

改性石墨烯/高密度聚乙烯复合材料 PTC 性能研究

秦艳丽¹ 徐海萍^{2*} 代秀娟¹ 翟月¹ 杨丹丹¹ 王静荣¹

(1.上海第二工业大学环境与材料工程学院,上海 201209;

2.上海材料创新研究院,上海 200444)

摘 要 以高密度聚乙烯(HDPE)为基体,改性的石墨烯为导电填料,采用熔融法制备正温度系数(PTC)的改性石墨烯/高密度聚乙烯复合材料。通过扫描电子显微镜、热重测试仪以及拉伸测试仪等,观察改性石墨烯/高密度聚乙烯复合材料的微观形貌,研究改性石墨烯含量对复合材料热稳定性的影响以及拉伸性能的影响。结果表明:石墨烯在 HDPE 基体中分散性较好,在室温电阻率同为 $18.5\Omega\cdot\text{cm}$ 条件下,改性前复合材料耐电压冲击为 250V,改性后复合材料耐电压冲击为 400V,改性后的石墨烯加入 HDPE,能够明显地提高复合材料增强耐电压性能,在石墨烯用量同为 8.0%(体积百分数)条件下,改性前石墨烯的复合材料拉伸强度为 25.6MPa,改性后石墨烯的复合材料拉伸强度为 27.7MPa,改性后的石墨烯加入 HDPE,能够明显提高复合材料的拉伸强度。

关键词 石墨烯,高密度聚乙烯,复合材料,正温度系数

Study on PTC of modified graphene/HDPE composite

Qin Yanli¹ Xu Haiping² Dai Xiujuan¹ Zhai Yue¹ Yang Dandan¹ Wang Jingrong¹

(1.School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209; 2.Shanghai Innovation Institute for Materials, Shanghai 200444)

Abstract The modified graphene/HDPE PTC composites were prepared by melt-mixing method using high-density polyethylene (HDPE) and modified graphene as the filler. Scanning electron microscope (SEM), thermogravimeter and tensile tester were used to observe the microstructure of the composites, and studied the influence of modified graphene content on the thermal stability and tensile properties. Results revealed that the graphene had good dispersity in the HDPE matrix. When the room temperature resistivity was the same as $18.5\Omega\cdot\text{cm}$, the composite before the graphene modification had a withstand voltage of 250V, and the modified composite had a withstand voltage of 400V. The modified graphene was added to HDPE, and the composite's enhanced withstand voltage performance was significantly improved. When the graphene content was 8.0vol%, the tensile strength of the composite before the graphene modification was 25.6MPa, and the tensile strength of the modified composite was 27.7MPa. When the modified graphene was added to HDPE, the tensile strength of the composite was significantly improved.

Key words graphene, HDPE, composite material, positive temperature coefficient (PTC)

导电填料填充半结晶高分子聚合物形成的复合材料具有的特质之一是具有高分子聚合物正温度系数 (Polymer Positive Temperature Coefficient, PPTC) 效应^[1], 加工成的器件称 PPTC 器件^[2], 多用于过流保护, 其工作原理是在电路短路或过载时,

大电流使基体温度迅速上升^[3], 至聚合物熔融温度时体积急剧膨胀并伴随晶相向非晶相转变^[4], 导电填料在基体中迁移扩散而分散于整个体积, 大量导电链被破坏, 电阻剧增使回路电流迅速变小, 达到保护电路的效果^[5]。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51607109);上海市自然科学基金(16ZR1412400, 15ZR1417100);上海市科委科普项目(16DZ2348700);上海第二工业大学重点学科(XXKYS1601);上海第二工业大学研究生项目基金(A01GY17F022)

作者简介:秦艳丽(1985-),女,硕士,主要从事环境化学与新材料研究。

联系人:徐海萍(1966-),女,博士,教授,主要从事环境化学与新材料研究。

石墨烯具有良好的导电导热及磁学性能^[6],常与聚合物材料共混制备复合材料^[7-9],加入石墨烯的复合材料其导电性能^[10]、磁学性能^[11]和力学性能^[12-13]等得到大幅度提高。高密度聚乙烯(HDPE)具有优良的耐寒耐热及耐摩擦性能^[14-15],其化学稳定性高^[16]、价格低廉^[17]和易于加工成型^[18]等优点,因此石墨烯与高密度聚乙烯可以作为制备导电导热材料的较为理想选材。

本研究选用石墨烯/高密度聚乙烯熔融共混制备聚合物基复合材料,系统研究了石墨烯改性后其含量对复合材料正温度系数(PTC)效应的影响,通过扫描电子显微镜观察石墨烯在基体中的分布状况。通过拉伸测试仪,分析改性石墨烯对复合材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

石墨烯(直径 $0.5\sim 3\mu\text{m}$,纯度 $\geq 98\%$),中国科学院成都有机化学有限公司;高密度聚乙烯(HDPE,结晶度 $60\%\sim 70\%$,密度 $0.954\text{g}/\text{cm}^3$,熔融温度 $126\sim 136^\circ\text{C}$),北京助剂二厂;浓硫酸(H_2SO_4 ,浓度为 98%),莱阳精细化工厂;硅烷偶联剂(KH550,pH为 $9\sim 10$,密度 $0.946\text{g}/\text{cm}^3$),东莞市绿伟塑胶制品有限公司。

1.2 仪器

电动搅拌器(RW 20型),德国 IKA 公司;微型全方位行星式球磨机(F-P400E型),湖南氟卡斯实验仪器有限公司;转矩流变仪(XSS-300型),上海科创橡塑机械设备有限公司;粉末压片机(769 YP-24 B型),天津市科器高新技术公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9038 A型),上海精宏实验设备有限公司;摆锤式冲击试验机(ZBC 7000型),美特斯工业系统(中国)有限公司;万用电表(VC890C型),长沙泰仕仪器设备有限公司;高阻计(YZ13-ZC-90E型),北京中西远大科技有限公司;电子天平(PL1502-S型),梅特勒-托利多仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,4800型),日本日立株式会社;热重分析仪(TGA,TA Q500型),美国 TA 仪器公司;热敏电阻测试仪(MS2008-10T型),深圳伟宏科技有限公司。

1.3 样品的制备

石墨烯的酸化处理。先称取石墨烯分散在稀硝酸中,采用电动搅拌器(RW 20型,德国 IKA 公司)

75°C 搅拌24h,所得混合液过滤洗涤至中性,然后将稀硝酸酸洗过的石墨烯在浓硫酸和浓硝酸(3:1)混合液中,采用电动搅拌器(RW 20型,德国 IKA 公司) 60°C 搅拌24h,再将所得黏稠状溶液反复稀释、静置、去离子水冲洗至中性,离心或过滤。

石墨烯表面修饰。采用钛酸酯偶联剂对石墨烯进行表面修饰,将石墨烯加入 1.5% (wt,质量分数,下同)偶联剂异丙醇溶液中,采用微型全方位行星式球磨机(F-P400E型,湖南氟卡斯实验仪器有限公司)球磨1h,使偶联剂能均匀覆盖在导电填料表面,采用电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9038 A型,上海精宏实验设备有限公司)将溶剂完全蒸发,然后再真空反应1h,得到修饰过的石墨烯导电填料。

混料。称取适量的高密度聚乙烯采用转矩流变仪(XSS-300型,上海科创橡塑机械设备有限公司)与适量修饰过的石墨烯导电填料(用量分别为 7.0% 、 8.0% 、 9.0% 、 10.0% 、 11.0% 、 13.0% ,体积百分数,下同)熔融共混,其中初始速度设置为 $35\text{r}/\text{min}$,混炼5min,再将转速调整为 $95\text{r}/\text{min}$,混炼15min后取料,即制得正温度系数的改性石墨烯/高密度聚乙烯复合材(以下简称复合材料)。

压片。将混炼均匀的改性石墨烯/高密度聚乙烯复合材采用粉末压片机(769 YP-24 B型,天津市科器高新技术公司)加热至 180°C 恒压15min,即制得厚度约 1.5mm ,直径为 1.2cm 的小圆片,即制得改性石墨烯/高密度聚乙烯复合材圆形芯片(以下简称圆形芯片)。

制作电极。将改性圆形芯片两端涂覆导电银浆。首先将导电银浆用乙酸乙酯稀释,防止银浆过于黏稠堆积在圆形芯片上,用毛刷蘸取稀释好的导电银浆涂抹在圆形芯片上,每面涂抹3层后采用电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9038 A型,上海精宏实验设备有限公司)极化1h,即制得电极片。

1.4 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM,4800型,日本日立株式会社)观察样品表面的形貌,将制得的改性圆形芯片在液氮中淬断,淬断后将改性圆形芯片的断裂面朝上,用导电胶粘在载物台上。采用热重分析仪(TGA,TA Q500型,美国 TA 仪器公司)对改性圆形芯片的热重性能进行测试, N_2 气氛,从室温升温至 300°C ,终止温度为 700°C ,升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。依照国标 GB/T 1040.2—2006,采用台式电子万能材料试验机(3369型,美国 Instron 公司)对热压成

型制得的标准样条(长度为 75.00mm,中间平行部分宽度为 6.00mm,厚度为 1.50mm)进行力学性能测试,拉伸速度为 20mm/min。采用热敏电阻测试仪(MS2008-10T 型,深圳伟宏科技有限公司)对制得的电极片的耐电压性能进行测试,以 50V 为初始电压,每档间隔 50V,每隔 1min 提升一档,直至样品击穿。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的 SEM 分析

复合材料的 SEM 图见图 1。从图 1(a)可以看出,表面修饰改性石墨烯用量为 8.0% 条件下,改性石墨烯在复合材料基体中呈片状结构,且分散均匀,无片层堆积现象,部分石墨片层卷曲,可能是由于石墨烯为二维纳米材料,石墨烯片层之间容易夹杂 HDPE 而使复合材料呈卷曲结构^[19],对复合材料的导电网络的建立略有影响,这种影响远远低于石墨烯本身超强的导电性能。从图 1(b)可以看出,在改性石墨烯用量为 13.0% 条件下,改性石墨烯片层堆积,说明在石墨烯用量较多条件下,改性石墨烯在复合材料基体中易发生团聚。

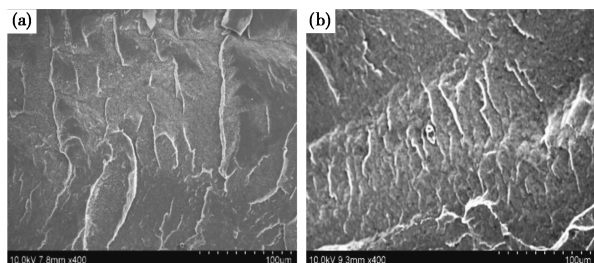


图 1 改性复合材料的 SEM 图
[改性石墨烯用量:(a)8.0%;(b)13.0%]

2.2 复合材料的热重分析

复合材料的热失重曲线见图 2。从图可以看出,改性前石墨烯/高密度聚乙烯复合材料的初始分解温度为 468℃,终止热解温度为 525℃;改性后复合材料的起始分解温度为 445℃,终止热解温度为

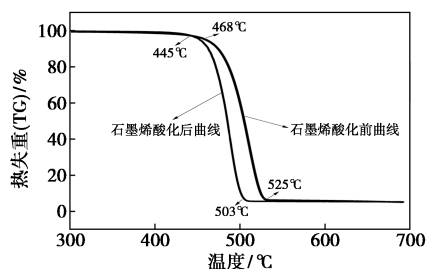


图 2 复合材料的热失重曲线图

503℃,起始分解温度和终止分解温度均比酸化前的复合材料低,这是由于石墨烯酸化后,石墨烯表面增加了一些含氧基团,从而使石墨烯碳原子的六元环稳定结构遭到破坏,表面缺陷增多,导致复合材料的热稳定性有所降低^[20]。

2.3 复合材料的 PTC 特性及耐电压特性分析

复合材料的 PTC 特性及耐压特性见表 1。从表 1 可知,随着导电填料石墨烯含量的增加,复合材料的耐电压强度降低,PTC 强度呈先增加后降低的趋势,这是因为石墨烯的适量加入可以提高复合材料的耐电压特性及 PTC 强度,但在石墨烯添加量较高条件下,容易在基体中分布不均,易团聚,在外加电场作用下,导电粒子与基体所形成的导电网络结构稳定性降低,从而导致复合材料的耐压强度降低,但从整体趋势来看,改性后石墨烯复合材料的耐电压强度高于改性前石墨烯复合材料,且 PTC 特性也较改性前有所改善,在室温电阻率同为 $18.5\Omega\cdot\text{cm}$ 条件下,改性前复合材料耐电压冲击为 250V,改性后复合材料耐电压冲击为 400V 高于改性前,研究表明,经过改性的石墨烯加入 HDPE,能够明显提高复合材料的 PTC 强度,增强耐电压性能。

表 1 复合材料的 PTC 特性及耐电压特性

样品	室温电阻率/ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	石墨烯 用量/%	PTC 强度	耐电压 冲击/V
改性前	21.2	9.0	2.5	300
	18.5	10.0	3.0	250
	13.2	11.0	2.5	200
改性后	21.2	7.0	4.5	450
	18.5	8.0	5.0	400
	13.2	9.0	4.0	350

2.4 复合材料的拉伸强度分析

复合材料的拉伸强度曲线见图 3。从图可以看出,石墨烯改性前的复合材料拉伸强度在石墨烯用量为 8.0% 条件下达到最佳,为 25.6MPa,石墨烯改性后的复合材料在石墨烯含量为 8.0% 条件下的拉伸强度为 27.7MPa,在石墨烯用量为 10% 条件下最大拉伸强度达到 29.4MPa,其拉伸强度明显高于石墨烯改性前复合材料的拉伸强度。这可能是由于石墨烯中强氧化剂的加入,使聚合物内部有更多的活性基团,聚合物单体间作用力增强,复合材料韧性增强,拉伸强度增加^[21]。随石墨烯含量继续增加,复合材料的拉伸性能开始下降,这是由于随着石墨烯

含量的继续增加,复合材料内出现过饱和状态,体系达到不均匀状态,导致拉伸强度下降。研究结果表明,加入适量经过酸化的石墨烯能有效地改善复合材料的拉伸强度。

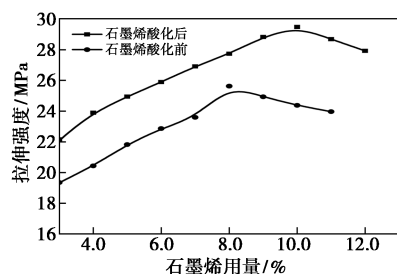


图3 复合材料的拉伸强度曲线图

3 结论

以高密度聚乙烯为基体,改性石墨烯为导电填料,采用熔融法制得正温度系数的改性石墨烯/高密度聚乙烯复合材料。在石墨烯用量为 8.0%,室温电阻率为 $18.5\Omega\cdot\text{cm}$ 条件下,制得的改性石墨烯/高密度聚乙烯复合材中的改性石墨烯呈片状结构,且分散均匀,无片层堆积现象,耐电压冲击达到 400V,拉伸强度为 27.7MPa,起始分解温度为 445°C ,添加改性石墨烯能有效地提高改性石墨烯/高密度聚乙烯复合材的耐电压冲击性能和拉伸强度,虽然热分解温度有所下降,但也具有较好的热性能。

参考文献

- [1] 邹会昭,张习,郑少笛,等.具有高灵敏性且稳定可重复的正温度系数效应的 PVDF/C 导电复合材料[J].高分子学报,2017(8):1215-1219.
- [2] Fang B, Gao S, Ge X, et al. Synthesis of cobalt coated nickel powders for improving the stability of the resistivity of PPTC materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(1):270-273.
- [3] Miao W, Huang Y, Li R Q, et al. Working principle analysis of tension sensor of carbon black/silicon rubber based on GEM model[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(6):831-834.
- [4] 袁小鹏,赵燕春,寇生中,等.形状记忆晶相/铜基非晶复合材料的组织和微观力学行为[J].稀有金属材料与工程,2017,46(1):35-38.
- [5] 林超颖.化学还原石墨烯填充 LCST 型苯乙烯丙烯腈共聚物/

聚甲基丙烯酸甲酯共混物的相行为和导电行为研究[D].杭州:浙江大学,2015.

- [6] 胡晓珍,高超.石墨烯纤维研究进展[J].中国材料进展,2014,12(8):458-467.
- [7] 陈阳,张梓澜,隋志军,等.氢氧化镍纳米线/三维石墨烯复合材料的制备及其电化学性能[J].物理化学学报,2015,8(6):1105-1112.
- [8] 罗俊,王芳辉,孔令汉,等. Fe_3O_4 /石墨烯复合材料的制备与表征[J].功能材料,2015,46(7):7100-7102.
- [9] 张金栋,刘刚,郝月,等.还原石墨烯复合材料的力学和电磁性能[J].复合材料学报,2016,33(1):34-43.
- [10] 顾善群,李金焕,王海洋,等.石墨烯/纳米银复合材料的制备、微结构及其导电性能[J].复合材料学报,2015,32(4):1061-1066.
- [11] 张金栋,刘刚,郝月,等.还原石墨烯复合材料的力学和电磁性能[J].复合材料学报,2016,33(1):34-43.
- [12] 沈小军,孟令轩,付绍云.石墨烯-多壁碳纳米管协同增强环氧树脂复合材料的低温力学性能[J].复合材料学报,2015,32(1):21-26.
- [13] 杨文龙,韩浚生,王宇,等.聚酰亚胺/功能化石墨烯复合材料力学性能及玻璃化转变温度的分子动力学模拟[J].物理学报,2017,66(22):257-265.
- [14] 龙春光,湛磊,刘俊鹏,等.漆籽壳纤维(LSSF)增强 HDPE/UHMWPE 复合材料摩擦学性能[J].长沙理工大学学报(自然科学版),2017,14(1):92-97.
- [15] 周亚巍,宁莉萍,李贤伟,等.铝矾土改性竹粉/HDPE 复合材料性能[J].复合材料学报,2015,32(4):977-982.
- [16] 代军,晏华,王雪梅,等.结晶度对高密度聚乙烯光氧化特性的影响[J].化工进展,2017,36(3):1003-1011.
- [17] 姚丹,王帅,于金江,等.超细二氧化硅微粉改性通用树脂的应用研究[J].胶体与聚合物,2014,32(3):103-105,121.
- [18] 于方波.石墨烯与聚烯烃的复合方法及其对聚烯烃改性效果的研究[D].泉州:华侨大学,2016.
- [19] 惠健,任鹏刚,李然,等.石墨烯纳米片在双连续相聚丙烯/高密度聚乙烯中的迁移行为对其导电性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2016,32(7):84-88.
- [20] 杨靖,李保松,王亚莉,等.溶胶-凝胶法 Pd/SiO_2 杂化材料的热稳定性和热分析动力学[J].纳米科技,2014,14(4):1-8.
- [21] 黄绍军,韦春,刘红霞,等.KH550 表面改性氧化石墨烯/酚醛树脂复合材料的力学性能和摩擦性能[J].高分子材料科学与工程,2013,29(7):44-47.

收稿日期:2018-04-08

修稿日期:2019-06-18