

·研究简报·

石墨与聚苯乙烯的纳米复合过程研究*

陈国华 翁文桂 吴大军 吴丁财 陈晶晶 叶荔辉 颜文礼

(华侨大学材料科学与工程学系 泉州 362011)

关键词 膨胀石墨, 纳米复合, 插层, 导电高分子

石墨具有电导率高、化学稳定性好等优点,被广泛应用于聚合物/石墨复合导电材料^[1-3].石墨作为聚合物导电填料一般以粉末形态居多.用粉末状石墨填料往往需要较高的填充量才能得到理想的导电性能.石墨也可以制备成膨胀石墨,将它与聚合物复合,可以大幅度降低石墨的填充量.如一般粉末状石墨填料与聚合物复合制备的导电材料其逾渗阈值为15%~20%,电导率达到 10^{-4} ~ 10^{-7} S/cm^[4];而若采用膨胀石墨方法,逾渗阈值则低于3%,电导率可达到 10^{-2} S/cm以上^[5-7].Pan等^[7]报道用膨胀石墨与聚合物复合得到纳米复合体系,并通过该法得到理想的纳米复合导电材料.本文就膨胀石墨的纳米层片结构的形成及其在与聚合物复合过程中的变化进行了研究.

1 试验材料与试剂

天然鳞片石墨(直径500 μ m)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%.
苯乙烯,化学纯,减压蒸馏提纯,过氧化苯甲酰(BPO).

2 膨胀石墨的制备

按文献[8]方法,将定量的硫酸与硝酸,高锰酸钾氧化剂,天然鳞片石墨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℃烘干,在1050℃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),经测试膨胀率在200~300倍.

3 聚合物/膨胀石墨体系的制备

将苯乙烯单体与膨胀石墨充分混合,浸泡2 h,加入适量过氧化二苯甲酰引发剂,在密闭容器中加热至120℃引发聚合,得到固状复合树脂.

膨胀石墨含量5.0 wt%.

4 聚合物/石墨纳米复合材料的制备

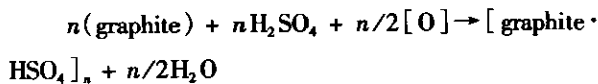
将前述聚合物/膨胀石墨固状树脂在双辊混炼机上混炼,在180℃压力成型机上压制成型,得到厚度为4 mm的片材.

5 性能与结构表征

体积电阻率由DT980数字万用表与GM-II型万能电阻测量仪构成四电极测试装置测得,或由DM-II型万能电阻测量仪测试.膨胀石墨表面结构由S-520型SEM直接观察.复合材料内部结构由JEM-100CXII TEM超薄切片观察.X射线粉末衍射测试在Rigaku D/Max-2500X射线衍射仪上进行.

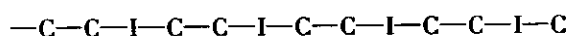
6 鳞片石墨膨胀过程的结构变化

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(亦有文献认为层间可能含部分电子离域能存在).层间距为0.335 nm,因此,许多化合物可以插入石墨层间,有些可与层内电子发生局部化学反应,形成层间化合物^[9].如石墨与硫酸反应生成石墨硫酸盐层间化合物(GIC)^[10]:



式中[O]代表氧化物;[graphite·HSO₄]代表石墨硫酸盐层间化合物.

根据插层情况的不同,GIC的形式有:



其中C表示一碳层,I表示一插入层,插层间的碳层数称为阶数,如上述结构为2阶GIC.化学法插层一般可方便得到1~5阶的GIC.

* 2000-01-08 收稿,2001-04-02 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29874016)和福建省自然科学基金资助项目(1999)

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^[9]. $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚度的鳞片可膨胀到 $4\sim 8\text{ mm}$. 膨胀石墨层片呈粘连接构,十分疏松,密度在 $1.5\sim 2.5\times 10^{-4}\text{ m}^3/\text{g}$.

图 1 为经过高温膨胀后的膨胀石墨,又称石墨蠕虫.它是由厚度为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的鳞片石墨膨胀而来.石墨实际沿 C 轴方向膨胀了约 $200\sim 300$ 倍.假设石墨层间均一膨胀,则层间距将从原来的 0.335 nm ,扩展到 $0.335\times 200=67\text{ nm}$.但实际上,由于其膨胀是不均一,非平均性的,有些部位扩展较多,有些则较少或没有扩展,因此,层片间距呈无规分布.有报道^[11,12]统计了膨胀石墨上的空隙尺寸在 $10\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$.该空隙是石墨碳层间被高温膨胀爆破的结果.值得注意的是,通过扫描电镜观察在石墨蠕虫表面很难找到厚度小于 100 nm 的层片(图 2).在该层片的截面上,找不到缝隙.这似乎表明该层片内的碳层结构并未发生膨胀,膨胀石墨层片的最小尺寸在 100 nm 以上.

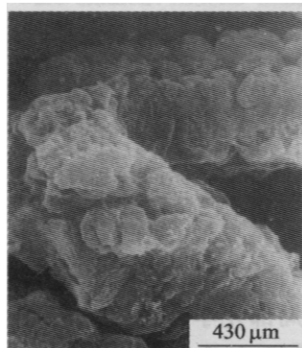


Fig. 1 SEM of expanded graphite ($\times 70$)

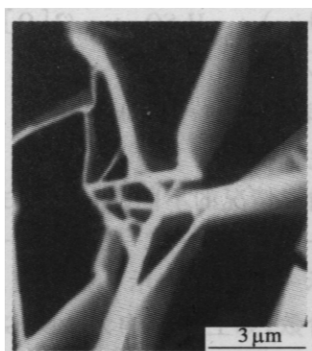


Fig. 2 The structure of expanded graphite surface ($\times 10000$)

但是,根据石墨层间化合物及膨胀石墨石墨

的形成机理与过程,显然,膨胀石墨内部应含有大量厚度在 $1\sim 5\text{ nm}$ 的独立片层.假设石墨单碳层厚度为 0.335 nm ,它形成 $2\sim 5$ 阶 GIC 后进行膨胀,所得石墨薄片厚度将是 $0.7\sim 1.8\text{ nm}$ 的石墨薄片.这一厚度的观察,对于扫描电镜是困难的.图 3 是膨胀石墨与聚合物形成复合体系后,经超薄切片的透射电镜图.从中可以清楚的观察到膨胀石墨内部的层片,其厚度小于 5 nm ,片层间距约 10 nm .因此,可以认为在 SEM 下观察到的石墨薄片是由更薄的纳米薄片构成.在蠕虫表面看不到厚度小于 100 nm 的薄片,可能是由于蠕虫在形成过程中,表面的纳米薄片在 1050°C 高温下发生拢合的结果.为了验证这一假设,本文尝试用扫描电镜观察蠕虫上的纳米级薄片.图 4 是上述石墨蠕虫折断后的新产生的截面的扫描电镜图.从中可清楚看到有大量厚度在 $50\sim 80\text{ nm}$ 的石墨层片存在.因此,蠕虫石墨表面的结构与其内部的结构是不同的.实际上蠕虫内部含有很大量的纳米厚度薄片.更薄的纳米层片可能在空气或在扫描电子束的作用下发生拢合变化,因此难于用扫描电镜直接观察到.

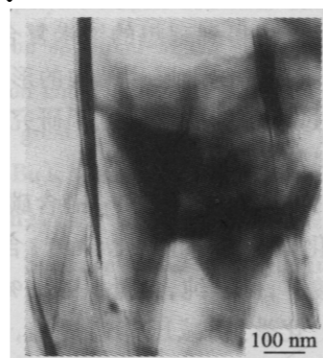


Fig. 3 TEM of expanded graphite

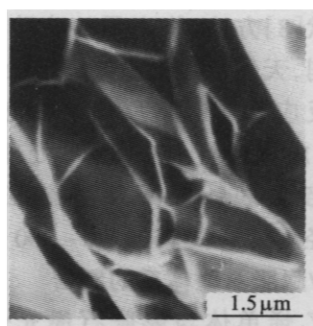


Fig. 4 SEM of the section of newly broken expanded graphite ($\times 20000$)

7 聚合物/石墨复合体系的纳米结构的形成与变化 苯乙烯在石墨蠕虫存在下聚合,石墨蠕虫的

外观没有发生实质的变化(未经混炼的样品可以直接观察到树脂中的石墨蠕虫形态).将蠕虫的X-射线衍射与聚苯乙烯/膨胀石墨复合物的衍射进行对比发现,其在 $2\theta = 26.450^\circ$ 处的(002)衍射峰及其所对应的层间距 d 值均没有明显变化(表1).(002)衍射的峰强发生较大的变化,这主要是由于复合体系中所含的石墨量较少所致(仅有5 wt%).

Table 1 X-ray diffractions for the graphite samples

Sample	(002)peak 2θ	d value(nm)	Peak intensity
Pure expanded graphite	26.400	0.33732	8499
PS/expanded graphite	26.350	0.33795	3.3795
Natural expanded graphite	26.450	0.33670	25129

上述结果表明,单纯的膨胀石墨中的石墨薄片与复合体系中的石墨薄片的晶体结构是相同的,也即尽管苯乙烯在膨胀石墨内部的薄片间发生原位聚合,它并没有改变石墨的晶体结构或碳层距.因此聚合前后石墨蠕虫没有发生体积等方面的变化.

通过透射电镜可以看到混炼的复合样品中石墨以大量的纳米薄片分散于基体中,薄片的厚度大多为10~30 nm,也有许多厚度更小的薄片(图5).不过体系中也存在一些微米级的石墨聚集体.

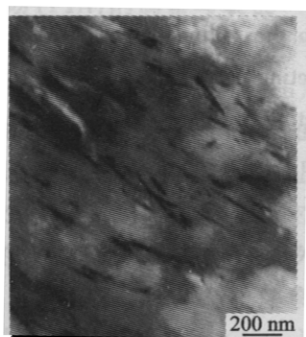


Fig. 5 TEM of PS/expanded graphite

复合体系中纳米薄片实质上是膨胀石墨上的纳米薄片在混炼过程中被机械分散而来的.因此,如果单体能进入膨胀石墨中石墨薄片的所有间隙并发生原位聚合,也即所有的纳米薄片将被聚合物所包裹、隔离,则纳米薄片在机械混炼过程中将保持被聚合物包裹隔离的状态,从而得到良好的分散.

机械混炼具有辊压与剪切两方面的作用.剪切作用使膨胀石墨的粘连结构破坏,石墨片产生断裂并在树脂中分散.石墨薄片的断裂与分散,随混炼强度的增加而增加.它将导致导电网络的破坏.图6是复合材料电导率随混合炼时间的变化关系图.从中反映了导电网络随混炼被逐渐破坏的过程.通过对长时间混炼样品的透射电镜观察可清楚看到被破断的石墨薄片(图7).

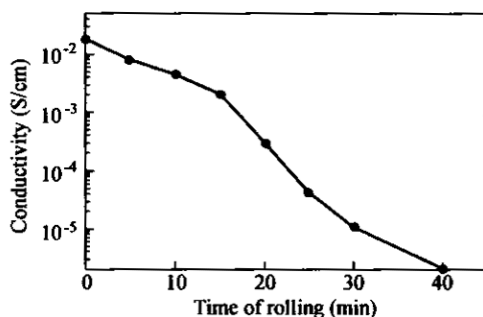


Fig. 6 Dependence of conductivity on rolling time

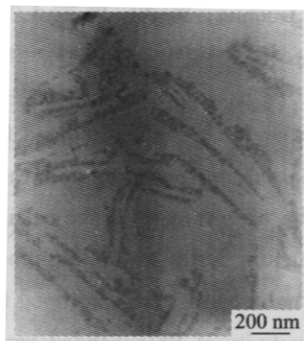


Fig. 7 TEM of composite after intensive rolling

辊压作用可能使纳米薄片的间距缩小.如果纳米薄片间没有树脂存在,则可能致使薄片发生合拢,这样就导致石墨的不良分散.膨胀石墨内部的空隙结构有类似开孔与闭孔之分,闭孔结构将导致单体的不可插入,在混炼过程将生产薄片的合拢聚集.这可能是体系中仍然存在微米级石墨聚集体的主要因.微米级石墨聚集体对最后复合材料力学性能有不良影响.

由于纳米石墨薄片结构是在石墨膨胀制备过程中产生的,因此膨胀石墨制备过程中的插入剂,氧化剂等 GIC 的制备条件及膨胀条件对膨胀石墨的纳米结构具有重要的影响.为了获得综合性能良好的聚合物/纳米石墨薄片复合导电材料,膨胀石墨的工艺条件也是不可忽视的.

REFERENCES

- 1 Wang Qi(王琪), Gao Jun(高峻), Wang Ru(王茹), Hua Zhengkun(华正坤). Chem J Chin Univ(高等学校化学学报), 1999, 20(9): 1480 ~ 1484
- 2 Saunders D S, Galca S C, Deirmendjian G K. Composite, 1993, 24(3): 309 ~ 316
- 3 Celzard A, Furdin G, Mareche J F, McRae E. Solid State Communication, 1994, 92(5): 377 ~ 382
- 4 Du Shiguo(杜仕国), Li Wenzhao(李文钊). Modern Chemical Engineering(现代化工), 1998, (8): 12 ~ 16
- 5 Nobuyuki Shiratori, Ono Takayuki. Tanso, 1996, 172: 100 ~ 105
- 6 Maeno, Seiji, Ozaki. US patent, 4971, 726, 1990-11-20
- 7 Pan Yuxun, Yu Zhongzhen, Ou Yuchun, Hu Guohua. J Poly Sci Part B: Physics, 2000, 38(12): 1626 ~ 1633
- 8 Liu Jinpeng(刘金鹏), Song kemin(宋克敏). Functional Materials(功能材料), 1998, 29(6): 659 ~ 661
- 9 Fan Bangtang(樊邦棠). Chemistry Bulletin(化学通报), 1987, (10): 34 ~ 39
- 10 Hashimoto K, Sumitomo H, Kowasumi M. Poly Bull, 184, 11: 121 ~ 127
- 11 Chuan Xiuyun, Chen Daizhang, Zhou Xunruo. Carbon, 1997, 35(2): 311 ~ 317
- 12 Cao Naizhen(曹乃珍), Shen Wanci(沈万慈), Wen Shizhu(温诗铸), Liu Yingjie(刘英杰). Materials Science and Technology(材料科学与工程), 1997, 5(2): 121 ~ 126

INVESTIGATION ON THE NANO-DISPERSION OF GRAPHITE INTO POLYMER MATRIX

CHEN Guohua, WENG Wengui, WU Dajun, WU Dingcai, CHEN Jingjing, YE Lihui, YAN Wenli

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

Abstract Expanded graphite, prepared from the rapid heating of graphite intercalated compound, was blended with polystyrene via the intercalation and the *in situ* polymerization of styrene. SEM, STM and *etc* were used to characterize the nanostructure of the expanded graphite the composite of polymer/expanded graphite, and the changes of the nanostructure during the rolling process. The graphite formed the nanostructure during the expanding process of the GIC. The nanosheets were confirmed to have been dispersed in polystyrene matrix with the thickness of 10 ~ 30 nm. The conductivity of PS/expanded graphite composite was sensitive to the rolling process. The intensive rolling caused great decrease in its conductivity, due to the destruction of conducting network.

Key words Expanded graphite, Nanocomposite, Intercalation, Conducting polymer