

马来酸酐接枝聚乙烯/石墨导电 纳米复合材料的研究

左胜武 沈经纬 侯 静

(四川大学高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:用溶液插层法制备了马来酸酐接枝聚乙烯(MGPE)/膨胀石墨(EG)导电纳米复合材料,以熔体混合法作对照,通过电导率测试和 X 射线衍射、透射电镜、扫描电镜和光学显微分析,研究了复合材料的制备方法-形态结构-导电性能关系和导电通路形成机理。溶液插层法复合材料的逾渗阈值(1.65% 体积)仅约为熔体混合法复合材料(3.03% 体积)的一半。上述复合材料的导电行为和差异可用统计逾渗理论结合材料的形态结构特征来说明。

关键词:纳米复合材料;膨胀石墨;马来酸酐接枝聚乙烯;溶液插层;导电性

中图分类号:TQ325.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)06-0030-04

Study on maleic anhydride grafted polyethylene/graphite electrically conductive nanocomposites

ZUO Sheng-wu, SHEN Jing-wei, HOU Jing

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Maleic anhydride grafted polyethylene (MGPE)/expanded graphite (EG) electrically conductive nanocomposites were prepared via solution intercalation. In contrast to melt mixing, the relationships between preparation method, morphological structure and conductivity of the composites, together with the formation mechanism of conduction paths in them, were studied by using measurement of volume conductivity and analyses of X ray diffractometry (XRD), transmission electronic microscopy (TEM) and scanning electronic microscopy (SEM) and OM (Optical Microanalysis) percolation threshold of the solution intercalation-nanocomposites (1.65 vol%) is about a half of that of the melt mixing-normal composites. The conductive behavior and its difference of the above composites could be rationally explained by the statistic percolation theory combined with their morphological and structural characteristics.

Key words: nanocomposites; expanded graphite; maleic anhydride grafted polyethylene; solution intercalation; electrical conductivity

高分子复合材料的高性能化和功能化,包括聚合物/层状硅酸盐(LS)在内的有机/无机纳米复合技术^[1]近年取得了很大进展。天然鳞片石墨具有与LS类似的层状结构和优良的导电、导热、导磁等性能^[2],将其进行强酸处理制得的石墨嵌入化合物,得到的膨胀石墨(EG)具有纳米尺度的片层厚度和间距^[3],并且片层上带有化学氧化产生的羟基和羧基^[4],从而为适宜单体、引发剂乃至聚合物大分子的插入,制备聚合物/EG 纳米复合材料创造了条件。研究者通过单体插层聚合已成功制备了尼龙-6 (PA6)/EG^[4]、聚苯乙烯(PS)/EG^[5-6]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/EG^[7]以及 PA-PMMA/EG^[8] 纳米复合材料,笔者也用聚合物溶液插层法制得了马来酸酐

接枝聚丙烯(MGPP)/EG^[9-10]、聚丙烯(PP)/MGPP/EG^[11] 纳米复合材料。就导电性而言,这些材料都具有远比聚合物与EG 常规熔体混合制得复合材料低的逾渗阈值,显示出纳米复合导电的巨大潜力和价值。本文报道对溶液插层法制备马来酸酐接枝聚乙烯(MGPE)/EG 纳米复合材料的研究结果。

1 实验

1.1 主要原料

可膨胀石墨, LX-2053, 平均粒径 0.3 mm, 膨胀体积 250 mL/g, 保定联星碳化物公司;马来酸酐接枝聚乙烯(MGPE), 接枝率 0.7% ~ 0.8% (质量分数), 熔体流动速率(MFR) 1.4 g/min, 南京聚隆化学公司。

收稿日期:2004-02-16

基金项目:教育部博士点基金项目(20010610031)

作者简介:左胜武(1976-),男,博士生;沈经纬(1939-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事聚合物纳米复合及功能化材料研究,通讯联系人,028-85405114, jingwei_shen@163.com。

1.2 试样制备

将可膨胀石墨置于 $(950 \pm 10)^\circ\text{C}$ 高温炉中膨化,制得膨胀石墨(EG)。

溶液插层(SI)法:将EG分散于二甲苯(分析纯)中配成一定浓度的悬浮分散液。将此悬浮分散液置于三颈瓶中,加热至回流温度,加入计量的MGPE,待其完全溶解后,继续回流1.5 h,停止加热,负压蒸馏脱出部分溶剂,待温度降至约 60°C ,加入沉淀剂使产物析出,抽滤,真空干燥,得到的疏松状粉料用半自动压机(YX-50(D),上海西玛伟力橡塑机械公司)于 190°C 、5 MPa下压制3 min,保压冷却,得到 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 复合材料板材。

熔体混合(MM)法:将计量的MGPE和EG加入塑化仪(Haake System-40)的混合器中,于 190°C 、30 r/min下混合8 min,得到的块状料用与上相同的设备和工艺条件压制成相同尺寸的板材。

1.3 体积电导率测试

当试样的室温体积电导率 $\sigma < 10^{-8}\text{ S/cm}$ 时,用高阻计(ZC36型,上海精科第六仪表厂)测量;当 $\sigma > 10^{-8}\text{ S/cm}$ 时,以导电胶粘接铜箔作为电极,用数字万用表(DT9205型,深圳中佳滨江仪器仪表厂)测量。

1.4 结构表征

用X射线衍射仪(XRD, Philips X'Pert Pro MPD型)对EG和MGPE/EG复合材料作广角X射线衍射。用透射电镜(TEM, JEM-100CX II型)观察复合材料中EG粒子的微结构,试样为板材的冷冻超薄切片,由带冷冻附件的超薄切片机(LKB V型)制备。用扫描电镜(SEM, Hitachi X-650型)观察EG和复合材料的微观结构,试样为液氮冷冻脆断的板材,观察断面经二甲苯蒸汽刻蚀和真空喷金。用光学显微镜(Leitz Diaplan)观察复合材料中EG分散相的形态,试样为板材沿厚度方向切出0.5 mm的薄片,以反射光观察,通过调整起偏镜的偏转角度获得衬度较精细的图像,透射光试样经液氮冷冻,用切片机切成 $6\text{ }\mu\text{m}$ 厚的薄片,经中性树胶固定在载玻片上观察。

2 结果与讨论

2.1 导电性

两种方法制得MGPE/EG复合材料的体积电导率(σ)与EG质量分数(w_{EG})的关系如图1。图1中包含的框图表示 $d\sigma/dw_{\text{EG}}$ 与 w_{EG} 的关系,其峰值对应的 w_{EG} 定为逾渗阈值 w_{EGc} 。SI、MM法制得复合材料的 w_{EGc} 分别为4.19%和7.63%。 $w_{\text{EG}} = 5\%$ 时,SI

法复合材料的 σ 为 $2.31 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$,比MM法复合材料($\sigma = 1.66 \times 10^{-15}\text{ S/cm}$)高11个数量级。

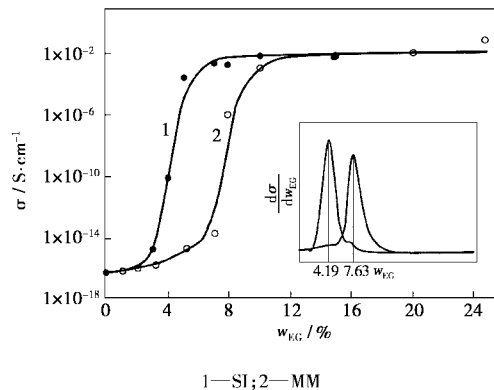


图1 MGPE/EG材料 σ 与 w_{EG} 的关系

2.2 分散相形态和微结构

图2为所用EG的SEM图像。图2(a)可见在几百微米、甚至大于1 mm的尺度上,EG粒子呈疏松多孔的蠕虫状,粒子内部基本保持了天然鳞片石墨的层状结构,厚度多为 $50 \sim 80\text{ nm}$ ^[6]的石墨薄片相互连接,与薄片间尺寸为 0.01 nm 至 $10\text{ }\mu\text{m}$ ^[3]的孔隙共同组成了微米尺度的薄片网络结构,如图2(b)。当此EG薄片网络中的孔隙被聚合物插入填充时,一种微米尺度的EG-聚合物复合网络结构就将形成。

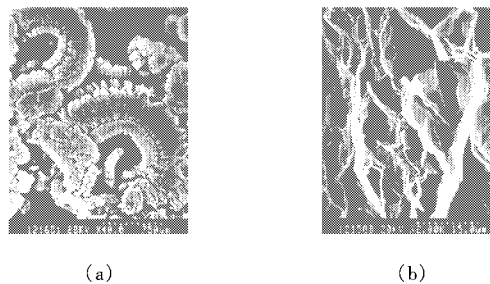


图2 EG的SEM图像

天然鳞片石墨具有由碳原子六角环网络平面堆积而成的层状结构,其相邻碳层即(002)晶面之间以弱的范德华力相结合,碳层或(002)晶面间距 d 为 0.3354 nm ^[12]。对EG和2种方法制得 $w_{\text{EG}} = 5\%$ 复合材料的XRD分析结果表明(见表1),EG和SI、MM法制得复合材料中EG的 d 值基本相同(比天然鳞片石墨的 d 值约高0.001 nm),说明EG和复合材料中EG的石墨薄片晶体结构是相同的,这与文献[6]的研究结果相符。

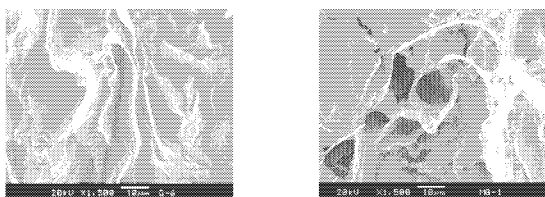
3种试样的衍射峰强度 I_p ,从EG、SI-MGPE/EG到MM-MGPE/EG依次减小,彼此相差约1个数量级。产生这种差异的原因,一是试样中引起X射线衍射的石墨有效浓度不同, I_p 依次减小是石墨有效浓度依次减小的反映;二是试样中石墨薄片的形态

(尺寸、形状比、堆积和分散方式)不同,造成其中石墨晶体排布的远程有序程度各异,由于制备复合试样过程中,石墨薄片不可避免地受到破坏,MM 法又比 SI 法更严重,所以上述 I_p 依次减小又是石墨薄片的尺寸和形状比减小、堆积和分布趋于无序,导致石墨晶体排布远程有序程度降低的表现。以上分析得到下面 SEM 和光学显微观察结果的支持。

表 1 EG 和两种方法制得 $w_{EG} = 5\%$ 复合材料的 XRD 数据

样品	$2\theta/\text{度}$	d/nm	I_p/cps
EG	26.472	0.3364	1.006×10^5
SI-MPE/EG	26.441	0.3368	2.514×10^4
MM-MPE/EG	26.457	0.3366	6.174×10^3

图 3 和图 4 分别为两种方法制得 $w_{EG} = 5\%$ 复合材料的 SEM 和光学显微图像,其中图 4(a)、(b)和图 4(c)、(d)分别为透射光和反射光显微镜照片。图 3 对照图 2(b)可见,原始 EG 的薄片网络结构,在 SI 法材料中基本能够保持,而在 MM 法材料中被严重破坏。这是因为 EG 能承受较大的法向应力,但在剪切作用下容易变形和破碎^[13],SI 法试样仅在模压成型时材料受到压缩(剪切作用很小),而 MM 法试样在模压成型前材料经历过熔体剪切混合,故后者中 EG 薄片网络受到的破坏要比前者中严重得多。与此对应,两类材料中 EG 分散相的形态也有明显差异,SI 法材料较之 MM 法材料(图 4),其 EG 粒子的尺寸、形状比和占有体积要大得多,前者中 EG 粒子已相互接近或接触,基本形成贯穿材料的粒子网络和导电通路(对应的 σ 已达 $2.31 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$),而后者中尺寸、形状比和占有体积小 EG 粒子,仍相对孤立地分布在 MGPE 基体中(对应的 σ 仅 $1.66 \times 10^{-15} \text{ S/cm}$)。这正是因为 SI 法材料中 EG 的薄片网络结构得以保留,并有 MGPE 插入其中起支撑充实作用,形成了 EG-MGPE 复合网络结构,使 EG 粒子具有大的尺寸、形状比和占有体积,赋予材料高的导电性;而 MM 法材料中的情况则相反。



(a)SI 法

(b)MM 法

图 3 MGPE/EG ($w_{EG} = 5\%$) 复合材料 SEM 照片

图 5 是 SI 法制得 $w_{EG} = 5\%$ 复合材料的 TEM 图像。图中黑色条纹是石墨片层,白色区域是 MGPE

基体。可见试样中存在纳米尺度的规整结构,厚度约 $10 \sim 15 \text{ nm}$ 的石墨片层在 MGPE 基体中近乎平行排列,层间距也约为 $10 \sim 15 \text{ nm}$,此纳米片层也具有大的形状比(可达 30 以上)。说明溶液插层时, MGPE 分子不仅能插入 EG 石墨薄片网络的孔隙(10 nm 至 $10 \mu\text{m}$)之中,形成微米尺度的 EG-MGPE 复合网络结构,而且能剥离较厚($50 \sim 80 \text{ nm}$)的石墨薄片,插入 $10 \sim 15 \text{ nm}$ 厚的石墨片层之中,形成纳米尺度的 EG-MGPE 规整复合结构。而对 MM 法制得相同组成复合材料的 TEM 观察表明,视场中出现的是聚集的石墨束,没有上述纳米复合结构形成。

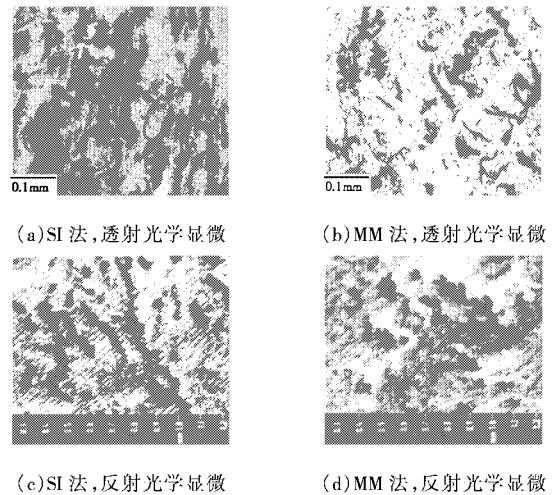


图 4 MGPE/EG ($w_{EG} = 5\%$) 复合材料的
光学显微照片

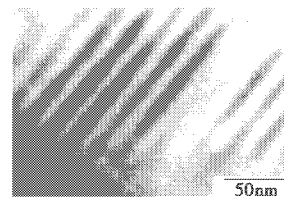


图 5 SI 法制得的复合材料 ($w_{EG} = 5\%$) 的 TEM 图

事实上,熔体剪切混合时,EG 石墨薄片因破碎,其薄片网络结构已基本解体,处于高黏度熔体中相互缠绕的 MGPE 分子向 EG 的扩散和渗入薄片之间已很困难,不可能剥离薄片插入纳米片层之间而形成纳米复合结构。与此不同,溶液混合时,EG 薄片网络结构能够保持,因溶剂化作用而解缠和舒展的 MGPE 分子,能在沸腾液流和负压抽吸的驱动下,借其 MAH 基与石墨片层上一 OH、—COOH 基^[4]之间的极性相互作用和 EG 微孔的物理吸附作用^[3],向 EG 扩散和渗入其薄片网络孔隙之中,进而剥离薄片插入纳米片层之中,形成 EG-MGPE 纳米和微米两级复合结构。附带指出,溶液插层所形成 EG-MGPE

纳米复合结构, MGPE 分子是插入石墨纳米片层之间(片层间距 10~15 nm), 而非(002)晶面即碳层之间(晶面间距 0.3364 nm), 因此不会改变 EG 的石墨晶体结构。

2.3 导电通路的形成

高分子导电复合材料的导电机理首先涉及导电通路的形成问题, 对此目前已有统计逾渗、热力学、有效介质、微结构(包括分形结构)等理论模型^[14]。各种模型都有其局限性, 且不同程度存在缺陷, 面对实际的导电复合体系, 需要将多种理论结合起来, 才能对导电通路的形成机制做出较满意的解释。

广泛运用的统计逾渗模型是一种格子逾渗模型, 它将导电复合体系视为以导电填料粒子作为点(site)或键(bond)在格点上随机排布的格子陈列, 当点或键在格点上的占有几率(P)达到某临界值(P_c)时, 点或键就连接形成贯穿整个格子的集团, 此时就发生导电逾渗转变, 直流电导率(σ)与 P 、 P_c 相关^[15]:

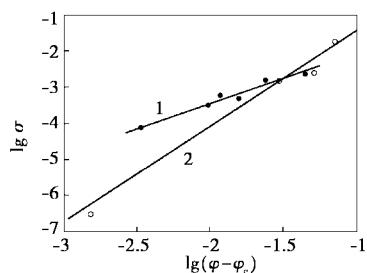
$$\sigma \propto (P - P_c)^u \quad (1)$$

式中 u 为电导率临界指数, 它依赖于格子的空间维数(d), 而与格子结构和逾渗类型(点、键或点-键混合逾渗)无关, 且当 $d \geq 6$ 时, $u = 3$ 而与 d 也无关, 称平均场逾渗的普适值。

对于实际的导电复合体系, 以导电填料的体积分数(φ)和临界体积分数(φ_c)分别置换(1)式中的 P 和 P_c , 得到:

$$\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^u \quad (2)$$

式中 σ_0 为常数, φ_c 称逾渗阈值。



1—SI; 2—MM

图 6 MGPE/EG 复合材料的 $\lg \sigma$ 与 $\lg(\varphi - \varphi_c)$ 关系

对于本文研究的 MGPE/EG 复合体系, 若取 EG 的实密度为 2.26 g/cm^3 ^[2], 实测的 MGPE 密度为 0.90 g/cm^3 , 可将图 1 的 $\sigma \sim w_{\text{EG}}$ 数据转化成 $\sigma \sim \varphi$ 数据, 由类似的 $d\sigma/d\varphi$ 对 φ 作图得出 SI、MM 法复合

材料的 φ_c 值分别为 1.65% 和 3.03%。再将 $\lg \sigma$ 对 $\lg(\varphi - \varphi_c)$ 作图并拟合直线(图 6), 得到对应的 u 值分别为 1.46 和 2.71。

SI 法复合材料的 $u = 1.46$ 介于二维和三维($d = 2, 3$)格子逾渗模型的 u 普适值 1.3 和 2.0^[15] 之间, 更接近于二维格子模型的 u 值; 而 MM 法复合材料的 $u = 2.71$ 明显高于三维格子模型的 u 值, 接近于平均场逾渗的 $u = 3$ 。考虑到 SI 法复合材料中 EG 粒子的形状比和比表面积大, 趋于二维平面结构, 而 MM 法复合材料中 EG 粒子的形状比小且形状不规则, 属于高维立体结构, 可见这与上述逾渗方程 u 值所表达的概念是一致的。

3 结论

用溶液插层法能制得 MGPE/EG 导电纳米复合材料, 其逾渗阈值 $\varphi_c = 1.65\%$, 远比常规熔体混合制得的复合材料($\varphi_c = 3.03\%$)为低。这得益于 SI 法制备材料时, EG 的原始薄片网络结构得以保留, 能形成 EG-MGPE 纳米和微米两级复合结构, 使 EG 分散相粒子具有大的尺寸、形状比和占有体积, 在低 EG 含量下形成粒子网络和导电通路; 而 MM 法制备材料时的情况则相反。两种方法制得复合材料的导电行为及其差异, 可用统计逾渗理论结合体系形态结构特征来说明。

参考文献

- [1] Christopher O O. [J]. J Chem Edu, 2000, 77(9): 1138.
- [2] Harris G, Lennhoff J, Nassif J, et al. [J]. SAMPE J, 2000, 36(4): 59.
- [3] 曹乃珍, 沈万慈, 温诗铸, 等. [J]. 新型碳材料, 1995, 11(4): 51.
- [4] 潘玉珩, 于中振, 耿玉春, 等. [J]. 高分子学报, 2001, 1: 42.
- [5] Xiao P, Xiao M, Gong K C. [J]. Polymer, 2001, 42: 4813.
- [6] 陈国华, 翁文柱, 吴大军, 等. [J]. 高分子学报, 2001, (6): 803.
- [7] 许立宁, 邓海金, 曹赞华, 等. [J]. 塑料工业, 2001, 29(6): 17.
- [8] Chen G H, Wu D J, Weng W G, et al. [J]. J Appl Polym Sci, 2001, 82: 2506.
- [9] 陈晓梅, 沈经纬. [J]. 高分子学报, 2002, (3): 331.
- [10] Shen J W, Chen X M, Huang W Y. [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 88: 1864.
- [11] 陈晓梅, 全成子, 沈经纬. [J]. 中国塑料, 2001, 15(9): 38.
- [12] 李冷, 曾宪滨. [J]. 非金属矿, 1994, (1): 58.
- [13] Wang Y-S, O'gurkis MA, Lindt J T. [J]. Polym Compos, 1986, 7(5): 349.
- [14] 曾戎, 曾汉民. [J]. 材料工程, 1997, (10): 9.
- [15] Stauffer D. Introduction to Percolation Theory [M]. London: Taylor & Francis, Philadelphia, PA. 1985. ■