

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.11.025

聚丙烯 / 改性膨胀石墨复合材料结构及性能

陈汝盼, 林少芬, 林鸿裕

(黎明职业大学新材料与鞋服工程学院, 福建泉州 362000)

摘要:以改性膨胀石墨(EG)为填料、聚丙烯(PP)为载体树脂制备不同含量(质量分数50%~70%)的导电母料,再通过熔融共混法制备PP/改性EG复合材料。采用高阻仪和万能试验机等研究母料含量、混炼时间及改性EG含量对PP/改性EG复合材料导电性能、力学性能和微观形貌的影响。结果表明,当母料中改性EG质量分数为50%、混炼时间为30 min条件下,所制备的导电母料对复合材料具有较好的效果。在此条件下,复合材料电导率随着改性EG含量的增加呈现S型增长趋势,当改性EG质量分数为40%时,复合材料的电导率达到0.132 S/cm;复合材料的拉伸强度、冲击强度均随着改性EG含量的增加呈现先上升后下降的趋势,当改性EG质量分数为10%时,复合材料的拉伸强度和冲击强度达到最大值,分别为32.5 MPa和6.7 kJ/m²。

关键词:聚丙烯;改性膨胀石墨;导电性能;力学性能

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)11-0139-05

Structure and Properties of Polypropylene / Modified Expanded Graphite Composites

Chen Rupan, Lin Shaofen, Lin Hongyu

(School of New Materials and Shoes & Clothing Engineering, Liming Vocational University, Quanzhou 362000, China)

Abstract : The conductive masterbatch with different mass fraction (50%–70%) was prepared by using modified expanded graphite (EG) as filler and polypropylene (PP) as carrier resin, and then PP / modified EG composites were prepared by melt blending method. The effects of mass fraction of masterbatch, mixing time and modified EG content on the electrical conductivity, mechanical properties and micro morphology of PP / modified EG composites were studied by high resistance apparatus and universal testing machine. The results show that when the content of modified EG in the masterbatch is 50% and the mixing time is 30 min, the prepared conductive masterbatch has good effect on the composite. Under these conditions, the electrical conductivity of the composite increases with the increase of the content of modified EG. When the content of modified EG is 40%, the electrical conductivity of the composite reaches 0.132 S / cm. When the content of modified EG is 10%, the tensile strength and impact strength of the composites reach the maximum value of 32.5 MPa and 6.7 kJ / m².

Keywords : polypropylene ; modified expanded graphite ; electrical conductivity ; mechanical property

近年来,聚合物基导电复合材料被广泛用于高能电池、光电子器件、传感器、电磁屏蔽等领域^[1-5]。聚合物基导电复合材料作为一种新型功能复合材料,不仅具有由于掺杂而来的导电性,还具有聚合物结构的分子可设计性及易于成型加工、力学性能好、成本较低等特点。通常聚合物是绝缘的,要使其具有导电性能,需要加入一定的导电填料。导电填料主要有膨胀石墨(EG)^[6]、金属粉末^[7]、炭黑^[8]、碳

纤维^[9]等材料,EG由于具有径厚比大、较少的用量就能使复合材料出现渗流转变,且价格低廉而备受青睐。

聚合物/EG复合材料常见的制备方法有溶液复合法^[10]、原位聚合法^[11]、熔融共混法^[12-13]。其中,熔融共混法工艺相对简单,易于实现产业化。史青等^[14]以尼龙6(PA6)为基体,EG和碳纤维(CF)作为导热填料,采用熔融共混法制备了PA6/EG,PA6

基金项目:福建省教育厅科研项目(JAT191443)

通信作者:陈汝盼,实验师,主要研究方向为功能高分子材料

收稿日期:2021-08-16

引用格式:陈汝盼,林少芬,林鸿裕. 聚丙烯 / 改性膨胀石墨复合材料结构及性能[J]. 工程塑料应用,2021,49(11):139-143.

Chen Rupan, Lin Shaofen, Lin Hongyu. Structure and properties of polypropylene / modified expanded graphite composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11): 139-143.

/EG-CF 导热复合材料。李瑶等^[15]以低温可膨胀石墨 (LTEG) 与 Al_2O_3 复配,再与 PA6 树脂复合。在熔融挤出过程中, LTEG 原位膨胀,形成的石墨微片起到“桥梁”作用,与 Al_2O_3 粒子相互搭接,促进导热通路的形成,明显提高了材料的热导率。张立飞等^[16]以 EG 和氢氧化镁为无卤阻燃剂,通过熔融共混法制备无卤阻燃聚丙烯 (PP) 复合材料。

但由于 EG 表观密度低,膨胀体积很大,如果将其直接与聚合物复合,加工困难,石墨分散性差,制品力学性能差。基于此,笔者以偶联剂等改性 EG,用 PP 熔融包覆,预混制备得到 PP/EG 导电母料,再与 PP 基体树脂采用二次熔融共混法制备 PP/EG 导电复合材料。通过改善配方和工艺,以期制备具有良好导电性能和力学性能的 PP/EG 导电复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

EG : 50 目 (0.27 mm), 上海优墨复合材料有限公司;

PP : T30S, 福建联合石油化工有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 南京品宁偶联剂有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 西陇科学股份有限公司。

1.2 仪器与设备

高速混合机: SHR-10A 型, 张家港万凯机械有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ-20 型, 南京金吉机械设备有限公司;

开炼机: SK-160 型, 永春县轻工机械厂;

注塑机: SA600II / 130 型, 宁波海天集团;

高阻仪: ZC36 型, 上海安标电子有限公司;

万用表: VC890C 型, 深圳市胜利高电子科技有限公司;

万能试验机: CMT6203 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司深圳分公司;

摆锤冲击试验机: ZBC1400 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司深圳分公司;

场发射扫描电子显微镜 (FESEM) : SU8220 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

(1) 改性 EG。

将硅烷偶联剂加入到适量的无水乙醇中溶解, 再加入 EG 混匀静置一段时间, 待无水乙醇挥发完

后, 将改性后的 EG 放入 90℃ 的烘箱中烘 2 h 左右, 得到改性 EG。

(2) PP / 改性 EG 导电母料。

将载体树脂 PP 与改性 EG (质量分数 50%~70%) 加入到高速混合机中混合 5 min, 随后在开炼机中进行混炼, 混炼温度 190℃, 时间 30~50 min, 再将混合物通过双螺杆挤出机熔融挤出制备得到 PP / 改性 EG 导电母料, 挤出温度 205℃。

(3) PP / 改性 EG 复合材料。

以 PP 为基体树脂, 与不同比例的 PP / 改性 EG 导电母料加入到高速混合机中混合 5 min, 采用双螺杆挤出机熔融挤出制备粒料, 随后用注塑机注射成型, 注射温度 205℃, 得到性能测试标准样条。

1.4 测试与表征

电学性能: 截取长 20 mm、直径 3 mm 的挤出棒状样品, 将样品两端用砂纸打磨光滑, 并涂上导电胶。将待测样品置于两铜片电极之间测体积电阻值 (R_v)。当 $R_v \geq 10^8 \Omega$ 时, 用高阻仪测量; 当 $R_v < 10^8 \Omega$ 时, 用万用表测量。再根据测量出的体积电阻值, 计算出样品的电导率值 (σ)。

力学性能: 拉伸性能按 GB / T 1040-2006 测试; 冲击性能按 GB / T 1043-2008 测试。

微观形貌: 将注塑样品在液氮下淬断, 截取断面进行喷金, 用 FESEM 观察复合材料微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 导电母料对复合材料力学性能的影响

母料中 EG 含量和混炼时间对母料制备的均匀性和加工效率具有重要意义, 为筛选出最佳的母料含量和混炼时间, 以母料中 EG 质量分数为 50%~70% 和混炼时间 30~50 min 作为探讨条件, 制备 EG 质量分数为 10% 的 PP/EG 复合材料, 考察拉伸强度和冲击强度变化, 结果见图 1。

从图 1 可知, 用不同含量母料在不同混炼时间条件下制备的复合材料的拉伸强度和冲击强度变化不一。混炼时间相同时, 50% 母料制备的复合材料拉伸强度和冲击强度均优于 60% 和 70% 母料体系。这是由于在相同混炼时间条件下, 随着母料中改性 EG 含量增加, 载体树脂 PP 包覆改性 EG 的加工过程逐渐困难, 不利于其在基体树脂中的均匀分散, 容易形成团聚现象, 形成应力集中点, 从而使材料的拉伸强度和冲击强度出现下降。当母料含量固定为 50% 时, 复合材料的拉伸强度和冲击强度随着混炼时间的增加变化不大。当混炼时间为

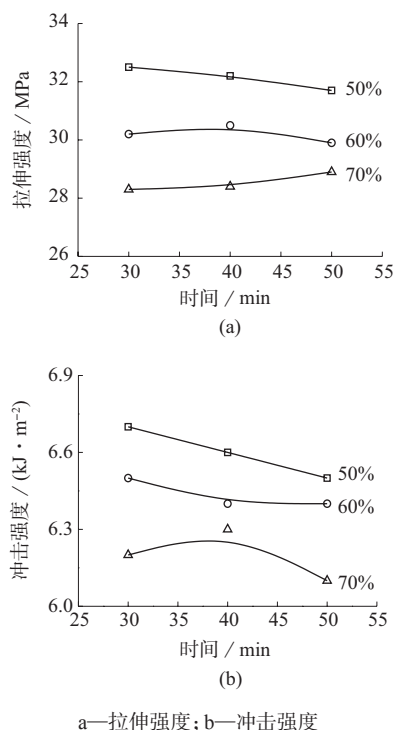


图1 不同母料含量不同混炼时间下 PP/EG 复合材料的力学性能

30 min 时,材料的拉伸强度和冲击强度最高,分别为 32.5 MPa 和 6.7 kJ/m²,这说明改性 EG 在混炼时间为 30 min 条件下即可获得良好效果,使复合材料的拉伸强度和冲击强度保持在较高水平。

2.2 导电母料对复合材料电学性能的影响

为进一步考察母料含量及复合材料 EG 含量对 PP/EG 复合材料电学性能的影响,以电导率作为分析指标,结果如图 2 所示。从图 2 可以看到,50% 和 60% 母料制备的复合材料的渗滤阈值较低,其值为 10%,而 70% 母料制备的复合材料的渗滤阈值较高,达到 25%。这说明 50%~60% 母料在载体树脂 PP 中的分散性较好,制备的复合材料在较低含量改性 EG 条件下就可以形成导电通路;而填充 70% 的母料,在载体树脂中易于形成团聚现象,再填充到基体树脂中也难有效分散,影响导电通路的形成。

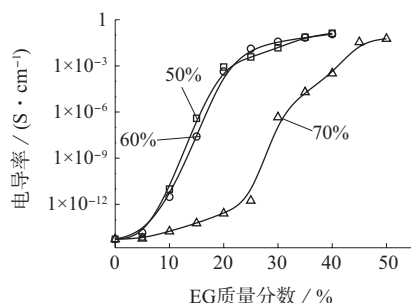


图2 不同母料含量制备的 PP/EG 复合材料的渗滤曲线

从图 2 还可以看出,复合材料的电导率随着体系中改性 EG 含量的增加而增加,但增长趋势与改性 EG 含量不呈比例关系,表现出三个阶段。以 50% 母料改性体系为例,当体系中 EG 含量较低 (< 10%) 时,复合材料的电导率缓慢上升,此时电阻仍维持在较高水平,表现出绝缘性质。这主要是由于改性 EG 含量较低,导电颗粒之间的距离较大,导电能力受绝缘基体阻隔,致使材料导电性能的提升受到限制。随着改性 EG 含量继续增加,复合材料的电导率在 10% 附近急剧抬升,并在 25% 左右趋于平缓。由此可见,此时复合材料出现了导电渗滤,渗滤阈值为 10%,渗滤阈区间为 10%~25%。复合材料电导率的显著提高在于导电颗粒之间的距离变小并逐渐开始相互接触,形成三维导电网络结构,使得电子可以在基体内部自由移动,从而出现导电渗流。当改性 EG 质量分数超过 25% 时,复合材料的电导率上升变得缓慢,电导率变化较小,这主要是因为体系中改性 EG 含量达到饱和,三维导电网络结构相对完善,电导率随改性 EG 含量的增加而变得相对稳定。当改性 EG 质量分数为 40% 时,复合材料的电导率达到 0.132 S/cm,比纯样提高了 14 个数量级。

为进一步明确改性 EG 含量变化对复合材料电导率增量的影响,以改性 EG 含量为横坐标,电导率变化倍率 $\Delta\sigma$ (定义 $\Delta\sigma = \sigma_2 / \sigma_1$) 为纵坐标作图,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,不同母料制备的复合材料的 $\Delta\sigma$ 均呈现出先急剧上升后急剧下降最后趋于平稳的趋势,不同的是出现峰值对应的改性 EG 含量不同。50% 母料制备的复合材料改性 EG 质量分数为 15% 时, $\Delta\sigma$ 达到最大值;60% 母料制备的复合材料改性 EG 质量分数为 20%;70% 母料制备的复合材料改性 EG 质量分数则为 30%。以 50% 母料制备的复合材料为例,当改性 EG 质量分数低于 15% 时,其在基体树脂 PP 中逐渐形成导电

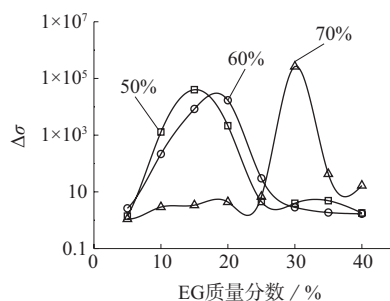
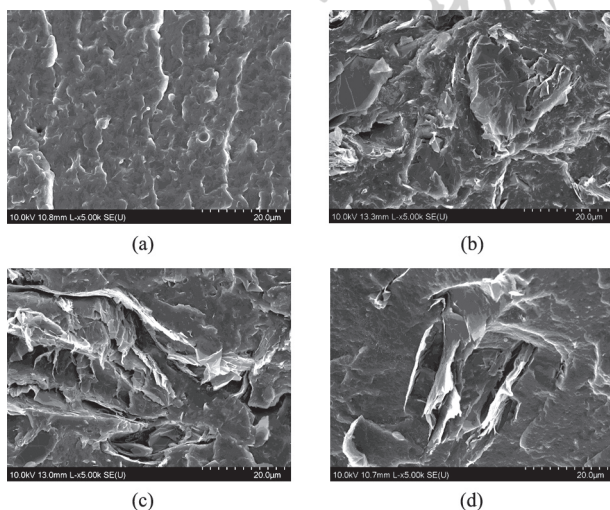


图3 不同母料含量制备的 PP/EG 复合材料电导率的变化倍率

通路, $\Delta\sigma$ 值增长较快,并在 15% 时达到最大值;随着改性 EG 含量增加, $\Delta\sigma$ 值出现回落,这是因为体系中改性 EG 构建的导电通路趋于完善,复合材料的电导率虽然继续呈上升趋势,但增长量呈下降趋势;当改性 EG 质量分数大于 25% 时,复合材料形成完整的导电通路, $\Delta\sigma$ 值基本不再发生明显变化。

2.3 导电母料对复合材料微观形貌的影响

为进一步观察不同含量母料改性 EG 在基体中的分散性,对 PP 纯样和 50%~70% 母料制备改性 EG 质量分数为 10% 复合材料的淬断面进行 SEM 观察,结果如图 4 所示。从图 4a 可以看出,基体树脂 PP 的表面相对平整。加入改性 EG 后,复合材料的表面出现片层结构,这主要是由于改性 EG 分散在 PP 基体中所致,如图 4b~图 4d 所示。此外,改性 EG 的分散性随着母料含量的增加而下降,由相对均匀性向聚集形态发生转变,产生这一现象的主要原因是高含量改性 EG 在 PP 树脂的包覆下,其加工流动性受阻,在相同加工条件下其在基体树脂中的分散能力降低而造成聚集现象,这对复合材料的力学性能提高和导电通道的构筑会产生不利影响,容易引起下降。这一现象与前述复合材料力学性能和导电性能的变化趋势相一致。



a—基体树脂 PP; b—50% 母料改性体系;
c—60% 母料改性体系; d—70% 母料改性体系

图 4 不同母料制备的 PP/EG 复合材料的 FESEM 照片

综合复合材料的力学性能、电学性能和微观形貌,当母料含量为 50%、混炼时间为 30 min 条件下,所制备的导电母料具有较好的效果。

2.4 改性 EG 含量对复合材料力学性能的影响

以改性 EG 含量为 50% 的母料制备不同 EG 含

量的 PP/改性 EG 复合材料,其力学性能如图 5 所示。从图 5 可以看出,复合材料的拉伸强度随着改性 EG 含量的增高呈现出先增加后减少的趋势。当改性 EG 质量分数为 10% 时,拉伸强度达到最大值 32.5 MPa。这主要是因为改性 EG 含量较低时,改性 EG 颗粒以分散相的形式存在于连续相基体树脂 PP 中,与基体的界面结合力较强,能较好地传递应力,使得复合材料的拉伸强度提高。当改性 EG 质量分数超过 10% 时,其在基体树脂中相互接触增多,容易产生团聚,进而在基体树脂中形成微裂纹,相互贯通后产生缺陷形成脆性断裂,导致复合材料的拉伸强度出现下降。

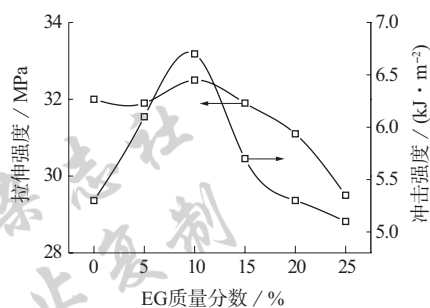


图 5 不同改性 EG 含量 PP/EG 复合材料的力学性能

从图 5 还可以看出,复合材料的冲击强度随着改性 EG 含量的增高也呈现出先增加后减少的趋势。当改性 EG 质量分数为 10% 时,复合材料的冲击强度达到最大值 6.7 kJ/m²。冲击强度提高主要是由于改性 EG 在较低含量时,其在基体中起到应力集中点的作用,当受到外力冲击时,诱发基体树脂 PP 产生大量裂纹,消耗了冲击功;同时,改性 EG 颗粒具有一定的刚性,可以有效阻止基体中裂纹进一步扩张,两者作用下使得材料的冲击强度得到提高。当改性 EG 质量分数超过 10% 时,改性 EG 在基体中的分布密度越来越大,其在基体树脂中易于形成聚集现象,造成基体与改性 EG 之间的界面在较低冲击功作用下产生微裂纹等缺陷,直至试样最终断裂。因此,复合材料的冲击强度出现下降。

3 结论

当母料中改性 EG 质量分数为 50%、混炼时间为 30 min 条件下,所制备的导电母料对复合材料具有较好的效果。复合材料的电导率随着改性 EG 含量的增加呈现 S 型增长趋势,体系导电渗滤阈值出现在改性 EG 质量分数为 10% 时,当改性 EG 质量分数为 40% 时,复合材料的电导率达到 0.132 S/cm,比纯样提高了 14 个数量级。复合材料拉伸

强度、冲击强度均随着改性 EG 含量的增加呈现先上升后下降的趋势,当改性 EG 质量分数为 10% 时,复合材料的拉伸强度和冲击强度达到最大值,分别为 32.5 MPa 和 6.7 kJ/m²。

参考文献

- [1] Xiao Yinglin, Zai Jiantiao, Tian Bingbing, et al. Formation of NiFe₂O₄ / expanded graphite nanocomposites with superior lithium storage properties[J]. Nano-Micro Letters, 2017. doi:10.1007/s40820-017-0127-7.
- [2] Kim G, Lee D, Shanker A, et al. High thermal conductivity in amorphous polymer blends by engineered interchain interaction[J]. Nature Material, 2015, 14(3):295–300.
- [3] Han Z D, Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(7):914–944.
- [4] 陈茂军, 楼白杨, 徐斌, 等. 膨胀石墨含量对竹炭 / 膨胀石墨复合材料电磁屏蔽性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2019, 37(5):754–762.
Chen Maojun, Lou Baiyang, Xu Bin, et al. Effect of expanded graphite content on electromagnetic interference shielding performance of expanded graphite composite with bamboo charcoal powder incorporated[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2019, 37(5):754–762.
- [5] 林少芬, 黄卫明, 陈国华. 石墨烯微片对 PBT 复合材料导热和流变性能的影响[J]. 塑料工业, 2020, 48(12):45–49.
Lin Shaofeng, Huang Weiming, Chen Guohua. Effects of graphene nanoplatelets on thermal conductivity and rheological properties effects of graphene nanoplatelets on thermal conductivity and rheological properties[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(12):45–49.
- [6] 左敏, 沈经纬, 左胜武. 高密度聚乙烯 / 膨胀石墨导电复合材料的研究[J]. 中国塑料, 2004, 18(4):38–42.
Zuo Min, Shen Jingwei, Zuo Shengwu. Study on high density polyethylene / expanded graphite conductive composites[J]. China Plastics, 2004, 18(4):38–42.
- [7] 张墅野, 许孙武, 曹洋, 等. 新型导电胶中铜粉表面化学镀纳米银颗粒的导电机理研究[J]. 焊接, 2019(2):1–6.
Zhang Shuye, Xu Sunwu, Cao Yang, et al. Study on conductive mechanism of silver coated copper powders for conductive adhesives[J]. Welding & Joining, 2019(2):1–6.
- [8] Tian Huafeng, Zhou Hongfu, Fu Hai, et al. Enhanced electrical and dielectric properties of plasticized soy protein bioplastics through incorporation of nanosized carbon black[J]. Polymer Composites, 2020, 41(12):5246–5256.
- [9] 申维新, 姜云龙, 朱爱萍. 聚醚砜对连续碳纤维 / 聚醚砜复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2021, 38(6):1809–1816.
Shen Weixin, Jiang Yunlong, Zhu Aiping. Effect of polyethersulfone on the properties of continuous carbon fiber / polyetheretherketone composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(6):1809–1816.
- [10] 郭华超, 邓伟, 杨波, 等. 聚偏氟乙烯 / 膨胀石墨高介电复合材料的制备及性能[J]. 材料导报, 2019, 33(10):3520–3524.
Guo Huachao, Deng Wei, Yang Bo, et al. Preparation and properties of polyvinylidene fluoride / expanded graphite high dielectric composites[J]. Materials Reports, 2019, 33(10):3520–3524.
- [11] 尹小龙, 赵春霞, 邢云亮, 等. 原位聚合法制备的聚醚醚酮 / 膨胀石墨复合材料及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(6):149–154.
Yin Xiaolong, Zhao Chunxia, Xing Yunliang, et al. In-situ polymerized polyetheretherketone / expanded graphite composites and their properties[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(6):149–154.
- [12] Wei Baojie, Zhang Liang, Yang Shuangqiao. Polymer composites with expanded graphite network with superior thermal conductivity and electromagnetic interference shielding performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2020. doi:10.1016/j.cej.2020.126437.
- [13] 薛周航, 李庆业, 张伟, 等. 熔融沉积成型用聚乙烯 / 膨胀石墨导热复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(9):88–96.
Xue Zhouhang, Li Qingye, Zhang Wei, et al. Preparation and properties of thermal conductive polyethylene / expanded graphite composites for fused deposition modeling[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2020, 36(9):88–96.
- [14] 史青, 彭勃, 朱爱萍. 膨胀石墨-碳纤维 / 尼龙三元导热复合材料制备[J]. 复合材料学报, 2019, 36(3):555–562.
Shi Qing, Peng Bo, Zhu Aiping. Preparation of expanded graphite-carbon fiber / nylon ternary thermally conductive composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(3):555–562.
- [15] 李瑶, 陈洋, 邹华维, 等. 尼龙 6 / 可膨胀石墨 / Al₂O₃ 导热绝缘复合材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(9):120–125.
Li Yao, Chen Yang, Zou Huawei, et al. Preparation of thermally conductive, electrically insulating polyamide 6 composite with a hybrid network of alumina and low temperature expandable graphite and its properties[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018, 34(9):120–125.
- [16] 张立飞, 柳军旺, 马成国, 等. 氢氧化镁 / 可膨胀石墨 / 聚丙烯复合材料的热降解过程与燃烧行为研究[J]. 华南师范大学学报: 自然科学版, 2020, 52(1):17–22.
Zhang Lifei, Liu Junwang, Ma Chengguo, et al. Thermal degradation and combustion behavior of flame retardant polypropylene with expandable graphite and magnesium hydroxide[J]. Journal of South China Normal University: Natural Science Edition, 2020, 52(1):17–22.