

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.09.027

聚丙烯/石墨烯复合材料性能研究进展

孟竹^{1,2}, 黄安平², 郭效军¹, 朱博超²

(1. 西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070; 2. 中国石油兰州化工研究中心, 兰州 730060)

摘要: 利用石墨烯优异的导电率、断裂强度等物理性质, 可使聚丙烯 (PP)/ 石墨烯复合材料表现出更好的力学性能以及导电性能。主要概述了 PP/ 石墨烯复合材料的合成方法及其性能改进研究进展, 并对 PP/ 石墨烯复合材料的未来发展做了展望。

关键词: 石墨烯; 聚丙烯; 复合材料; 电性能; 力学性能; 结晶性能

中图分类号: TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)09-0130-04

Progress on Properties of Polypropylene / Graphene Composites

Meng Zhu^{1,2}, Huang Anping², Guo Xiaojun¹, Zhu Bochao²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;

2. Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochina, Lanzhou 730060, China)

Abstract: Using excellent conductivity, breaking strength and other physical properties of graphene, polypropylene (PP) / graphene composites could show better mechanical properties and conductivity. The synthesis method and excellent performance of PP / graphene composites were summarized, and the future development of the composites was prospected.

Keywords: graphene; polypropylene; composite; electrical property; mechanical property; crystallization property

近年来碳材料受到科研工作者们越来越多的关注, 并被广泛应用于聚合物材料中, 其主要原因是碳材料来源广泛, 价格低廉, 与聚合物制备形成的复合材料不仅拥有聚合物本身优良的加工性能, 还大大增加了材料的耐疲劳性以及力学性能等。原始碳材料包括炭黑、石墨、碳纤维, 而近年来, 石墨烯与碳纳米管的发现又为碳材料添加了新成员。

石墨烯是碳原子之间形成正六边形的单层碳材料。碳原子经过 sp^2 杂化形成 σ 键而与周围碳原子相连。在石墨烯的结构平面内, 由于 π 电子具有自由移动性, 赋予了石墨烯杰出的导电性^[1], 导电率达到 10^6 S/cm, 除此之外, 石墨烯在力学强度上同样拥有突出的表现——拉伸弹性模量约 1 000 GPa, 断裂强度约 130 GPa, 弹性模量约 250 GPa, 比表面积达 $2\,630\text{ m}^2/\text{g}$, 导热系数为 $5\,300\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 并且具有优异的化学稳定性和阻隔性能等。而石墨烯的原料石墨价格低廉, 制备石墨烯的过程及方法简单, 非常适合于开发高性能和多功能聚合物纳米复合材料, 因此这项发现不但具有非常大的现实意义还会带来颇丰的经济效益。

聚丙烯 (PP) 塑料目前产量在五大通用塑料中占居第三位^[2]。由于合成方法简单, 可加工性能好以及力学性能优良, 且原料来源丰富, 是在塑料产业中最受欢迎的品种之一。PP 在通用塑料中有着质量最轻、耐水、耐划伤、耐疲劳、透明度高、易于成型加工等优异性能, 可应用于电器设备、涂料、油

墨、机动车配件、建筑行业等诸多领域。但是 PP 产品在使用过程中由于导电性能差、低温环境下易脆、不易与改性填料或极性聚合物相容等缺陷, 往往会带来不便甚至危险^[3]。由于石墨烯具备的各项特殊性能, 可将其应用于对 PP 的力学性能、电性能、结晶性能及其他性能改善。利用石墨烯的优异性能去填补 PP 塑料的缺陷, 便理所应当的被研究人员所想到并付诸实践。

1 PP/ 石墨烯复合材料制备方法

1.1 溶液共混法

溶液共混法是一种通过机械搅拌方式将石墨烯与 PP 进行混合的过程, 虽然避免了熔融高温混合带给石墨烯易团聚的问题, 但是由于材料之间的极性、空间位阻等因素也会常导致石墨烯在 PP 中分散不均匀。所以溶剂的选择尤为重要, 由于 PP 属于非极性聚合物, 所以在选择溶剂时通常选取非极性溶剂, 如甲苯、二甲苯、二氯甲烷、异辛烷、四氯化碳等。Li Yufeng 等^[4] 利用二甲苯作为溶剂, 通过溶液共混法制备 PP/ 石墨烯复合材料, 但在测定流变性能中, 类液态向类固态转变逾渗值较高, 分析认为石墨烯没有均匀分散在基体中形成网络结构。杨旭宇等^[5] 通过溶液共混法将石墨烯

联系人: 孟竹, 硕士研究生, 研究方向为聚丙烯/ 石墨烯复合材料性能

收稿日期: 2017-06-18

与PP在二甲苯中进行机械搅拌混合,得到分散性良好的PP/石墨烯复合材料。M. M. Shokrieh等^[6]通过溶液共混法将石墨烯与PP在二氯甲烷中进行复合,并利用微机械剥离法使石墨烯均匀分散在PP基体中,得到分散性较好的复合材料,实现了PP/石墨烯纳米复合材料在静态下的负载。

1.2 原位聚合法

在原位聚合法中,由于石墨烯具有比表面积大的优异性质,通常将其作为反应中催化剂的载体,使石墨烯在聚合反应中均匀穿插在聚合物链上,得到分散性较好的聚合物材料,但是原位聚合法对实验的反应条件要求较高且难以控制,不适合大规模生产。M. A. Milani等^[7]采用原位聚合法制得PP/石墨烯复合材料,将茂金属配合物 $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 和甲基铝氧烷作为催化剂催化PP单体聚合,通过透射电子显微镜和扫描电子显微镜观察到石墨烯在PP基体中得到了很好的分散。赵松美等^[8]利用原位聚合方法得到复合材料,石墨烯作为催化剂的负载体使PP在其上进行聚合,得到的复合材料中,石墨烯均匀分散在PP中,并与PP有很好的界面接合。

1.3 熔融共混法

熔融共混法在制备复合材料过程中,容易出现的问题是石墨烯在高温下发生团聚而导致分散效果不理想。与溶液共混和原位聚合相比,熔融共混法相对操作简单、环保,可大批量生产。但是此方法制备出的复合材料通常石墨烯分散性并不乐观。目前利用熔融共混法研究较多采用的基体是PP^[9]、聚苯乙烯^[10]、聚酰胺^[11]、聚氨酯^[12]和聚碳酸酯^[13]等。韦刘洋等^[14]将石墨烯与PP采用熔融共混法得到了复合材料,发现随着石墨烯含量不断增加,复合材料的极限氧指数升高,水平燃烧速率下降,石墨烯还改善了复合材料的热性能。汪文等^[15]制备了两种石墨烯微片,并通过熔融共混法得到PP/石墨烯微片复合材料,此方法得到的复合材料的导热系数及热稳定性均显著提高。M. Triantou等^[16]通过熔融共混法制备了PP/膨胀石墨复合材料与PP/石墨烯复合材料,结果发现石墨烯在聚合物中有着更好的分散性。Fu Sirui等^[17]通过乳胶技术将氧化石墨与PP胶乳混合溶液干燥得到薄膜,将混合物薄膜浸入到还原剂水合肼中还原,最终得到的复合材料在电子显微镜下有着明显的层状结构,将得到的还原复合材料与PP进行熔融共混,得到了分散性良好的PP/石墨烯复合材料,表明PP乳胶作为分离剂起到分离氧化石墨的作用,阻止了还原过程中的石墨烯团聚问题。

2 PP/石墨烯复合材料的性能研究

PP的体积电阻率大,一般达到 $10^{16} \sim 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$,属于电子的不良导体。在生产和使用过程中,常常会因为导电性不良而造成静电现象,当所积静电荷越来越多便容易发生危

险,不仅会影响产品的使用,导致电子设备出现故障,严重可能会发生火灾,所以改良PP的导电性势在必行。同样,PP虽有良好的加工性能,但制品收缩率高,且容易老化,在生产中对PP用于不同领域的要求也越来越高,PP本身的力学性能、强韧程度早已不能满足。PP/石墨烯复合材料恰好可以在保持PP本身优良性能的基础上对其进一步改善。

2.1 电性能

石墨烯最大的特性便是拥有超快的电子运动速率,在石墨烯稳定的晶格结构中, π 电子具有自由移动性,赋予了石墨烯良好的导电性,导电率达到 10^6 S/cm ,将石墨烯填充到PP中,当石墨烯分散良好的状态下,其在PP中可以形成优良导电网络结构,从而使PP变成导体材料,避免了静电荷的积累。Wang Dongrui等^[18]对PP/石墨烯复合材料的导电性做了研究。发现随着石墨烯的添加,复合材料的体积电阻率逐渐减小,发生了从绝缘体到导体的渗滤过渡,渗滤阈值达体积分数0.033%,介电常数相比纯PP材料提高了3个数量级。并且发现介电常数和温度有关,随着温度的上升,介电常数也在变大。J. E. AN^[19]等制备了PP/石墨烯纳米复合材料,发现当石墨烯质量分数小于1.0%时,电阻率没有明显的变化,约为 $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 。当增加到3%时,其电阻率下降了10个数量级,约为 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$,导电性显著增强。

Zhang Jingjing等^[20]通过熔融挤出制备石墨烯纳米片增强的PP纳米复合材料,并从两个不同的挤出模头得到具有不同石墨烯含量的PP/石墨烯复合材料,通过对其电性能探索得出,通过分流板模具得到的纳米复合材料具有很高的体积电导率,很低的渗透阈值。导电性质的增强是因为在高剪切应力下获得的石墨烯容易彼此接触形成导电通路。

Li Yufeng等^[4]对得到的PP/石墨烯复合材料进行导电实验,在通过逐渐增加石墨烯用量的过程中发现,石墨烯的质量分数小于5%时,复合材料依然处于不导电状态,即电阻率没有发生明显变化,当石墨烯继续增加至12%,在这区间里复合材料的电阻率呈线性降低,继续添加石墨烯,电阻率便不再减小,说明在电渗透发生在石墨烯添加量为5%~12%时,继续添加电阻率几乎不发生变化可能是由于石墨烯发生团聚的原因。

R. P. Ramasamy等^[21]将PP与石墨烯在塑度计中进行不同质量比的熔融混合挤出,观察到复合材料中有负介电常数特性,在渗透阈值下,介电常数在低频下具有最大负值,在高频下具有高正介电常数值。电介质测量显示,由于石墨烯在纳米复合材料中内部场的修饰,石墨烯的低浓度影响松弛行为。在低浓度的石墨烯(质量分数小于5%)的情况下,导电性和热损失也降低,表明石墨烯作为移动电荷和声子的捕获剂;随着石墨烯的浓度进一步增加,由于界面极化效应以

及石墨烯和PP界面处的空间电荷极化效应,介电常数在低频下变为负值。此外,由于渗透效应导致的电导率增加。当石墨烯浓度接近渗透阈值时,介电常数增加并成为高介电常数材料,在渗透阈值附近的高频下介电损耗也较小,表明该纳米复合材料也可能被用作微电子学的高介电常数材料。

2.2 力学性能

PP塑料由于它的低温易脆性,导致在日常使用中常常被限制,在PP的改性中通常对其增强增韧较为关注。石墨烯在无机填料改性PP力学性能中有着较为廉价、实用性强、发展空间大等优势,已有较多实验数据给予支持,另外聚合物的力学性能主要受到结晶性能的影响,添加纳米无机粒子石墨烯可以诱导PP的结晶,结晶度的提高会使得复合材料呈现出在屈服强度及冲击强度等力学性能上不同程度的增强。Song Pingan等^[22]采用高温熔融共混得到分散性良好的PP/石墨烯复合材料。当加入的石墨烯质量分数达到1.0%时,PP的力学性能得到了大大的改善,其抗屈强度与拉伸弹性模量对比未添加石墨烯的纯PP分别提高了75%和74%。D. G. Papageorgiou等^[23]使用熔融共混的方法制备了石墨烯与PP的复合材料,经过拉伸测试得出复合材料与未添加石墨烯的纯PP材料相比,力学性能有明显的提升,拉伸弹性模量随着石墨烯含量的增加而不断提高,但断裂应力却随着石墨烯含量的增加而下降,拉曼光谱显示,PP基质与石墨烯纳米片之间存在良好的界面应力转移。

M. M. Shokrieh等^[6]测试质量分数0.5%,1.0%和2.0%石墨烯片增强的PP复合材料力学性能显示,在石墨烯含量为0.5%时复合材料的拉伸弹性模量和屈服应力的有着良好增强,PP的冲击强度也有明显的提高,利用可以表达复杂微观力学结果的Halpin-Tsai方程模拟PP/石墨烯纳米复合材料冲击行为,模拟结果与实验数据良好吻合。

C. Vallés等^[24]利用电化学手段将少层石墨烯剥离成两种直径(5 mm和20 mm)并且类似厚度的片层并入PP中,在此实验中,直径为5 mm和20 mm的石墨烯与PP复合体系有着类似的结晶度变化,加载20 mm的石墨烯拉伸强度不变,而加载5 mm石墨烯拉伸强度降低,加载5 mm石墨烯的复合材料的拉伸弹性模量在实验误差内没有显著变化,然而,对于加载20 mm石墨烯的复合材料,拉伸弹性模量呈线性增加,在20%负载量下的拉伸弹性模量加倍。

S. R. Ahmad等^[25]分别测定了不同石墨烯含量下PP/石墨烯纳米复合材料的应力曲线。从测试结果发现添加石墨烯后PP的刚度显著增加,并且拉伸弹性模量从约1.3 GPa增加到超过2.0 GPa。同时,在石墨烯的最高负荷(石墨烯体积分数5.2%)下,具有断裂应变从大于25%降低至小于10%的材料脆化。此外,PP的屈服应力略有降低,

从约34 MPa到刚好大于30 MPa,原因可能是由于石墨烯和PP之间粘附性差。

宋波^[26]将石墨烯与PP通过熔融共混实现PP力学性能的改善。随着石墨烯的加入,复合材料的拉伸强度和弹性模量均呈现出逐步上升的趋势,并在石墨烯的质量分数为1.5%时达到最大,此时的拉伸强度增加了15%,弹性模量增加了33%,增强的原因是石墨烯改善了PP的结晶,同时纳米片层的石墨烯起到了增强作用。当石墨烯加入量继续增加,力学性能呈下降趋势,导致这种结果可能是由于在石墨烯质量分数较高时分散较为困难并造成部分团聚。复合材料的冲击强度都比纯PP要高,其中以石墨烯质量分数为0.5%时最高,这是由于石墨烯是片状的而不利于冲击,因此呈现了加入量最小时冲击强度最高的现象。

2.3 结晶性能

聚合物的力学性能主要受到结晶性能的影响,研究PP/石墨烯复合材料的熔融和结晶行为,可以清楚无机纳米粒子石墨烯在PP基体中所起的作用,石墨烯在PP结晶的过程中可以起到诱导结晶的作用。赵松美^[8]在制备的复合材料中,发现石墨烯很好地分散在PP中,并与PP具有很好的界面接合,对其结构表征发现,石墨烯在PP中形成了网络结构,在进一步的热性能测试结果表明,石墨烯在复合材料中形成的网络结构对材料的热性能有很大的影响,随着石墨烯的加入,材料的热稳定性提高了近100℃。但是,在PP结晶过程中发现石墨烯形成的网络结构抑制了PP的结晶行为,由于空间受限,用于异相成核的总界面面积的减少,导致复合材料中的PP结晶速率减慢,球晶生长受到抑制。另外,相对于表面光滑的石墨烯,在表面有褶皱的石墨烯处PP会优先成核,其中主要是因为PP在结晶过程中,与石墨烯共价连接的PP链段更容易发生链段的规则排列,还有一部分原因归结于其弱的空间效应。

杨旭宇等^[5]探究了PP/石墨烯复合材料在非等温条件下的结晶情况。结果表明,石墨烯可以促进复合材料中PP的结晶行为,PP/石墨烯复合材料的结晶比纯PP的结晶提前,结晶速率和绝对结晶度由于石墨烯的加入,在PP结晶过程中均有明显提高,同时降低了PP的结晶活化能,说明石墨烯的加入对复合材料中PP的结晶起到了成核剂的作用。

Zhang Jingjing等^[20]使用不同的模具得到熔融共混PP/石墨烯复合材料,通过差示扫描量热法研究了纯PP与PP/石墨烯复合材料的熔融与结晶行为。结果得出,纯PP的熔融吸热曲线峰值出现在163.18℃,这归因于PP的 α 晶体结构的形成,加入石墨烯对熔融温度几乎没有影响。从冷却结晶结果中发现,没有分流板的模具制备的纳米复合材料的结晶度要低于纯PP,造成结晶降低可能是由于石墨烯的聚

集减少了实际成核位点的数量,并增加了成核位点的大小,这导致晶核生长到更大的尺寸,因此降低了晶体值。另外,通过具有分流板的模具制备的纳米复合材料的结晶值高于在相同石墨烯含量下由没有分流板的模具制备的纳米复合材料的值,具有分流板的模具提供了高剪切应力,而没有分流板的模具提供了低剪切应力。这表明高剪切应力可能使石墨烯的凝聚脱落到更薄的层,增加实际成核位置的数量。

M. El Achaby 等^[27]对 PP/石墨烯复合材料熔融结晶行为测试发现,对于纯 PP,在 116.98℃ 观察到结晶温度,而对于 PP/石墨烯复合材料,石墨烯的加入使结晶温度增加约 58℃,结晶度增加约 17%。结晶温度的增加表明石墨烯的异相成核作用,有利于冷却过程中 PP 的结晶。熔融过程结果表明,纯 PP 与其纳米复合材料之间存在两个重要差异。首先,纯 PP 显示两个主要的熔融峰,而所有含有石墨烯的纳米复合材料仅显示一个峰。第二个差异是随着石墨烯含量的增加,熔融温度的增加,对于纯 PP,164.98℃ 的峰值归因于 α 晶体的熔融,其是 PP 的最常见的单斜晶体结构,纯 PP 呈现熔融温度在 164.98℃,而在所有的 PP/石墨烯纳米复合材料中,熔点有轻微的提高。

宋波^[26]等对石墨烯改性的 PP 在非等温条件下研究其结晶曲线,得出与纯 PP 相比,无论是结晶起始温度还是结晶峰的温度均升高,随着石墨烯含量的增多,结晶峰始终升高,说明石墨烯作为成核剂的效果显著,从偏光显微镜下观察,石墨烯的加入没有改变 PP 的原有晶型结构(α 晶型结构)。

3 应用与展望

石墨烯从被发现至今已应用在各行业,拥有着与众不同的结构的同时也拥有超强的热学性能、力学性能、光学性能、导电性能等,为碳材料又开辟了一条更宽广的研究道路,研究工作者已将石墨烯充分利用在科学研究中,特别是在聚合物复合材料、电容器、电池、传感器、电子器件等领域已有诸多研究成果。在与聚合物材料的发展中,石墨烯将 PP 带入了一个从不良导体到可形成导电网络、从制品易老化到可延长寿命、从制品易脆到韧性增强的“新世界”。K. Onyu 等^[28]将 PP/石墨烯复合材料应用于电池中制备了低温燃料电池的热塑性复合材料双极板,并取得了良好的实验结果。PP/石墨烯复合材料在未来会有更广阔的应用领域,如何将石墨烯在 PP 基体中很好地分散,实现低浓度下具有优良的力学、电、热性能依然是需要继续探寻的路。

参考文献

- [1] Williams J R, et al. Science, 2007, 317(8):638–641.
- [2] 胡萍,等. 合成材料老化与应用, 2006, 35(3):27–30.
HuPing, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2006, 35(3):27–30.
- [3] Bikiaris D, et al. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(5):952–967.
- [4] Li Yufeng, et al. Macromolecular Chemistry and Physics, 2011, 212(18):1951–1959.
- [5] 杨旭宇,等. 塑料科技, 2014, 42(1):60–63.
Yang Xuyu, et al. Plastics and Technology, 2014, 42(1):60–63.
- [6] Shokrieh M M, et al. Modares Mechanical Engineering, 2014, 13(11):55–63.
- [7] Milani M A, et al. Composites Science and Technology, 2013, 84:1–7.
- [8] 赵松美. 聚丙烯石墨烯复合材料的网络结构及结晶行为[D]. 北京:中国科学院大学, 2014.
Zhao Songmei. Network structure and crystallization behavior of polypropylene graphene composite materials[D]. Beijing:University of Chinese Academy of Sciences, 2014.
- [9] Steurer P, et al. Macromolecular Rapid communications, 2009, 30(4–5):316–327.
- [10] Shen Bin, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(8):3103–3109.
- [11] Rafiq R, et al. Carbon, 2010, 48(15):4309–4314.
- [12] Kim H, et al. Chemistry of Materials, 2010, 22:3441–3450.
- [13] Kim H, et al. Polymer, 2009, 50(15):3797–3809.
- [14] 韦刘洋,等. 工程塑料应用, 2016, 44(10):98–101.
Wei Liuyang, et al. Engineering Plastic Application, 2016, 44(10):98–101.
- [15] 汪文,等. 复合材料学报, 2013, 30(6):14–20.
Wang Wen, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(6):14–20.
- [16] Triantou M, et al. Polymer International, 2017, 66(3):347–350.
- [17] Fu Sirui, et al. Colloid and Polymer Science, 2015, 293(5):1495–1503.
- [18] Wang D, et al. Polymer, 2013, 54(7):1916–1922.
- [19] An J E, et al. Fibers and Polymers, 2012, 13(4):507–514.
- [20] Zhang Jingjing, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(8):1023–1034.
- [21] Ramasamy R P, et al. RSC Advances, 2014, 4(85):44888–44895.
- [22] Song Pingan, et al. Polymer, 2011, 52:4001–4010.
- [23] Papageorgiou D G, et al. Composites Science and Technology, 2016, 137:44–51.
- [24] Vallés C, et al. Faraday Discussions, 2014, 173:379–390.
- [25] Ahmad S R, et al. Materials Science and Engineering:B, 2017, 216:2–9.
- [26] 宋波. 现代化工, 2015(10):78–80.
Song Bo. Modern Chemical Industry, 2015(10):78–80.
- [27] El Achaby M, et al. Polymer Composites, 2012, 33(5):733–744.
- [28] Onyu K, et al. King Mongkut's University of Technology North Bangkok International Journal of Applied Science and Technology, 2016, 9(2):99–111.