

聚丙烯/石墨纳米复合材料的导电性能研究*

李侃社^{1,2} 王琪^{1**} 陈英红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西安科技大学化学化工学院 西安 710054)

摘要 磨盘碾磨固相剪切复合技术(S³C)是制备聚合物/石墨导电复合材料的有效途径,所得聚丙烯/膨胀石墨复合材料具有纳米插层复合结构,石墨纳米片层的相互搭接可形成导电网络,具有纳米间隙的石墨插层结构可形成隧道电流,从而大幅度降低复合体系的导电逾渗阈值,在低填充量实现聚合物复合材料高电导性,与熔体共混相比,导电逾渗阈值由4.3 vol%降低到0.55 vol%,在石墨含量为4.01 vol%时,电导率提高10个数量级。

关键词 聚丙烯/石墨纳米复合材料,导电机理,电导率

导电导热聚合物复合材料由于在国民经济和高技术领域有重要应用,近年来发展很快^[1-5]。其关键问题是实现导电组分在聚合物基体中的良好分散、低填充和高传导。

我们曾报道了制备聚丙烯/石墨导电复合材料的磨盘碾磨固相剪切复合新技术^[6],利用磨盘形力化学反应器强大的剪切应力和粉碎分散混合功能,实现了具有弱层间作用力的石墨的片层滑移、剥离及与聚丙烯的纳米复合,制备了低填充导电的聚丙烯/石墨纳米复合材料。本文进一步研究影响聚丙烯/石墨纳米复合材料导电性能的因素,讨论其导电机理。

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯,均聚,牌号F401,熔融指数2.4 g/10 min,中国石化扬子石油化工股份有限公司;共聚聚丙烯4220(co-PP 4220,丙烯与乙烯的共聚物),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%,粒度 ≥ 0.5 mm),河北联星碳化合物有限公司。

1.2 设备

磨盘形力化学反应器^[7,8]。

1.3 样品制备

1.3.1 膨胀石墨制备 将可膨胀石墨KP250置于850℃的高温炉中,0.5~1 min内取出即得到膨胀石墨,记为EP250(膨胀250倍)。

1.3.2 石墨的表面处理 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EP250或EP35,搅拌3 h后,抽滤并用热水反复洗涤到pH值约为6,得到YEP250。

1.3.3 聚丙烯(PP)/石墨复合粉末的制备 调整磨盘形力化学反应器运行条件为室温,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。物料从进料口进料后,经碾磨沿着磨盘边出料,完成一次碾磨。本文将粒径2~5 mm聚丙烯粗粉碎后加入比例量的石墨继续碾磨至一定次数并取样,得PP/石墨复合粉体。除注明外均碾磨25次。

1.3.4 PP/石墨导电复合材料的制备 一是将PP/YEP250复合粉体直接热压成型,成型条件为10 MPa,190℃;二是将PP/YEP250复合粉体与200 g的co-PP(4220)在双辊筒塑炼机上(温度160℃)塑炼15 min,然后在10 MPa,190℃条件下模压成型。

1.4 结构与性能表征

1.4.1 透射电子显微分析(TEM) 对PP/石墨复合材料板进行冷冻超薄切片,或PP/石墨复合粉体直接附于铜网,在ZEM100CX2型高分辨透射电子显微镜观察拍照,加速电压100 kV。表征石墨在复合体系中的分散状态和PP/石墨纳米复合结构。

1.4.2 扫描电子显微分析(SEM) 用日本JEOL公司JSM-5900LV型扫描电子显微镜观察经

* 2004-02-25 收稿,2004-05-08 修稿;国家重点基础研究专项基金(项目号G1999064809)和国家自然科学基金重点项目(基金号2003404010)资助;** 通讯联系人

表面喷金处理的聚丙烯/石墨复合粉末和复合材料液氮脆断面或冲击断面,并拍照,加速电压 20 kV. 表征复合粉体和复合材料的形貌特征及石墨在基体中的分散状态.

1.4.3 导电性能测定 对电阻率小于 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 的复合材料样品,以铜薄为电极,由导电胶与样品粘结,用数字万用表测其电阻,对电阻率大于 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 的复合材料样品,由高阻计测其电阻.

2 结果与讨论

以硫酸铜处理的膨胀石墨为导电填料,通过磨盘碾磨固相剪切技术(S^3C)制备 PP/膨胀石墨复合粉体,分别在 165℃ 和 190℃ 直接模压成板,其电阻率与石墨含量的关系见图 1 和图 2. 可以看出,两图的变化趋势基本一致,均有明显的双逾渗现象. 在低填充区域,体积电阻率高于表面电阻率,而在逾渗区之外的高填充区域,体积电阻率与表面电阻率趋于相等. 190℃ 模压材料的双逾渗现象更明显,第一逾渗阈值 $V_{C1} = 0.18 \text{ vol}\%$,第二逾渗阈值 $V_{C2} = 1.45 \text{ vol}\%$. 达最低电阻率时石墨含量约为 2.5 vol%,远低于 165℃ 模压材料的 5 vol%,即提高加工温度有利于聚合物熔体与石墨之间的扩散,降低导电逾渗阈值,提高材料导电性能.

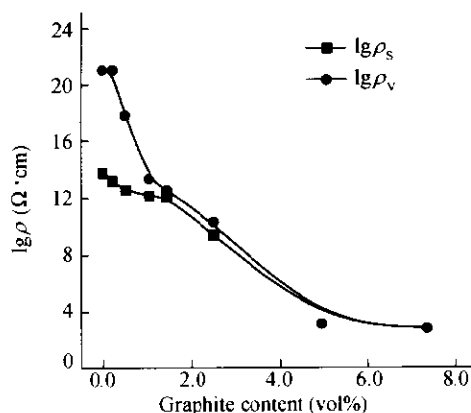


Fig. 1 The relationship between $\lg \rho$ of the composite molded at 165℃ and graphite content

磨盘碾磨所得 PP/YEP250 复合粉体经双辊混炼后再模压成板,其电阻率与石墨含量的关系见图 3. 与图 2 比较,显然复合材料的导电逾渗阈值大大增加,双逾渗现象消失,材料的电阻率降到 $\lg \rho = 4.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 时石墨含量高达 8.3 vol%. 这是由于双辊混炼进一步粉碎石墨片层,减小了其径

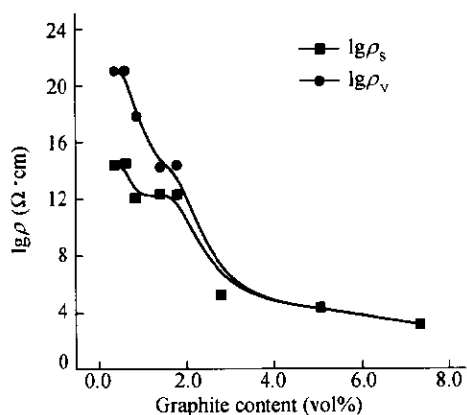


Fig. 2 Relationship between $\lg \rho$ of the composite molded at 190℃ and graphite content

厚比,使石墨片层相互搭接形成导电网络的条件发生了变化. PP/YEP250 复合粉体直接模压成型和经双辊混炼后模压成型复合材料的 TEM 照片(图 4)和 SEM 照片(图 5),表明,复合粉体直接模压成型,可保持石墨片层的径厚比,可达 20~50,有利于相互搭接形成导电网络;而复合粉体经过双辊混炼后,石墨片层的径厚比减小为 2~5,难于搭接形成导电网络.

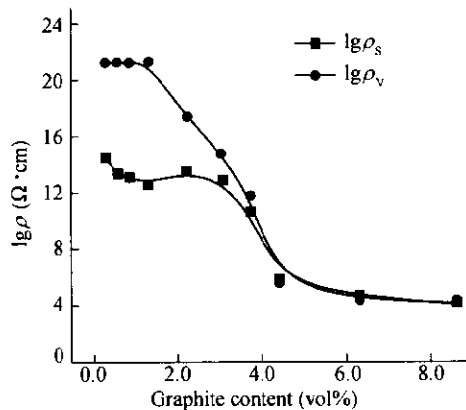


Fig. 3 Relationship between $\lg \rho$ of the composite molded at 190℃ after kneading at 160℃ and graphite content

图 6 比较了不同制备方法所得 PP/EP250 复合材料的电阻率与石墨含量的关系. 熔体共混法(MM 法)所得复合材料的导电逾渗阈值最高,约 4.3 vol%,磨盘碾磨固相剪切复合法(S^3C 法)所得复合材料的导电逾渗阈值最低,约 0.55 vol%,而溶液共混插层复合法(SM 法)所得复合材料的导电逾渗阈值^[9]居中,约 0.67 vol%. 显然,PP/石墨复合材料的导电逾渗阈值与制备方法有关, S^3C 法和 SM 法所得 PP/EP250 复合材料的导电逾渗阈

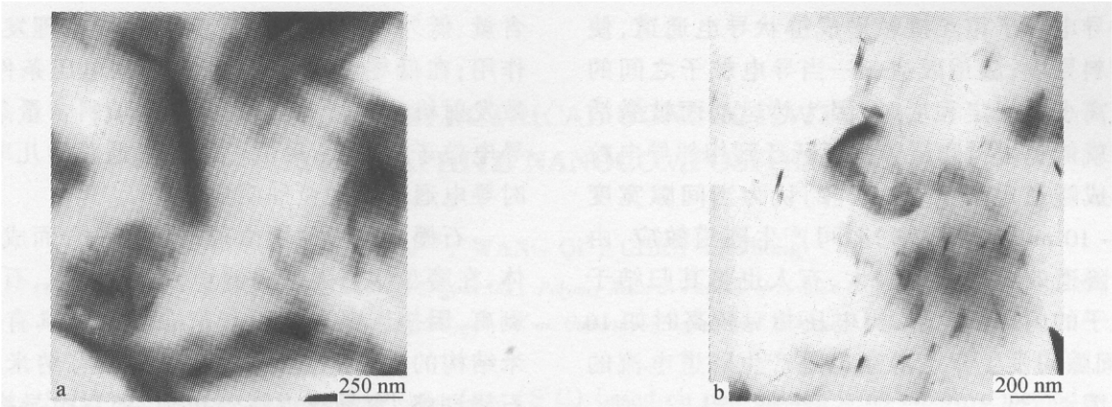


Fig. 4 TEM photos of PP/YEP250 composites
a) Molded directly from PP/YEP250 powders; b) Molded after melt mixing of PP/YEP250 powders

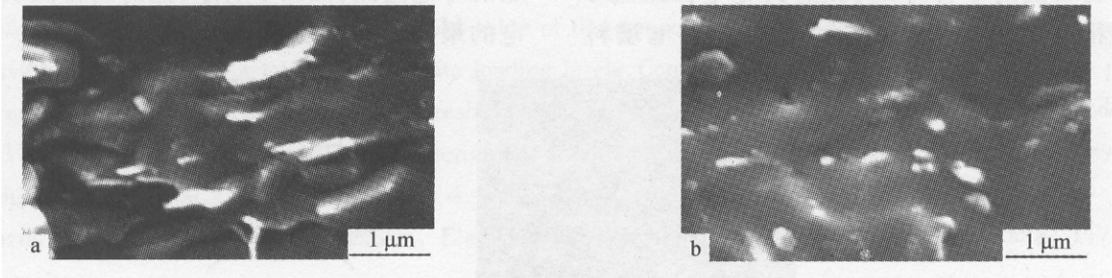


Fig. 5 SEM photos of PP/YEP250 composites
a) Molded directly from PP/YEP250 powders; b) Molded after melt mixing of PP/YEP250 powders

值很接近,表明两种方法所制备的复合材料有相似结构.由文献[9]可知,SM 法是利用膨胀石墨疏松多孔网络结构的巨大内表面积强大的吸附性能,使溶液中的 PP 柔性分子借助溶液的扩散能力插入业已膨胀的石墨片层间的纳米空间,形成了 PP/膨胀石墨插层纳米复合材料,从而具有较低的导电逾渗阈值.而 S³C 法则是利用膨胀石墨疏松多孔的网络结构和磨盘碾磨提供的复合剪切力场,在膨胀石墨与聚丙烯的共碾磨过程中,实现石墨片层间的相互滑移与剥离,形成径厚比大的纳米薄片,与聚丙烯相互嵌入,形成片层插入式复合粉体.从磨盘固相碾磨所得 PP/石墨复合粉体的 TEM 照片(图 7)可见石墨片层已嵌入 PP 基体中,形成具有梅花状分布的结构,长径比大的石墨粒子将长径比小的球形粒子串起,形成导电网络,从而具有较低的导电逾渗阈值.MM 法很难实现膨胀石墨的片层滑移剥离,高粘度 PP 熔体分子难于进入膨胀石墨的片层,只能形成简单填充共混物,故导电逾渗阈值较高.

在逾渗阈值的邻近区域,复合材料的导电机理有多种理论,主要涉及分布于复合体系中的导电填料的电子如何传输的问题,包括导电网络理

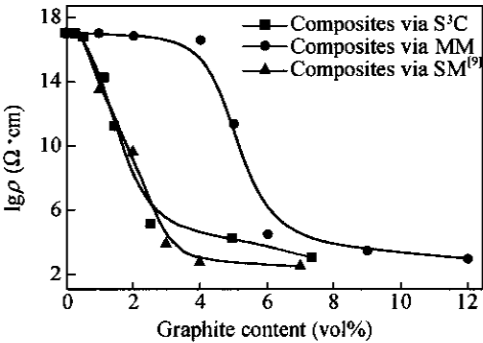


Fig. 6 The effect of preparation methods on lg ρ of PP/EP250 composites

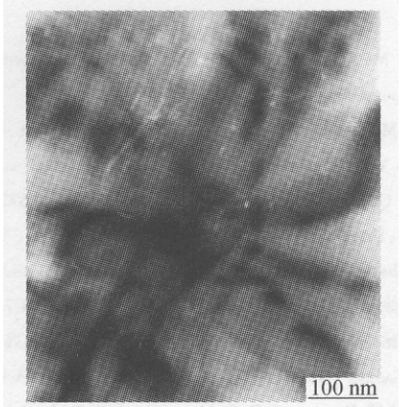


Fig. 7 TEM photos of PP/YEP250 powders on copper network
Black portion is graphite particles and its concentration is 4.02 vol%

论——导电粒子相互接触形成链状导电通道,使复合材料导电;隧道效应——当导电粒子之间的相互距离小到一定程度时,因为热运动而被激活的电子就能越过树脂层势垒而跃迁到相邻导电粒子上形成隧道电流^[10].文献[2]认为当间隙宽度为 1.5~10 nm(甚至更高)时可产生隧道效应,由于产生隧道效应的间隙较大,有人也将其归结于导电粒子的内部场发射.当电压相对较高时如 10 V/cm,间隙间发生介电击穿也是产生隧道电流的重要原因.

所以,导电聚合物复合材料有导电通道、隧道效应和场致发射 3 种导电机理,其导电性是这 3 种机理相互竞争共同作用的结果.在低导电填料

含量、低外加电压条件下,隧道效应机理发挥主要作用;在低导电填料含量、高外加电压条件下,场致发射机理变得显著;在高导电填料含量条件下,导电粒子间距小,形成链状导电通路的几率大,这时导电通道机理更加明显.

石墨是纳米片层由范德华力叠合而成的团聚体,在磨盘碾磨强大的剪切力场作用下,石墨片层剥离,因挤压嵌合作用与聚合物形成具有插层纳米结构的 PP/EP 复合材料.这种具有纳米间隙的石墨网络,容易形成隧道电流,所以电导率较高,导电逾渗阈值较小.纳米插层结构可形成彼此并联的导电通路,如图 8 所示,这对制备低填充高导电的聚合物导电复合材料具有重要意义.

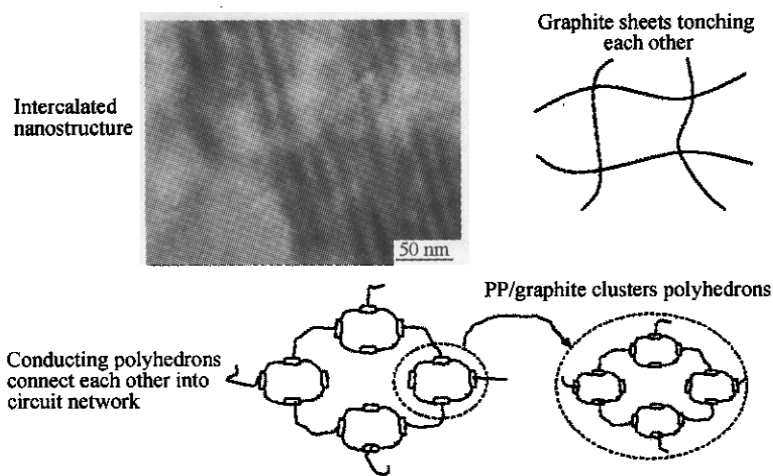


Fig. 8 Schematics of electrical conductive network of polymer/graphite composites

^{13}C 技术是制备聚合物/石墨导电复合材料的有效途径,所得 PP/石墨复合材料具有纳米插层复合结构,石墨纳米片层的相互搭接可形成导电网络,具有纳米间隙的石墨网络,可形成隧道电

流,从而大幅度降低复合体系的导电逾渗阈值,实现低填充和高电导率.与熔融共混相比,导电逾渗阈值由 4.3 vol% 降低到 0.55 vol%,在石墨含量为 4.2 vol% 时,电导率提高 10 个数量级.

REFERENCES

- 1 Bigg D M. Electrical Properties of Metal-Filled Polymer Composites. In: Bhattacharya S K, eds. Metal-filled Polymers. New York: Marcel Dekker Incorporation, 1986. 615 ~ 627
- 2 Bigg D M. Advances in Polymer Science, 1995, 119: 1 ~ 30
- 3 Privalko V P, Novikov V V. Advances in Polymer Science, 1995, 119: 31 ~ 77
- 4 Zang M Q, Yu G. Macromolecules, 1998, 31: 6724 ~ 6726
- 5 Agari Y, Ueda A, Nagai S. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42: 1665 ~ 1669
- 6 Li Kanshe (李侃社), Wang Qi (王琪). China Plastics (中国塑料), 2002, 16(4): 25 ~ 29
- 7 Xu Xi (徐僊), Wang Qi (王琪). China patent, B02C7/04, 95111258. 9. 2001-04-19
- 8 Xu Xi (徐僊), Wang Qi (王琪). Chem J Chin Uni (高等学校化学学报), 1997, 18 (7): 1197 ~ 1201
- 9 Chen Xiaomei (陈晓梅), Shen Jingwei (沈经纬). Acta Polymeric Sinica (高分子学报), 2002, (3): 313 ~ 316
- 10 Polley M H, Boonstra B B. Rubber Chemistry Technology, 1957, 30: 170 ~ 175

STUDIES ON ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF PP/GRAPHITE NANOCOMPOSITES

LI Kanshe^{1,2}, WANG Qi¹, CHEN Yinghong¹

(¹ The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065)

(² Chemistry and Chemical Engineering College, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054)

Abstract Solid-state shear compounding technology (S^3C) based on pan-milling is an effective method to prepare polymer/graphite electrical conductive composites with nano intercalating structure. The graphite nanosheets may touch each other to form a conductive network, and the intercalating graphite layers with nano scale gaps may induce tunnel current, therefore the percolation threshold value of the composites decreases remarkably, and their electrical conductivities increase quite a lot at low graphite loading levels. Compared with the PP/graphite composite prepared via conventional melt mixing, the percolation threshold of the PP/YEP250 nanocomposites prepared via S^3C decreases from 4.3 vol% to 0.55 vol%, and their conductivity is in 10 magnitudes of order higher than that of conventional PP/graphite composites at a graphite content of 4.01 vol%.

Key words Electric conducting mechanism, Electrical conductivity, Polypropylene (PP), Graphite, PP/graphite nanocomposites