

·研究简报·

聚甲基丙烯酸甲酯/石墨薄片纳米复合及其导电性能研究*

陈国华 吴翠玲 吴大军 翁文桂 黄双喜 林善旭

(华侨大学材料科学与工程系 泉州 362011)

关键词 膨胀石墨, 纳米复合, PMMA, 超声, 导电高分子

在聚合物绝缘材料基体中添加足够数量的导电填料, 聚合物便具有导电性或半导体性能. 石墨材料, 由于资源丰富、价廉、性质稳定, 被广泛用作导电聚合物复合材料的填料. 一般, 填料含量越高, 复合材料的导电性能越好, 但是材料的力学性能也随之劣化, 特别是材料脆性增加. 将石墨加工成纳米级粒子, 再与聚合物纳米复合, 有望用较少的石墨填充量使复合材料具有良好的电传导性能, 从而保持材料的力学性能. 最近报道的利用膨胀石墨与聚合物实现纳米复合的研究引起了人们的兴趣, 如所报道的尼龙 6/膨胀石墨^[1]、PS-PMMA/膨胀石墨^[2]、PP/膨胀石墨^[3] 以及 PMMA/膨胀石墨^[4] 纳米复合体系的渗滤阈值均较低, 为 2 wt% ~ 4 wt%. 膨胀石墨是由大量石墨微片构成, 某些微片间存在很强的结合力, 如果直接将膨胀石墨与聚合物通过溶液法或就地聚合复合的方法复合, 容易产生膨胀石墨片的聚集^[2], 引起复合体系的不均匀性, 失去纳米复合的意义. 本研究将膨胀石墨通过超声作用加工成纳米级厚度薄片, 再在超声作用下通过原位聚合与 PMMA 复合, 制备 PMMA/石墨薄片纳米复合材料, 并研究其导电性质.

1 材料与试剂

天然鳞片石墨 (直径 500 μm , 1 ~ 2 μm 厚, 含碳量 > 99%), 硫酸, 化学纯; 硝酸, 化学纯, 含量 65% ~ 68%; 高锰酸钾, 化学纯, 含量 > 99.5%. 甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 化学纯, 减压蒸馏提纯; 过氧化二苯甲酰 (BPO), 重结晶提纯.

2 表征

膨胀石墨表面结构由 S520 型或 LEO 530 扫描电子显微镜 (SEM) 直接观察. 复合材料内部结

构由 JEM100CX II 透射电子显微镜 (TEM) 超薄切片观察; 体积电阻率由 DT-983 数字万用表与 GM-II 型万能电阻测量仪, 或 Sz82 数字式四探针电阻测量仪及 Zc36 高阻测试仪测试.

3 膨胀石墨的制备

按文献[5]的方法, 将定量的硫酸与硝酸, 高锰酸钾氧化剂、天然鳞片石墨 (直径 500 μm) 置于干燥的反应器内, 控温搅拌反应约 2 h. 将反应产物充分水洗至中性, 在 60 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘干, 在 1050 $^{\circ}\text{C}$ 处理 15 s, 体积快速膨胀, 得到外观呈蠕虫形状的膨胀石墨 (俗称石墨蠕虫), 经测试膨胀率为 200 ~ 300 倍.

4 纳米石墨薄片的制备

将膨胀石墨分散于 70% 的乙醇水溶液中, 置于 KQ-100 的超声波发生器中, 超声处理 8 h. 将超声粉碎产物过滤, 烘干.

5 PMMA/石墨纳米薄片复合薄膜的制备

取一定量纳米石墨薄片与 MMA 单体混合并加入适量 BPO 引发剂, 将混合物置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 的超声波水浴中, 超声处理, 直到 MMA 聚合为固体. 取一定量的聚合复合物用氯仿分散制备一定浓度的石墨/PMMA 分散液, 用浸涂法在玻璃片上制备导电薄膜. 作为比较, 本文用 7500 目鳞片石墨, 进行同样的实验.

6 石墨与膨胀石墨的结构

石墨晶格是由碳元素组成的六角网平面层状结构, 层平面上的碳原子以共价键结合, 层与层之间以微弱的范德华力结合. 层间距为 0.335 nm, 因此, 许多化合物可以插入石墨层间, 与层内电子发生局部化学反应, 形成层间化合物^[6].

根据插层情况的不同, GIC 的形式有 1 阶, 2

* 2003-01-02 收稿, 2003-04-02 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 29874016; 20174012) 资助项目

阶… n 阶,如图 1 所示. I 表示一插入层, G 表示 碳层,插层间的碳层数称为阶数.

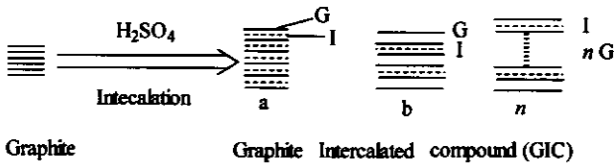


Fig. 1 Schematic illustration of the stage of GIC

化学法插层一般可方便得到 1~5 阶的 GIC. 石墨层间化合物经高温处理,发生急剧分解,石墨碳层沿 c 轴方向产生大幅膨胀;由于石墨层间化合物只是在石墨层内局部形成,因此,其在分解爆破时,在石墨层内各处产生不均一的作用.某些部分撑开并胀大,某些地方没有变化.所以,膨胀石墨上存在大量 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 孔径的孔隙,致使膨胀石墨具有膨松的结构,比容为 $1.5 \sim 2.5 \times 10^{-4}\text{ m}^3/\text{g}$.从膨胀石墨的表面看,它是由大量厚度为 $100 \sim 400\text{ }\mu\text{m}$ 的石墨片构成^[7],但是,其内表面的电镜观察表明,膨胀石墨内部含有大量 $60 \sim 80\text{ nm}$ 厚度的石墨微片^[8].

7 膨胀石墨的超声粉碎

膨胀石墨具有松软的结构,相互粘接倾向强,用一般的机械方法难于将它粉碎.将膨胀石墨置于超声场中,超声空化作用产生局部高温高压的极端特殊物理环境则能使膨胀石墨上的石墨微片完全脱离.膨胀石墨属于多孔性结构材料,乙醇溶液能方便地进入其缝隙中,超声作用时乙醇从膨胀石墨孔内部作用,使石墨微片从膨胀石墨上脱离并直接进入介质,不存在如机械粉碎工艺过程中石墨的二次粘接.图 2(a,b)为超声粉碎所得的石墨微片,从图中可看到石墨微片的粒径为 $0.5 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$,微片厚度为 $30 \sim 80\text{ nm}$.因此,所制备的石墨薄片为纳米级厚度石墨薄片(以下简称 NanoG).

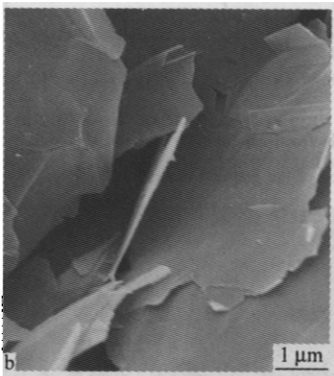
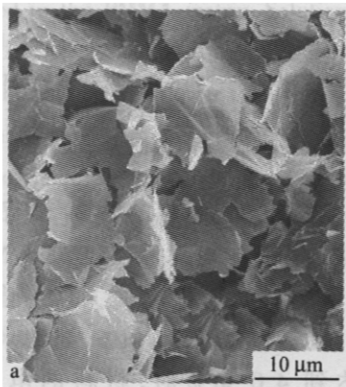


Fig. 2 SEM of sonicated expanded graphite
a) Low magnification; b) High magnification

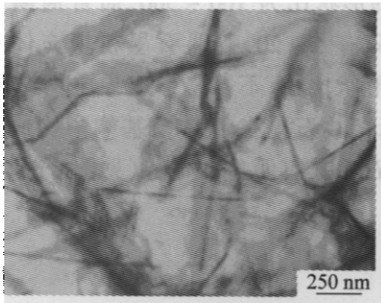


Fig. 3 TEM of PMMA/NanoG composite

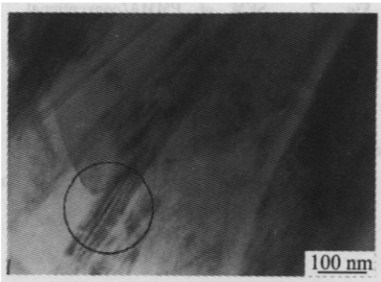


Fig. 4 Thinner platelets inside the nano-platelet(TEM)

8 原位聚合制备 PMMA/NanoG 复合材料及其结构

在超声波的作用下,纳米石墨薄片能均匀地分散于 MMA 单体中,由于 BPO 以及热的作用, MMA 很快被引发聚合,体系粘度逐步增加,最终成为固体状.由于纳米石墨首先被分散在 MMA 介质中, MMA 的原位聚合使纳米石墨薄片被聚合物隔离,分散状态被有效固定. MMA 单体也可能插入 NanoG 的内部缝隙聚合.因此,只要石墨片被

超声波良好分散,就能得到均匀的 PMMA/石墨纳米复合材料.图 3 是 PMMA/NanoG 复合材料的透射电镜图.从图中可清楚看到石墨片都以孤片存在,说明石墨片被均匀分散在 PMMA 基体中.图 4 透射电镜则表明,有些纳米石墨薄片内还存在厚度为 1~5 nm 的更薄石墨片^[8].这些更薄的石墨薄片不能在上述超声条件下被进一步剥离. PMMA/NanoG 纳米复合过程可以用图 5 示意.

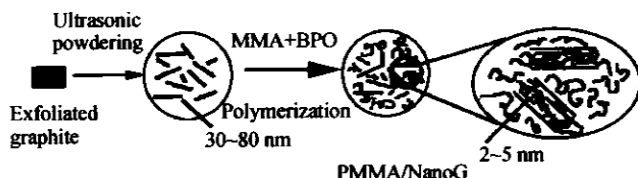


Fig. 5 Schematic illustration of the *in situ* polymerization under sonication

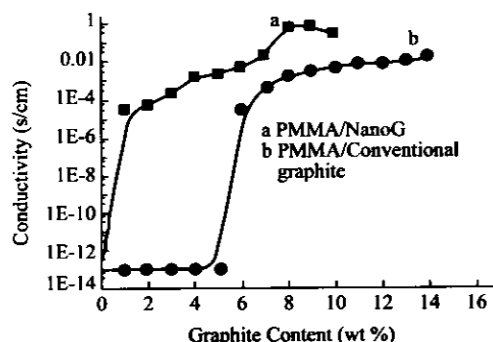


Fig. 6 Electrical conductivity of PMMA/graphite composites as a function of the graphite content

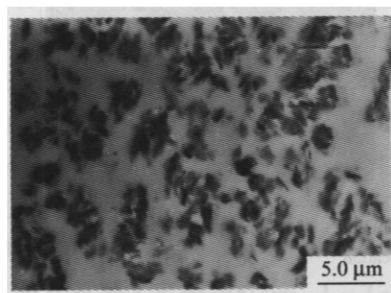


Fig. 7 SEM of PMMA/conventional graphite composite
Graphite content: 15 wt%

9 PMMA/NanoG 复合材料的导电性

图 6 为 PMMA/NanoG 复合薄膜以及 PMMA/普

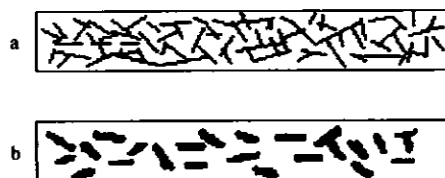


Fig. 8 Schematic illustration of the geometrical effect of fillers on the formation of a conducting network
a) PMMA/Graphite nano-platelets composite
b) PMMA/Conventional graphite composite

通鳞片石墨复合薄膜材料的电导率与石墨含量的关系曲线图.从图中可以看出, PMMA/NanoG 材料的渗滤阈值低于 1.0 wt%, 而 PMMA/普通石墨复合材料的渗滤阈值为 5.5 wt%. 当纳米薄片石墨的含量达到 4.0 wt% 时, 材料的电导率达到 10^{-3} S/cm. 造成两种体系电导率变化规律的差异的原因是两种填料的形状比存在明显的差别. NanoG 的形状比为 100~500, 而普通鳞片石墨的形状比只有 5~20, 普通石墨粉填充体系内由于石墨的形状比小, 不容易形成导电网络(图 7). 因此, 纳米薄片石墨在 PMMA 基体中构成导电网络较普通石墨具有明显的优势(见图 8).

REFERENCES

- 1 Pan Y X, Yu Z Z, Ou Y C, Hu G H. J Polym Sci, Part B: Polym Phys 2000, 38: 1626 ~ 33
- 2 Chen Guohua (陈国华), Weng Wengui (翁文桂), Wu Dajun (吴大军), Wu Dingcai (吴丁财), Chen Jingjing (陈晶晶), Ye Lihui (叶荔辉), Yan Wenli (颜文礼). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2001, (6): 803 ~ 806
- 3 Chen Xiaomei (陈晓梅), Shen Jinwei (沈经纬). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (3): 331 ~ 335
- 4 Zheng Wenge, Wong Shing-Chung, Sue Hung-Jue. Polymer, 2002, 73: 6767 ~ 6773
- 5 Liu Jinpeng (刘金鹏), Song Kemin (宋克敏). Functional Materials (功能材料), 1998, 29(6): 659 ~ 661
- 6 Fan Bangtang (樊邦棠). Chemistry Bulletin (化学通报), 1997, (10): 34 ~ 39
- 7 Chuan X, Chen D, Zhou X. Carbon, 1997, 35(2): 311 ~ 318
- 8 Chen G H, Wu D J, Weng W G, Yan W L. J Appl Polym Sci, 2001, 82: 2506 ~ 2513

INVESTIGATION ON THE PMMA/GRAPHITE PLATELET NANOCOMPOSITES
AND THEIR CONDUCTION PROPERTIES

CHEN Guohua, WU Cuiling, WU Dajun, WENG Wengui, HUANG Shuangxi, LIN Shanxu

(Department of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362011)

Abstract A preparation process of PMMA/graphite nanocomposites was developed via *in situ* polymerization of monomers in the presence of sonicated expanded graphite with the aid of sonication. Expanded graphite was sonicated in a 70% aqueous alcohol solution to get graphite platelets (NanoG) with thickness of 30 ~ 80 nm and diameter of 0.5 ~ 20 μm . The NanoG were dispersed in MMA monomers with BPO initiator. *In situ* polymerization was taken place when the mixture was heated under sonication. The TEM studies showed that the graphite nano-platelets were well dispersed in the PMMA matrix. Solution cast films of the nanocomposite were used for electrical conductivity measurements. The percolation threshold of polymer/NanoG nanocomposite films at room temperature was lower than 1.0 wt%, which was much lower than that of the composites with conventional graphite filler which was 5.5 wt%. The electrical conductivity reached 10^{-3} S/cm at a graphite content of about 4.0 wt%. The special structure of graphite nano-platelets with high aspect ratio of as high as 100 ~ 500 (width-to-thickness) played an important role in forming a conducting network within the PMMA matrix.

Key words Expanded graphite, Nanocomposite, PMMA, Sonication, Conducting polymer