

尼龙 6/石墨纳米导电复合材料的制备与性能*

潘玉珣 于中振 欧玉春** 冯宇鹏

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 通过原位插层聚合制备了尼龙 6/石墨纳米导电复合材料,其室温导电渗透阈值为 $\phi^* = 0.75\text{vol}\%$, 远远低于常规导电粒子填充的聚合物复合材料.当石墨体积分数为 $2.0\text{vol}\%$ 时,室温电导率可达 10^{-4}S/cm .透射电镜研究表明:由于石墨经高温膨胀后其片层被剥离导致了片状石墨粒子具有巨大的径厚比,经原位插层聚合其片层厚度进一步被剥离为几十个纳米,同时原位插层聚合使得石墨粒子能够均匀分散在尼龙 6 基体中,因而导致了该导电复合材料的低渗透阈值和高导电性能.

关键词 膨胀石墨, 尼龙 6, 纳米复合材料, 插层聚合, 电导率

一般认为纳米复合材料是指分散相至少在一维尺度上的尺寸小于 100nm 的复合材料.与常规复合材料相比,其某些性能由于纳米尺寸效应而有大幅度的提高并被赋予一些新的性能.其中最具代表性也逐渐开始出现应用市场的是蒙脱土纳米复合材料^[1~4],其模量、热变形温度和耐溶剂性与本体聚合物相比高出很多,也有着更低的热膨胀系数和抗气体渗透系数.而这些性能的大幅度提高却仅需加入较低的蒙脱土份数(一般低于 $5\text{wt}\%$).

尽管蒙脱土纳米复合材料的性能较本体聚合物和常规的微米级复合材料有较大的提高,但是它们仍然无法得到功能高分子所具有的功能性,比如感光性、磁性、导电性等.而当今复合材料的发展趋势正是高性能化和功能化.因此,如何使纳米复合材料具有特殊功能性,就显得颇有必要.

为了在不降低有机-无机纳米复合材料优良的物理机械性能下,同时使其又能具有某种功能性,比如导电性,就应该考虑尝试不同的无机填料.天然鳞片石墨具有优良的导电性,它与蒙脱土一样具有层状结构.其室温电导率可以达到 10^4S/cm .但由于石墨的化学惰性,并且石墨不象蒙脱土那样具有剩余电荷,通过离子交换反应使某些有机分子进入石墨层间相当不易.因此聚合物/石墨纳米复合材料就不可能用类似蒙脱土一样的方法制备.通过快速高温加热天然鳞片石墨可以制备出高纯度的蠕虫状多孔性^[5]膨胀石墨,它基本保持了天然鳞片石墨的层状结构.其结构

类似塌陷变形的平行板^[6].膨胀石墨具有丰富的大小各异的孔洞,孔洞直径一般在 10nm 到 $10\mu\text{m}$ 之间^[7].由于天然鳞片石墨在高温下 c 轴方向的膨胀倍数可以达到几百倍^[8,9],因此膨胀石墨与鳞片石墨相比,其层间距变得十分巨大.膨胀石墨的微孔吸附效应使得适当的单体和引发剂能够进入到石墨层间.另外,在鳞片石墨的酸化和氧化过程中,部分石墨 C 原子被氧化成 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 基团^[10,11],改善了高分子单体同石墨之间的相容性,从而使得进入石墨层间的单体和引发剂数量进一步增大.经过原位聚合,片状石墨粒子便以纳米尺度均匀分散在聚合物基体中,得到纳米导电复合材料.

本文通过己内酰胺单体的插层和原位聚合制备了尼龙 6/石墨纳米导电复合材料.测定了不同石墨含量的复合材料的体积电导率、冲击强度等性能,并用电镜观察的形貌和 DSC 测定的结晶数据解释了尼龙 6/石墨纳米复合材料低的导电渗透阈值.

1 实验部分

1.1 原料

天然鳞片石墨,粉末状,平均粒径 $500\mu\text{m}$,山东古玉公司; ϵ -己内酰胺和 n -氨基己酸,北京化学试剂公司;浓硫酸和浓硝酸,市售,工业级.

1.2 膨胀石墨的制备^[5,12]

在搅拌和冷却的条件下,将按 $4:1$ 比例配制的浓硫酸和浓硝酸混合液慢慢倾倒入装有天然鳞

* 1999-11-09 收稿,2000-02-24 修稿; ** 通讯联系人

片石墨的烧杯中,静置 24h. 这个过程称为石墨的酸化处理. 然后,将天然鳞片石墨过滤出来,用蒸馏水冲洗干净并干燥. 干燥好的鳞片石墨放入 900℃ 的电炉内快速膨胀,得到膨胀石墨,其膨胀倍数约为 300. 膨胀过程示意图见图 1.

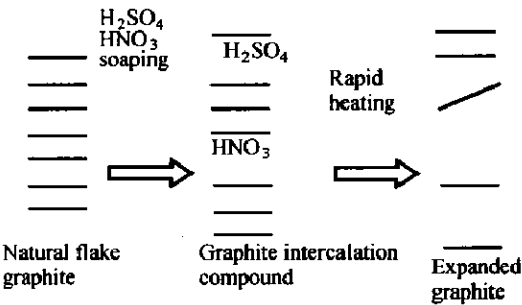


Fig. 1 Schematic illustration of preparation of expanded graphite

1.3 己内酰胺的插层和原位聚合

将膨胀石墨、己内酰胺单体、引发剂的混合物经适当的方法处理后在氮气保护下进行原位酸聚合反应. 按此法(以下称为方法 A)制备了石墨含量从 0.5vol% 到 2.5vol% 的尼龙 6/石墨纳米复合材料. 为了研究石墨片层的径厚比对复合材料的导电性的影响,另取上述混合物用南京大学仪器厂生产的 QM-1SP 型胶体磨于室温下研磨 6h(以下称为方法 B). 同样用原位酸聚合制得石墨含量为 1vol% 到 8vol% 的复合材料. 同时,为研究不同聚合工艺在复合材料导电性的影响,也用方法 A 处理上述混合物后,按碱聚合工艺进行聚合得到石墨含量为 1vol% 到 4vol% 的复合材料.

1.4 体积电导率测试

按四电极法用 Keithley 196 型数字万用表和 Advantest R6142 型程序直流电压/电流发生器测定了尼龙 6/石墨纳米复合材料的室温体积电导率. 试样切成 $7 \times 3 \times 0.5\text{mm}^3$ 的长方体并用导电胶将电极固定在试样表面上,保证了电极与试样表面的良好接触;另外,由于该方法所测的体积电导率的下限为 10^{-8}S/cm ,故低于此限的体积电导率用 RP2680 型电阻率仪测定,试样为 $10 \times 10 \times 3\text{mm}^3$ 的正方体.

1.5 力学性能测试

在 CSI-127C 型冲击试验机上测定了尼龙 6/石墨纳米复合材料的缺口冲击强度. 复合材料被切成 $4 \times 12.7 \times 60\text{mm}^3$ 的长方体非标准试样.

1.6 透射电镜

在 Hitachi H-800 型透射电镜下观察了片状石墨粒子在尼龙 6 基体中的剥离情况,试样经低温超薄切片.

1.7 扫描电镜

称取按方法 A 和方法 B 制得的石墨含量为 1.0vol% 的尼龙 6/石墨纳米复合材料各 0.1g,分别溶解到 50mL 甲酸溶液中. 完全溶解后,各取一滴滴在干净的载玻片上,室温下挥发掉甲酸形成复合物薄膜. 薄膜表面喷金后在 Hitachi S-530 型扫描电镜下观察石墨粒子的大小和形状.

1.8 DSC 热分析

在 Perkin-Elmer DSC-7 型示差扫描量热计得到了尼龙 6/石墨纳米复合材料的非等温 DSC 曲线. 扫描前试样置于烘箱中在 90℃ 下干燥 12h. 扫描时将试样快速升温到 260℃,保持 10min 消除热历史,然后以 20℃/min 的速度降至室温. 整个扫描过程在氮气的保护下进行.

2 结果与讨论

2.1 电学性能

膨胀石墨在原位聚合过程中的解离状况可以用图 2 来描述. 由于膨胀石墨的强物理吸附作用和少量—OH 及—COOH 基团的极性作用,使得己内酰胺单体和氨基己酸在剪切搅拌过程中能够插层到膨胀石墨的层间,强烈的剪切搅拌可以加快这一过程. 当插层达到平衡时,便可以引发聚合. 随着聚合过程的进行和单体逐渐转化为聚合物,单体逐渐减少,但可以继续由层外单体向层间的插层来补充. 这样层内空间可以进一步被扩大. 单体向层间的不断进入可以有效地避免石墨粒子的团聚,最终石墨片层被完全解离并均匀分散到尼龙基体当中.

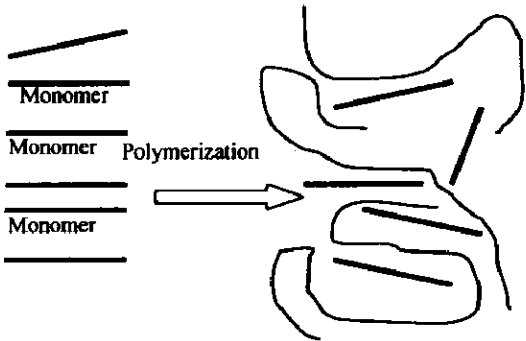


Fig. 2 Expanded graphite platelets delaminated within a continuous polymer matrix via *in situ* polymerization

图 3 显示了尼龙 6/石墨纳米复合材料的体积电导率与石墨体积分数的关系曲线. 其中 a 为酸聚合工艺下不同处理方法的关系曲线; b 为不同聚合工艺的关系曲线. 尼龙 6 本身是绝缘体, 其室温电导率仅为 10^{-15} S/cm. 膨胀石墨的加入大大提高了尼龙 6 基体的电导率, 并使尼龙 6 出现了从绝缘体到半导体的突变. 由图中可以看出, 该导电复合材料的导电性能符合渗滤理论^[13~15]. 方法 A 和方法 B 制备的尼龙 6/石墨纳米复合材料的导电渗滤阈值分别为 0.75 vol% 和 2.1 vol%; 而不同聚合工艺条件下所得的复合材料, 其导电

渗滤阈值均为 0.75 vol%. 所有这些阈值都远远低于常规导电复合材料的渗滤阈值.

图 4 是分别用方法 A 和方法 B 制备的尼龙 6/石墨纳米复合材料(石墨体和分数为 2.0%)的透射电镜照片. 照片中的黑线是石墨片层, 白色区域为尼龙 6 基体. 可以看出石墨粒子基本保持了聚合前的层状结构. 两种方法制得的复合材料其石墨片层的厚度和相邻片层间距相差不大, 石墨片层平均厚度约为 10 nm, 相邻片层平均间距约为 30 nm. 同时可以看到石墨基本是均匀分散在尼龙 6 基体当中的.

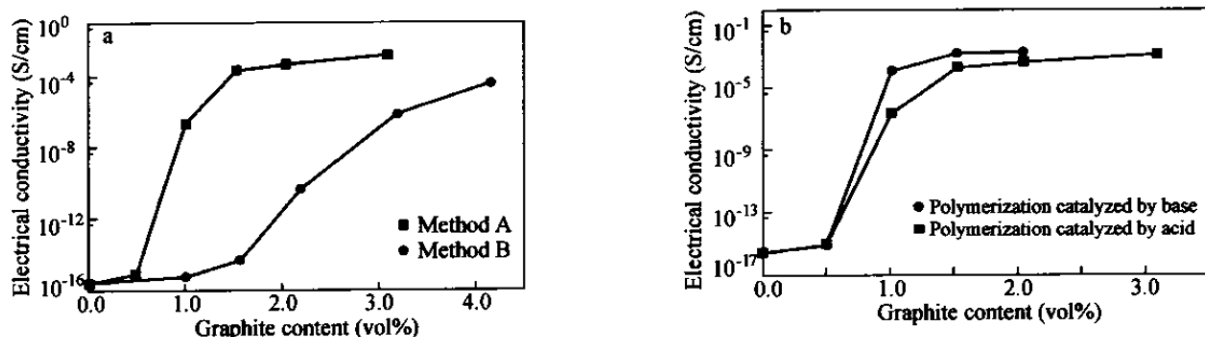


Fig. 3 Plots of electrical conductivity of nylon6/graphite nanocomposites with the volume fraction of graphite
a) Different treatment method for expanded graphite; b) Different polymerization technology

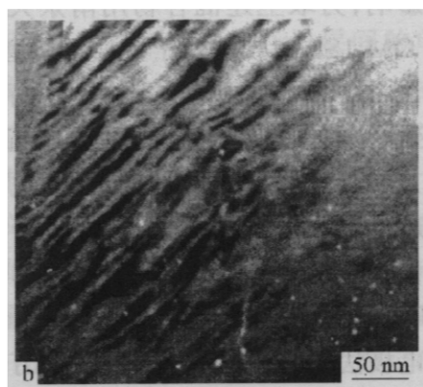
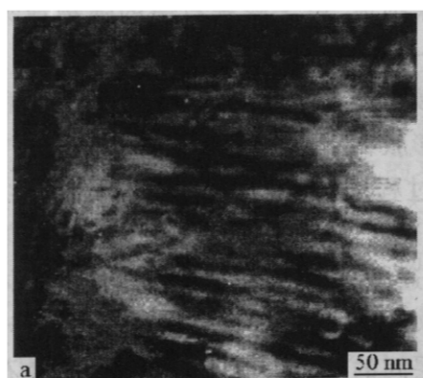


Fig. 4 TEM microphotographs of nylon 6/graphite(98/2, V/V) nanocomposites
a) Prepared with method A; b) Prepared with method B

复合材料的导电渗滤阈值不仅与填料和基体本身的性质有关, 还与填料的形状和在基体中的分散程度密切相关. 如图 5 所示, 在填料体积分数不变的情况下, 片状填料粒子与球状填料粒子相比, 具有较低的导电渗滤阈值. 这是因为片状填料粒子在基体中形成导电网络时比球状通路粒子所需的填充分数小. 片状粒子的径厚比越大, 就越容易在基体中形成导电网络. 在尼龙 6/石墨纳米复合材料中, 片状石墨粒子的平均直径在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 之间, 平均厚度约为 10 nm, 其径厚比在 100~200

之间, 如此巨大的径厚比, 是该复合材料具有低渗滤阈值的重要原因之一.

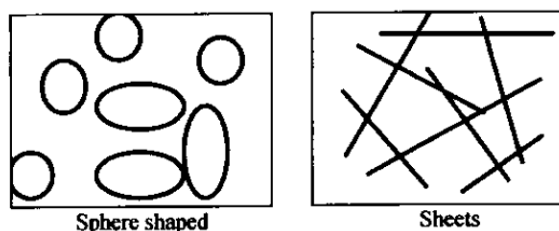


Fig. 5 Schematic illustration of contribution of filler shapes on the conducting network in polymer matrix at low filler content

石墨的剥离程度对于该复合材料的导电渗滤阈值的影响也是很重要的.图 6 显示了石墨的剥离程度对复合材料形成导电网络通路的影响.在较低的填充分数下,未完全剥离的石墨粒子其粒子间相互接触的几率比较小,而当石墨完全剥离成纳米厚度后,在不变的填充分数下,石墨粒子的数量和径厚比均明显增大,从而使得各粒子之间相互接触的几率大大增大,更容易形成导电网络.也就是说,完全剥离的石墨比未完全剥离的石墨填充的复合物,其导电渗滤阈值降低.

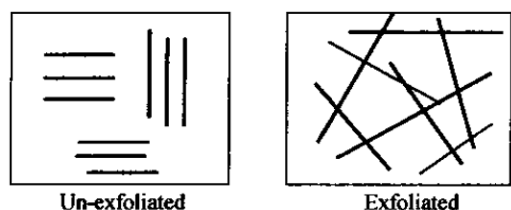


Fig. 6 Schematic illustration of contribution of exfoliation of flaky graphite on the conducting network in polymer matrix at low graphite content

石墨粒子在尼龙 6 基体中的均匀分散对该复合材料的导电渗滤阈值也有很大影响.如果石墨在尼龙 6 基体中分散不均匀,相互之间容易团聚,从而减少了石墨粒子间的相互接触几率,导致复合材料的导电渗滤阈值的增大.利用原位聚合反应,能够充分保证石墨粒子的剥离和避免石墨粒子的团聚,因此使得石墨在尼龙 6 基体中能够分散均匀.

从图 3 中还可以看到,用方法 B 制备的尼龙 6/石墨纳米导电复合材料比用方法 A 制备的复合材料显示出了更高的导电渗滤阈值(2.1vol%).这是因为方法 B 制备的尼龙 6/石墨纳米导电复合材料中石墨粒子的径厚比较小.在方法 B 中,胶体磨的剪切和研磨作用,远远大于方法 A 的混合器,使得石墨粒子得到更大程度的破碎,因此方法 B 制得的石墨粒子片层较小.图 7 为两种方法制得的石墨粒子的扫描电镜照片,可以看出,方法 B 制得的石墨粒子片层确实比方法 A 制得的石墨粒子片层小.从图 4 中又知道两种方法制得的石墨粒子的平均厚度相差不大,均为 10nm 左右.这样,方法 B 制备的尼龙 6/石墨纳米导电复合材料中石墨粒子的径厚比较小,从而表现出较大的导电渗滤阈值.而不同的聚合工艺因为对石墨粒子的大小和径厚比基本无影

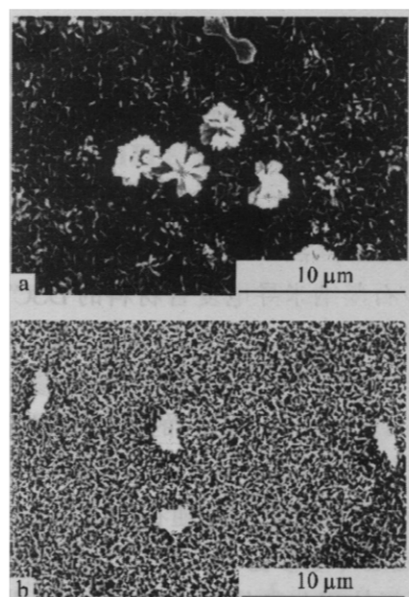


Fig. 7 SEM microphotographs of the graphite sheets extracted from the nylon 6/graphite (99/1, V/V) nanocomposites
a) Prepared with method A; b) Prepared with method B

响,所以所得复合材料的渗滤阈值几乎一样.但由于碱聚合在十几分钟内便完成聚合,远远比酸聚合快(20h),使得石墨粒子在聚合过程中不易沉降和团聚,因而分散更加均匀.表现在电导率上,在相同的石墨体积分数下,碱聚合比酸聚合所得的复合材料具有稍高的电导率.

2.2 力学性能

图 8 为按方法 A 制备的尼龙 6/石墨纳米导电复合材料的缺口冲击强度随石墨体积分数的变化曲线.可以看到,该复合材料的缺口冲击强度随石墨体积分数的增加而下降.并且,在导电渗滤阈值(0.75vol%)左右,该复合材料的缺口冲击强度也发生了突变.在导电渗滤阈值以下,由于尼龙 6 分子的运动仍然较为自由,受到冲击的情况下可以消耗较多的冲击能;而在导电渗滤阈值以上,由于石墨导电网络的形成,使得尼龙 6 分子的运动

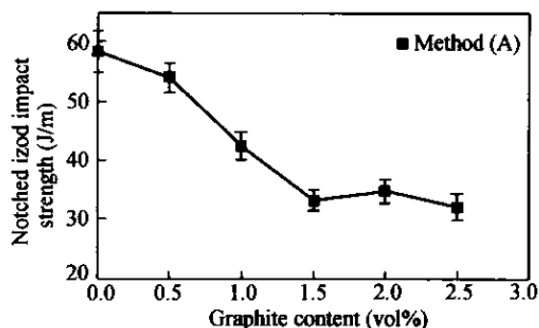


Fig. 8 Dependence of notched izod impact strength of nylon 6/graphite nanocomposites on volume fraction of graphite

受到阻碍,导致冲击强度降低较大.另外,石墨和尼龙 6 基体之间的界面粘结性较差,也是该复合材料的冲击强度下降的原因.这些因素将在今后的工作中继续加以研究.

2.3 热力学分析

图 9 是按方法 A 制备的不同石墨体积分数的尼龙 6/石墨纳米导电复合材料的 DSC 曲线,冷却速率为 20℃/min.它们的非等温结晶参数列于表 1.从图 9 和表 1 可以看到,在导电渗滤阈值左右(0.75vol%),该复合材料的最大结晶温度和结晶度均达到最大值.在导电渗滤阈值以下,尼龙 6 的最大结晶温度和结晶度随石墨体积分数的增加而增大;超过导电渗滤阈值后,最大结晶温度和结晶度随石墨体积分数的增加而减小.这是因为,在导电渗滤阈值以下,石墨粒子尚未形成导电网络,孤立地分散在尼龙 6 基体中,因而具有异相成核作用,使得尼龙 6 可以在较高的温度下结晶

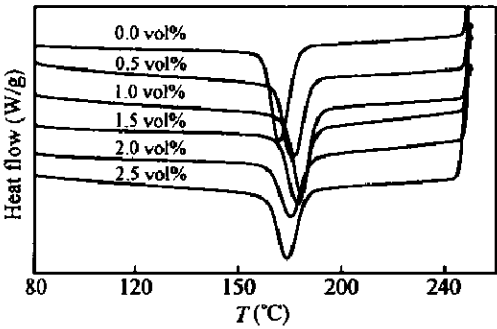


Fig. 9 DSC curves of nylon 6/graphite nanocomposites and pure nylon 6 at a cooling rate of 20℃/min
The graphite contents were marked in the figure.

Table 1 Crystallization temperature (T_c) and crystallinity (X_c) of nylon 6/graphite nanocomposites by DSC at a cooling rate of 20℃/min

Graphite content(vol %)	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$X_c(\%)$
0	175.6	30.6
0.5	181.2	31.6
1.0	184.0	31.1
1.5	183.1	31.9
2.0	180.2	28.3
2.5	179.6	28.1

* The heat of crystallization of 100% crystalline nylon 6 is 202.7 J/g^[16].

且结晶比较充分;而超过导电渗滤阈值后,石墨粒子在尼龙 6 基体中互相接触,形成了导电网络,其异相成核作用被大大削弱,且导电网络的形成在一定程度上限制了尼龙 6 分子的运动,导致尼龙 6 的最大结晶温度和结晶度降低.可以想象,位于石墨层间的尼龙 6 分子结晶不可能很完善.

通过原位插层聚合制备了尼龙 6/石墨纳米导电复合材料,结果表明膨胀石墨是聚合物复合材料的优良导电填料.当石墨体积分数为 2.0vol%时,该导电复合材料的室温电导率可以达到 10^{-4}S/cm .该导电复合材料同时也具有很低的导电渗滤阈值(0.75vol%).石墨粒子的完全剥离、巨大的径厚比以及在基体中的均匀分散是该导电复合材料的具有低渗滤阈值和高导电性能的主要原因.而原位聚合则最大限度地保证了这三个条件的满足,是制备聚合物/石墨纳米导电复合材料的优良方法.

REFERENCES

1 Giannelis E P. Adv Mater, 1996, 8: 29~34
2 Carrado K A, Xu L. Chem Mater, 1998, 10: 1440~1445
3 Yano K, Usuki A, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1993, 31: 2493~2498
4 Matsuyama H, Young J F. Chem Mater, 1999, 11: 16~19
5 Hérolde A, Petitjean D, Furdin G, Klatt M. Mater Sci Forum, 1994, 152-153: 281~287
6 Cao N, Shen W, Wen S, Liu Y. New Carbon Mater, 1995, (4): 51~53
7 Liu Z, Shen W, Liu Y, Cao N. New Carbon Mater, 1996, 11(3): 33~37
8 Chung D D L. J Mater Sci, 1987, 22: 4190~4198
9 Zhou Q, Cao N, Liu Y, Wen S. New Carbon Mater, 1996, 11(1): 42~45
10 Kotov N A, Dekány I, Fendler J H. Adv Mater, 1996, 8: 637~640
11 Fan B. Chemical Bull, 1987, 10: 24~28
12 He F. New Carbon Mater, 1990, (4): 12~18
13 Sherman R D, Middleman L M, Jacobs S M. Polym Eng Sci, 1983, 23: 36~46
14 Dufort M, Deleuze C. Solid State Communications, 1994, 92: 377~383

- 15 Zhang C, Yi X, Yui H, Asai S, Sumita M. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69: 1813~1819
- 16 Chao L, Chang E. *J Appl Polym Sci*, 1981, 26: 603~609

PREPARATION AND PROPERTIES OF NYLON 6/GRAPHITE NANOCOMPOSITE

PAN Yuxun, YU Zhongzhen, OU Yuchun, FENG Yupeng

(*State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract Electrically conducting nylon 6/graphite nanocomposites were elaborated via intercalation polymerization. Room temperature electrical conductivity measurement reveals a threshold of $\phi^* = 0.75 \text{ vol\%}$ which is much lower than that of conventional conducting polymer composites. The electrical conductivity of the nanocomposite reaches 10^{-4} S/cm at 2.0 vol% graphite content. The TEM microphotographs verified that the low percolation threshold and improvement of conductivity could be attributed to the large diameter to thickness ratio, the high expansion ratio in c axis of the graphite sheets and the homogeneously dispersion of graphite particles with nanoscale thickness in the nylon 6 matrix. Because of the high expansion ratio (generally 200~300) of expanded graphite in c axis there are many pores of different sizes ranging from 10nm to $10\mu\text{m}$ in the internal space of graphite. Thus suitable monomer molecules and/or catalysts can be easily intercalated into the gallery spaces of graphite through physical adsorption. This is the main reason that *in-situ* polymerization can be initiated in the galleries of expanded graphite.

Key words Expanded graphite, Nylon 6, Nanocomposites, Intercalation polymerization, Electrical conductivity