

LDPE/石墨导电复合材料的研究

杨永芳 刘敏江

(天津科技大学化工系,天津 300222)

摘要 为了制备具有低渗滤阈值的导电复合材料,通过溶液插层法,选用三种不同的导电填料(石墨、膨胀石墨、膨化石墨),引入马来酸酐接枝聚乙烯,制备低密度聚乙烯/石墨导电复合材料。导电填料的结构对复合材料的电性能和力学性能有很大的影响,其中膨化石墨可使复合体系具有较低的导电渗滤阈值,但复合材料的力学性能较差。

关键词 低密度聚乙烯 石墨 导电复合材料

聚乙烯(PE)作为通用塑料,以产量大、性能好及价格低廉等优点而得到广泛应用。PE的体积电阻率较高,可用作良好的电绝缘材料。但其塑料制品在生产、运输、使用过程中会产生静电,使产品易吸尘,不易成型加工,还可能因静电而引起燃烧、爆炸事故,因此开发功能性导电高分子材料具有重要的意义和非常广阔的应用前景。

通常导电高分子材料分为两类:一类是结构型导电高聚物,即那些高分子本身经过掺杂之后具有导电功能的聚合物,目前虽有生产但因价格昂贵而使其应用受到限制;另一类是复合型导电高分子材料,即把导电物质如各种金属纤维、石墨、碳纤维、炭黑等添加到高分子材料基体中而形成的多相复合材料,它具有质轻、易成型、成本低、可在大范围内通过调节导电物质的用量来改变材料的电性能、易于大规模生产等优点而被广泛应用于抗静电、电磁屏蔽等许多领域。

石墨作为导电填料,较之常用的炭黑具有导电性好、摩擦损耗小、污染小等优点,因而在导电高分子材料中具有重要应用价值^[1],特别是近年来在导电高分子材料中,利用纳米技术中插层聚合合法制备具有低渗滤阈值的含有层状结构导电填料(层状石墨)的导电高分子材料成为人们关注的“热点”^[2,3]。

笔者采用溶液插层法研究了三种不同结构的石墨、膨胀石墨、膨化石墨对低密度聚乙烯(LDPE)基复合材料力学性能和电性能的影响,试图制备出具有低渗滤阈值的LDPE/石墨导电复合材料。

1 实验部分

1.1 原材料

LDPE:112A型,北京燕山石化公司;

马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH):接枝率1%,自制;

天然鳞片石墨:300 μm(50目),碳含量99%,

天津开发区乐泰化工有限公司;

可膨胀石墨:平均粒径300~500 μm,山东古玉公司;

无水乙醇:分析纯,天津市四通化工厂;

甲苯:分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;

浓硝酸:天津市化学试剂二厂;

浓硫酸:市售。

1.2 主要设备及仪器

压力成型机:SL-45,上海第一橡胶机械厂;

平板硫化机:257,国营青岛化工机械厂;

制样机:承德试验机总厂;

拉力测试仪:XLL-50型,广州材料试验机厂;

超高阻计:ZC43型,上海第六电表厂;

氧指数测定仪:HC900-2型,江宁县方山分析仪器设备厂。

1.3 试样制备

(1) 膨胀石墨的制备 在搅拌和冷却的情况下,按4:1的比例配置浓硫酸-浓硝酸混合液,并将其慢慢倾倒入装有天然鳞片石墨(以下简称石墨)的烧杯中,静置24 h,然后将石墨滤出,水洗至pH值大于5,在90℃下烘干2~3 h。将干燥好的石墨放入800℃的电炉内快速膨胀1 min,即得膨胀石墨,其膨胀倍数为150%~200%。

(2) 膨化石墨的制备 将可膨胀石墨置于800℃高温炉中膨化,制得膨化石墨。

(3) 溶液插层法 将石墨、膨胀石墨、膨化石墨三种导电填料分别分散于甲苯中配成一定浓度的悬浮分散液;将LDPE、PE-g-MAH和甲苯置于三颈瓶中,加热至回流温度,待其完全溶解后,滴加入配好的悬浮液,然后保持回流一定时间,停止加热,待温

度降至 60℃时, 加入沉淀剂使产物析出。经抽滤和干燥, 得到一定配比的 PE/PE-g-MAH/石墨(膨胀石墨、膨化石墨) 复合物粉料。

(4) 制样 将复合物粉料用平板硫化机在 160℃、15 MPa 条件下压片, 即得厚度 1 mm 的试样。

1.4 性能测试

电性能按 GB 1410-89 测试, 其中体积电阻 $R_v \geq 1 \times 10^8 \Omega$ 时, 用高阻计测试; $R_v \leq 1 \times 10^8 \Omega$ 时用兆欧表或万用表测试;

力学性能按 GB/T1040-1992 测试。

2 结果与讨论

2.1 导电填料含量对材料力学性能的影响

表 1~表 3 分别列出石墨、膨胀石墨和膨化石墨三种导电填料含量对材料力学性能的影响。

表 1 石墨含量对材料力学性能的影响

项 目	石墨含量/份							
	4	8	12	16	20	30	40	50
拉伸强度/MPa	10.49	9.71	10.69	11.36	11.48	11.54	11.58	11.69
断裂伸长率/%	330	114	90	70	60	50	38	36

表 2 膨胀石墨含量对材料力学性能的影响

项 目	膨胀石墨含量/份									
	4	8	12	16	20	25	30	35	40	45
拉伸强度/MPa	10.4	9.84	10.38	10.42	10.46	10.58	10.67	10.80	10.95	11.36
断裂伸长率/%	285	110	80	70	68	56	50	46	26	20

表 3 膨化石墨含量对材料力学性能的影响

项 目	膨化石墨含量/份				
	5	10	15	20	30
拉伸强度/MPa	7.55	7.38	7.42	7.69	7.95
断裂伸长率/%	64	39	20	16	12

由表 1~表 3 可看出, 复合材料的拉伸强度随着石墨、膨胀石墨、膨化石墨含量的增加先降低而后又提高。这是因为, 当石墨、膨胀石墨、膨化石墨含量很少时, 石墨粒子作为分散相, 实际上是被分割在基体树脂构成的连续相中, 如同海中的岛屿。假定填料粒子之间没有空洞或气泡而完全充满基体树脂, 在受力截面上基体树脂的面积必然小于连续树脂构成的材料, 在外力作用下基体树脂从填料粒子表面被拉开, 因承受外力的总面积减小, 所以填充石墨复合材料的拉伸强度比 LDPE 有所降低, 随着石墨含量的增加, 石墨在体系中所占体积比增大, LDPE 的相对含量减少, 承力部分减少, 复合材料的拉伸强度逐渐降低。随石墨含量继续增加, 当其粒子作为具有表面活性的粒子与若干 LDPE 大分子相接触达到一定程度时, 石墨与 LDPE 分子链之间产

生足够多的交联结构, 使链滑移变得困难, 材料拉伸强度提高。当达到某一值后, 石墨含量继续增加, 与 LDPE 大分子链相作用的石墨粒子越多, 材料的拉伸强度就越高。在宏观上表现为随着石墨含量的增加, 复合材料的拉伸强度降到一最低值后又缓慢提高。

对于石墨、膨胀石墨、膨化石墨而言, 由于它们自身的结构不同, 所以对复合材料拉伸强度的影响也不同。填充石墨的 LDPE 复合体系的拉伸强度比填充膨胀石墨复合体系的拉伸强度高, 而填充膨胀石墨复合体系的拉伸强度又高于填充膨化石墨的复合体系。从结构上考虑, 在制备膨胀石墨、膨化石墨过程中, 采用了浓硫酸和浓硝酸的酸化处理, 致使石墨表面层中的碳原子被氧化, 这些基团与基体树脂中的 PE-g-MAH 的活性基团发生反应, 使之与基体树脂有较好的相容性。另一方面, 膨胀石墨、膨化石墨体积较大, 表面积也较大, 因此与基体树脂的接触几率较大, 因而在基体树脂中形成的缺陷也多。综合考虑这两方面的因素, 形成的缺陷占主要因素, 因此填充石墨复合体系的力学性能最好。而填充膨化石墨时, 由于其体积的大幅度膨胀, 在其内部的石墨层间有较多的空洞与缺陷, 且石墨层间距增大, 如果 LDPE 在其内部形不成连续的基体, 则由于膨化石墨内部的疏松结构也使其力学性能降低。由于膨化石墨的体积远远大于膨胀石墨的体积, 因而与基体的接触几率更大, 形成的缺陷也更多, 使膨化石墨复合体系的力学性能远低于另两种复合体系。

2.2 导电填料含量对材料电性能的影响

图 1 示出三种导电填料对材料电性能的影响。如图 1 所示, 随着石墨、膨胀石墨、膨化石墨含量的增加, 复合材料的体积电阻 R_v 下降, 但体积电阻不是随着石墨、膨胀石墨、膨化石墨含量的增加成比例地下降。当石墨含量较低时, 随石墨含量的增加, 体系的体积电阻略有下降, 从曲线上看这一段比较平坦, 复合体系仍表现为绝缘性质; 当石墨含量增加到

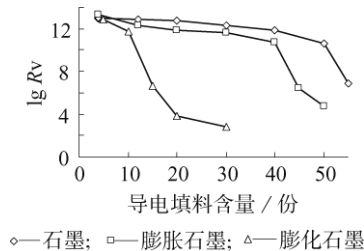


图 1 三种导电填料对材料电性能的影响

一定值时,体系的体积电阻急剧下降。石墨含量的微小变化会引起体系体积电阻的显著变化,这种现象称为渗滤效应,石墨含量的这一临界值称为渗滤阈值,体积电阻的急剧下降表明复合体系内开始形成导电通路。

在石墨填充 LDPE 复合体系中,导电性主要是石墨提供的。石墨的结构与性能对复合体系的导电性起着主要作用。由图 1 可见,填充膨化石墨的复合体系的体积电阻明显低于填充膨胀石墨的复合体系,而填充膨胀石墨的复合体系的体积电阻又低于填充石墨的复合体系。这是由于膨化石墨的比表面积最大,体积也最大,PE-g-MAH 的马来酸酐基团与膨化石墨层片上带有的羟基、羰基、羧基之间的极性相互作用,以及膨化石墨网络空隙的物理吸附作用,使得 PE-g-MAH 分子能够插入膨化石墨片层之间和空洞之中,并在冷却后起支撑和固定作用,从而形成导电通路,所以其导电性能最好。石墨则由于比表

面积和体积较小,粒子相互接触几率小,不易形成导电通路,而膨胀石墨的比表面积和体积均大于石墨,其复合体系的导电性能也就优于石墨复合体系。

3 结论

(1) 随着石墨、膨胀石墨、膨化石墨含量的增加,LDPE/石墨复合材料的拉伸强度先降低后又提高,断裂伸长率则急剧降低。

(2) 三种导电填料填充的 LDPE 复合材料中,导电性优劣的顺序为:膨化石墨 > 膨胀石墨 > 石墨。

(3) 导电填料的结构和性能对导电复合材料的导电性能有显著影响。

参考文献

- 1 陈晓梅,全成子,沈经纬,等.聚丙烯/石墨导电复合材料的制备与表征.中国塑料,2001(9):40
- 2 陈光明,李强,漆宗能,等.聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究.高分子通报,1999(4):1
- 3 潘玉洵,于中振,欧玉春,等.尼龙 6/石墨纳米导电复合材料的制备与性能.高分子学报,2001(1):42

STUDY ON LDPE/GRAPHITE CONDUCTIVE COMPOSITES

Yang Yongfang, Liu Minjiang

(Department of Chemistry, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT In order to produce the conductive composites with low percolation, three different structural conductive fillers graphite, self-made expanded graphite, expanded graphite were selected and PE grafted with MAH was added. As the result, the conductive fillers' structure has a great influence on LDPE/graphite conductive composites' conductive property and mechanical property. The composites composed of expanded graphite have the lowest percolation threshold, but the composites' mechanical property is low.

KEYWORDS low density polyethylene, graphite, conductive composite

新型增强编织树脂管面世

一种广泛应用于造船、机车制造等工业使用的增强编织树脂管最近在河北景县尼龙树脂管厂研制成功,并投放市场。

目前,我国造船等行业普遍使用的增强编织树脂管大都依靠进口。该厂会同有关科研院校瞄准国外同类产品的技术指标进行攻关。经过 1 年多的反复研制,终于取得成功。新型增强编织树脂管具有柔软性好、冲击强度高、断面不变形、使用寿命长等特点。该产品的爆破压力达 100 MPa,工作压力达 35 MPa,各项技术指标均达到或部分超过国外同类产品标准。新产品的研制成功填补了国内树脂管产品的一项空白。

(林琳)

巨化纳米 PVC 工业试验通过鉴定

浙江省重点技术创新项目——巨化股份公司电化厂“纳米碳酸钙原位聚合 PVC 树脂的工业性试验”,日前顺利通过了浙江省经贸委组织的鉴定,这标志着该厂生产的纳米 PVC 塑料即将投放市场。

巨化电化厂的科研人员采用了杭州华纳化工有限公司提供的纳米碳酸钙微乳化技术及原位聚合技术,在 100 L 聚

合釜上先后研究了纳米碳酸钙用量对树脂颗粒形态的影响、用量与分散剂用量的匹配,用量对聚合过程及聚合反应过程的影响等,并对配方及操作条件进行了优化。根据小釜试验的结论,又在 30 m³ 工业化装置上试生产了 14 釜。试生产表明,工艺控制过程平稳,完全实现密闭入料,产品的白度及表观密度分别提高了 7% 和 8%。经杭州天一塑胶公司等单位试用表明,在同等配方和工艺条件下,用纳米 PVC 制成的管材在产品质量、外观和使用效果上都优于普通 PVC;树脂加工时,流动性能好,主机电流下降 10% 左右,可较大幅度降低能耗,提高经济效益。

(赵永春)

河北开发成功新型聚乙烯管材

一种广泛应用于地板采暖技术的新型聚乙烯管材,日前在河北武邑德鑫塑料管材有限公司开发成功,并通过国家化工建材质检中心的检测。

这种管材不含任何有害成分,抗内压强度高,适用温度范围广,耐热性能好,可以在 -70 ~ 95℃ 下长期使用,使用寿命可达 50 年。特别是制品内壁的表面张力低,可以有效防止水垢的形成,同时由于导热系数低于金属管材,其隔热保温性能优良。

(北方)