

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.08.023

石墨纳米片改性及其对 PP 材料性能影响

郑骏驰^{1,2}, 孙兆懿^{1,2}, 赵亚风^{1,2}, 姜昊^{1,2}, 苏昱^{1,2}, 孟征^{1,2}, 安峻莹^{1,2}, 陈婧^{1,2}, 靳艳梅³

(1. 北京航天凯恩化工科技有限公司, 北京 100074; 2. 北京航天试验技术研究所, 北京 100074;

3. 北京英大长安风险管理咨询有限公司, 北京 100051)

摘要: 尝试使用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷与月桂醇聚氧乙烯醚在液相中对石墨纳米片进行改性修饰, 表征证实修饰后的石墨纳米片表面化学接枝了上述改性剂, 且其片层厚度得以变薄, 整体结构接近于石墨烯。经过接枝改性的石墨纳米片在密炼机中以 190℃ 与聚丙烯 (PP) 共混 5 min 时, 增强 PP 效果最佳。在使用滑石粉增强 PP 的基础上, 额外添加 0.3 份的接枝改性石墨纳米片可以使材料性能显著提高, 其中弯曲强度及模量增加 15%, 拉伸强度增加 6%, 热变形温度增加 4%。为实现材料的轻量化, 可以在使用接枝改性石墨纳米片的情况下, 降低滑石粉用量, 实验表明, 当接枝改性石墨纳米片用量为 0.3 份时, 滑石粉用量由 23 份降低至 15 份, 材料的弯曲强度及模量能保持基本不变, 此时材料密度能够下降 5% 左右。

关键词: 石墨纳米片; 聚丙烯; 接枝改性; 硅烷偶联剂; 表面活性剂

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)08-0123-07

Modification of Nano Graphite Sheet and Its Application on Reinforced Polypropylene Composites

Zheng Junchi^{1,2}, Sun Zhaoyi^{1,2}, Zhao Yafeng^{1,2}, Jiang Hao^{1,2}, Su Yu^{1,2}, Meng Zheng^{1,2}, An Junying^{1,2}, Chen Jing^{1,2}, Jin Yanmei³

(1. Beijing Aerospace Chemical Engineering Co., Ltd., Beijing 100074, China; 2. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China; 3. Yingda Chang'an Risk Management Consulting Co., Ltd., Beijing 100051, China)

Abstract: γ -aminopropyl triethoxysilane and lauryl alcohol polyoxyethylene ether were used together for modifying nano graphite sheet in the liquid phase. As shown in characterization, γ -aminopropyl triethoxysilane and lauryl alcohol polyoxyethylene ether were chemically grafted on the surface of nano graphite sheet, and the thickness of the graphite sheet was thinned, leading to the overall structure of nano graphite sheet close to that of graphene. By using internal mixer, 190℃ and 5 minutes were the best parameters combination for preparing polypropylene/nano graphite sheet composites. In talc reinforced polypropylene composite, adding 0.3% modified nano graphite sheet could significantly improve the properties, in which the bending strength and modulus increased by 15%, the tensile strength increased by 6%, and the thermal deformation temperature increased by 4%. In order to realize the lightweight of the material, the amount of talc could be reduced under the condition of using the modified nano graphite sheet. When the amount of modified nano graphite sheet was 0.3%, the amount of talc powder could be reduced from 23 phr to 15 phr, the bending strength and modulus of the composite could be kept, and the density of the material could be reduced by about 5%.

Keywords: nano graphite sheet; polypropylene; grafting modification; silane coupling agent; surface active agent

汽车的轻量化,就是在保证汽车强度和安全性性能的前提下,尽可能地降低汽车的整备质量,从而提高汽车的动力性,减少燃料消耗,降低排气污染。实验证明,若汽车整车重降低 10%,燃油效率可提高 6%~8%^[1]。当前,由于环保和节能的需要,汽车轻量化已经成为世界汽车发展的潮流。材料替代、

结构优化设计、先进制造工艺是汽车轻量化的三个重要途径^[2-3]。其中,材料替代,即使用高强度的轻质材料替代传统材料对汽车轻量化的帮助最为明显^[4]。从密度对比上看,一般塑料的密度在 0.9~1.5 g/cm³,而 A3 钢为 7.6 g/cm³,黄铜为 8.4 g/cm³,铝为 2.7 g/cm³,这意味着塑料材料成为汽车轻量

通讯作者: 郑骏驰, 博士, 工程师, 主要研究方向为高分子材料 E-mail: 937157129@qq.com

收稿日期: 2020-06-16

引用格式: 郑骏驰, 孙兆懿, 赵亚风, 等. 石墨纳米片改性及其对 PP 材料性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(8):123-129.

Zheng Junchi, Sun Zhaoyi, Zhao Yafeng, et al. Modification of nano graphite sheet and its application on reinforced polypropylene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8):123-129.

化的首选用材。目前世界上不少轿车的塑料用量已经超过 120 kg/辆,国内一些轿车的塑料用量也已经达到 90 kg/辆。可以预见,随着汽车轻量化进程的加速,塑料在汽车中的应用将更加广泛^[5]。

聚丙烯(PP)塑料目前产量在五大通用塑料中占据第三位,PP有着耐水、耐划伤、耐疲劳、透明度高、易成型加工等优异性能,使用PP制件对实现汽车轻量化有重要帮助^[6]。目前,主流品牌的汽车中已经将改性PP用在了保险杠、仪表盘、空调外壳及车门内板等大型汽车制件中^[7]。但是,PP的改性中通常需要填充大量无机补强填料,这会造成改性PP的密度增加,从而使汽车的进一步轻量化难以实现。更为重要的是,PP不易与无机改性填料相容,这使得改性PP材料的综合性能难以进一步提高,从而使汽车制件的安全性与稳定性不够理想^[8]。利用轻质的有机补强材料替代传统无机填料作为PP的增强改性组分,便理所应当地被研究人员所尝试^[9]。

碳是自然界中存在最广泛的元素,它既是自然界万事万物的重要组成物质,也是构成生命有机体的主要元素。随着人类社会进步,其独特的性能及多样的形态逐渐被发现,最早为人们所熟知的两种典型碳材料是石墨和金刚石。2004年,一种自由且稳定并具有独特性能的二维原子晶体材料——石墨烯的发现,引发了新一波对碳材料的研究热潮^[10]。自此,碳的晶体材料建立了从零维的富勒烯、一维的碳纳米管、二维的石墨烯到三维的石墨与金刚石的完整体系^[11]。理论上,单层的碳原子片层才能称为石墨烯,多碳原子层堆积的材料被称为石墨^[12]。但是真正意义上的石墨烯制备困难,成本极高,实际应用的范围受限,因此,在广义上将碳原子片层叠加厚度小于 10 nm 的石墨材料都统称为石墨烯材料,而厚度在 10~100 nm 范围内的石墨材料可称为石墨纳米片^[13]。石墨纳米片由石墨烯堆叠而成,微观结构上看,每层的碳原子经过 sp^2 杂化形成 σ 键而与周围碳原子相连。性能方面,石墨烯的拉伸弹性模量约 1000 GPa,断裂强度约 130 GPa,弯曲弹性模量约 250 GPa^[14]。理论上,石墨纳米片由数层石墨烯构成,其力学性能整体与石墨烯较为接近。更为重要的是,作为碳基补强填料,石墨纳米片与有机的PP基体相容性良好,所以,使用极少量石墨纳米片就能够非常有效地改善PP的物理力学性能。除此之外,石墨纳米片层内的碳原子间具有稳定的共价键结构,这使其呈现二维平面铺展结构,具有优异的

化学稳定性^[15-16]。通过添加石墨纳米片,可以全部或部分替代传统无机填料在改性聚丙烯中的应用,从而实现改性PP的低密度化、高性能化,这必将使改性PP更加符合汽车轻量化及环保化的需求^[17]。

从理论上讲,石墨纳米片填充改性PP的效果随着其厚度的降低而显著提升,但是,石墨纳米片厚度的下降又会使其成本明显增加。若将厚度较大的石墨纳米片作为原材料,经过表面接枝改性及熔融共混过程,则可使其片层发生剥离,厚度显著降低,改性PP的效果也因此提升。而对这两个过程进行深入研究,探索促使石墨纳米片在PP基体中与改性助剂进一步反应,同时进一步剥离的工艺方法,可以进一步改善石墨纳米片填充PP材料的性能,使其超过传统无机填料填充PP的性能,并且实现材料密度的下降。因此,笔者以常规的石墨纳米片为原材料,尝试通过设计石墨纳米片在PP中的原位表面修饰及剥离分散方法,制备出具有轻量化特征的低密度石墨纳米片改性PP材料,并使其具有优异的物理力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: 511MK40T,沙伯基础工业公司;

聚烯烃弹性体(POE): 13060D,沙伯基础工业公司;

石墨纳米片: 片层厚度约 20 nm,江苏先丰纳米材料科技有限公司;

石墨烯: 片层厚度约 3 nm,常州第六元素材料科技股份有限公司;

滑石粉: CP250L, 5 μm (3000目),辽宁艾海滑石有限公司;

聚氧乙烯月桂醇醚表面活性剂: 上海源叶生物科技有限公司;

γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂: 南京能德新材料技术有限公司;

抗氧剂: 1010, 168, 德国巴斯夫公司;

润滑剂: EBS, 北京星贝达化工材料有限公司。

1.2 仪器及设备

电热鼓风干燥箱: DHG-9145A型,上海一恒实业有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ-50型,江苏诚盟装备股份有限公司;

高速混合机: SHR-50型,张家港亿利机械有限公司;

注塑机: MA900 / 260 型,浙江宁波海天塑机集团有限公司;

万能试验机: UTM-1422 型,承德金建检测仪器有限公司;

复合式冲击试验机: ZBC7251-B 型,美特斯工业系统有限公司;

密度仪: SQP 型,德国赛多利斯集团;

扫描电子显微镜 (SEM): QUANTA 450 型,美国 FEI 公司;

透射电子显微镜 (TEM): Tecnai G2 20 S-TWIN 型,美国 FEI 公司;

X 射线光电子能谱分析 (XPS) 仪: ESCALAB 350 型,美国 Thermo Electron 公司。

1.3 石墨纳米片接枝处理

配置硝酸与硫酸为 1 : 3 的混合浓酸,将装有混合浓酸的容器放置到超声水槽中,向容器中加入石墨纳米片,在 60℃ 下,以 20 kHz 的频率超声振荡 3 h 后,得到酸化处理后的石墨纳米片浆液。将酸化处理后的石墨纳米片浆液使用离心机在 4000 r/min 的条件下,离心分离 10 min,使混合液分层,分离出底层黑色的石墨纳米片悬浊液并使用清水反复洗涤,将悬浊液的 pH 值调至 7,使用真空烘箱在 80℃ 下烘至恒重,得到酸化石墨纳米片。

取石墨纳米片 10 g,利用搅拌及超声处理,将石墨纳米片与乙醇溶液配置成浓度为 0.1% 的浆液共 10 L,控制浆液温度为 60℃,加入 γ -氨丙基三乙氧基硅烷与月桂醇聚氧乙烯醚。在 60℃ 下,以 1000 r/min 的速度搅拌 2 h,即可得到接枝改性处理后的石墨纳米片浆液。浆液经抽滤后,使用真空烘箱在 80℃ 烘干 2 h,得到接枝处理的石墨纳米片。

1.4 复合材料制备

先将 PP 和 POE 在高混锅中混合搅拌 1 min,之后放入密炼机中,设定密炼机转子转速固定为 45 r/min,温度为变量,待 PP 与 POE 混炼塑化后加入石墨纳米片或石墨烯,混炼 1 min 后,加入滑石粉、各类助剂,再混炼数分钟后放料。密炼机混合后的料由挤出机喂料口加入,挤出机长径比为 40 : 1,挤出机从主喂料口到机头 1 ~ 10 段温度为 180 ~ 230℃,主机电流控制在 190 ~ 200 A,挤出制备改性 PP。将挤出后的 PP 在 85℃ 下干燥 4 h,用注塑机制备样条,注塑机各段温度为 210 ~ 230℃,注射压力 80 MPa,保压压力 50 MPa,保压时间 4 s,冷却时间 15 s。

1.5 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速率为 50 mm/min ;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试,测试速率为 2 mm/min ;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试,测试速率为 50 mm/min ;

SEM 分析: 将缺口冲击样条在常温下用悬臂梁冲击机沿样条缺口冲断,切取其断面,观察垂直于熔体流动方向的断面,设置测试电压为 20 kV,观察石墨烯和石墨纳米片在 PP 内的分散状态;

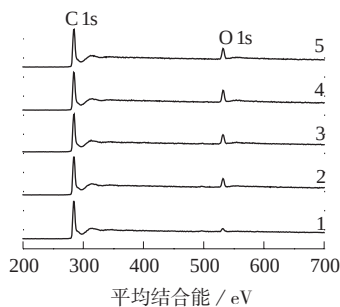
TEM 观察,在加速电压为 200 kV 条件下,观察用超薄切片机进行冷冻切片后置于铜网中的样品,记录相应的照片;

XPS 分析: 以 Al K α 为测试的射线源,功率设置为 150 W,样品同入射电子束间的角度达到 45° 时开始进行内层原子轨道信号的测试与记录。

2 结果与讨论

2.1 石墨纳米片接枝处理

石墨纳米片表面存在有一定量的羟基与羧基,结合这一特点,选择硅烷偶联剂与表面活性剂并用能够有效起到接枝改性作用。研究选择了石墨烯改性中常用的硅烷偶联剂—— γ -氨丙基三乙氧基硅烷,及填料改性中常用的表面活性剂——月桂醇聚氧乙烯醚。固定两类改性剂的使用比例为 1 : 1,调整 γ -氨丙基三乙氧基硅烷与月桂醇聚氧乙烯醚的加入总量,得到改性剂总用量为石墨纳米片质量 5% ~ 20% 的 4 种不同接枝改性石墨纳米片。将上述石墨纳米片干燥后,进行抽提,去除未能与石墨纳米片化学结合的改性剂。样品进 XPS 谱图如图 1 所示。



改性剂用量: 1—0; 2—5%; 3—10%; 4—15%; 5—20%

图 1 不同用量改性剂接枝改性石墨纳米片的 XPS 谱图

通过积分计算谱图中 C 1s 与 O 1s 对应峰的面积,可知不同样品中碳、氧元素的相对含量,将两

个峰的积分面积计算比例,即得到碳氧比,改性剂用量为 0~20% 时,碳氧比分别为 22 : 1, 9 : 1, 6 : 1, 4 : 1, 4 : 1。可见,随着石墨纳米片上接枝改性剂量增多,石墨纳米片的碳氧比下降明显,在改性剂用量为 15% 时达到 4 : 1,之后不再随改性用量增多而进一步下降。石墨纳米片在酸化处理后,表面出现一定量的羟基与羧基,这是未接枝改性石墨纳米片图谱中存在 O 1 s 峰的原因。而研究所使用的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷及月桂醇聚氧乙烯醚都含有一定量的氧原子,当改性剂与石墨纳米片化学接枝结合后,石墨纳米片表面的氧元素显著增多,由此表现为图谱中 O 1s 峰的积分面积显著增大,计算得到的碳氧比显著下降。当总体改性剂用量达到 15% 以上时,石墨纳米片的碳氧比几乎不再变化,这说明石墨纳米片表面接枝改性剂的量已经几乎饱和,更多的改性剂无法以化学接枝的方式与石墨纳米片结合。XPS 研究证实了改性剂与酸化处理后的石墨纳米片可以形成化学接枝结构,且在改性剂总用量达到 15% 的情况下接枝基本饱和。

对使用改性剂总量为 15% 处理的石墨纳米片进行热失重分析,结果如图 2 所示。石墨纳米片在 40~800℃ 的温度区间内总失重率约为 2.2%,这些失重是由石墨纳米片表面的残余羟基、羧基及吸附水脱除导致的。相比之下,改性后石墨纳米片的总失重率上升到 6.8%,多出的失重量可认为是接枝在石墨纳米片表面的改性剂。因此,可以认为,改性过程中改性剂用量为 15% 时,石墨纳米片的接枝反应达到饱和,此时石墨纳米片表面接枝了约为其质量 4.6% 的改性剂。

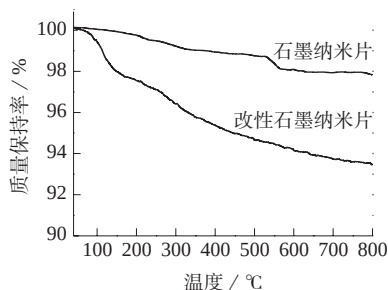
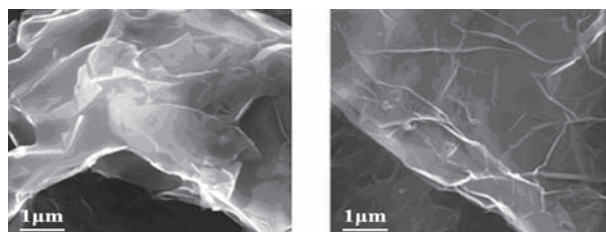


图2 接枝改性前后石墨纳米片的热重曲线

进一步使用 SEM 观察改性前后的石墨纳米片,以对比石墨纳米片的片层结构在改性前后的变化,结果见图 3。从图 3 可以看出,通过接枝改性处理,石墨纳米片的厚度明显降低,这说明在改性过程中借助外界超声震荡及搅拌剪切作用,石墨纳米片被初步剥离成厚度更小的片层。这证实对于接枝了硅

烷与表面活性剂的石墨纳米片而言,施加适当的剪切作用就可以实现片层剥离。理论上,剥离出的石墨纳米片又会产生新的、具有一定量羟基及羧基的表面,该表面又可以进一步与硅烷及表面活性剂进行接枝反应,为片层的进一步剥离创造了条件。



(a) (b)
a—石墨纳米片;b—改性石墨纳米片

图3 石墨纳米片与改性石墨纳米片的 SEM 照片

2.2 石墨纳米片在 PP 中分散性改善

对石墨纳米片的接枝改性实验已经证实石墨纳米片能够被改性剂接枝改性,且在适当的剪切作用下能够剥离分层,而研究的最终目的是要在 PP 基体中实现石墨纳米片的均匀分散。这就需要在适当温度、充分混炼作用下,促使石墨纳米片在 PP 中进一步片层剥离、接枝反应、充分铺展。为了加强混炼作用,首先使用密炼机对石墨纳米片填充的 PP 材料进行混炼,之后使用螺杆挤出机挤出造粒。通过调整密炼机的混炼温度及混炼时间,可实现对混炼工艺的精准控制,并能够确定石墨纳米片改性 PP 材料的混炼最佳条件。

材料的基本配方见表 1。第一组实验中使用密炼机混炼的总时间固定为 5 min,混炼温度依次设定为 190, 200, 210, 220℃,对应的材料性能见表 2。

表 1 石墨纳米片填充 PP 材料配方		份
组分	用量	
PP	100	
改性石墨纳米片	0.3	
抗氧剂 1010	0.1	
抗氧剂 168	0.2	
润滑剂	0.5	

表 2 不同密炼机混炼温度石墨纳米片填充 PP 性能				
项目	混炼温度 /℃			
	190	200	210	220
拉伸强度 /MPa	23.3	23.3	23.1	22.3
弯曲强度 /MPa	31.2	31.0	31.0	29.6
弯曲模量 /MPa	1 736	1 721	1 718	1 647
冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	12.7	12.6	12.7	11.9

从表 2 可见,密炼机混炼温度在 190~210℃ 范围内时,材料的性能差异较小,该混炼温度范围下,PP 的黏度适当,能够有效地将密炼机的剪切作用传

递给石墨纳米片,促使石墨纳米片发生层间剥离,并在 PP 中充分分散。同时,PP 在这一温度下也能够有效地与接枝在石墨纳米片表面,最终与 PP 构建强烈的结合作用。在密炼机温度达到 220℃时,材料的性能出现下降,这是因为到该温度时,PP 在密炼机中的黏度下降明显,对剪切作用的传递效果减弱,石墨纳米片的剥离与分散效果都有显著下降。考虑到生产加工的经济性,设定密炼机的混炼温度为 190℃最合理。

第 2 组实验同样使用表 1 配方,固定密炼机温度为 190℃,将样品依次混炼 4,5,6,7 min,所得石墨纳米片改性 PP 性能见表 3。

表 3 不同密炼机混炼时间石墨纳米片填充 PP 性能

项目	混炼时间 / min			
	4	5	6	7
拉伸强度 / MPa	22.7	23.3	23.3	23.1
弯曲强度 / MPa	30.5	31.2	31.1	30.9
弯曲模量 / MPa	1686	1736	1740	1714
冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	12.4	12.7	12.9	12.7

从表 3 数据可见,密炼机混炼 5~6 min 时材料的性能较佳,该混炼时间下,石墨纳米片的原位改性与分散作用充分进行,同时,PP 也不会因混炼时间过长而出现显著的分子量下降。综合来看,石墨纳米片填充 PP 材料的最佳混炼条件为密炼机中 190℃混炼 5 min,后续实验中固定使用该混炼工艺。

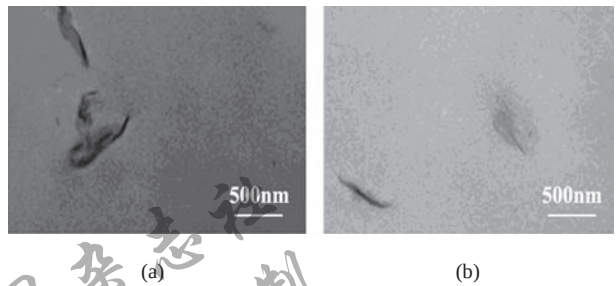
为验证石墨纳米片接枝改性后与 PP 共混的效果,在表 1 基础配方的基础上,将改性石墨纳米片替换为等量的石墨纳米片与石墨烯,对比填充 PP 材料的性能,其结果见表 4。

表 4 石墨纳米片及石墨烯填充 PP 性能的对比

项目	石墨片纳米片	改性石墨纳米片	石墨烯
拉伸强度 / MPa	22.5	23.3	22.9
弯曲强度 / MPa	29.0	31.2	31.3
弯曲模量 / MPa	1637	1736	1760
冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	11.3	12.7	12.8

可以看出,表面接枝改性处理能够使石墨纳米片更加有效地改善填充 PP 的整体力学性能。这说明石墨纳米片在 PP 中的分散、石墨纳米片与 PP 的结合作用对材料性能也有着显著影响。这一结果与前人提出的填料-聚合物界面作用理论是一致的,该理论认为,填料均匀分散的情况下,更容易将外部作用力平均承担,不产生应力集中,有助于提升材料的拉伸强度与弯曲强度;而填料与聚合物间的结合增强则更有利于基体与填料间的应力传递,充

分发挥填料的补强效应。对比改性石墨纳米片填充 PP 的性能与石墨烯填充 PP 的性能可见,使用石墨纳米片借助表面接枝修饰及共混分散技术制备的填充 PP 材料性能方面已经与石墨烯填充 PP 材料十分接近。这也进一步说明在接枝处理与共混分散的过程中,石墨纳米片被充分剥离,结构向接近于石墨烯的方向转变,经过工艺处理的石墨纳米片有着接近于石墨烯的补强作用。图 4 的 TEM 照片直接反映了石墨纳米片接枝改性前后在 PP 中的填充分散情况。



a—石墨纳米片填充 PP;b—接枝改性石墨纳米片填充 PP

图 4 石墨纳米片及接枝改性石墨纳米片填充 PP 的 TEM 照片

2.3 接枝石墨纳米片在轻量化 PP 材料中的应用

汽车内外饰材料在冲击强度、弯曲强度及熔体流动速率(MFR)等方面具有一定要求,通常配方中会添加滑石粉等增强填充组分和 POE 等增韧组分。研究中使用常规汽车内饰材料基本配方,即 PP 70 份,POE 7 份及滑石粉 23 份,在此基础上逐渐增加接枝改性石墨纳米片的用量,由 0.1 份增加至 0.4 份,对比相应材料的性能变化,结果见表 5。

表 5 不同用量接枝改性石墨纳米片填充 PP 材料性能

项目	改性石墨纳米片用量 / 份				
	0	0.1	0.2	0.3	0.4
密度 / (g · cm ⁻³)	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06
MFR / [g · (10 min) ⁻¹]	25.0	24.8	24.6	23.9	23.7
拉伸强度 / MPa	18.2	18.5	18.7	19.6	19.7
弯曲强度 / MPa	27.1	27.4	27.8	31.3	31.6
弯曲模量 / MPa	1789	1812	1833	2067	2092
冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	23.5	23.8	24.3	24.5	24.4
热变形温度 / ℃	106	107	107	111	112

由表 5 可看出,改性石墨纳米片填充 PP 材料的主要性能随石墨纳米片用量的增多而有所提高,其中,材料的弯曲强度及模量的提升尤为明显。同时,改性石墨纳米片用量由 0.2 份上升为 0.3 份时,材料的性能提高最为显著,而当改性石墨纳米片用量达到 0.3 份以上时,材料性能的提高不再显著,甚至缺口冲击强度还会出现下降。根据前人的补强网络理论,聚合物中的补强填料在逐步构建补强网络

的过程中,材料的性能因填料网络结构的形成而显著提升;而在补强网络形成后,补强填料的增加不再会使材料性能进一步提升。因此,接枝改性石墨纳米片填充 PP 材料的补强机理符合该补强网络理论,当接枝改性石墨纳米片用量为 0.3 份时,材料的补强网络充分形成,这一用量也是石墨纳米片增强 PP 的最佳用量。

使用接枝改性石墨纳米片填充 PP 的一个重要目的是实现材料的轻量化,上述实验已经证实石墨纳米片在填充增强 PP 方面作用显著。因此,可以在使用接枝改性石墨纳米片的基础上,降低滑石粉的填充量,使材料密度下降的同时,性能又能得以基本保持。在保持其它组分不变的情况下,按照每组 2 份递减滑石粉用量,同时递增 2 份 PP 以补齐成分总量,表 6 为改变后相应材料性能。

表 6 接枝改性石墨纳米片填充 PP 材料降密度配方性能

项目	滑石粉用量 / 份				
	23	21	19	17	15
密度 / (g · cm ⁻³)	1.06	1.05	1.03	1.02	1.00
MFR / [g · (10 min) ⁻¹]	25.0	24.2	24.8	25.2	25.5
拉伸强度 / MPa	18.2	19.4	19.7	20.1	20.4
弯曲强度 / MPa	27.1	30.6	29.5	28.4	26.5
弯曲模量 / MPa	1789	1994	1896	1805	1722
冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	23.5	25.8	27.4	28.8	30.3
热变形温度 / °C	106	108	107	105	103

表 6 结果表明,当接枝改性石墨纳米片用量为 0.3 份时,滑石粉用量由 23 份降低至 15~17 份,材料的弯曲强度及模量得以保持的同时,冲击、拉伸等性能还会有一定提高,而材料的密度下降了 4%~6%。因此,接枝改性石墨纳米片的引入可以有效替代滑石粉的增强作用,从而使滑石粉用量可以减少,材料密度得以下降。

3 结论

(1) γ -氨丙基三乙氧基硅烷与月桂醇聚氧乙烯醚能够通过化学接枝改性石墨纳米片,改性后,石墨纳米片的层厚度明显降低,在 PP 中的分散性得以改善。

(2) 接枝改性石墨纳米片填充 PP 材料的最佳混炼条件为密炼机中以 190 °C 混炼 5 min,对比而言,接枝改性石墨纳米片填充 PP 材料在性能方面已经与石墨烯填充 PP 材料十分接近,主要性能指标相差不到 3%。

(3) 接枝改性石墨纳米片增强 PP 的最佳用量为 0.3 份,相比于未使用石墨纳米片的材料,其弯曲强度及模量增加 15%,拉伸强度增加 6%,热变形温

度增加 4%。

(4) 在确保材料弯曲强度及模量不变的前提下,当接枝改性石墨纳米片用量为 0.3 份时,滑石粉用量可由 23 份降低至 15~17 份,此时材料的密度下降 5% 左右,冲击强度上升 23%。

参考文献

- [1] Chen Y W, Yang X J, Li M J, et al. Influence of working temperatures on mechanical behavior of hybrid joints with carbon fiber reinforced plastic / aluminum lightweight materials for automotive structure[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2019, 45:392-407.
- [2] 胡斌. 汽车行业发展对轻质结构部件的需求与展望 [J]. 精密成形工程, 2020, 12(3):120-124.
Hu Bin. Demand and prospect for lightweight structural components in automotive industry[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2020, 12(3):120-124.
- [3] 杜行. 新型材料和工艺在汽车轻量化中的应用 [J]. 科技创新与应用, 2019(5):148-150.
Du Xing. Application of advanced materials and technology in automobile lightweight[J]. Technology Innovation and Application, 2019(5):148-150.
- [4] Berladir K, Hovorun T P, Pererva V I, et al. Modern materials for automotive industry[J]. Journal of Engineering Sciences, 2017(4):8-18.
- [5] 李洛君, 王明明, 吕文静. 汽车轻量化材料的应用及现状 [J]. 时代汽车, 2020(8):31-33.
Li Mingjun, Wang Mingming, Lyu Wenjing. Application status of automobile lightweight materials[J]. Auto time, 2020(8):31-33.
- [6] 梁晓亮. 汽车内饰中聚丙烯塑料的应用 [J]. 塑料工业, 2019, 47(6):162-165.
Liang Xiaoliang. Application of polypropylene plastics in automotive interior[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(6):162-165.
- [7] 俞飞, 陈嘉杰, 李振华, 等. 汽车内饰用聚丙烯复合材料的制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(12):37-43.
Yu Fei, Chen Jiajie, Li Zhenhua, et al. Preparation and properties of polypropylene composites for automotive interiors[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12):37-43.
- [8] 孙晓辉, 张婧婧. 石墨烯 / 聚丙烯纳米复合材料流变与拉伸性能 [J]. 塑料, 2020, 49(2):152-155.
Sun Xiaohui, Zhang Jingjing. Rheological and mechanical properties of polypropylene / graphene nanocomposite[J]. Plastics,

2020,49(2):152-155.

- [9] 杜强. 石墨烯/聚丙烯纳米复合材料流变和力学性能及增强增韧机理研究[D]. 广州:华南理工大学,2017.

Du Qiang. Research on mechanical, rheology properties and reinforcing & toughening mechanisms of graphene reinforced polypropylene nanocomposites[D]. Guangzhou:South China University of Technology,2017.

- [10] Kumar V, Kim K, Park J, et al. Graphene and its nanocomposites as a platform for environmental applications[J]. Chemical Engineering Journal,2017,315:210-232.
- [11] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials,2007(6):183-191.
- [12] Du J H, Cheng H M. The fabrication, properties, and uses of graphene / polymer composites[J]. Macromolecular Chemistry and Physics,2012,213:1060-1077.
- [13] An J E, Jeon G W, Jeong Y G. Preparation and properties of polypropylene nanocomposites reinforced with exfoliated graphene

[J]. Fibers and Polymers,2012,13:507-514.

- [14] Zhao S Y, Zhao Z, Yang Z C et al. Functionally graded graphene reinforced composite structures:A review[J]. Engineering Structures,2020,210:110339-110354.
- [15] 赖永健,张婧婧,何穗华,等. 不同片径石墨烯微片/PP复合体系导电导热和力学性能[J]. 塑料,2018,47(4):103-125.
- Lai Yongjian, Zhang Jingjing, He Suihua, et al. Electrical, Thermal conductivity and mechanical properties of graphene nanoplatelet (GNP)/PP hybrid system with different GNP size[J]. Plastics,2018,47(4):103-125.
- [16] 王乐天. 石墨烯及其复合材料的制备[J]. 当代化工研究,2019(10):164-165.
- Wang Letian. Preparation of graphene and its composites[J]. Modern Chemical Research,2019(10):164-165.
- [17] Yan L, Feng Z Y, Huang L J, et al. Additive manufacturing high performance graphene-based composites:A review [J]. Composites Part A,2019,124:105483-105504.

(上接第122页)

- [7] Bai Yong, Tang Jiangdong, Xu Weiping, et al. Collapse of reinforced thermoplastic pipe (RTP) under combined external pressure and bending moment[J]. Ocean Engineering,2015,94:10-18.
- [8] Yu K, Morozov E V, Ashraf M A, et al. Analysis of flexural behaviour of reinforced thermoplastic pipes considering material nonlinearity[J]. Composite Structures,2015,119:385-393.
- [9] Xia M, Kemmochi K, Takayanagi H. Analysis of filament-wound fiber-reinforced sandwich pipe under combined internal pressure and thermomechanical loading[J]. Composite Structures,2001,51(3):273-283.
- [10] 张尹. 纤维缠绕增强复合管在轴对称载荷下的力学行为研究[D]. 杭州:浙江大学,2015.
- Zhang Yin. Investigation on mechanisms of filament-wound fiber-reinforced composite pipe under axisymmetric loads[D]. Hangzhou:Zhejiang University,2015.
- [11] 熊海超. 钢丝缠绕增强塑料复合管道的极限强度分析与研究[D]. 杭州:浙江大学,2016.
- Xiong Haichao. Analysis on ultimate strength of the plastic pipe reinforced by cross helically winding steel wires (PSP)[D]. Hangzhou:Zhejiang University,2016.

- [12] 郑津洋,李翔,朱彦聪,等. 钢丝缠绕增强塑料复合管外压失稳试验研究[J]. 中国塑料,2008,22(2):62-66.
- Zheng Jinyang, Li Xiang, Zhu Yancong, et al. Experimental research on buckling of plastic pipes reinforced by winding steel wires under external pressure[J]. China Plastics,2008,22(2):62-66.
- [13] Zheng Jinyang, Gao Yongjian, Li Xiang, et al. Investigation on short-term burst pressure of plastic pipes reinforced by cross helically wound steel wires[J]. Journal of Zhejiang University Science,2008,9(5):640-647.
- [14] Arikan H. Failure analysis of ($\pm 55^\circ$) 3 filament wound composite pipes with an inclined surface crack under static internal pressure[J]. Composite Structures,2010,92(1):182-187.
- [15] Bai Yong, Chen Wei, Xiong Haichao, et al. Analysis of steel strip reinforced thermoplastic pipe under internal pressure[J]. Ships and Offshore Structures,2016,11(7):766-773.
- [16] 孟祥剑,王树青,姚璐. 玻纤增强柔性管等效简化模型研究[J]. 海洋工程,2017,35(6):71-83.
- Meng Xiangjian, Wang Shuqing, Yao Lu. Research on equivalent simplification model of glass fiber-reinforced flexible pipes[J]. The Ocean Engineering,2017,35(6):71-83.