折开始逐渐升高。这可以解释为,石墨烯具有优良的导电性,在PP中加入石墨烯无疑会降低PP材料的表面电阻,而当石墨烯用量大于0.1份时会发生团聚,消耗了部分石墨烯<sup>[14]</sup>,因此石墨烯的加入量不宜过多。然而,研究中发现虽然

向PP材料中加入了石墨烯,但表面电阻最低仍然在 $1 \times 10^9 \Omega$ 左右,仍不具有导电性,导电石墨烯的加入效果并不显著,分析原因可能是在与PP混合时破坏了石墨烯层状的结构或是石墨烯本身极易团聚,不容易在PP中分散。由此,实验中尝试采用多孔的硅藻土包覆0.1份石墨烯,其结果如图1b所示。由图1b发现,随着硅藻土的加入,表面电阻明显降低,由 $1 \times 10^9 \Omega$ 降低到 $1 \times 10^4 \Omega$ 左右。硅藻土这种无机材料并不具有导电性,起作用的应该是石墨烯,故说明硅藻土促进了石墨烯在PP中的分散,使石墨烯更易形成良好的导电网络。当石墨烯用量恒定(0.1份),硅藻土用量为0.2份时,PP材料的表面电阻最低。之所以硅藻土用量超过0.2份时表面电阻变大,可以理解为大量过剩的硅藻土会使得石墨烯形成的导电网络隔开,使石墨烯改性PP导电作用变差,因此用0.1份石墨烯和0.2份硅藻土改性PP复合材料导电性最佳。其中PP的表面电阻由改性前的 $6.01 \times 10^{11} \Omega$ 降低到改性后 $3.68 \times 10^4 \Omega$ 。



a—石墨烯(硅藻土用量为0份); b—硅藻土(石墨烯用量为0.1份)

图1 不同石墨烯和硅藻土用量下PP的抗静电性能

根据上述石墨烯和硅藻土用量对PP表面电阻影响的分析,确定硅藻土包覆石墨烯的最佳用量为0.2份,在硅藻土用量不变的前提下,对石墨烯改性PP的体积电阻率进行了研究,结果如图2所示。在图2中随着石墨烯用量增加,PP体积电阻率逐渐降低,当加入0.1份石墨烯时达到了最低点,由未加入石墨烯时的 $7.45 \times 10^{12} \Omega \cdot m$ 降低到 $6.7 \times 10^5 \Omega \cdot m$ 。

m,说明此时PP复合材料的体积电阻率最小,导电性最好。其原因可以理解为在石墨烯的加入量大于0.1份之后,过量的石墨烯会发生团聚现象,石墨烯片层的堆积将会使所形成的导电网络破坏,从而使得导电性下降。

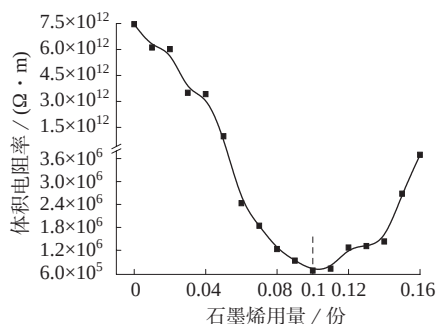


图2 不同石墨烯用量下PP的体积电阻率(硅藻土用量0.2份)

## 2.2 石墨烯用量对PP力学性能影响

固定硅藻土用量为0.2份,不同石墨烯用量下的PP复合材料拉伸强度和冲击强度如图3所示。

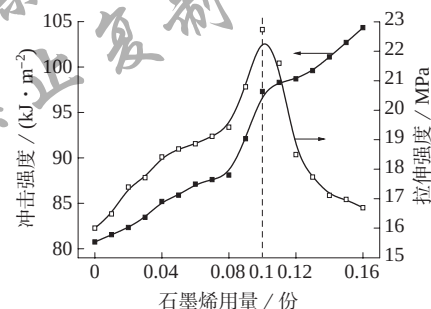
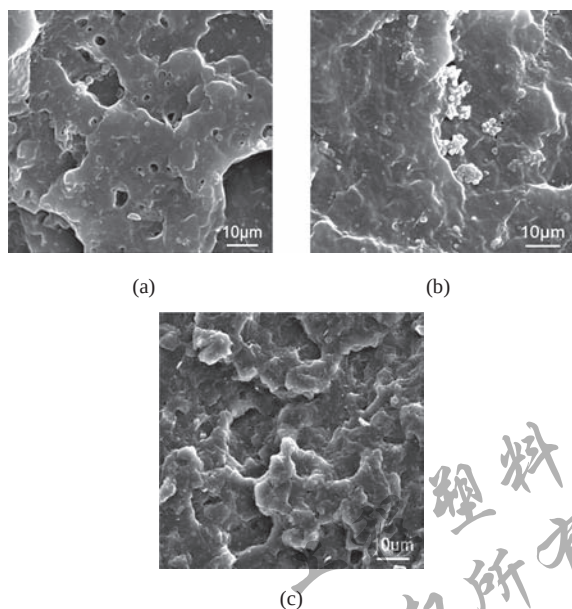


图3 不同石墨烯用量下PP复合材料的拉伸强度和冲击强度

由图3可以看出,随着石墨烯用量的增加,PP复合材料拉伸强度和冲击强度逐渐升高,当石墨烯用量为0.1份时拉伸强度达到最大,这可能是由于改性石墨烯吸附性很强,本身的比表面积很大,限制了PP分子链的运动,从而会对PP材料起增强作用,同时石墨烯的加入能够在PP中起到颗粒增强的作用,当PP受到冲击时,石墨烯颗粒在PP基体中阻碍基体位错运动,能够在一定程度上终止裂纹的发展,所以随着石墨烯用量的增加拉伸强度和冲击强度先逐渐升高<sup>[15-16]</sup>。石墨烯用量为0.1份时,拉伸强度和冲击强度由未加入石墨烯时的16 MPa和80.7  $kJ \cdot m^{-2}$ 升高到22.7 MPa和97.3  $kJ \cdot m^{-2}$ 。当石墨烯的用量大于0.1份时,PP复合材料的拉伸强度呈现下降的趋势,而冲击强度仍然升高,其原因可以解释为,随着石墨烯用量的增加,材料的内部出现了分层现象,导致PP复合材料在受力时拉伸强度降低,而这种现象对冲击强度的影响不大。

图4为纯PP, PP/石墨烯和PP/石墨烯-硅藻土复合材料试样的SEM照片。在图4a中纯PP的断面形状规整;图4b中能够看到石墨烯堆积现象(团聚结果);然而图4c中可以看到被硅藻土包覆的石墨烯均匀分散在PP中,没有石墨烯堆积现象。由此证明在使用改性硅藻土包覆少量的石墨烯后,石墨烯能够均匀分散在PP中,形成了石墨烯导电网络,从而提高了PP的导电性和力学性能。

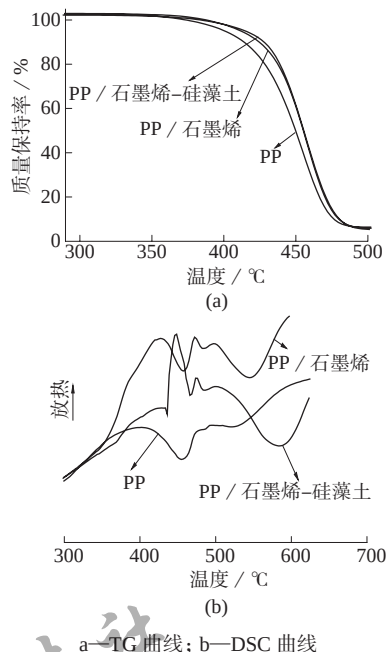


a—PP; b—PP/石墨烯; c—PP/石墨烯-硅藻土

图4 PP, PP/石墨烯和PP/石墨烯-硅藻土断面SEM照片

### 2.3 石墨烯对PP热稳定性影响

在研究了石墨烯改性PP材料导电性和力学性能的同时,也考查了改性PP材料的热稳定性,如图5所示。在图5a的TG曲线中可以看出PP/石墨烯-硅藻土复合材料试样初始分解温度最高(422℃), PP的初始分解温度最低(378℃),而PP/石墨烯复合材料试样的初始分解温度介于两者之间(410℃)。说明石墨烯改性PP复合材料的热稳定性有所提高,而PP/石墨烯-硅藻土复合材料的热稳定性最好,其初始分解温度比PP提高了44℃。在图5b的DSC曲线上可以看出,当温度在300℃以上时三种材料的DSC曲线都呈上升趋势,其是放热过程,说明三种材料都开始分解,其中PP/石墨烯-硅藻土的DSC曲线在350℃附近出现右移现象,说明其开始分解的现象要晚于纯PP和PP/石墨烯,这与TG得到的结果是相同的。综合TG和DSC分析结果可以看出,用石墨烯-硅藻土改性PP可以提高PP的热稳定性。



a—TG曲线; b—DSC曲线

图5 PP, PP/石墨烯和PP/石墨烯-硅藻土的TG和DSC曲线

### 3 结论

石墨烯的加入,会降低PP的表面电阻,当用0.2份硅藻土包覆0.1份石墨烯改性PP复合材料时,可使PP表面电阻进一步降低,由纯PP的 $6.01 \times 10^{11} \Omega$ 降低到 $3.68 \times 10^4 \Omega$ ,体积电阻率由未加入石墨烯时的 $7.45 \times 10^{12} \Omega \cdot m$ 降低到 $6.7 \times 10^5 \Omega \cdot m$ ,拉伸强度和冲击强度由未加入石墨烯时的16 MPa和80.7 kJ/m<sup>2</sup>升高到22.7 MPa和97.3 kJ/m<sup>2</sup>,同时用石墨烯-硅藻土改性PP可以使PP的初始分解温度由378℃提高到422℃。

### 参考文献

- [1] Farhan S, Wang Rumin, Li Kezhi. Physical and electromagnetic shielding properties of green carbon foam prepared from biomaterials[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(1):103-113.
- [2] Chen Jianwen, Yu Qunli, Cui Xihua, et al. An overview of stretchable strain sensors from conductive polymer nanocomposites[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(38):11 710-11 730.
- [3] Kausar D, Ayesh A A. Polyurethane composite foams in high-performance applications: A review[J]. Polymer-Plastics Technology & Engineering, 2018, 57(4):346-369.
- [4] Arani A G, Zarei H B, Eskandari M, et al. Vibration behavior of visco-elastically coupled sandwich beams with magnetorheological core and three-phase carbon nanotubes / fiber / polymer composite facesheets subjected to external magnetic field [J]. Journal of Sandwich Structures & Materials, 2019, 21(7):2 194-2 218.
- [5] Larsson M, Nosrati A, Kaur S, et al. Copper removal from acid mine drainage-polluted water using glutaraldehyde-

- polyethyleneimine modified diatomaceous earth particles[J]. *Fulid Phase Equilibria*, 2018, 4(2):24-29.
- [6] Maharramov A A, Ramazanov M A, Palma L D, et al. Influence of magnetite nanoparticles on the dielectric properties of metal oxide / polymer nanocomposites based on polypropylene[J]. *Russian Physics Journal*, 2018, 60(9):1 572-1 576.
- [7] Spina R, Spekowius M, Hopmann C. Simulation of crystallization of isotactic polypropylene with different shear regimes[J]. *Thermochimica Acta*, 2018, 659(3):44-54.
- [8] 潘锋,李茂东,黄国家. 石墨烯改性聚烯烃复合材料的研究进展[J]. *塑料工业*, 2019, 47(8):7-11.
- Pan Feng, Li Maodong, Huang Guojia. Research progress of graphene modified polyolefin composites[J]. *China Plastics Industry*, 2019, 47(8):7-11.
- [9] Doufounne R, Baouz T, Bouchareb S. Influence of functionalized reduced graphene oxide and compatibilizer on mechanical, thermal and morphological properties of polypropylene / polybutene-1 (PP / PB-1) blends[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2019, 33(16):1 729-1 757.
- [10] Rudnik E, Drzymała T. Thermal behavior of polypropylene fiber-reinforced concrete at elevated temperatures[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 131(2):1 005-1 015.
- [11] 武斌,方怀防. 新型掺杂正硅酸乙酯的三维石墨烯 / MoS<sub>2</sub> 气凝胶的制备及其结构表征[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(10):130-133.
- Wu Bin, Fang Huaifang. Preparation and characterization of a novel 3D graphene / molybdenum disulfide aerogel doped with ethyl orthosilicates[J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46(10):130-133.
- [12] 蒋秋月,李浚松,廖霞. 热塑性聚氨酯 / 石墨烯气凝胶导电复合材料的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(8):42-48.
- Jiang Qiuyue, Li Junsong, Liao Xia. Fabrication of thermoplastic polyurethane / graphene aerogel composites with high electrical conductivity[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2019, 35(8):42-48.
- [13] Ouadi A, Majid F, Mouhib N, et al. Residual life prediction of defected polypropylene random copolymer pipes (PPR)[J]. *Frattura e Integrità Strutturale*, 2018, 12(43):97-105.
- [14] 张学锋,高斌,任业伟,等. 石墨烯改性抗静电塑料的制备及性能[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(4):37-42.
- Zhang Xuefeng, Gao Bin, Ren Yewei, et al. Preparation and properties of graphene modified antistatic plastics[J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46(4):37-42.
- [15] Stoof D, Pickering K. Sustainable composite fused deposition modelling filament using recycled pre-consumer polypropylene[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 135(8):110-118.
- [16] Elduque A, Elduque D, Claveria I, et al. Influence of material and injection molding machine's selection on the electricity consumption and environmental impact of the injection molding process: An experimental approach[J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-green Technology*, 2018, 5(1):13-28.

## 2019年前三季度中国塑机亏损面较上半年有所收窄

根据中国塑料机械工业协会发布的《2019年前三季度中国塑料机械工业运行快报》,2019年1~9月中国塑料机械规模以上企业营业收入473.6亿元,同比下降6%;营业成本369.32亿元,同比下降5%;利润总额42.75亿元,同比下降24%;营业收入利润率9.03%,高于同期全国机械工业6%的平均利润率水平;出口交货值69.49亿元,与上年同期基本持平。

### 亏损面较上半年有所收窄

规模以上企业亏损数比2018年同期多出27家,亏损面较上半年有所收窄,降到20.53%,但仍大于上年同期,2018年前三季度亏损面不到15%。

其中9月份主要经济指标较8月份情况有较大改善:规模以上塑机企业的出口交货值为8.47亿元,同比降幅收窄至1%,环比增长13%;营业收入55.26亿元,环比增长14%;利润总额4.86亿元,同比增长1%,环比增长27%。

从进出口情况来看,塑机12个税号产品2019年前三季度进口15350台,同比下降6%,进口额14.48亿美元,同比下降7%;出口1120168台,同比增长41%,出口额19.37亿

美元,同比增长7%;贸易顺差4.89亿美元。

### 五类主要塑机出口数量下降38%,出口金额同比持平

其中注塑机、挤出机、吹塑机、塑料中空成型机和塑料压延成型机的进口数量为6024台,同比下降22%,进口额10.96亿美元,同比下降11%;出口数量82664台,同比下降38%,出口额15.37亿美元,与上年同期基本持平。

按产品细分,注塑机延续进出口双降的局面,进口数量和金额分别同比下降16%,17%;出口数量和金额分别同比下降44%,2%。

塑料造粒机虽然进口数量下降40%,但进口金额同比增长39%;出口数量和金额则分别同比下降54%,14%。

吹塑机进口数量和金额分别同比增长5%,6%,出口数量同比下降43%,但出口金额同比增长14%。

塑料中空成型机同样进出口双降,进口数量和金额分别同比下降90%,21%,出口数量和金额分别同比下降54%,12%。

塑料压延成型机进口数量下降24%,金额同比增长2%,出口数量和金额分别同比增长120%,15%。

(CPRJ 中国塑料橡胶)