

马来酸酐接枝聚丙烯/石墨导电纳米复合材料的研究*

陈晓梅 沈经纬**

(四川大学高分子材料科学与工程系 成都 610065)

摘 要 用溶液插层(SI)法制备了马来酸酐接枝聚丙烯(*g*PP)/膨胀石墨(EG)导电纳米复合材料,以熔体混合(MM)法作对照,通过室温体积电导率(σ)测试和 OM、SEM、TEM 观察,研究了复合材料的制备方法、微观结构和导电性能关系.结果表明,SI法制得纳米复合材料的室温逾渗阈值 $\phi_c = 0.67 \text{ vol}\%$,远低于 MM 法制得复合材料的 $\phi_c = 2.96 \text{ vol}\%$;3.90 vol% EG 含量下,前者的 σ 达 $2.49 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,而后者的 σ 仅 $6.85 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$.产生上述差异的原因,与两种方法制得复合材料中 EG 分散相的形态及其内部微结构直接相关.

关键词 膨胀石墨,接枝聚丙烯,溶液插层,纳米复合材料,导电性

自 1987 年首次用插层聚合法制得尼龙 6/粘土纳米复合材料以来,聚合物/层状硅酸盐(LS)纳米复合材料的研究和应用取得了很大进展^[1]. 纳米复合技术的发展也为高分子导电复合材料的制备和改性提供了新的可能性和途径.石墨作为常见的导电填料之一,在高分子导电复合材料中已有不少研究和应用,但迄今有关研究仍在更高层次和深度上进行^[2-4].最近,关于热塑性聚合物(TP)/膨胀石墨(EG)纳米导电复合材料的研究受到关注.潘玉珣等^[5,6]采用插层聚合法成功制备了尼龙 6/EG 纳米导电复合材料,其室温逾渗阈值 ϕ_c 为 0.75 vol%,2.0 vol% EG 含量下,电导率 σ 达 10^{-4} S/cm ,显示出 TP/EG 纳米复合导电的巨大潜力和价值.受聚合物溶液或熔体插层 LS 制备多种纳米复合材料取得成功^[1]的启示,本文尝试用 *g*PP 溶液插层法来制备 *g*PP/EG 导电纳米复合材料,并将其与熔融加工法制得的 *g*PP/EG 导电复合材料做了对照研究.

1 实验部分

1.1 主要原料

可膨胀石墨, LX-2053, 平均粒径 0.30 mm, 膨胀体积 250 mL/g, 保定联星碳化物公司;马来酸酐接枝聚丙烯(*g*PP),接枝率 = 0.7 wt% ~ 0.8 wt%, MFR = 12 g/10 min, 南京聚隆化学公司.

1.2 试样制备

膨胀石墨(EG):将可膨胀石墨于 $(950 \pm 10)^\circ\text{C}$ 高温

炉中膨化制备.

1.2.1 溶液插层(SI)法 将 EG 加入二甲苯(分析纯)中制成一定浓度的悬浮分散液.将计量的 *g*PP 和二甲苯置于三颈瓶中,加热至回流温度,待 *g*PP 完全溶解后,滴加入配好的 EG 悬浮液,持续回流 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 YX-50(D)半自动压机(上海西玛伟力橡塑机械公司)于 190°C 、5 MPa 下压制 2 min,保压冷却,得到 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 复合材料板材.

1.2.2 熔体混合(MM)法 将计量的 *g*PP 和 EG 加入 Haake System-40 塑化仪(美国 Haake Buchler 公司)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 ZC36 型高阻计(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 DT9205 型数字万用表(深圳中佳滨江仪器仪表厂)测量.

1.4 结构表征

用 Hitachi X-650 型扫描电镜观察 EG 和两种方法制得复合材料的微观结构,试样为经液氮冷冻脆断的板材,断面用二甲苯蒸气刻蚀、喷金后观察.

* 2001-07-09 收稿,2001-09-06 修稿;教育部博士点基金资助课题(基金号 20010610031);** 通讯联系人

用 JEM-100CX II 型透射电镜观察 SI 法制得复合材料的微观结构,试样为板材经冷冻的超薄切片。

用德国 Leitz 公司的 Diaplan 光学显微镜观察两种方法制得复合材料中 EG 分散相的形态,试样为由板材沿厚度方向用切片机切出的厚 1 mm 薄片。观察时用反射偏振光源,通过调整起偏镜的偏转角度来调整视场的反差,获得衬度比较明细的图像,用配套的微机数字图像处理系统记录图像。

2 结果与讨论

2.1 电导率与 EG 含量的关系

图 1 显示两种方法制得 gPP/EG 复合材料的室温体积电导率(σ)与 EG 体积分数(f_v)的关系。由 EG 重量分数计算 f_v 时,取 EG 的实密度为 2.26 g/cm^3 , gPP 的密度为 0.92 g/cm^3 。实验得出,SI 和 MM 法制得复合材料的导电逾渗阈值 ϕ_c 分别为 $0.67 \text{ vol}\%$ 、 $2.96 \text{ vol}\%$,前者的 ϕ_c 不到后者的 $1/4$; $3.90 \text{ vol}\%$ EG 含量下,前者的 σ 为 $2.49 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,比后者($\sigma = 6.85 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$)高出 6 个数量级;另外,逾渗区的宽度前者为 $f_v = 0.67 \text{ vol}\% \sim 3.90 \text{ vol}\%$,比后者($f_v = 2.96 \text{ vol}\% \sim 4.83 \text{ vol}\%$)明显为宽。SI 法制得复合材料的 σ - f_v 关系具有可重复性。

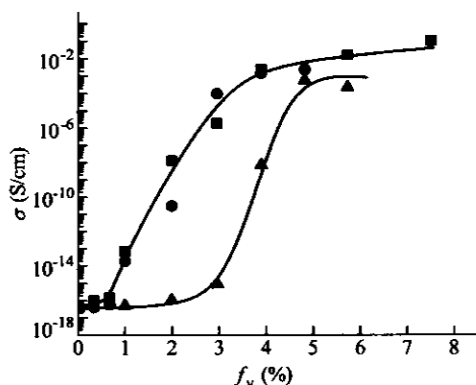


Fig. 1 Electrical conductivity (σ) versus volume fraction of expanded graphite (f_v) for maleic anhydride grafted polypropylene (gPP)/expanded graphite(EG) composites prepared via two methods
▲ Melt mixing; ■ Solution intercalation;
● Solution intercalation, repeated experiment

2.2 EG 分散相的形态及其内部微结构

可膨胀石墨是以天然鳞片石墨为基料,通常以 H_2SO_4 为嵌入剂,以化学氧化法或电化学法制

得的一种石墨嵌入化合物。从结构尺度看,它本身就是一种纳米复合材料。当它处在 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ 高温下,其层间化合物急速分解产生强大的气化推力,促使石墨片层间距迅速扩大,沿石墨 C 轴方向的膨胀倍数可达数百倍,得到的膨胀石墨(EG)呈疏松多孔的蠕虫状(图 2a),微观上具有由许多石墨薄片连接形成,含有大小不一孔隙的网络结构(图 2b),孔隙的尺寸在 10 nm 到 $10 \mu\text{m}$ 之间^[5],这些孔隙为适宜的单体、引发剂和聚合物分子的插入提供了空间。

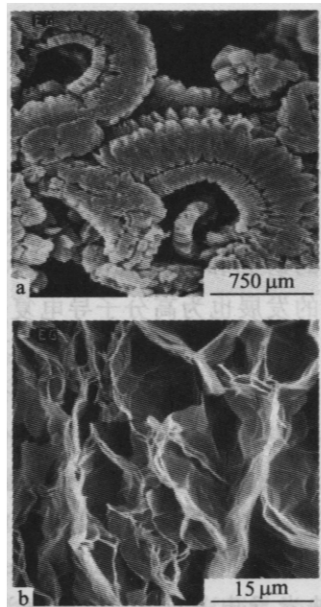


Fig. 2 SEM micrographs of expanded graphite showing particle shape (a) and its microstructure (b)

图 3 为 SI 法制得 gPP/EG ($1.99 \text{ vol}\%$) 复合材料的 TEM 照片。图 3a、b 是同一试样在不同位置处或视场下观察到的图像,具有重复性和代表性。它们显示出试样中有一组或多组平行排列的 EG 片层,其厚度约为 10 nm ,间距约为 30 nm ,并与 gPP 基体复合在一起。这与文献^[5,6]报道的聚合插层法制备的尼龙 6/EG 导电纳米复合材料的情况十分相似。说明对于本文研究的 gPP/EG 复合体系,采用聚合物溶液插层法同样能制得导电纳米复合材料。

图 4 是两种方法制得 gPP/EG ($1.99 \text{ vol}\%$) 复合材料的 SEM 照片。可见,在 SI 法制得的复合材料(图 4a)中 EG 的网络结构与原始 EG 的网络结构(图 2b)基本相同;而在 MM 法制得的复合材料(图 4b)中,EG 的石墨片层发生了弯曲、成束和团聚,原始网络结构受到较大程度的破坏。

图 5 是两种方法制得 gPP/EG ($1.99 \text{ vol}\%$) 复

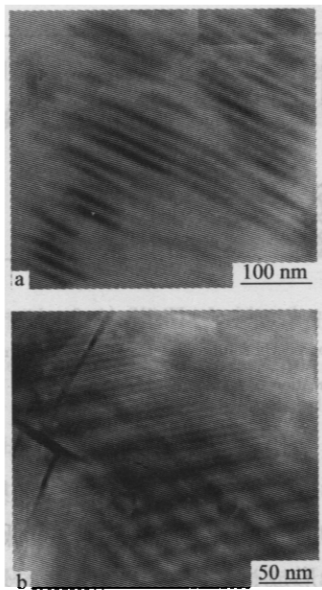


Fig. 3 TEM micrographs of *gPP/EG* (1.99 vol%) nanocomposite prepared via solution intercalation

合材料的 OM 照片,可见在不同方法制备的复合材料中,EG分散相的形态明显不同.SI法制备的复合材料(图 5a,b)中,EG 分散相粒子疏松呈网状,比表面积很大,彼此间接近或接触;而在MM法制

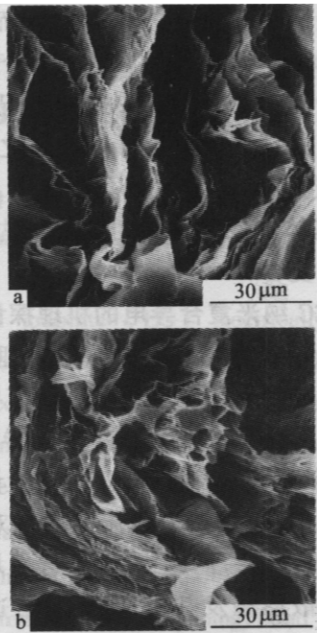


Fig. 4 SEM micrographs of *gPP/EG* (1.99 vol%) composites prepared via solution intercalation (a) and melt mixing (b)

备的复合材料(图 5c,d)中,EG 分散相为比表面积较小的条状、短柱状和粒状物,且相对孤立.

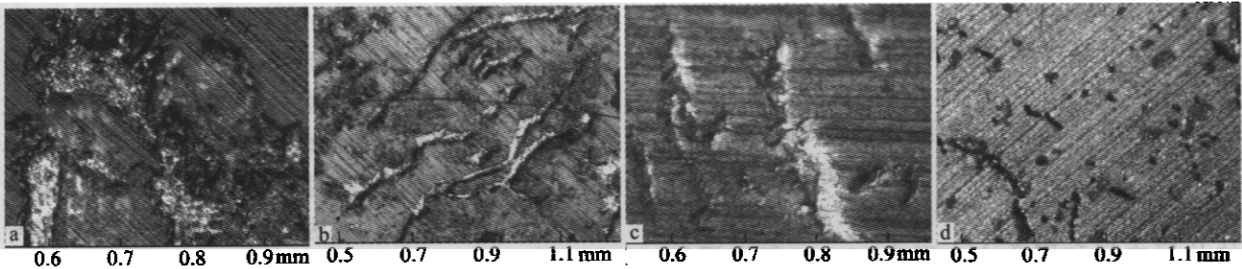


Fig. 5 OM photographs of *gPP/EG* (1.99 vol%) composites prepared via solution intercalation (a, b) and melt mixing (c, d) showing the morphological difference of EG dispersed phase

上述的 TEM、SEM 和 OM 观察结果,从 3 种尺度上反映了复合材料的微观结构.可以看出,SI法制备的复合材料在较宏观(几百微米)的尺度上 EG 分散相粒子疏松呈网状,比表面积很大(图 5a);在几微米到几十微米的微观尺度上 EG 粒子的网络结构清晰可见(图 4a),而在此尺度上观察到的 EG 网络骨架上的“棱”在更小的结构尺度(几十纳米)上仍然表现为由石墨片层堆叠及交错形成的网络(图 3a,b).这说明 EG 在 SI 法制备的复合材料中保持了原有的多级网络结构.可以认为,溶液插层时,*gPP* 分子因溶剂化作用而趋舒展,能在沸腾液流和负压抽汲的驱动下,并借 *gPP* 的 MAH 基与 EG 片层上部分碳原子带有的

—OH、—C=O、—COOH 基(制备 EG 时高温氧化产生^[6])之间的极性相互作用和 EG 的微孔吸附效应,较充分地插入 EG 网络的石墨片层之间及从纳米尺度到微米尺度的孔隙之中,并在冷却沉析后起支撑和固定网络的作用,从而形成稳定的 EG-*gPP* 复合网络.

而对 MM 法制备复合材料的形态观察表明,在较宏观的尺度上 EG 分散相粒子呈较密实的条状、短柱状和粒状(图 5c,d),比表面积较小;在几十微米的微观尺度上可以明显看到 EG 的网络结构被压缩、变形及破坏(图 4b);在纳米尺度上则没有发现如图 3 所示的规整的层状或网状结构.可以认为,熔体混合时,EG 粒子受剪切、压缩等作

用而发生变形和破碎,粒子尺寸减小而密度增大,石墨片层间距和孔隙尺寸减小;而处于高粘度熔体中的 *g*PP 分子彼此缠结;这种情况下,*g*PP 分子几乎不可能插入 EG 的石墨片层之间,只有少量 *g*PP 可进入 EG 内较大的孔隙之中,因此 EG 不能在 *g*PP 基体中保持原有的网络结构,不能与基体实现纳米复合。

2.3 *g*PP/EG 纳米复合导电的机理探讨

高分子导电复合材料的导电机理,涉及导电通路如何形成和形成导电通路后如何导电两方面问题^[7,8]。就后一问题而言,有接触导电、隧道效应、介电击穿和场致发射等理论,一般认为是它们的一种综合作用,归结为载流子的微观迁移可有多种机制。对于前一问题,又涉及导电填料在树脂基体中的分散形态及其内部微结构,这又依赖于填料和聚合物本身的性质、配方、加工方法和条件等几何拓扑学、热力学、动力学因素,归结为相形态和内部微结构不同的填料粒子可以不同方式在聚合物基体中形成导电通路网络。

对于本文研究的 *g*PP/EG 复合体系,从其 σ - f 关系看,可用逾渗理论来说明其导电通路的形成机理,对于低 EG 含量(1.0 vol% ~ 2.96 vol%)下两种方法制备的复合材料,可用图 6 的模型来说明。

对于 SI 法制备的复合材料(图 6a),其 EG 分散相为由径厚比很大的石墨片层交织形成的比表面积很大的疏松网状粒子,*g*PP 较充分地插入 EG 的片层之间和网孔之中形成 EG-*g*PP 复合网络,

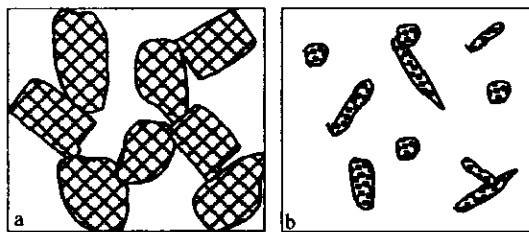


Fig. 6 Structural model of *g*PP/EG (1.0 vol% ~ 2.96 vol%) composites prepared via solution intercalation (a) and melt mixing (b) showing the formation of conductive paths

这些网状粒子均匀分布在 *g*PP 基体中,在三维空间中以立体方式彼此接近或接触,容易形成贯穿整个材料的导电通路网络,故其 ϕ_c 低;由于导电通路网络的形成过程是随 EG 浓度的增加而逐步发展和完善的,因此其逾渗区较宽。

对于 MM 法制得的复合材料(图 6b),其 EG 分散相为径厚比和比表面积较小的长条、短柱和粒状物,其内部较密实,没有形成 EG-*g*PP 复合网络,它们较均匀、但孤立地分散在 *g*PP 基体中,需要在更高的 EG 浓度下,它们才能彼此接近和接触,形成导电通路网络,故其 ϕ_c 高;由于这种导电通路网络的形成是在一狭窄的 EG 含量范围内突然发生的,因此其逾渗区较窄。

由此可见,导电填料分散相的形态及其内部微结构决定了所能形成导电通路网络的具体构型。换言之,它将对导电通路网络形成的具体机理产生重要影响。这正是两种方法制得 *g*PP/EG 复合材料导电性能和特点出现明显差异的本质原因。

REFERENCES

- 1 Chen Guangming(陈光明), Li Qiang(李强), Qi Zhongneng(漆宗能), Wang Fosong(王佛松). Polym Bulletin(高分子通报), 1999, (4): 1 ~ 10
- 2 Weber M, Kamal M R. Polym Compos, 1997, 18(6): 711 ~ 725
- 3 Ishiguro Y, Iijima S, Ito H, Ota T, Unuma H, Takahashi M, Hikichi Y, Suzuki H. J Mater Sci, 1999, 34: 2979 ~ 2985
- 4 Nagata K, Iwabuki H, Nigo H. Compos Interface, 1999, 6(5): 483 ~ 495
- 5 Pan Y X, Yu Z Z, Ou Y C, Hu G H. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2000, 38: 1626 ~ 1633
- 6 Pan Yuxun(潘玉珣), Yu Zhongzhen(于中振), Ou Yuchun(欧玉春), Feng Yupeng(冯宇鹏). Acta Polym Sinica(高分子学报), 2001, (1): 42 ~ 47
- 7 Zeng Rong(曾戎), Zeng Hanmin(曾汉民). J Mater Eng(材料工程), 1997, (10): 9 ~ 13
- 8 Zhou Xiao(周啸), Pan Gaofeng(潘高峰). Acta Polym Sinica(高分子学报), 2000, (4): 510 ~ 513

STUDY ON MALEIC ANHYDRIDE GRAFTED POLYPROPYLENE/GRAPHITE ELECTRICALLY CONDUCTIVE NANOCOMPOSITES

CHEN Xiaomei, SHEN Jingwei

(*Department of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065*)

Abstract Maleic anhydride grafted polypropylene (*g*PP)/expanded graphite (EG) electrically conductive nanocomposites were prepared via solution intercalation (SI) method. In contrast to melt mixing (MM) method, the relationships between preparation method, microscopic structure and conductivity of *g*PP/EG composites were investigated by means of measurement of electrical conductivity (σ) and OM, SEM and TEM observations. The results show that the percolation threshold at room temperature (ϕ_c) of the nanocomposites prepared via SI method is 0.67 vol%, which is much lower than that of the composites prepared via MM method ($\phi_c = 2.96$ vol%). At EG content of 3.90 vol%, the σ of the former attains 2.49×10^{-3} S/cm, but that of the latter is only 6.85×10^{-9} S/cm. The reason causing the differences mentioned above is directly related to the morphology and the internal microstructure of EG dispersed phase in the composites prepared via two methods.

Key words Expanded graphite, Grafted polypropylene, Solution intercalation, Nanocomposite, Electrical conductivity