

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.10.001

超临界 CO₂ 液相插层法制备 PP / 石墨烯复合材料

姜行伟,焦志伟,杨卫民,丁玉梅,石美浓

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要: 石墨烯具有优异的性能,用其对聚合物材料进行改性可以得到高性能的聚合物基复合材料。石墨烯在聚合物基体中的分散性已成研究重点。为此,根据熔融复合法,以超临界 CO₂ 为辅助插层剂,对石墨烯进行剥离、分散,制备出性能良好的聚丙烯 (PP) / 石墨烯复合材料。研究了超临界 CO₂ 浸润剥离对其热稳定性、力学性能的影响。结果表明,石墨烯的加入和超临界 CO₂ 浸润剥离均使 PP 的热稳定性有所升高。当石墨烯的质量分数为 10% 时,PP 达到最大热失重速率时的温度从 459.6℃ 提高到 466.7℃,而且通过液相插层技术,超临界 CO₂ 浸润、剥离石墨烯,可使其在 PP 基体中分散性更好;超临界 CO₂ 浸润过的 PP / 石墨烯复合材料的拉伸强度和弯曲强度都有所提升,其拉伸强度和弯曲强度分别为 35.82 MPa 和 40.75 MPa,相比于常规的 PP / 石墨烯复合材料分别提高了 8.4% 和 25.4%;缺口冲击强度有略微降低,浸润过的 PP / 石墨烯复合材料的缺口冲击强度达到 7.20 kJ/m²。相比于常规的 PP / 石墨烯复合材料降低了 10.4%。

关键词: 聚丙烯;石墨烯;超临界 CO₂;液相插层法;热稳定性;力学性能

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)10-0001-04

Preparation of Polypropylene / Graphene Composites by Supercritical CO₂ Liquid Phase Intercalation

Jiang Xingwei, Jiao Zhiwei, Yang Weimin, Ding Yumei, Shi Meinong

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : Graphene has excellent properties. It can be used to modify polymer materials to obtain high performance polymer-based composite materials, so that the composite materials have high conductivity, high strength, high thermal stability, etc. The dispersibility of graphene in polymer matrix has become a research focus. According to the melting and recombination method, the graphene was stripped and dispersed with supercritical CO₂ as the auxiliary intercalator, and the polypropylene(PP) / graphene composites with good performance were prepared. The effects of supercritical CO₂ immersion stripping on thermal stability and mechanical properties were studied. The results show that the thermal stability of PP increases with the addition of graphene and the supercritical CO₂ infiltration and stripping. When the mass fraction of graphene is 10%, polypropylene thermal weight loss rate of maximum temperature is from 459.6℃ to 466.7℃. By using liquid phase intercalation technology, supercritical CO₂ infiltrating and stripping graphene can make it more dispersed in PP matrix. The tensile strength and flexural strength of PP / graphene composites soak with supercritical CO₂ were both improved, and their tensile strength and flexural strength are 35.82 MPa and 40.75 MPa respectively. Compared with conventional PP / graphene composites, the flexural strength and tensile strength are increased by 8.4% and 25.4% respectively. The notch impact strength is slightly reduced, and the notch impact strength of the impregnated PP / graphene composite reach 7.20 kJ / m². Compared with conventional PP / graphene composites, the reduction is 10.4%.

Keywords : polypropylene ; graphene ; supercritical CO₂ ; liquid phase intercalation ; thermal stability ; mechanical property

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFB0302000), 中央高校自由探索项目 (ZY1815)

通讯作者: 焦志伟,副教授,主要研究方向为聚合物成型加工原理及设备 E-mail : jiaozw@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2018-08-03

引用格式: 姜行伟,焦志伟,杨卫民,等. 超临界 CO₂ 液相插层法辅助制备 PP / 石墨烯复合材料 [J]. 工程塑料应用,2018,46(10):1-4.

Jiang Xingwei, Jiao Zhiwei, Yang Weimin, et al. Preparation of polypropylene / graphene composites by supercritical CO₂ liquid phase intercalation[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):1-4.

石墨烯作为一种二维纳米材料,具有极高的导电性能、导热性能、拉伸强度,被视为优良的聚合物填料,用以制备具有较高导电导热和较好力学性能的复合材料^[1-3]。目前制备石墨烯与聚合物的复合材料主要有三种方法:熔融复合法、原位聚合法和溶液混合法。

其中,溶液法是借助超声分散技术将石墨烯均匀分散在低黏度溶剂或者基体中,经过溶剂的挥发制备复合材料^[4-5]。优势在于石墨烯在基体中的均匀分散有助于提高复合材料的性能,但其易造成环境污染和溶剂残留、回收困难等问题^[6]。熔融共混法是在树脂基体中加入石墨烯浆料或者粉体,石墨烯的有效分散通过利用螺杆的剪切共混技术实现,从而制得石墨烯改性聚合物复合材料^[7-8]。但是受树脂体系黏度影响,在基体中均匀分散较难实现,使石墨烯的优异特性受到限制^[7,9]。原位聚合方法制备的复合材料,石墨烯的分散性较好,但受组分黏度、反应温度、副产物以及各组分含量等因素影响,较难控制^[6,10]。

其中最常用的方法是熔融共混,此种方法操作比较简单。但石墨烯在高分子材料基体中易团聚,分散性较差直接影响材料性能。因此如何采用熔融复合法解决石墨烯在基体中的良好分散性,是现今聚合物作为基体的石墨烯复合材料的研究重点。超临界 CO₂ 有零表面张力、高扩散系数以及优异的表面浸润性等特有的性质,使其作为一种较好绿色溶剂,以较高的扩散性渗透到石墨的片层间,随着分子地不断聚集,石墨层间的范德华力逐渐减弱^[11]。

笔者采用超临界 CO₂ 对石墨烯进行剥离、分散,并借助螺杆剪切作用,使聚合物与石墨烯互相包覆,提高石墨烯在聚丙烯(PP)中的均匀分散性,并对 PP/石墨烯复合材料的制备及形貌、热稳定性和力学性能进行研究,超临界 CO₂ 的浸润处理提高了复合材料的力学性能和热稳定性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:台塑 3015,熔体流动速率为 2 g/10 min,台湾台塑工业股份有限公司;

石墨烯:YBLC80-999,平均粒径 13 μm,青岛昱博石墨科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

超声波清洗器:S6000型,东莞市墨洁超声波设备有限公司;

磁力搅拌器:101T-15L型,郑州予创仪器设备有限公司;

真空抽滤泵:SHZ-DIII型,上海濮安生物科技有限公司;

鼓风干燥箱:DHG-9030A型,上海标承实验仪器有限公司;

高压反应釜:SCF-5型,威海市正威机械设备有限公司;

注塑机:pt130型,香港力劲有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):S-4700型,日本日立公司;

热重(TG)分析仪:TGAQ50型,美国沃特斯公司;

万用拉伸试验机:XM-WD001型,深圳市祥敏仪器设备有限公司;

塑料摆锤冲击试验机:E21型,美特斯工业系统(中国)有限公司。

1.3 PP/石墨烯复合材料制备

将石墨烯放入乙醇溶液中,用超声波清洗器将其超声分散 1 h,将 PP 粉状物料和分散好的石墨烯混合在乙醇溶液中形成悬浮液,石墨烯填料质量分数为 10%,用磁力搅拌器搅拌 6 h,然后用真空抽滤泵抽滤后,将其放入鼓风干燥箱中干燥 4 h 得到分散性较好的复合材料,将复合材料放入容器中,用聚四氟乙烯滤纸密封好,放于高压釜内,温度和压力分别为 40℃和 10 MPa,通入 CO₂,在超临界状态下浸润 6 h,之后快速卸压至常压状态,用注塑机制备测试样品。

1.4 性能测试

采用 FESEM 表征石墨烯的原始形貌及其在基体中的分布。

采用 TG 分析仪测试 PP 及其复合材料的热稳定性,测试条件:实验温度 20~900℃,升温速率为 20℃/min,测试气氛为氮气。

采用万用拉伸试验机测试复合材料的拉伸强度和弯曲强度,试验标准分别为 GB/T1040.2-2006 和 GB/T9341-2008,将注塑哑铃型样条制成为 1A 型的样条和长为 (80±2)mm、宽为 (10±2)mm、厚为 (4.0±2)mm 的样条,拉伸速度为:5 mm/min,弯曲试验速度为 2 mm/min,每组样品测试 5 次,结果取平均值。

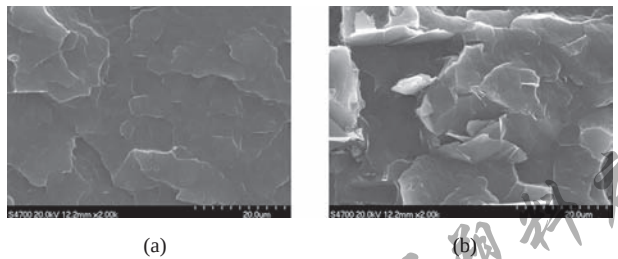
采用塑料摆锤冲击试验机测试缺口冲击强度。按 GB/T1043-1993 测试,将注塑哑铃型样条制成长为 (80±2)mm、宽为 (10±2)mm,厚为 (4.0±2)

mm 的样条在万能制样机上制得缺口试样,摆锤能量 4.0 J,每组样品测试 5 次,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 PP 及其复合材料 SEM 表征

图 1 为两种不同处理方式 PP/石墨烯复合材料的断面 SEM 图。从图中可以观察到石墨在基体中的形貌,从而判断出其分散性。对比图 1a 和图 1b 可以看出,图 1a 中呈现出的石墨烯片层较少,石墨烯较多的片层被 PP 包覆,可看到片层的大致轮廓,图 1b 中可明显看到石墨烯的片层分布情况,有的几乎整个片层的结构也可看到,表面较为平整,形状规整度更好,被 PP 包覆的不太多,可以看出经过超临界 CO₂ 浸润剥离过后的石墨烯在 PP 基体中的分散性更好。

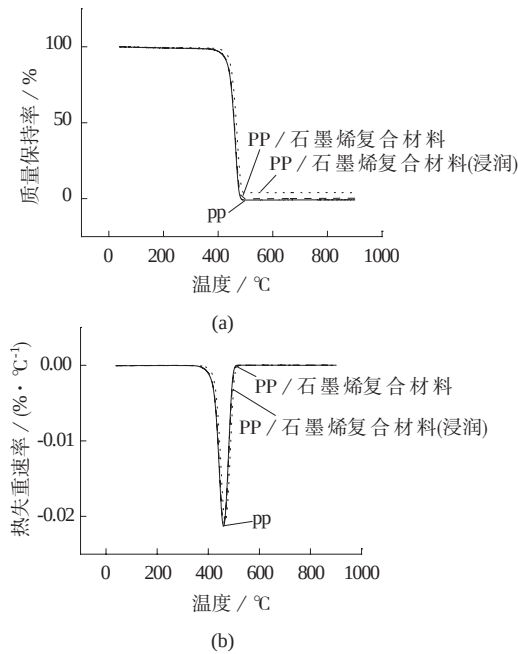


a—PP/石墨烯复合材料;b—超临界 CO₂ 浸润 PP/石墨烯复合材料

图 1 PP 及其复合材料 SEM 图

2.2 PP 及其复合材料的热稳定性分析

图 2 是 PP 及其复合材料的 TG 和 DTG 曲线。由图 2 可以看出,添加石墨烯后,图 2a 曲线有不同



a—TG 曲线;b—DTG 曲线

图 2 PP 及其复合材料的 TG 及 DTG 曲线

程度的右移,在相同的温度范围内质量损失降低,PP 的热稳定性提高。表 1 为 PP 及其复合材料的 TG 和 DTG 数据。

表 1 PP 及其复合材料的 TG 和 DTG 数据

样品	$T_5\%/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$
PP	415.2	431.5	472.2	459.6
PP/石墨烯	418.2	433.1	475.3	461.3
PP/石墨烯(浸润)	433.6	443.8	483.7	466.7

从表 1 和图 2b 得出,常规混合的 PP/石墨烯复合材料和超临界 CO₂ 浸润过的复合材料,当 PP 达到最大热失重速率时的温度从 459.6℃ 分别提高到 461.3℃ 和 466.7℃。

从表 1 可看出,经过超临界 CO₂ 浸润插层剥离过的复合材料的耐热性更好,超临界 CO₂ 作为一种辅助的绿色插层溶剂,浸润在石墨烯片层间,经过剥离作用,可使石墨烯片层数减少,更好地分散在 PP 基体中。失重率为 5% 时,对应的热分解温度为 433.6℃;失重率为 10% 时,对应的分解温度为 443.8℃;失重率为 90% 时,对应的分解温度为 483.7℃;可能原因是 PP 分子链与石墨烯片层之间相互作用减弱了自由基链的运动能力,从而减缓了解析过程,同时石墨烯会延缓分解产物的挥发^[13]。

2.3 PP 及其复合材料的力学性能分析

对 PP 及其复合材料进行力学性能测试,结果如图 3~图 5 所示。加入石墨烯共混后,复合材料的拉伸强度和弯曲强度都有所提高,拉伸强度从原来的 26.15 MPa 提高到 33.04 MPa,弯曲强度从原来的 21.97 MPa 提高到 32.50 MPa。超临界 CO₂ 有优异表面浸润性、零表面张力和较高扩散系数等特有性质,从而其能够以较高的扩散性渗透到石墨的片层间,随着分子不断聚集,石墨层间范德华力逐渐减弱,从而使石墨片层剥离为石墨烯^[11],Wu Bin 等^[12] 利用分子模拟石墨烯纳米片和超临界二氧化碳间的作用力,认为在超临界二氧化碳中产生自由能势垒的排斥性,能有效阻止石墨烯团聚,从而使其在基体中有很好的分散效果。经过超临界 CO₂ 浸润剥离处理后的复合材料,拉伸强度和弯曲强度进一步提升,同未浸润的复合材料相比,拉伸强度提高到 35.82 MPa,提升 8.4%,弯曲强度提高到 40.75 MPa,提升 25.4%。由于石墨烯是刚性纳米粒子,从图 5 可以看出,用石墨烯填充 PP 后,复合材料的冲击强度降低,从原来的 22.56 kJ/m² 降低到 8.04 kJ/m²,超临界 CO₂ 浸润剥离处理后的复合材料,同未浸润的相比,冲击强度降低到 7.20 kJ/m²。

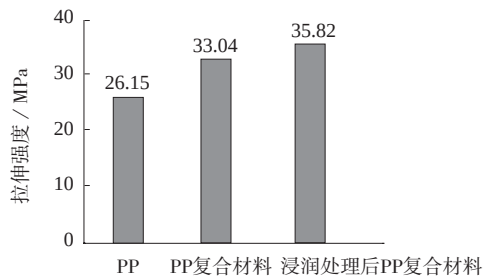


图3 PP及其复合材料的拉伸强度

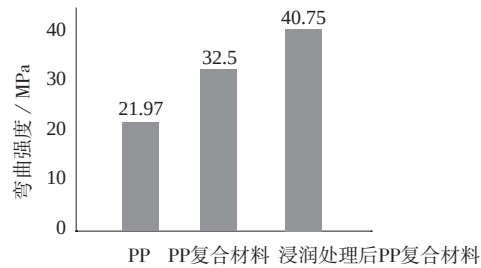


图4 PP及其复合材料的弯曲强度

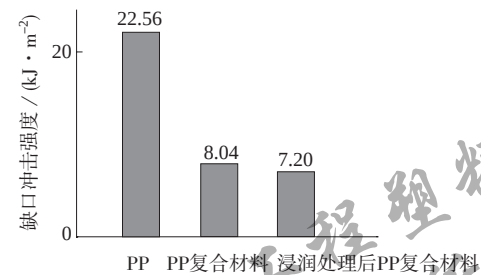


图5 PP及其复合材料的缺口冲击强度

3 结论

(1) 石墨烯的加入可以提高PP的热稳定性,其中经过超临界CO₂处理过的复合材料热稳定性更优,PP达到最大热失重速率时的温度从459.6℃提高到466.7℃。

(2) 石墨烯的填充使其复合材料的拉伸强度和弯曲强度有所提高,通过超临界二氧化碳浸润后的复合材料相比于未浸润的拉伸强度和弯曲强度分别从33.04 MPa提高到35.82 MPa和从32.50 MPa提高到40.75 MPa,拉伸强度提升8.4%,弯曲强度提升25.4%。

(3) 石墨烯的添加降低了复合材料的缺口冲击强度,从原来的22.56 kJ/m²降低到8.04 kJ/m²,超临界CO₂浸润剥离处理后的复合材料,同未浸润的复合材料相比,冲击强度降低到7.20 kJ/m²。分别降低了64.4%和10.4%

参考文献

- [1] 马文石,邓帮君. 纳米功能化石墨烯/室温硫化硅橡胶复合材料的制备与表征[J]. 复合材料学报,2011,28(4):40-45.
Ma Wenshi, Deng Bangjun. Preparation and characterization

of nano functionalized graphene / room temperature vulcanized silicone rubber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011,28(4):40-45.

- [2] Cai Dongyu, Song Mo. Recent advance in functionalized graphene / polymer nanocomposites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010,20(37):7906-7915.
- [3] Galpaya D, Wang Mingchao, Liu Meinan, et al. Recent advances in fabrication and characterization of graphene-polymer nanocomposites[J]. Graphene,2012,1(2):30-49.
- [4] Huang Xiao, Qi Xiaoying, Boey F, et al. Graphene-based composites[J]. Chemical Society Reviews,2012,41(2):666-686.
- [5] Yang Ming, Hou Ying, Kotov N A. Graphene-based multilayers:Critical evaluation of materials assembly techniques[J]. NanoToday,2012,7(5):430-447.
- [6] Xu Zhen, Gao Chao. In situ polymerization approach to graphene-reinforced nylon-6 composites[J]. Macromolecules,2010,43(16):6716-6723.
- [7] Istrate O M, Paton K R, Khan U, et al. Reinforcement in melt-processed polymer-graphene composites at extremely low graphene loading level[J]. Carbon,2014,78:243-249.
- [8] Wang Han, Xie Guiyuan, Zhu Zhenguo, et al. Enhanced tribological performance of the multi-layer graphene filled poly (vinyl chloride) composites[J]. Composites PartA: Applied Science and Manufacturing,2014,67:268-273.
- [9] Wang Han, Xie Guiyuan, Ying Zhe, et al. Enhanced mechanical properties of multi-layer graphene filled poly (vinyl chloride) composite films[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015,31(4):340-344.
- [10] Hu Nantao, Wei Liangming, Wang Yanyan, et al. Graphene oxide reinforced polyimide nanocomposites via in situ polymerization[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012,12(1):173-178.
- [11] Gao Yahui, Shi Wen, Wang Wucong, et al. Ultrasonic-assisted production of graphene with high yield in supercritical CO₂ and its high electrical conductivity film[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2014,53(7):2839-2845.
- [12] Wu Bin, Yang Xiaoning. A molecular simulation of interactions between graphene nanosheets and supercritical CO₂[J]. Colloid Interface Science,2011,361:1-8.
- [13] Mhike W, Focke W W, Mofokeng J P, et al. Thermally conductive phase-change materials for energy storage based on low-density polyethylene, soft-Fischer-Tropsch wax and graphite[J]. Thermochimica Acta,2012,527:75-82.