

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.06.008

PP/POE/GNP 导电复合材料的制备与性能研究 *

王选伦,姚伟鸿,解兴波,林进干,甘运亨

(重庆理工大学材料科学与工程学院,重庆 400054)

摘要: 用油酸钠/乙醇溶液、邻二氯苯、N-甲基吡咯烷酮对膨胀石墨进行表面处理和分散改性并制备了纳米石墨微片(GNP),研究了其效果,确定了油酸钠/乙醇溶液作为分散介质和表面改性剂。将由该处理剂制得的 GNP 以不同添加量添加到聚丙烯/聚烯烃弹性体共混树脂(PP/POE)中,制得 PP/POE/GNP 复合材料。测试表明,GNP 在基体中分散均匀,大部分达到纳米尺寸,与基体结合良好,复合材料的室温渗滤阈值为 9% 左右(对应 GNP 质量份数为 10 份),GNP 质量份数超过 10 份之后复合材料成为半导体,最低体积电阻率为 $3.6 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。当 GNP 质量份数为 20 份时,复合材料仍然保持较佳力学性能,材料破坏方式为脆性断裂。

关键词: 聚丙烯;导电;复合材料;石墨微片

中图分类号: TM243

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)06-0038-05

Study on Fabrication and Properties of PP/POE/GNP Conductive Nanocomposites

Wang Xuanlun, Yao Weihong, Xie Xingbo, Lin Jingan, Gan Yunheng

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: Sodium oleate-ethanol mixed solution, orthodichlorobenzene and 1-Methyl-2-pyrrolidinone were dividedly used for the surface treatment on the expanded graphite and the graphite nanoplatelets (GNP) were prepared. Then treatment effect was studied and sodium oleate-ethanol mixed solution was selected as the dispersion medium and surface modifier for the expanded graphite. Polypropylene/polyolefin elastomer/GNP composites with different contents of GNP were prepared using the sodium oleate as the treating agent. The measurements indicate that GNP are homogeneously dispersed in the polymer matrix, most of which are nano-size particles, and also bond well with the polymer matrix. The percolation value of the composites is about 9% (corresponding to the content of GNP being 10 phr). The composites become semi-conductor when the filler content is beyond 10 phr and the minimum volume resistance is $3.6 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$. The mechanical tests of the composites show that the composites maintain good mechanical properties when the content of GNP is 20 phr, and the failure mode of the composites is brittle fracture.

Keywords: polypropylene; conductive; composite; graphite nanoplatelet

高分子导电复合材料可用于燃料电池的电极、防腐涂层、电磁屏蔽等,为了改善材料的导电性能,需添加金属微粒、炭黑、石墨粉等导电填料^[1-2]。高分子导电复合材料的导电性能取决于导电填料的颗粒粒径、比表面积以及加工过程中颗粒的取向等。人们期望以较小的填料添加量获得高的导电性能,也就是材料具有较低的渗滤阈值,从而有利于材料的成型加工。因此,一些导电的碳纳米材料,比如碳纳米管、石墨烯、碳纳米纤维等被大量用于导电复合材料的制备^[3-5]。虽然也有一些关于炭黑、石墨填充聚合物的报道,但是由于填料处于微米级别,渗滤阈值一般在 15%~20% 之间,因此需要较高的添加量才能获得较好的导电性能。近年来,纳米石墨微片(GNP)作为一种新型的多功能填料逐渐引起重

视^[6]。GNP 通常由可膨胀石墨在高温下膨化处理制得的膨胀石墨(EG)在适当的介质中经超声波震荡破碎而制备。它的厚度比石墨烯略大,为厚度在 5~100 nm 范围内的多层石墨材料^[7]。相对于普通石墨,GNP 是纳米材料,因此更易于与塑料等均匀混合,并形成良好的界面结合,以较低的添加量获得优良的力学性能、导电性能、电磁屏蔽性能、润滑性能等,从而可以设计与制备高性能、多功能的复合材

* 重庆市科委自然科学基金项目(2010BB4086)、重庆理工大学大学生创新基金项目(62-01-61)

联系人:王选伦,副教授,博士,主要从事高分子材料改性及复合材料制备研究

收稿日期:2013-03-13

料。

聚丙烯(PP)作为五大通用塑料之一,具有较好的物理化学性能,在汽车工业、家用电器等许多领域有着非常广泛的用途。但是纯PP在性能上也有许多缺点,比如冲击性能差、不导电、摩擦系数大等,因此需对PP进行改性以提高其应用范围和价值。

在分子纳米复合材料的制备过程中,纳米填料的表面处理是一个重要的步骤,不同的表面处理剂对于纳米填料的分散效果具有重要的影响。笔者采用了油酸钠/乙醇溶液、邻二氯苯、N-甲基吡咯烷酮(NMP)3种处理剂,研究了不同处理剂对PP导电复合材料性能的影响,最后选用了环保处理剂油酸钠。由于PP/GNP复合材料的韧性较差,使用聚烯烃弹性体(POE)对复合材料进行增韧改性,制备了PP/POE/GNP的三元复合体系。研究了复合体系的导电和力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 牌号 HRV100, 熔体流动速率 21 g/10 min, 南非 Sasol 公司;

POE: 牌号 VM6202, 美国埃克森美孚公司;

可膨胀石墨: 270 μm , 膨胀倍率 200~350 mL/g, 青岛天和达石墨有限公司;

油酸钠: 化学纯, 西亚试剂公司;

邻二氯苯、NMP: 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: TSE-30A 型, 南京瑞亚弗斯特高聚物装备有限公司;

超声波清洗机: SB-100D 型, 宁波新芝生物科技股份有限公司;

注塑机: TTI-95G 型, 东华机械有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-5.5 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

电子万能拉力试验机: CNT6140 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6460LV 型, 日本电子株式会社;

电阻率测试仪: TH2681 型, 常州市同惠电子有限公司。

1.3 试样制备

(1)EG 表面处理及 GNP 的制备。

将可膨胀石墨置于 950 $^{\circ}\text{C}$ 高温炉中膨化

30~40 s 取出, 得到 EG。配置油酸钠的乙醇饱和溶液(其质量浓度约为 10%), 按配方称取 EG 倒入烧杯中, 倒入适量的油酸钠/乙醇溶液, 然后将烧杯置于磁力搅拌器上加热搅拌 0.5 h。搅拌后将烧杯在水浴中超声波震荡 2.5 h。最后将超声波粉碎制得的 GNP 抽滤, 在干燥箱中烘干, 烘干温度设定为 60 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) PP/POE/GNP 复合材料的制备。

取 90 份 PP 和 10 份 POE 组成基体树脂, 分别将 0.5 份、1 份、2 份、5 份、10 份、15 份和 20 份的 GNP 加入其中。在高速混合机中搅拌 1 min 后, 通过双螺杆造粒机组挤出造粒, 最后将 PP 改性粒料注射成型制得标准试样。工艺路线如图 1 所示。



图1 复合材料制备工艺流程图

1.4 性能测试

体积电阻率按 GB/T 1410-2006 测试, 当体积电阻率较低时用万用表测量;

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试, 用缺口制样机切 A 型 2 mm 缺口, 试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm;

用离子溅射仪对试样断面进行喷金处理后, 用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 表面处理剂的确定

首先以不同表面处理剂对 EG 进行表面处理, 研究了其效果。为了与油酸钠/乙醇溶液进行对比, 分别选用了 NMP 和邻二氯苯两种有机溶剂对 EG 进行表面处理, 工艺参数与前述油酸钠的相同, 都进行了长时间的超声波震荡处理, 然后与树脂共混、挤出造粒和试样注射成型。图 2 示出使用 3 种不同表面处理剂且 EG 添加量为 0.5 份时, PP/POE/GNP 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量。由图 2 可以看到, 采用邻二氯苯处理制备的试样的拉伸强度和拉伸弹性模量最大, 而 NMP 处理的试样在 3 种方法中最差。这主要是因为邻二氯苯对 EG 有较好的溶解能力, 所以超声波剥离分散效果最好, 得到的 GNP 更接近纳米级别, 微片厚度越小跟聚合物基体的结合效果就越好, 因此使用邻二氯苯处理得到的

GNP 具有最好的改性效果。但是邻二氯苯的毒性较大,对呼吸道等具有较大刺激性,不环保。而油酸钠的乙醇溶液既含有分散介质乙醇,又有油酸钠作为表面修饰剂,对 GNP 可以取得较好的分散和改性效果,制得的复合材料力学性能居中,而且油酸钠中的钠离子也有利于降低复合材料的体积电阻率^[8]。因此最后决定选用性能较好且较环保的油酸钠/乙醇溶液作为 GNP 的超声振荡介质和表面改性剂。

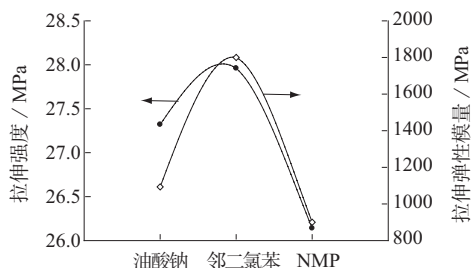


图2 用不同表面处理剂制得的复合材料的拉伸性能

2.2 复合材料的力学性能

图3是GNP添加量对复合材料力学性能的影响。在未填充GNP之前,添加10份POE增韧的树脂基体的拉伸强度为30.3 MPa,在填充GNP之后,拉伸强度总体呈下降趋势,先迅速下降,但在GNP为2份之后降幅减缓,在GNP为5份时又增加到27 MPa以上,在GNP为20份时最低,但仍能达24.3 MPa。纯PP的缺口冲击强度为2.5 kJ/m²,PP/POE共混树脂基体为6.25 kJ/m²,说明POE极大地提高了基体PP树脂的冲击韧性。可以发现,当填充GNP后,三元复合材料的冲击韧性并没有降低,而是有所提高。在GNP质量份数为1份时达到最大值7.9 kJ/m²,在GNP质量份数为10份之后,缺口冲击强度呈逐渐下降趋势至最小值为6.25 kJ/m²,依然大于PP的缺口冲击强度。

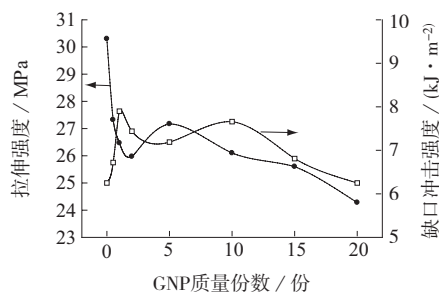


图3 GNP添加量对复合材料力学性能的影响

图4示出了GNP添加量对PP/POE/GNP复合材料断裂伸长率的影响。由图4可见,加入GNP后使复合材料的断裂伸长率急剧降低,大部分拉伸断裂试样的破坏为垂直于拉伸方向的断裂或呈现不

规则断面,断裂表面较光滑,说明材料的破坏形式主要为脆性断裂。

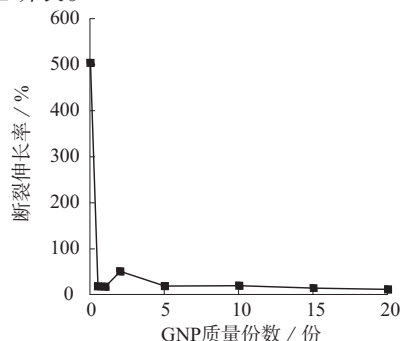


图4 GNP添加量对复合材料断裂伸长率的影响

复合材料的拉伸强度呈下降趋势是因为有些EG还是微米尺寸,该粒子的存在为基体提供了大量的应力集中点,使拉伸强度下降,但是拉伸强度的降幅随GNP填充量的增大降幅不大。另外,添加GNP后,复合材料冲击性能得到提高,这是因为POE在基体中担任了增韧角色,根据弹性体增韧机理^[9],POE作为橡胶相在体系中可以引发大量的小银纹和剪切带,小银纹和剪切带的存在可以使作用在试样上的能量在一定程度上被消耗掉,GNP作为无机刚性粒子填充其中,也起到增韧作用,机理与上述引发银纹增韧相同。因此,由于纳米级刚性粒子的增韧作用,填充了GNP的试样的缺口冲击强度与纯PP/POE试样相比并没有下降,反而有一定程度的提高。

2.3 复合材料的导电性能与微观形态

图5示出以油酸钠作为表面处理剂制备的GNP与PP,POE混合挤出造粒,最后经平板压机压片所得试样的体积电阻率与GNP添加量的关系。由图5可看出,PP/POE/GNP复合材料体系中,室温下导电渗滤阈值为9%左右(对应GNP填充量为10份)。当GNP质量份数小于2份时,试样的体积电阻率达到了测试仪的最大量程,为绝缘体,说明GNP添加量太少时,其不能相互接触,不能形成导电网络,复合材料依然是绝缘的;当其质量份数介于2~15份之间时,体积电阻率随GNP添加量增大而急剧减小;GNP质量份数为10份时复合材料的体积电阻率为 $3.16 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$,为 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 级是半导体材料,当GNP质量份数大于15份后,电阻率的变化减缓,GNP含量为20份时电阻率达到最低值为 $3.6 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$,与15份时的电阻率值 $7.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 相比,变化微小。这说明在GNP质量份数超过15份以后,GNP的质量浓度已

经非常高,基体中的 GNP 相互接近,搭接成导电通路网络。图 6 为含不同添加量的 GNP 的复合材料的 SEM 照片。图 6 d 显示了 GNP 质量份数为 20 份时,基体中 GNP 大小不一,呈空间随机分布,分散均匀密集,没有团聚现象,相互之间形成三维导电网络。在这个导电网络中,有的 GNP 直接搭接,有的则隔着薄薄的一层树脂,这时可通过隧道效应或电子跃迁形成连续的导电通路。一般认为,导电复合材料中的导电性是接触导电、场致发射、介质击穿和隧道效应 4 种机理综合作用的结果。在其它 3 个 SEM 照片中都可看到 GNP 与基体结合良好,图中有些 GNP 与基体间存在空洞,是低温脆断时 GNP 抽离所致。

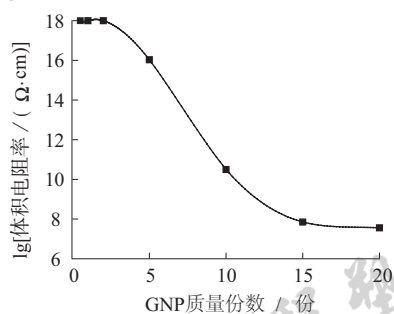
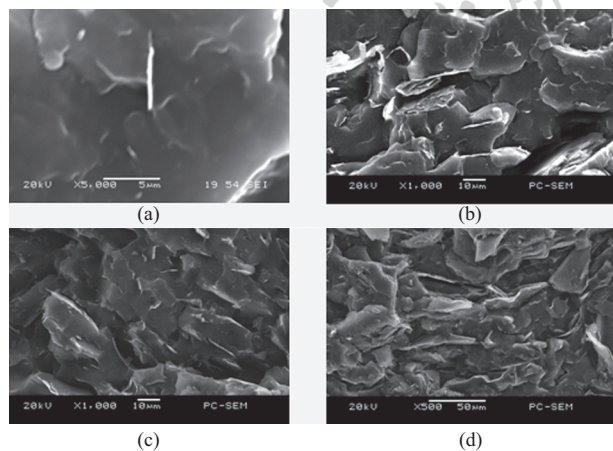


图5 复合材料导电性能与 GNP 添加量的关系



GNP 质量份数:a—1份;b—10份;c—15份;d—20份

图6 PP/POE/GNP复合材料的 SEM 照片

由图 6a 可以看出, GNP 分散良好, GNP 垂直插入基体中,厚度小于 500 nm,直径约为 5 μm。图 6 b 至 6 d 中,有的 GNP 未达到高度剥离,其厚度在 5 μm 左右,层状结构清晰可见, GNP 之间基体厚度在纳米到十几个微米之间,分散均匀。由图 6 还可知,通过油酸钠表面处理后, GNP 在超声波中借助高速震荡作用可以剥离到纳米厚度,如果 GNP 得到完全剥离,就能以更小的纳米尺寸较好地

与基体结合, GNP 数量的增加提高了微片相互搭接的几率,得到很低的导电渗滤阈值。但 GNP 在基体中以微米级存在,将造成较大的应力集中点,加上石墨的层间相互作用力很弱,容易导致复合材料力学性能降低。

3 结论

(1) 邻二氯苯对 EG 改性效果最好,油酸钠的乙醇溶液作为 EG 的表面处理剂具有较好分散改性效果,而且较邻二氯苯环保。

(2) 由油酸钠 / 乙醇溶液制备的 GNP 在 PP / POE / GNP 复合材料中的分散良好,大部分达到纳米尺寸,与基体结合良好,复合材料的室温渗滤阈值为 9% 左右(对应 GNP 质量份数为 10 份), GNP 质量份数超过 10 份后复合材料成为半导体,最低体积电阻率为 $3.6 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。GNP 质量份数为 20 份时的复合材料仍然保持较佳的力学性能,材料破坏方式为脆性断裂。

参考文献

- [1] Jin J, Leesirisan S, Song M. Electrical conductivity of ion-doped graphite / polyethersulphone composites[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70:1 544-1 549.
- [2] 许晶玮,庞浩,胡美龙,等. 高分子 / 石墨复合材料的制备与导电性能的研究进展 [J]. 化学通报, 2007(8):577-580.
Xu Jingwei, Pang Hao, Hu Meilong, et al. Progresses of fabrications and conduction properties of the polymer graphite composites[J]. Chemistry Online, 2007(8):577-580.
- [3] Kim J Y, Han S I, Hong S. Effect of modified carbon nanotube on the properties of aromatic polyester nanocomposites[J]. Polymer, 2008, 49:3 335-3 345.
- [4] Chen Guohua, Wu Dajun, Weng Weigui, et al. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites[J]. Carbon, 2003, 41:579-625.
- [5] Kim S, Do I, Drzal L T. Thermal stability and dynamic mechanical behavior of exfoliated graphite nanoplatelets-LLDPE nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2010, 31(5):755-761.
- [6] 张洪艳,王海泉,陈国华. 新型导电填料—纳米石墨微片 [J]. 塑料, 2006, 35(4):42-45.
Zhang Hongyan, Wang Haiquan, Chen Guohua. A new kind of conducting filler-graphite nanosheets [J]. Plastics, 2006, 35(4):42-45.
- [7] Viculis L M, Mack J J, Mayer O M, et al. Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets [J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15:974-978.
- [8] 应宗荣,胡媛,陈辉,等. 聚丙烯 / 石墨复合材料的导电与阻燃性能研究 [J]. 中国塑料, 2006, 20(11):62-65.
Ying Zongrong, Hu Yuan, Chen Hui, et al. Electrical conductivity

and flame-retardancy of polypropylene / graphite composites[J].

China Plastics, 2006, 20(11):62-65.

[9] 王国全,王秀芬. 聚合物改性(第二版)[M]. 北京:中国轻工业

出版社,2012:28.

Wang Guoquan, Wang Xiufen. Polymer Modification (Second Edition)[M]. Beijing:China Light Industry Press, 2012:28.

欢迎订阅 2013 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明
订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等 26 项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2013 年定价 15 元/期,全年 180 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获 6 项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2013 年定价 15 元/期,全年 90 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2012 年底共 40 卷 278 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2012 年底共 21 卷 89 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款单位:山东济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编:250031 传真:(0531)85947355

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

银行汇款:

户 名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986~1989	16	0.825	13.2	19
1990~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	168(两本)
2011	12	15	180	192(两本)
2012	12	15	180	180(单册)
2013	12	15	180	180(单册)
合计	248		1230(优惠)	1330(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号~1998	9	3	27	33
1998~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	96
2012	6	15	90	90(单册)
2013	6	15	90	90(单册)
合计	95		630(优惠)	680(优惠)