

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.11.026

# 偶联剂对聚丙烯/鳞片石墨复合材料的影响

王铮铮<sup>1</sup>,周海军<sup>2</sup>,陈孝起<sup>2</sup>,周萌萌<sup>2</sup>,肖继君<sup>1</sup>,李彦涛<sup>2</sup>

(1. 河北科技大学, 石家庄 050018; 2. 河北省科学院能源研究所, 石家庄 050081)

**摘要:** 分别采用硅烷偶联剂 KH-560, KH-570 和钛酸酯偶联剂 NDZ-101, NDZ-201 对石墨 (FG) 进行表面改性处理, 再通过混炼, 模压制备了聚丙烯 (PP)/FG 复合材料。研究了偶联剂的种类及用量对 PP/FG 复合材料力学性能、热导率和热性能的影响。结果表明: 使用偶联剂处理 FG, 能够改善与 PP 的相容性, 提高了 PP/FG 复合材料的力学性能与热性能, 但复合材料的热导率略有下降, 钛酸酯偶联剂 NDZ-201 处理效果最好。随着 NDZ-201 用量的增加, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、拉伸弹性模量和断裂拉伸应变呈先增大后减小的趋势, 而弯曲弹性模量逐渐减小, 断裂弯曲应变逐渐增大。当 NDZ-201 的用量为 0.7%, FG 含量为 70% 时, 复合材料的拉伸强度与弯曲强度分别达到 33.1 MPa 和 52.3 MPa, 复合材料的热导率为 5.04 W/(m·K), 较未添加 NDZ-201 的复合材料的熔点提高了 2℃; 在质量损失 10% 时的热分解温度提高了 2.86℃。

**关键词:** 石墨; 聚丙烯; 复合材料; 偶联剂; 力学性能; 热导率

**中图分类号:** TQ325.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)11-0136-05

## Effect of Coupling Agent on Polypropylene/Flake Graphite Composites

Wang Zhengzheng<sup>1</sup>, Zhou Haijun<sup>2</sup>, Chen Xiaoqi<sup>2</sup>, Zhou Mengmeng<sup>2</sup>, Xiao Jijun<sup>1</sup>, Li Yantao<sup>2</sup>

(1. Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. Hebei Research Institute of Energy Sources, Shijiazhuang 050081, China)

**Abstract:** Graphite (FG) was modified by silane coupling agents KH-560, KH-570 and titanate coupling agents NDZ-101, NDZ-201, respectively. Polypropylene (PP)/FG composites were prepared by mixing and die pressing. The effects of the types and amounts of coupling agents on the mechanical properties, thermal conductivity and thermal properties of PP/FG composites were studied. The results show that FG treated with coupling agent improve the compatibility with PP and improved the mechanical and thermal properties of PP/FG composites, but the thermal conductivity of the composites decrease slightly, titanate coupling agent NDZ-201 has the best treatment effects. With the increase of NDZ-201 content, the tensile strength, flexural strength, tensile modulus and tensile strain at break of the composites increase at first and then decrease, while the flexural modulus gradually decrease and the flexural strain at break gradually increase. When the amount of NDZ-201 is 0.7% and FG content is 70%, the tensile strength and bending strength of the composites reach 33.1 MPa and 52.3 MPa respectively, the thermal conductivity of the composites is 5.04 W·(m·K)<sup>-1</sup>, which is 2℃ higher than that of the composites without NDZ-201. When the mass loss is 10%, the thermal decomposition temperature is increased by 2.86℃.

**Keywords:** graphite; polypropylene; composites; coupling agent; mechanical property; thermal conductivity

随着世界经济的高速发展, 大部分国家面临淡水资源短缺的问题, 我国作为世界上 13 个贫水国之一, 淡水紧缺严重阻挠了我国经济的持续快速发展, 因此淡水紧缺是我国亟待解决的问题。海水淡化是现有补充淡水资源最为有效的措施之一, 在一定条

件下可快速满足我国工业用水、生活用水的需求<sup>[1]</sup>。降膜蒸发器是海水淡化过程中常用的设备, 目前常用的降膜蒸发器都采用金属材料, 在海水淡化过程中会存在腐蚀、结垢, 检修复杂、维护成本高等问题。为提高海水淡化效率, 降低成本, 最有效途径就是开

**通讯作者:** 李彦涛, 正高级工程师, 主要从事高分子材料的研究与开发 E-mail: 13903116163@163.com

**收稿日期:** 2020-09-07

**引用格式:** 王铮铮, 周海军, 陈孝起, 等. 偶联剂对聚丙烯/鳞片石墨复合材料的影响 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(11):136-140.

Wang Zhengzheng, Zhou Haijun, Chen Xiaoqi, et al. Effect of coupling agent on polypropylene/flake graphite composites [J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11):136-140.

发聚合物基新型复合材料来替代金属材料。目前研究较多的是聚丙烯(PP)/石墨(FG)复合材料<sup>[2-5]</sup>,但PP与FG的相容性差,难以混合均匀,导致复合材料的性能不佳。为了改善PP与FG之间的相容性,提高复合材料的性能,对FG进行表面改性处理是十分必要的。

偶联剂是一种应用广泛、具有特殊结构的复合材料助剂<sup>[6]</sup>,其一端具有能够与无机填料发生某种化学键合作用并牢固结合在一起的活性基团,另一端具有能够与聚合物发生物理缠结或者化学反应的活性基团,这样偶联剂就可以将填料与聚合物紧密地连接在一起,改善填料与聚合物间的界面,从而有效地提高复合材料的性能<sup>[7]</sup>。众多研究人员都曾使用偶联剂对复合材料进行改性<sup>[8-12]</sup>。李明等<sup>[13]</sup>用偶联剂改性白炭黑后填充聚丙烯发现:与未经改性的复合材料相比,使用经偶联剂改性的白炭黑制备的复合材料具有更高的冲击强度。随着偶联剂用量的增加,复合材料的冲击强度先增加后降低。Lety等<sup>[14]</sup>研究了偶联剂对PP/竹纤维复合材料性能的影响,发现偶联剂的使用能够提高复合材料的热稳定性。使用偶联剂提高复合材料性能的报道还有很多,但是却鲜有详细地使用偶联剂对FG进行改性处理的报道。

为改善PP与FG的相容性,提高PP/FG复合材料的性能,笔者通过使用偶联剂对FG进行处理,优选了偶联剂的种类和用量,考察了偶联剂种类和用量对PP/FG复合材料力学性能、热导率和热性能的影响,在高FG填充量的情况下,制备了具有较好力学性能和热性能的PP/FG复合材料,此复合材料在未来有望替代金属材料应用于降膜蒸发器。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

FG:碳含量99%,粒径为:17~37 μm,河北翔腾贸易有限公司;

PP:230<sup>#</sup>,粉末状,熔体流动速率(MFR)为24.5 g/10 min,拉伸屈服强度31 MPa,茂名实华东成化工有限公司;

PP:K4038,颗粒状,台湾化学纤维股份有限公司;

硅烷偶联剂:KH-560, KH-570,鼎海塑胶化工有限公司;

钛酸酯偶联剂:NDZ-101, NDZ-201,鼎海塑胶

化工有限公司;

无水乙醇:分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;

抗氧剂:1010, PLM-168,阿拉丁试剂公司;

硬脂酸锌:阿拉丁试剂公司。

### 1.2 主要设备及仪器

双辊开炼机:ZG-180型,东莞市正工机电设备科技有限公司;

电热鼓风干燥箱:101-3AB型,天津市泰斯特仪器有限公司;

平板硫化机:ZG-200T型,东莞市正工机电设备科技有限公司;

万能制样机:WZY-240型,承德市衡通试验检测仪器有限公司;

热常数分析仪:TPS-2500S型,瑞典 Hot Disk 有限公司;

万能试验机:104C型,深圳万测试验设备有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA-Q50型,美国 Waters 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC214型,耐驰仪器商贸(上海)有限公司。

### 1.3 PP/FG复合材料制备

使用无水乙醇将偶联剂溶解后与FG混合均匀,置于140℃烘箱烘干。然后称取一定量的PP、硬脂酸锌、抗氧剂与处理后的FG使用高速粉碎机预混合,最后经开炼机混炼、平板硫化机模压制得PP/FG复合材料。

### 1.4 性能测试

采用电子万能试验机测试复合材料的拉伸性能。测试标准:GB/T1040.1-2006,选1B型试样,用电子引伸计测量应变;测试样条尺寸170 mm×10 mm×(3±0.2) mm;试验速度:2 mm/min。

采用电子万能试验机测试复合材料的弯曲性能。测试标准:GB/T9341-2008;测试样条尺寸80 mm×10 mm×(3±0.2) mm;试验速度:2 mm/min。

热导率测试:采用热常数分析仪,按照GB/T 32064-2015进行测试,探头半径为3.189 mm,测试温度25℃,试片尺寸:40×40×(3±0.2) mm。

DSC分析:测试条件为氮气气氛,升降温速度

20℃/min。

TG 分析:测试条件为氮气气氛,升温速度 20℃/min。

## 2 结果与分析

### 2.1 偶联剂种类对 PP/FG 复合材料力学性能影响

经偶联剂处理后的无机填料与聚合物有更好的相容性,能够有效地提高复合材料的力学性能。笔者选用两种硅烷偶联剂和两种钛酸酯偶联剂对 FG 进行处理,当 FG 的含量为 50%,偶联剂用量为 FG 含量的 1%时,制备复合材料并测试其力学性能,试验结果见表 1。

表 1 不同偶联剂品种时 PP/FG 复合材料性能

| 偶联剂     | 拉伸强度 / MPa | 拉伸弹性模量 / GPa | 断裂拉伸应变 / % | 弯曲强度 / MPa | 弯曲弹性模量 / GPa | 断裂弯曲应变 / % |
|---------|------------|--------------|------------|------------|--------------|------------|
| 未添加     | 30.0       | 6.73         | 0.64       | 50.2       | 8.61         | 0.76       |
| KH-560  | 30.4       | 6.56         | 0.86       | 49.8       | 6.04         | 0.95       |
| KH-570  | 33.2       | 7.75         | 0.67       | 51.1       | 8.51         | 0.78       |
| NDZ-101 | 29.7       | 6.89         | 0.62       | 48.5       | 8.96         | 0.74       |
| NDZ-201 | 33.7       | 6.85         | 0.86       | 61.6       | 11.12        | 0.71       |

由表 1 可看出,除了 NDZ-101 外,其它经过偶联剂处理 FG 后制备的复合材料的拉伸强度与弯曲强度都有不同程度的提高,其中使用 KH-570 和 NDZ-201 处理 FG 制备的复合材料的力学性能提升明显,经两种偶联剂处理 FG 后,复合材料的拉伸强度较未处理过的分别提高了 10.7% 和 12.3%,弯曲强度分别提高了 1.8% 和 22.7%。另外,经过两种偶联剂处理 FG 后的复合材料的弹性模量和应变也有明显提高,其中经过 NDZ-201 处理 FG 后的复合材料的断裂拉伸应变达到了最大的 0.86%,弯曲弹性模量达到了最高的 11.12 GPa。由以上分析可知,采用钛酸酯偶联剂 NDZ-201 处理 FG 后制备的复合材料具有更好的力学性能,钛酸酯偶联剂的分子式为:  $R-O-Ti-(O-X-R'-Y)_n$ ,使用钛酸酯偶联剂处理 FG 后,由于偶联剂上特殊的基团作用可以使偶联剂充分浸润 FG 表面<sup>[15]</sup>,因此极大地改善 PP 与 FG 的相容性;R' 是钛酸酯偶联剂分子中的长链烷基,由于 NDZ-201 的分子较大,其分子中的烷基链更长,所以能够与 PP 形成更加紧密的缠结,从而提高复合材料的力学性能。

### 2.2 偶联剂用量对 PP/FG 复合材料力学性能影响

由 2.1 可知,使用 NDZ-201 处理 FG 后制备的复合材料具有比使用其他偶联剂更优异力学性能。

当 FG 的含量为 70% 时,改变 NDZ-201 用量,制备复合材料并测试其力学性能,试验结果如图 1 所示。

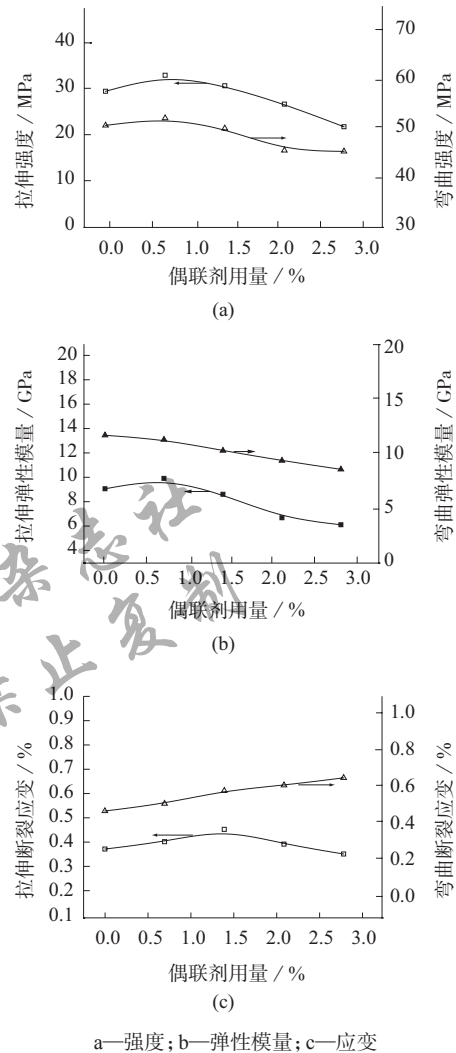


图 1 不同 NDZ-201 用量时复合材料的拉伸、弯曲性能及应变

由图 1 发现,偶联剂的用量显著地影响着复合材料的力学性能。随着偶联剂用量的增加,复合材料的拉伸强度和弯曲强度都呈现先增大后减小的趋势。当偶联剂用量为 0.7% 时,复合材料的拉伸强度达到 33.1 MPa,弯曲强度达到 52.3 MPa,与未添加偶联剂的复合材料相比分别提高了 11.8% 和 3.0%,随着偶联剂用量的继续增加,拉伸强度和弯曲强度随之降低。从图 1b 可以看出,随着偶联剂用量的增加,复合材料的拉伸弹性模量先增加后降低,弯曲弹性模量则呈现下降的趋势。未添加偶联剂的复合材料的拉伸弹性模量和弯曲弹性模量分别为 9.12 GPa 和 11.7 GPa,当偶联剂用量为 0.7% 时,复合材料的拉伸弹性模量达到最大的 9.98 GPa,弯曲

弹性模量降低到 11.3 GPa,此后继续增加的偶联剂用量,复合材料的拉伸弹性模量和弯曲弹性模量都持续降低。由图 1c 可知,随着偶联剂用量增加,复合材料断裂拉伸应变先增大后减小,断裂弯曲应变持续减小。依据偶联剂的单分子层理论解释,由于在复合材料中添加适量的钛酸酯偶联剂后,在特殊基团的作用下,偶联剂充分浸润 FG 的表面,从而在填料表面形成一层分子层,增加了 PP 与 FG 的相互浸润性,提高了 FG 在 PP 中的分散性。结果表明,当偶联剂的用量为 0.7% 时,其能够在 PP 与 FG 之间形成一层单分子层,此时的力学性能最佳。而随着偶联剂用量的继续增加,PP 与 FG 之间的偶联剂会持续增加,单分子层变为多分子层,这样就使得 PP 与 FG 之间更加容易滑移;另外一方面,随着钛酸酯偶联剂用量的增加,偶联剂的长链烷基会在 PP 表面堆积,导致复合材料变得不均匀,从而使复合材料的力学性能下降。

### 2.3 偶联剂用量对 PP/FG 复合材料热导率影响

在添加 70% FG 的条件下,改变 NDZ-201 在 FG 中的含量,制备复合材料并测试其热导率,试验结果见表 2。

表 2 不同偶联剂 NDZ-201 用量时 PP/FG 复合材料热导率

| 项目                                | 0    | 0.7% | 1.4% | 2.1% | 2.8% |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|
| 热导率 /<br>[W·(m·K) <sup>-1</sup> ] | 5.15 | 5.04 | 5.12 | 4.93 | 5.04 |

由表 2 可知,使用偶联剂处理 FG 后,复合材料的热导率都略低于未添加偶联剂的复合材料。当 NDZ-201 用量为 0.7% 时,复合材料的热导率与未添加偶联剂的复合材料相比下降了 2.14%。这是由于当偶联剂用量为 0.7% 时,偶联剂可以在 PP 和 FG 之间形成一层均匀的单分子层将 FG 包覆,导致复合材料内部难以形成较为完整的导热通路;同时由于偶联剂的热导率极小,增加了复合材料的热阻,在一定程度上阻碍了热量在复合材料中的传递,导致复合材料的热导率略有降低,但由于偶联剂用量较少,形成的热阻膜很薄,所以对复合材料的热导率影响很小。

### 2.4 偶联剂对 PP/FG 复合材料热性能的影响

为了进一步研究偶联剂对复合材料的影响,对未经偶联剂处理的 FG 与经过 NDZ-201(用量 0.7%) 处理的 FG 制备的 PP 复合材料,分别进行 DSC 测试和 TG 测试,结果如图 2~图 3 所示。

由图 2 中 DSC 曲线可知,未添加 NDZ-201 的

复合材料的熔点 167℃,添加 NDZ-201 的复合材料的熔点 169℃,复合材料的熔点提高了 2℃。

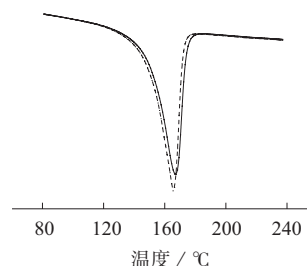


图 2 添加 NDZ-201 与未添加的 PP 复合材料的 DSC 曲线

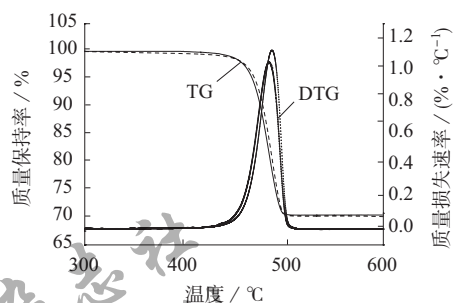


图 3 添加 NDZ-201 与未添加的 PP 复合材料的 TG 与 DTG 曲线

由图 3 中 TG 曲线可知,未添加 NDZ-201 的复合材料在质量损失 10% 时,其温度为 476.36℃,添加 NDZ-201 的复合材料在质量损失 10% 时,其温度为 479.22℃,较未添加 NDZ-201 的复合材料的温度提高了 2.86℃。对比两种 DTG 曲线可知,未添加 NDZ-201 的复合材料在达到最大分解速度时的温度为 485℃,添加 NDZ-201 的复合材料在达到最大分解速度时的温度为 487.39℃,较未添加 NDZ-201 的复合材料达到最大分解速度时的温度提高了 2.39℃。以上结果表明,复合材料添加 NDZ-201 后热稳定性更好。

## 3 结论

(1) 使用偶联剂处理后的 FG,与 PP 的相容性得以改善,提高了 PP/FG 复合材料的力学性能与热性能,但复合材料的热导率略有下降,钛酸酯偶联剂 NDZ-201 处理效果最好。

(2) 由 NDZ-201 处理的 FG 制备的复合材料具有较好的力学性能。随着 NDZ-201 用量继续增加,复合材料的拉伸强度、弯曲强度、拉伸弹性模量和断裂拉伸应变呈先增大后减小的趋势,而弯曲弹性模量逐渐减小,断裂弯曲应变逐渐增大。当 NDZ-201 的用量为 0.7%,FG 含量为 70% 时,复合材料的拉伸强度与弯曲强度分别达到的 33.1 MPa 和 52.3 MPa。

(3) 添加 NDZ-201 后,复合材料热导率略有降

低,但影响不大,当 NDZ-201 用量为 0.7%,FG 含量为 70% 时,复合材料的热导率为  $5.04 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

(4) 添加 NDZ-201 改善了复合材料的热性能,当 NDZ-201 的用量为 0.7%,FG 含量为 70% 时,较未添加偶联剂的复合材料的熔点提高了  $2^\circ\text{C}$ ;在质量损失 10% 时的热分解温度提高了  $2.86^\circ\text{C}$ 。

#### 参考文献

- [1] 徐贤英. 海水淡化技术的现状及其应用[J]. 工程建设,2006,38(4):55-59.  
Xu Xianying. Present situation and application of seawater desalination[J]. Engineering Construction,2006,38(4):55-59.
- [2] 王铮铮,刘德居,周海军,等. 聚丙烯/鳞片石墨导热复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(1):30-34+45.  
Wang Zhengzheng, Liu Deju, Zhou Haijun, et al. Preparation and Properties of Polypropylene / Flake Graphite Thermal Conductive Composites[J]. Engineering Plastics Application,2020,48(1):30-34+45.
- [3] 吴佳玮,吉鑫雨,杨金帝,等. 高热导率聚丙烯/石墨复合材料的制备与性能[J]. 工程塑料应用,2016,44(8):36-40.  
Wu Jiawei, Ji Xinyu, Yang Jindi, et al. Preparation and properties of polypropylene / graphite composites with high thermal conductivity[J]. Engineering Plastics Application,2016,44(8):36-40.
- [4] 徐华根,彭新涛,周军杰,等. 鳞片石墨填充聚酰胺/聚丙烯导热复合材料的研究[J]. 工程塑料应用,2015,43(9):1-6.  
Xu Huagen, Peng Xintao, Zhou Junjie, et al. Research of thermally conductive composites based on flake graphite filled in polyamide 6 / polypropylene[J]. Engineering Plastics Application,2015,43(9):1-6.
- [5] 袁江勇. 导热绝缘聚丙烯复合材料的制备与性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2014.  
Yuan Jiangyong. Preparation and properties of thermally conductive and electrically insulating polypropylene composites[D]. Guangzhou: South China University of Science and Engineering, 2014.
- [6] 郭云亮,张谏戎,李立平. 偶联剂的种类和特点及应用[J]. 橡胶工业,2003,50(11):692-696.  
Guo Yunliang, Zhang Jianrong, Li Liping. The type, characteristic and application of coupling agent[J]. Rubber Industry,2003,50(11):692-696.
- [7] 吴培熙,沈健. 特种性能树脂基复合材料[M]. 北京:化学工业出版社,2002.  
Wu Peixi, Shen Jian. Resin matrix composites with special properties[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2002.
- [8] Anbupalani M S, Venkatachalam C D, Rathanasamy R. Influence of coupling agent on altering the reinforcing efficiency of natural fibre-incorporated polymers-A review[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites,2020.
- [9] Abdelmouleh M, Boufi S, Ben Salah A, et al. Interaction of silane coupling agents with cellulose[J]. Langmuir,2002,18(8):3 203-3 208.
- [10] Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem M N, et al. Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites:Effect of silane coupling agents and fibres loading[J]. Composites Science and Technology,2007,67(7 / 8):1 627-1 639.
- [11] George J, Sreekala M S, Thomas S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites[J]. Polymer Engineering & Science,2010,41(9):1 471-1 485.
- [12] Demir H, Balkose D, ülkü S. Influence of surface modification of fillers and polymer on flammability and tensile behaviour of polypropylene-composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006,91(5):1 079-1 085.
- [13] 李明,张忠勇. 不同偶联剂改性白炭黑填充聚丙烯抗冲击性能的研究[J]. 合成材料老化与应用,2019,48(3):98-102.  
Li Ming, Zhang Zhongyong. Study on properties of white carbon filled polypropylene with different coupling agents[J]. Synthetic Materials Aging and Application,2019,48(3):98-102.
- [14] Lety del Pilar Fajardo Cabrera de Lima, Santana R M C, Cristian David Chamorro Rodríguez. Influence of coupling agent in mechanical, physical and thermal properties of polypropylene / bamboo fiber composites:under natural outdoor aging[J]. Polymers,2020,12(4):929.
- [15] 刘洪波,杨荔,陈惠,等. 偶联剂对石墨/酚醛树脂复合双极板性能的影响[J]. 湖南大学学报:自然科学版,2011,38(7):53-58.  
Liu Hongbo, Yang Li, Chen Hui, et al. Effect of coupling agent on the proper ties of phenolic resin / graphite composite bipolar plates[J]. Journal of Hunan University: Natural Sciences,2011,38(7):53-58.

欢迎投稿、欢迎订阅、欢迎刊登广告