

PP/SEBS 基导电复合材料的研制

刘勇刚 刘素琴 李晓刚 郭小义 黄可龙

(中南大学化学化工学院,长沙 410083)

摘要 以聚丙烯(PP)和(苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯)共聚物(SEBS)的共混物为基体材料,通过掺杂炭黑和碳纤维,用开炼法制备了一种高电导率的导电复合材料,其体积电阻率小于 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$,并作为集流体材料应用于全钒氧化还原液流电池。

关键词 导电复合材料 炭黑 碳纤维 体积电阻率

全钒氧化还原液流电池是一种独特的化学电源,它的电解液含有 2 mol/L 的硫酸溶液,且正极电解液中存在强氧化性的五价钒离子,腐蚀性极强^[1]。在钒电池中,集流体的作用在于收集电流和隔离正负极电解液,这要求集流体材料不仅要有优良的导电性和力学性能,还要有强的抗腐蚀性。高电导率的导电高分子复合材料则能满足上述要求。

在目前有关导电复合材料的报道中,大部分是关于抗静电材料和电磁波屏蔽材料,大都以聚丙烯(PP)、高密度聚乙烯(HDPE)和(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)等作为基体树脂,掺杂炭黑、碳纤维等导电介质制备而成,其体积电阻率较高,而有关高电导率的导电复合材料鲜见报道^[2~4]。

PP和(苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯)共聚物(SEBS)都是常用的高分子材料,二者的溶解度参数接近,相容性好,SEBS能在用量为20%~70%时与PP共混,形成连续的互穿网络结构的共混物^[5]。这种共混物在结构上存在立体网状的相界面,这种界面非常有利于炭黑类导电介质在两相界面上分布,形成完整的空间导电网络,非常利于制备高电导率的导电复合材料^[6]。

笔者以PP/SEBS共混物为基体树脂,通过掺杂炭黑和碳纤维,制备出导电性能优异的导电复合材料,该材料具备良好的抗腐蚀性,并作为集流体材料成功地应用于全钒氧化还原液流电池。

1 实验部分

1.1 原材料

碳纤维:T300,日本东丽公司;

炭黑:N750,四川自贡炭黑厂;

PP: PPH-XD-045,巴陵石油化工有限公司;

SEBS: YH502,巴陵石油化工有限公司;

钛酸丁酯:分析纯,无锡市民丰试剂厂。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机:SJSH-30型,南京橡塑机械广;

双辊筒炼塑机:SK-160B型,上海橡胶机械广;

半自动压力成型机:YX-50(D)型,上海西玛伟力橡塑机械有限公司;

万能测试仪:AG-1型,日本SHIMADZU公司;

四探针电阻测试仪:SDY-4型,广州半导体材料研究所;

扫描电子显微镜(SEM):X-650型,日本日立公司。

1.3 试样制备

将一定配比的PP和SEBS加入双螺杆挤出机,在螺杆转速120 r/min、挤出温度160~200℃条件下挤出。然后将定量的基体树脂倾入双辊筒炼塑机内,混炼至均匀成片,再均匀地加入炭黑与碳纤维,控制塑炼时间为15 min左右。将塑炼后的复合材料装入模具中硫化,硫化温度控制为140~180℃,预热10 min,在压力8~10 MPa下热压15 min,保压冷却15 min后脱模,即得到所需导电复合材料。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试;冲击性能按GB/T 1043-1993测试。

2 结果与讨论

2.1 PP/SEBS共混物的力学性能

PP的硬度较高,而SEBS是一种弹性良好的增韧剂,PP/SEBS共混物兼具两者的优点。表1为SEBS含量对PP/SEBS共混物拉伸性能的影响。

从表1可以看出,随SEBS含量的增加,PP/SEBS共混物的拉伸强度由85.6 MPa降至73.0 MPa,拉伸断裂应力由25.0 MPa降至14.1 MPa,断裂伸长率却由11.1%提高到632.6%。SEBS的加

表 1 SEBS 含量对 PP/SEBS 共混物力学性能的影响

项 目	SEBS 含量 / %				
	0	5	10	15	20
拉伸强度 / MPa	85.6	84.6	72.1	74.2	73.0
拉伸断裂应力 / MPa	25.0	15.8	14.8	14.9	14.1
断裂伸长率 / %	11.1	154.2	248.5	387.9	632.6

入增强了共混物的韧性, 但拉伸强度有所降低^[7]。这是由于 SEBS 使 PP 的结晶度有所降低, 造成了共混物力学性能下降。

图 1 为 SEBS 含量对 PP/SEBS 共混物缺口冲击强度的影响。由图 1 可看出, 随着 SEBS 含量的升高, PP/SEBS 共混物的冲击强度急速上升。当 SEBS 含量为 20% 时, 缺口冲击强度提高了近 10 倍。

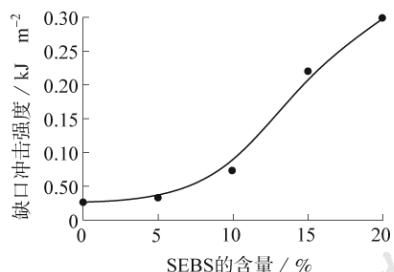


图 1 SEBS 含量对 PP/SEBS 共混物缺口冲击强度的影响

综合考虑 SEBS 含量对 PP/SEBS 共混物性能的影响, 在共混物中 PP 与 SEBS 的配比应控制在 4:1 左右。这既能保证共混物有一定的力学强度, 又能保证其有良好的延展性, 具备良好的加工性能。

2.2 PP/SEBS 复合材料的导电性能

在制备导电高分子复合材料时, 采用的导电介质多为炭黑、金属粉末和碳纤维等, 复合材料的电阻率可以在较大的范围内调整。在全钒氧化还原液流电池中, 电解液腐蚀性强, 这就要求导电介质必须有强的抗腐蚀性, 因而只能选用抗腐蚀性强的碳素类导电介质。

从导电复合材料的导电机理考虑, 要制备出高电导率的复合材料, 必须全面考虑材料的近程导电能力与远程导电能力, 具备良好的远近期导电能力的复合材料才能具有良好的导电性能。笔者采用炭黑与碳纤维作为导电介质, 炭黑主要是用于提高基体树脂的导电能力, 从而改善复合材料的近程导电能力; 而碳纤维则是为了确保复合材料的远程导电能力, 即通过碳纤维彼此搭接形成导电性能优良的空间导电网络^[8]。图 2 为碳纤维含量对复合材料体积电阻率的影响。

由图 2 可见, 当碳纤维的含量达到 40% 时, 复合材料的体积电阻率才比较理想, 而 10% 的炭黑加

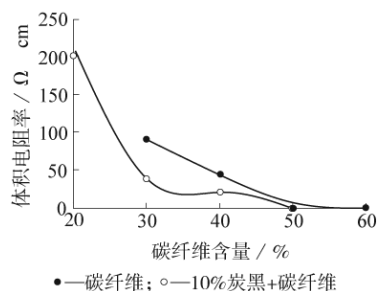


图 2 碳纤维含量对复合材料体积电阻率的影响

上 30% 的碳纤维可使复合材料的体积电阻率降至 $50 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。可以发现炭黑和碳纤维的复合对降低复合材料的体积电阻率起到了一种协同促进作用, 效果远胜于添加单一的导电介质^[9]。当添加 10% 炭黑和 50% 碳纤维时即可使复合材料的体积电阻率低于 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$, 已达到全钒氧化还原液流电池中集流体材料的应用要求。

2.3 集流体成型工艺参数对复合材料性能的影响

在复合材料的加工过程中, 塑炼阶段加工的温度过高或时间过长, 基体树脂会被塑化过度, 复合材料的力学性能变差; 但如果温度过低或时间过短, 则导电介质在基料中的分散不均匀, 导致复合材料的电导率下降。

图 3、图 4 分别为塑炼温度、硫化温度对 PP/SEBS 复合材料体积电阻率的影响。

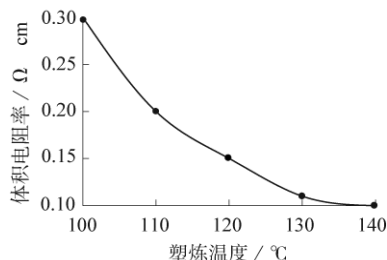


图 3 塑炼温度对 PP/SEBS 复合材料体积电阻率的影响

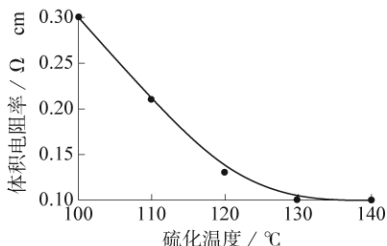


图 4 硫化温度对 PP/SEBS 复合材料体积电阻率的影响

在图 3、图 4 中, 在 $100 \sim 140^\circ\text{C}$ 内, 复合材料的体积电阻率随塑炼温度和硫化温度的升高而大幅降低。这是因为随着温度的升高, PP/SEBS 复合材料出现玻璃化转变, 开始变软, 在 $130 \sim 140^\circ\text{C}$, 导电介质在基体树脂中充分分散, 构建出较完整的导电网络。

络,复合材料的体积电阻率大幅下降。

图5为塑炼时间对PP/SEBS复合材料电导率的影响。

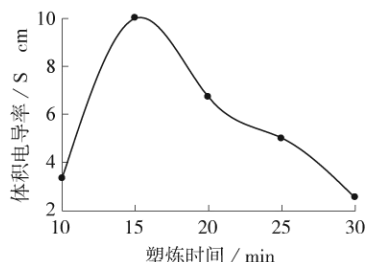


图5 炼塑时间对PP/SEBS复合材料电导率的影响

塑炼时间对复合材料的电导率也有较大的影响,时间过短则炭黑与碳纤维在基体树脂内得不到充分的分散,复合材料导电性差;时间过长,则炭黑与碳纤维自身的结构都被破坏,复合材料的电导率将急剧下降。由图5可见,15~20 min的塑炼时间最为适宜。

图6为硫化温度对PP/SEBS复合材料拉伸强度的影响。

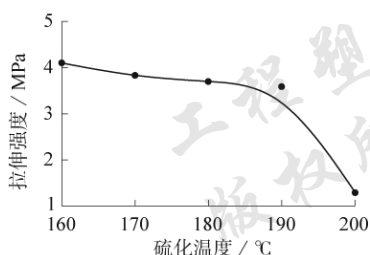
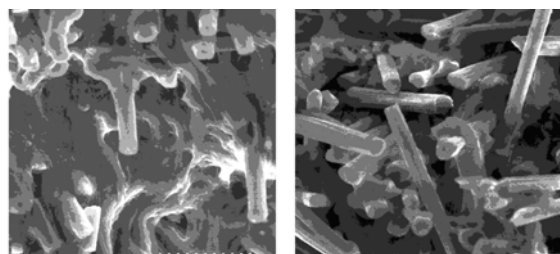


图6 硫化温度对PP/SEBS复合材料拉伸强度的影响

由图6可见,当温度超过190℃时,PP/SEBS复合材料的拉伸强度有较大的降低。这是因为硫化温度过高时,复合材料塑化过度,拉伸强度下降,加工性能变差,此时SEBS与PP的结构都遭到破坏。

2.4 PP/SEBS复合材料的SEM观察

图7是所制备的PP/SEBS导电复合材料的断面SEM照片。在图7a中,炭黑的加入量为10%,碳纤维的加入量为30%,可看到碳纤维与基体树脂材料很好的粘结在一起,掺杂了炭黑的PP/SEBS也表现出较好的连续性。在图7b中,由于碳纤维的加入量为50%,基体树脂量较少,不像图7a那么连续,复合材料的主要成分为碳纤维,且碳纤维彼此间交错搭接,形成良好的立体导电网络,大幅地提高了复



(a) (b)

a—含10%炭黑和30%碳纤维; b—含10%炭黑和50%碳纤维

图7 PP/SEBS导电复合材料断面SEM照片

合材料的导电能力。

3 结论

以PP/SEBS共混物作为基体树脂,复合掺混炭黑与碳纤维,用开炼法制备出导电性能优良的导电复合材料,其体积电阻率小于 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$,并作为集流体材料成功地应用于全钒氧化还原液流电池,同时也为其它领域内惰性电极材料的选择提供了一种新思路。

参考文献

- 1 Skyllax-Kazados M, Kasherman D, Hong R, et al. Characteristics and performance of 1 kW Vanadium Redox Battery et al. Power Sources, 1991, 35: 399
- 2 Gprdeuev S A, Ferreira J A, Bemardo C A, et al. A promising conductive material: highly oriented polypropylene filled with short vapour-grown carbon fibres. Materials Letters, 2001, 51: 32
- 3 吕广宏,李晓天,刘宝璋,等. CF/ABS树脂复合材料制备工艺对导电性能的影响及对屏蔽性能的理论预测. 复合材料学报, 1996, 13(2): 1
- 4 余钢,章明秋,曾汉民. PTC型炭黑/聚烯烃导电复合材料加工工艺的研究. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(3): 111
- 5 Veenstra H, Van Lent B J J, VanDam J, et al. Co-continuous morphologies in polymer blends with SEBS block copolymers. Polymer, 1999, 40: 6661
- 6 Ikkala O, Tiitu M, Tanner J, et al. Blends of thermoreversible gels of polyaniline with thermoplastic elastomers: Co-continuous melt processible polymer structures. Synthetic Metals, 1999, 102: 1248
- 7 杨军忠,周春怀,王延伟. PP/PS/SEBS三元共混物的研究. 中国塑料, 2000, 14(11): 32
- 8 Thongruang W, Spontak R J, Balik C M. Bridged double percolation in conductive polymer composites: an electrical conductivity, morphology and mechanical property study. Polymer, 2002, 43: 3717
- 9 Thongruang W, Spontak R J, Balik C M. Correlated electrical conductivity and mechanical property analysis of high-density polyethylene filled with graphite and carbon fiber. Polymer, 2002, 43: 2279

PREPARATION OF HIGH CONDUCTIVE COMPOSITE BASED ON PP/SEBS

Liu Yonggang, Liu Suqin, Li Xiaogang, Guo Xiaoyi, Huang Kelong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT Based on polypropylene(PP) and styrene /ethylene/butadiene/styrene copolymer(SEBS) , through doping conductive carbon black and carbon fiber, a high-conductive composite is successfully produced, whose volume resistivity is below $0.1\ \Omega\cdot\text{cm}$. The composite can be used in vanadium redox flow battery.

KEYWORDS conductive composite, carbon black, carbon fiber, volume resistivity

纳米 PET 啤酒瓶产业化尚需扶持

如今,巨大的市场容量和销售利润吸引各国积极开发聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET) 啤酒瓶,以替代传统玻璃啤酒瓶,进而占领这一巨大消费市场,我国在纳米 PET 啤酒瓶的应用研究方面也取得了不俗成绩。不过中国石油大学研究员柯扬船却表示,虽然纳米材料在 PET 啤酒瓶方面的应用有着广阔的前景,但真正实现产业化还有很多工作要做,还需要各方面的支持和配合。

目前我国 PET 产量已达到 800 万 t/a,成为世界第一聚酯生产大国。我国啤酒产量每年为 2 300 万 t 左右,但现在啤酒包装绝大多数仍然采用玻璃瓶,PET 瓶灌装啤酒数量不超过 3 亿 ~5 亿只/a,因此这一消费市场的空间非常广阔。

当前国内引进的 PET 生产线多为 3 层或多层共挤,生产的绝大多数 PET 瓶达不到灌装啤酒的要求,即使能够灌装啤酒,成本也偏高,每只为 1.2 元,与玻璃啤酒瓶每只 0.56 元的价格相比显然不经济。为此,我国开展了聚合物/层状硅酸(及无机) 盐纳米复合材料的研究,并取得了理论研究和工业开发的突破性进展,尤其是系列固态化纳米前驱体应用于 PET 啤酒瓶的技术,可大大降低 PET 啤酒瓶成本,达到每只 0.6 元。而且加入纳米材料的 PET 啤酒瓶密封性好,可以有效阻隔氧气、二氧化碳,且便于回收。柯扬船说,他们目前正在开展进一步的研究工作,以彻底解决纳米粒子的分散途径问题。

我国纳米材料研究起步虽晚但发展很快,有些方面的研究工作处于国际先进水平。但柯扬船认为,纳米技术作为一种新技术不可能包罗万象,不能什么都冠以纳米的头衔。就纳米塑料而言,只有纳米材料完全分散到塑料中成为纳米相形态并产生出相应效应的材料才叫纳米塑料。柯扬船表示,

现在他们最迫切的是找到专门生产啤酒瓶吹塑整套设备的专业厂家进行合作,以加快纳米 PET 啤酒瓶成果的产业化进程。另外,塑料瓶灌装啤酒现在都是企业行为,不利于管理,国家应尽早制定有关的统一标准。

(彭丽)

法国时兴易开启塑料袋

目前,市场上食品包装广泛使用流水包装机形式焊封的聚丙烯或聚酰胺薄膜塑料袋,如果不撕破袋口,便没有任何办法打开袋子将里面的东西倒出来,也就谈不上多次封闭袋口了。而采用法国 ETIK OUEST 公司新发明的 ETIK TACK 标签作塑料包装的封口材料,便可以轻而易举地解决这一难题。

ETIK OUEST 公司发明的这种创新性的印刷标签,可以在生产线上像普通标签一样快速贴在塑料袋的任何位置上。该标签带有一个可开启的小洞,内连一个攫握孔,该攫握孔同时紧贴在塑料袋预设的开口上,打开标签便同时打开了塑料袋。由于采用了该公司注册的一项专利技术,塑料袋开口的四周得到保护,不会被任意撕破。这种标签同时适用于较薄的塑料薄膜,不仅可在流水包装机焊封的塑料袋上使用,也可用在异型容器上作为封口,甚至可在纸质或铝质包装上作为封口装置使用。

该装置适合于干燥的产品包装,也适用于在不同大气压下包装的产品。消费者可以打开封口,倾倒里面的东西,也可以直接用手拿取袋中物品,之后还可以多次封闭开口使剩余的食物避免受潮或被污染。该装置完全密封塑料袋开口,最多可开闭 10 次以上。

这种塑料袋包装适用于糖果、花生、面条等食品,使用 ETIK TACK 标签式开口装置虽然增加了成本,但给消费者提供了很大的方便,因而在市场上十分受欢迎。

(梁雨清)

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名 _____ 单位 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ 邮政编码 _____

欲获得《工程塑料应用》_____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031