

磨盘碾磨制备 PP/石墨复合粉末的研究*

李侃社^{1,2} 王琪^{1**}

(¹ 高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 成都 610065)

(² 西安科技学院材料工程系 西安 710054)

摘 要 通过磨盘碾磨制备了 PP/石墨复合粉末,用粒度分析、SEM 和 XRD 表征了复合粉末的形貌特征、结构与性能.结果表明,磨盘碾磨实现了 PP 与石墨的粉碎、分散和混合,经过 25 遍碾磨,石墨与 PP 已互相嵌入,均匀分散;PP/石墨复合粉末具有不规则薄片状形貌特征;XRD 表明,磨盘碾磨使 PP 和石墨的结晶度降低,晶面间距增大,晶粒尺寸减小.PP/石墨复合粉末与聚丙烯共混复合可制备出具有良好抗静电性能的复合材料.

关键词 磨盘型力化学反应器,聚丙烯,石墨,PP/石墨复合粉末,导电聚合物复合材料

随着电子、电器和自动控制领域对导电、导热材料要求的日益提高,聚合物及其复合材料的导电、导热性能的重要性愈显突出.近 20 多年来,导电、导热聚合物复合材料的制备方法和技术及其理论研究已有较快发展^[1~5],包括用导电粒子如碳黑、石墨和金属粉等填充高分子材料.但是由于复合材料的相畴均在微米区间,所以,实现传导的填料量较高,一般阈渗透值体积分数超过 15%.如何实现低填充、高传导、良好分散仍然是传导复合材料研究的重要方面.

石墨是自然界广泛存在的一种矿物,分为无定形态、鳞片状结晶、高结晶态,常因含有杂质而使其导热系数和电导率难以达到理论值.同时,因为石墨层间依靠较弱的范德华力相结合,层间距 0.35 nm,也可以与其它材料实现层间复合^[6].鳞片状结晶和高结晶石墨作为具有润滑性能的导电、导热填料应有更高的研究和开发价值.如我们已研究了石墨填充高密度聚乙烯基导热复合材料^[7].

本文以鳞片石墨或膨胀石墨、聚丙烯为原料,通过磨盘型力化学反应器强大的挤压、剪切、粉碎和混合功能,使石墨、偶联剂、聚丙烯按一定比例共碾磨,以边粉碎、边混合、边反应的方式使化学结构不同的聚丙烯和石墨之间强制混合和反应,实现填充复合,同时保持石墨良好的片层结构,制备 PP/石墨复合粉末,以实现低填充、高传导、良好分散甚至片层复合的目的.

1 实验部分

1.1 材料与设备

聚丙烯 F401,中国石化扬子石油化工股份有限公司;PP4220,北京燕山石油化工公司;油酸 AR,氢氧化钠 AR,天津市化学试剂一厂;可膨胀石墨 KP250(碳含量 99%)和 KP35(碳含量 98%),河北联星碳化合物有限公司;鳞片石墨 FG(固定碳含量 95%),青岛石墨厂.

设备采用磨盘型力化学反应器^[8].

1.2 样品制备

1.2.1 膨胀石墨制备 将可膨胀石墨 KP250 或 KP35 置于 800℃ 的高温炉中,30 s 内取出即得到膨胀石墨.分别记为 EP250(膨胀 250 倍)和 EP35(膨胀 35 倍).

1.2.2 石墨的改性 (1)将氢氧化钠与油酸(氢氧化钠过量 10%)加入盛有蒸馏水的三颈烧瓶内,恒温水浴加热(温度为 80℃)搅拌.待溶液澄清后,加入石墨(EP250、EP35 或 FG)搅拌 3 h 后,抽滤并用热水反复洗涤到 pH 值约为 6,得到 YEP250 和 YEP35 或 YFG. (2)将石墨(FG、EP35)加入搅拌器搅拌,在搅拌过程中滴加偶联剂 NDZ-101 的异丙醇溶液混合均匀,分别得到改性石墨 NFG 和 NEP35(偶联剂为石墨的 0.8%).

1.2.3 聚丙烯/石墨复合粉末的制备 碾磨在自制的磨盘型力化学反应器中进行(室温,通冷却水,压力由螺旋加压装置控制,转速由可调电机和传动系统控制,本实验为 30 r/min 左右).物料从

* 2001-11-21 收稿,2002-01-14 修稿;国家重点基础研究专项基金资助(基金号 G1999064809);** 通讯联系人

进料口进料后,经碾磨沿着磨盘边出料,完成一次碾磨.本文先加入粒径 2~5 mm 聚丙烯(F401)待粗料粉碎后(7 遍)加入石墨继续碾磨至一定遍数并取样,得 PP/石墨复合粉末.除注明者外均碾磨 30 遍.

1.2.4 聚丙烯/石墨复合材料的制备 以比例量的 PP4220 作为基体树脂用双辊筒塑炼机(温度约在 160℃)反复塑炼 5 min 后,加入磨盘碾磨制备的 PP/石墨复合粉末,继续塑炼 15 min.然后在 50 吨平板硫化机上(温度 190℃,10 MPa)模压成型,在 10 MPa 条件下保压冷却至 60℃以下.

1.2.5 试样规格 试样的规格为 117 mm×118 mm×4 mm;100 mm×100 mm×1.2 mm.

1.3 结构与性能表征

用日本 Shimadzu2001 型激光光散射粒度分析仪测定粒度分析;采用荷兰 Philips Analytical 公司的 X'Pert X 射线衍射仪测定晶体结构,测定波长为 0.154 nm;用日本 Hitachi LTX-650 型扫描电子显微镜观察 PP/石墨复合粉末及其复合材料新鲜冲击断面并拍照分析型貌特征.观察前对样品进行表面喷金处理.加速电压 15 kV;复合材料导电性能的测定是通过对电阻率小于 10⁸Ω·cm 的复合材料样品,以铜薄为电极,由导电胶与样品粘结,利用数字万用表测定每个样品的电阻;对电阻率大于 10⁸Ω·cm 的复合材料样品,由高阻计测定样品的电阻,由下式计算其电阻率:

ρ = R · A / L

式中,ρ 为样品的电阻率(Ω·cm);R 为样品的电阻(Ω);A 为样品在垂直于电流方向上的横截面积(cm²),L 为样品厚度(cm).

2 结果与讨论

2.1 磨盘碾磨过程分析

磨盘形力化学反应器不同于一般粉碎设备,在粉碎聚合物材料时,碾磨初期与碾磨后期差异很大.实验中可以观察到,碾磨初期物料的粒径变化很不均匀,经过一次碾磨循环后,聚丙烯颗粒只是形状扁化,经过 5 次碾磨循环,聚丙烯颗粒完全变成了絮状薄片.再经过 1~2 次碾磨循环,这些薄片突然破碎形成微粉末,粒径发生明显变化.在这之后的碾磨过程中粒径变化速度趋缓.磨盘形力化学反应器的核心部分为两个紧密接触的镶嵌式磨盘,物料在其中做螺旋式运动,受到强大挤压、剪切力场的作用形变为薄片并破碎,使石墨片

层发生滑移,剥离石墨与 PP 相互嵌入,均匀混合,也可能发生表面化学反应,改善界面粘结,形成 PP/石墨复合粉末.

2.2 磨盘碾磨对 PP 结构的影响

PP 粒子和经碾磨制得的 PP 粉末、PP/石墨复合粉末和热压成型的 PP/石墨复合材料的 X 射线衍射图谱中 PP 的特征衍射峰解析结果列入表 1,结果表明,磨盘碾磨使 PP 结晶度降低,微晶尺寸减少,晶面间距增大.这表明磨盘的强大挤压剪切作用使聚丙烯的规整排列的分子链结构受到破坏,导致其结晶度的降低和微晶尺寸的减少,同时 PP 的晶面间距增大有利于石墨与 PP 均匀填充.

Table 1 Results of PP in X-ray diffraction

	Un-milled PP	Milled PP	PP/YEP250	PP/YEP250
			powders	composites
d (nm)	0.623	0.632	0.643	0.627
	0.520	0.523	0.542	0.524
	0.474	0.480		0.478
				0.444
	0.416	0.407	0.416	0.420
	0.402	0.407		0.406
Crystallinity of PP	57.16	35.44	26.38	54.41

2.3 不同碾磨体系的粉末粒度变化

图 1 分别是 PP/油酸钠体系不同碾磨次数粒度分布图,可以看出,在 PP/油酸钠体系中,随着碾磨次数的增加粒度逐渐减小之后又增大,并呈现明显的双峰分布.这是因为在碾磨作用前期,磨盘强大的挤压、剪切作用使聚丙烯被粉碎,随着进一步碾磨,粉体比表面积增加,表面能增大,使二次粒子发生团聚;同时挤压剪切使粒子的厚径比减小,呈薄片状形貌.

图 2 是 PP/FG 体系不同碾磨次数的粒度分布

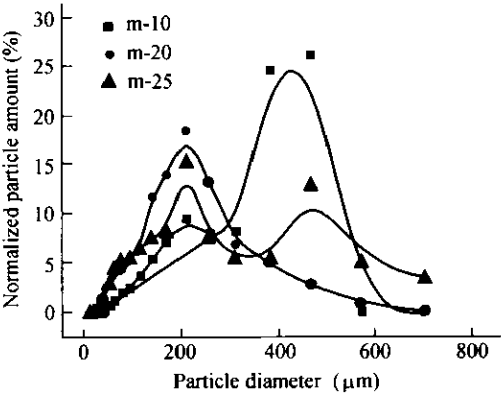


Fig. 1 Particle size distribution of PP/sodium oleate powders by pan-milling

图,可以看出 PP/NFG,体系随着碾磨次数的增加粒径越来越小,说明在石墨存在时,同样可以实现对 PP 的粉碎,但碾磨 45 遍也未得到平均粒径在 10 μm 左右的复合粒子. PP/YEP35 和 PP/YEP250 共碾磨体系也有类似的结果.

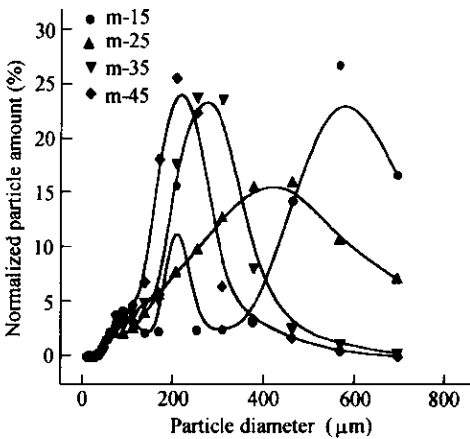


Fig. 2 Particle size distribution of PP/FG copowder by pan-milling for different cycles

图 3 表明,磨盘碾磨使鳞片石墨(FG)粒度分布变宽,平均粒径增大,说明磨盘碾磨只可能使石墨片层滑移或剥离,减小其厚径比.粒度分析表明,FG 和碾磨 15 遍的 FG 平均粒径分别为 10.9 和 13.6 μm .图 3 和图 2 对比可以证明,在 PP/FG 复合粉末中已几乎不存在独立的石墨粒子,PP 与石墨已相互嵌入,均匀分散,形成复合粉末.

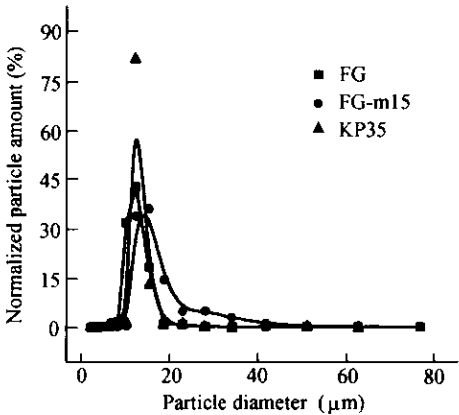


Fig. 3 Particle size distribution of flake graphite (FG), milled FG (FG-m15) and expandable graphite (KP35)

图 4 是不同碾磨体系的粒度分布图.由图可知,油酸钠或石墨的加入增大了 PP 粉碎的难度,使其成为阻磨剂,它们的阻磨能力按如下顺序增强:油酸钠,NEP35,FG,YEP250.这归因于石墨和

油酸钠的润滑作用.

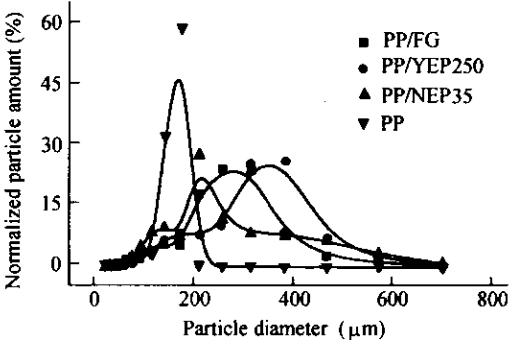


Fig. 4 Particle size distribution of PP/FG, PP/YEP250, PP/NEP35, PP by pan-milling 30 cycles

2.4 PP/石墨复合粉末的形貌结构特征

SEM 照片(图 5)证明,PP/FG 复合粉末具有片状形貌特征,且随着碾磨次数的增加,片层逐渐拉长,粉末更为蓬松.另一方面,独立存在的鳞片状石墨粒子逐渐消失,表明 PP 与石墨已相互嵌入,均匀分散,形成 PP/石墨复合粉末.

图 6 进一步证明,经偶联剂处理的石墨粒子与 PP 共碾磨制备的复合材料,石墨粒子在基体树脂 PP 中均匀分散,且互相联接,为传导通路的形成奠定了基础.

结合粒度分析结果证明,磨盘碾磨实现了石墨的层间滑移和剥离,保持甚至减小了厚径比,实现了 PP 与石墨间片层复合.

2.5 复合材料的导电性能

由表 2 可以看出,石墨的填入大大提高了材料的导电性能.在 PP/YEP35 体系中,当石墨质量分数为 30%时电导率甚至达到了 $1.3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.在 PP/YEP250 体系中,当石墨为 10 wt%时,电导率达 $6.3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.与常规复合^[4]相比,实现了低填充传导复合材料的制备.随着石墨含量的增加,复合材料的电导率逐渐增大.当石墨含量达到某一定值时,材料电导率急剧提高,转变为导电性能相对较好的半导体.表明严格控制石墨含量可得到导电性能良好的复合材料,磨盘型力化学反应器对聚烯烃与功能填料共碾磨可以成为制备聚烯烃功能复合材料的有效途径.

综上,通过磨盘碾磨成功制备了 PP/Graphite 复合粉末;磨盘碾磨使 PP 和石墨的结晶度降低,晶面间距增大,微晶尺寸减小;粒度分析和 SEM 证明,磨盘碾磨实现了 PP 与石墨的粉碎、分散和

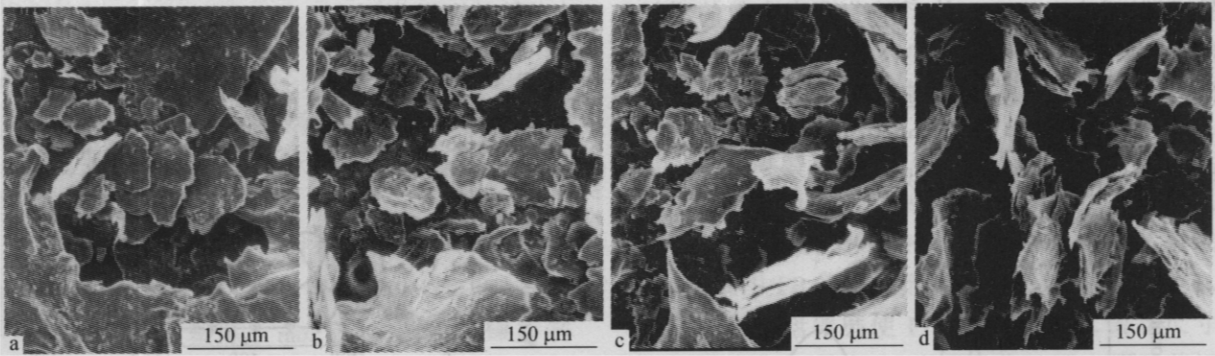


Fig. 5 SEM photographs of PP/FG co-powders by pan-milling for different cycles
a) m-15; b) m-25; c) m-35; d) m-45

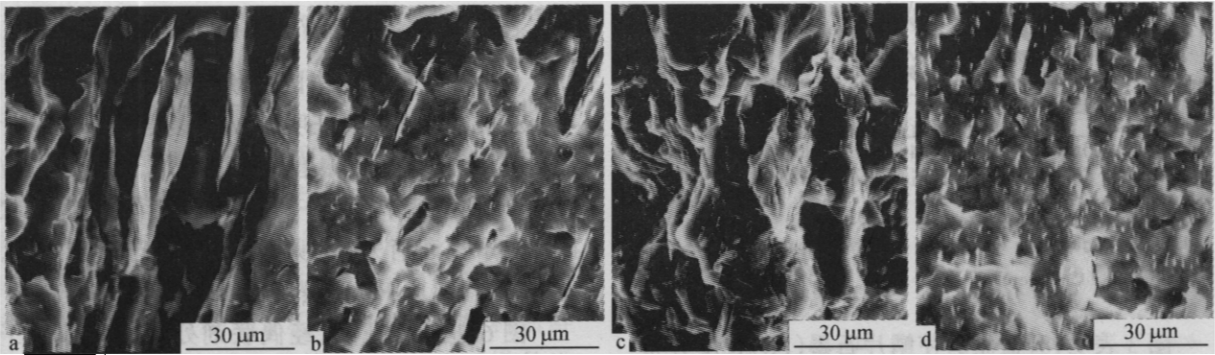


Fig. 6 SEM photographs of PP/graphite composites
a) m(PP)/m(YEP35):70/30; b) m(PP)/m(YEP35):95/5; c) m(PP)/m(YEP250):90/10; d) m(PP)/m(YEP250):97.5/2.5

Table 2 Effect of weight content of graphite on the electrical conductivity of PP/graphite composites by pan-milling

Weight content of graphite(%)	0	2.5	5	10	20	30
PP/YEP35	7.1×10^{-16}	—	7.1×10^{-15}	1.4×10^{-14}	1.1×10^{-3}	1.3
PP/YEP250	7.1×10^{-16}	7.7×10^{-15}	1.1×10^{-4}	6.3×10^{-3}	—	—

混合,经过 25 遍碾磨,石墨与 PP 已互相嵌入;PP/Graphite 复合粉末具有不规则薄片状形貌特征;由于石墨的加入增大了 PP 粉碎的难度,但实现了石墨面间滑移和剥离,使 PP 与石墨层间复合成为可

能; PP/Graphite 复合粉末与共聚聚丙烯共混复合可制备出具有良好抗静电性能的 PP/Graphite 复合材料.

REFERENCES

1 Bigg D M. Metal-filled Polymers, Bhattacharya S K ed, New York: Marcel Dekker, 1986. 615 ~ 627
2 Bigg D M. Advances in Polymer Science, 1995, 119: 1 ~ 30
3 Avrom I Medalia. Rubber Chemistry and Technology, 1986, 59: 432 ~ 445
4 Zang Mingqiu, Yu Gang. Macromolecules (J), 1998, 31: 6724 ~ 6726
5 Agari Y, Ueda A, Nagai S. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42: 1665 ~ 1669
6 Pan Yuxun(潘玉珣), Yu Zhongzhen(于中振), Ou Yuchun(欧玉春), Feng Yupeng(冯玉鹏). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2001, (1): 42 ~ 47
7 Wang Qi (王琪), Gao Jun (高峻), Wang Ru (王茹), Hua Zhengkun (华正坤). Chem J Chin Uni(高等学校化学学报), 1999, 20(9): 1480 ~ 1482
8 Xu Xi(徐僊), Wang Qi (王琪). Chinese patent ZL95111258.9. 1995-11-12

A STUDY ON PAN-MILLING PREPARATION OF PP/GRAPHITE COMPOUNDING POWDERS

LI Kanshe^{1,2}, WANG Qi¹

(¹ The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,

Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065)

(² Material Engineering Department of Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710154)

Abstract The aim of this study is to prepare low loading electrical conductive polymer composites of polypropylene/graphite. The PP/graphite compounding powders were successfully prepared by pan-milling at ambient temperature. Their structure and properties were characterized by particle size analysis, SEM and XRD. The results showed that pan-milling realized pulverizing, dispersion and compounding of PP and graphite. Through 25 cycles pan-milling, PP and graphite powders imbedded each other and made into uniform PP/graphite compounding powders. PP/graphite powders were observed as strips through SEM. XDR spectra showed that pan-milling decreased crystallinity of PP from 56.16% to 26.38%, and reduced crystallite dimension of PP and graphite, increased the interspaces of crystal face. The prepared PP/graphite compounding powders can be used for conductive composites. When graphite content is 10 wt%, the electrical conductivity of PP/YEP250 composites reaches $6.3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, much higher than $7.1 \times 10^{-16} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ of PP. Pan-milling is an effective way to prepare functional polymer based composites.

Key words Pan-milling, Polypropylene (PP), Graphite, PP/Graphite compounding powders, Electrical conductive polymer composites