

PA6/CNTs 复合材料的电性能研究<sup>\*</sup>

郭宝华 范劲松 李金美 徐 军 罗国华 魏 飞

(清华大学化工系,北京 100084)

**摘要** 采用共沉淀法制备了尼龙 6(PA6)/碳纳米管(CNTs)复合材料,研究了该复合材料的电性能。结果表明,CNTs 的质量分数为 5% 时,复合材料的电导率由纯 PA6 的  $1 \times 10^{-15}$  S/cm 提高到  $2.1 \times 10^{-5}$  S/cm,比纯 PA6 提高了 10 个数量级;CNTs 的质量分数为 15% 时,复合材料的电导率为 0.13 S/cm,比纯 PA6 提高了 14 个数量级。在所研究的温度范围内,该复合材料表现出负电阻温度系数效应。当 CNTs 的质量分数为 15% 时,复合材料的伏安特性曲线非线性明显,符合半导体特性。

**关键词** 尼龙 6 碳纳米管 复合材料 电性能

碳纳米管(CNTs)自 1991 年被 S. Iijima 发现以来,引起了人们的极大关注。CNTs 包括单壁 CNTs(SWNT)和多壁 CNTs(MWNT)。它可作为超细高强度纤维,也可用作聚合物、金属、陶瓷等的增强材料。CNTs 是目前已知的拉伸弹性模量和拉伸强度最高的材料,被认为是复合材料强化相的终极形式,在复合材料制造领域有着十分广阔的应用前景。CNTs 独特的导电性使其可用于大规模集成电路、超导线材、电池电极和半导体器件。CNTs 还有耐酸、耐碱、耐高温等特性,而且可以衍生化成可溶性物质,用于制备化学传感材料和人工肌肉等。CNTs 加入到发光聚合物中还可明显改善其发光性能。近年来 CNTs 与聚合物的复合材料发展迅速<sup>[1-4]</sup>。

在聚合物中添加 CNTs 后,材料的电导率会有较大提高,可从绝缘材料变为抗静电材料或半导体。聚合物/CNTs 体系已经成为导电塑料研究的重要方向<sup>[5-7]</sup>。尼龙 6(PA6)是一种应用广泛的工程塑料,具有良好的物理力学性能,但其吸水率高,制品的稳定性和电性能较差,在许多领域的应用受到限制。为了改善 PA6 的电性能,笔者采用共沉淀法制备了 PA6/CNTs 复合材料,研究了其导电性能、负电阻温度系数(NTC)效应和伏安特性。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PA6: 1013B, 日本宇部公司;

MWNT: 清华大学反应工程实验室。

### 1.2 仪器与设备

超声清洗器: KQ-100DB 型, 40 kHz、100 W, 昆山市超声仪器有限公司;

小型制样机: DACA50000 型, 美国 DACA 公

司;

直流信号产生器: Advantest R6142 型, 美国 Advantest 公司;

电流计: Keithley 196 型, 美国吉时利仪器公司;

电化学工作站: CHI420, 美国 CHI 公司;

数字式四探针测试仪: SX1934 型, 苏州电讯仪器厂。

### 1.3 试样制备

将 CNTs 的甲酸悬浮液超声分散 1 h, 同时将 PA6 的甲酸溶液搅拌 1 h, 混合两种溶液后再超声分散 2 h。然后在强搅拌下用滴液漏斗向体系中缓慢滴加去离子水, 至溶液变浑浊(水与甲酸体积比约为 0.9)后将产物倒出, 抽滤。70℃ 下将粉末状滤渣烘干后用小型制样机成型为试样。

### 1.4 性能测试

复合材料的电导率表征按照半导体材料的测试技术进行。测量过程中要避免载流子注入和焦耳热对结果的影响, 试样表面应平整, 并进行适当的打磨, 采用四探针法进行测试。

在电化学工作站三电极体系中测试伏安特性, 以 0.1 mol/L KCl 作为支持电解质, Ag/AgCl(饱和 KCl 溶液)作为参比电极, 铂丝作为对电极, PA6/CNTs 复合材料作为工作电极, 扫描速度 0.1 V/s, 电压 -1.5 ~ 1.5 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CNTs 含量对复合材料室温电导率的影响

表 1 示出 CNTs 含量对 PA6/CNTs 复合材料室温电导率的影响。由表 1 可以看出, 添加 CNTs 后

\* 国家科技支撑计划资助项目(2006BAE03B05-3)

收稿日期: 2008-05-06

复合材料的电导率显著提高。纯 PA6 的电导率仅为  $1 \times 10^{-15}$  S/cm, 当 CNTs 的质量分数为 5% 时, 复合材料的电导率达  $2.1 \times 10^{-5}$  S/cm, 比纯 PA6 提高了 10 个数量级。CNTs 的质量分数为 15% 时, 复合材料的电导率为 0.13 S/cm, 比纯 PA6 提高了 14 个数量级。

表 1 CNTs 含量与 PA6/CNTs 复合材料电导率的关系

| 项目                       | CNTs 质量分数 <sup>1)</sup> / % |                        |         |          |          |
|--------------------------|-----------------------------|------------------------|---------|----------|----------|
|                          | 0                           | 5( 2.8)                | 8( 4.4) | 10( 5.4) | 15( 7.9) |
| 电导率/S · cm <sup>-1</sup> | 1 × 10 <sup>-15</sup>       | 2.1 × 10 <sup>-5</sup> | 0.0028  | 0.01     | 0.13     |

注: 1) 括号内为体积分数。

通常复合型导电材料的电导率随体系中导电填料含量的变化而呈现出非线性变化, 即在填料含量较高和较低时, 复合材料的电导率变化缓慢; 而在其间的某一含量范围内, 随填料含量的增加, 材料的电导率迅速增加, 其增幅可达十多个数量级。电导率发生突变时对应的填料的体积分数称为逾渗阈值。对大多数导电材料而言, 体系电导率随导电填料含量的变化可用逾渗理论来描述, 如下式:

$$\sigma = \sigma_0 (V - V_c)^t \tag{1}$$

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 + t \lg (V - V_c) \tag{2}$$

式中:  $\sigma$ ——复合材料的电导率;

$\sigma_0$ ——极限电导率, 与填料特性相关, 但与填料含量无关;

$V$ ——填料的体积分数;

$V_c$ ——填料的临界体积分数, 即逾渗阈值;

$t$ ——导电填料的分散因子, 与填料含量无关的常数。

在拟合时, 对  $V_c$  进行试差, 根据不同的  $V_c$  值对式(2) 进行直线拟合。当拟合直线的相关系数取到最大值(线性最好) 时, 试差结束, 从而得到  $\sigma_0$ 、 $V_c$  和  $t$  等数据。对于本研究体系, 对表 1 数据进行拟合, 其结果如图 1 所示。经计算得知, 复合材料的逾渗阈值为 2.0%, 对应的质量分数为 3.6%。

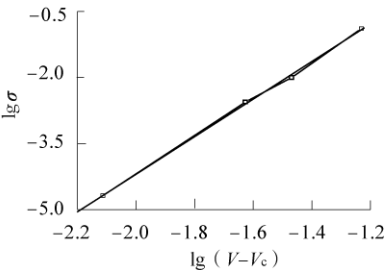


图 1 PA6/CNTs 复合材料的逾渗阈值拟合结果

2.2 复合材料的 NTC 效应

CNTs 的质量分数为 8% 时, 复合材料的电导率

即达 0.0028 S/cm, 进入半导体材料(电导率为  $10^{-4} \sim 10^9$  S/cm) 范围。半导体材料的载流子浓度随温度升高呈指数增加, 具有很大的负电阻温度系数 (NTC), 在热敏电阻或热电偶等固体温度传感器中得到广泛应用。通过研究 PA6/CNTs 复合材料电导率随温度的变化, 发现随着温度的增加, 所制备的复合材料的电导率增加(电阻下降), 即材料具有良好的 NTC 效应。

(1) 低温 NTC 效应

图 2 示出 CNTs 质量分数为 10% 的 PA6/CNTs 复合材料在 75 ~290 K 温度范围内电导率的变化情况。由图 2 可发现, 随着温度升高, PA6/CNTs 复合材料的电导率增加, 即具有 NTC 效应。将图 2 中复合材料的低温电导率归一化后可以得出,  $\sigma_{286\text{K}} / \sigma_{5\text{K}} = 1.67$ , 即 NTC 效应明显。

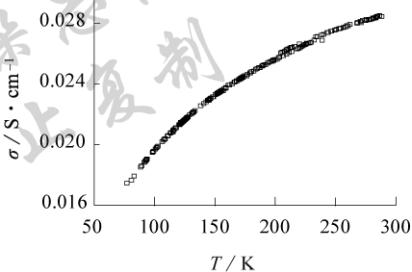


图 2 PA6/CNTs 复合材料的低温 NTC 效应

由极化子理论得出, NTC 材料电阻的经典温度特性<sup>[8-10]</sup> 为:

$$\rho = \rho_{\infty} \exp(\Delta E / 2kT) = \rho_{\infty} \exp(B_n / T) \tag{3}$$

式中:  $\rho_{\infty}$ —— $T_{\infty}$  时的电阻率;

$\Delta E$ ——激活能;

$k$ ——玻尔兹曼常数;

$B_n$ ——热敏电阻材料的系数, 其值为  $\Delta E / 2k$ 。

$B_n$  越大, 绝对灵敏度越高。在一定温度范围内,  $B_n$  随温度升高而略有增加。

由式(3) 可知, NTC 材料的  $\lg \rho$  与  $1/T$  成线性关系。通过对 PA6/CNTs 复合材料的 NTC 曲线进行拟合, 发现线性良好, 即复合材料具有典型的半导体材料的 NTC 特性。

(2) 高温 NTC 效应

复合型导电材料的电阻率一般从常温开始随温度升高而增大, 至一定温度时急剧上升, 并在聚合物熔点附近达到最大值, 呈现正电阻温度系数(PTC) 效应, 如聚合物/炭黑体系。温度继续升高, 电阻率又会下降, 出现后 NTC 效应。

图 3 示出 CNTs 质量分数为 15% 的 PA6/CNTs

复合材料在常温至 130℃ 范围内的电导率变化。由图 3 可以看出,  $\sigma_{400\text{ K}} / \sigma_{300\text{ K}} = 1.10$ , 体系仍表现为 NTC 效应。

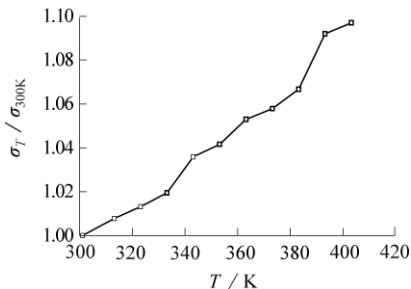


图 3 PA6/CNTs 复合材料的高温 NTC 效应

对高温下的 NTC 效应, 笔者绘制了  $\lg \rho - 1/T$  特性曲线, 如图 4 所示。由图 4 可以看出, 此时  $\lg \rho$  与  $1/T$  呈分段线性关系, 即在一定温度范围内线性良好, 而后在某一温度时斜率突然变化, 进入下一个线性区。两个转折点对应的温度分别为 60℃ 和 110℃。室温至 60℃ 范围内曲线线性非常好; 60 ~ 110℃ 范围内曲线斜率增大 1.6 倍。

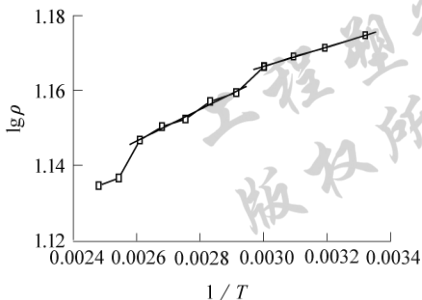


图 4 PA6/CNTs 复合材料的高温 NTC 特性曲线

## 2.3 复合材料的伏安特性

半导体材料的伏安特性曲线多为非线性, 其特有的非线性伏安特性可制作功率计、稳压器等。有文献<sup>[11-13]</sup>指出, MWNT 的伏安特性曲线亦为非线性。

图 5 示出 CNTs 质量分数为 10% 和 15% 时 PA6/CNTs 复合材料的伏安特性曲线。由图 5 可发

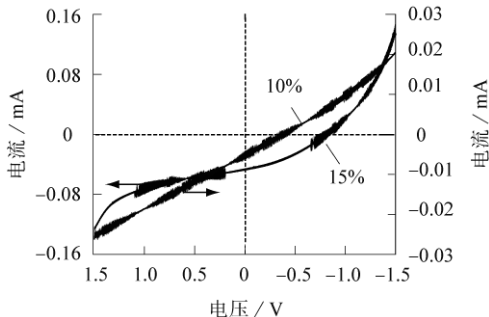


图 5 PA6/CNTs 复合材料的伏安特性曲线

现, 当 CNTs 的质量分数为 15% 时, 材料的伏安曲线非线性明显, 符合半导体特性; 而质量分数为 10% 时伏安曲线接近于线性, 即表现为电阻的欧姆特性。CNTs 质量分数为 5% 时, 曲线亦表现为非线性, 但形状与 CNTs 质量分数为 15% 时相反。说明随着 CNTs 含量的增加, 材料的导电性逐渐变好, 并具有明显的半导体特性。

## 3 结论

(1) 所制备的 PA6/CNTs 复合材料的导电性良好, CNTs 的质量分数为 5% 时, 复合材料的电导率即达  $2.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ; CNTs 的质量分数为 15% 时, 复合材料的电导率达  $0.13 \text{ S/cm}$ ; 复合材料的逾渗阈值为 2.0%。(2) 复合材料具有良好的低温和高温 NTC 效应; 低温 NTC 曲线线性良好, 说明复合材料具有典型的半导体材料特性。

(3) 复合材料的伏安特性随 CNTs 含量变化而变化, CNTs 质量分数为 10% 时伏安特性曲线接近于线性, 15% 时伏安特性曲线非线性明显。

## 参考文献

- [1] 王安之. 碳纳米管/高分子复合导电材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2006(5): 65-70.
- [2] Thostenson T E, Ren Z F, Chou T W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review [J]. Composites Science and Technology, 2001, 61: 1 899 - 1 912.
- [3] Chen J, Hamon A M, Hu H. Solution properties of single-walled carbon nanotubes[J]. Science, 1998, 282: 95-98.
- [4] Kilbride B E, Coleman J N, Frayssé J, et al. Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films[J]. J Appl Phys, 2002, 92(7): 4024-4030.
- [5] 王正元. Study on carbon nanotube and its composites[D]. 北京: 清华大学高分子所, 2000.
- [6] Sivakkumar S R, Ko J M, Kim D Y, et al. Performance evaluation of CNT/polypyrrole/MnO<sub>2</sub> composite electrodes for electrochemical capacitors[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(25): 7 377-7 385.
- [7] Ferrer-Anglada N, Gomis V, El-Hachemi Z, et al. Carbon nanotube based composites for electronic applications, CNT-conducting polymers, CNT-Cu[J]. Physica Status Solidi A, 2006, 203(6): 1 082-1 087.
- [8] 沈能钰. 现代电子材料技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [9] 贾德昌. 电子材料[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000.
- [10] 全宝富. 电子功能材料及元器件[M]. 长春: 吉林大学出版社, 2001.
- [11] Reed W B, Sarikaya M. Electronic properties of carbon nano-

tubes by transmission electron energy-loss spectroscopy[J]. Phys Rev B, 2001, 64: 1554.

- [12] Park G J, Kim T G, Park H J, et al. Quantum transport in low-dimensional organic nanostructures[J]. Thin Solid Films, 2001,

393: 161 - 167.

- [13] Kavan L, Raptap P, Dunsch L. In situ Raman and vis-NIR spectroelectrochemistry at single-walled carbon nanotubes[J]. Chemical Physics Letter, 2000, 328: 363 - 368.

## RESEARCH ON ELECTRICAL PROPERTIES OF PA6/CNTs COMPOSITES

Guo Baohua, Fan Jinsong, Li Jinmei, Xu Jun, Luo Guohua, Wei Fei

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**ABSTRACT** The PA6/CNTs composites were prepared by co-precipitation process, and the electrical properties of composites were studied. The results showed that the conductivity of composites reached  $2.1 \times 10^{-5}$  S/cm by merely adding 5% content of CNTs, which was 10 times of that of pure PA6. The conductivity reached 0.13 S/cm at 15% CNTs content. The composites presented NTC effect both at low temperature and high temperature. I-V characteristic curve of composites behaved nonlinear at 15% CNTs content, which showed semi-conductor speciality.

**KEYWORDS** PA6, CNTs, composite, electrical properties

### 英国破解塑料激光二极管制造难题

英国帝国理工学院科学家通过对一种被称为 PFO 的塑料材质的分子结构进行改进, 最终解决了塑料激光二极管的制造难题。这意味着以塑料半导体作为材质的激光二极管有望很快应用于 CD 播放器等电子产品中。

目前在各类电子产品中被广泛应用的激光二极管都是由无机半导体材料制成的, 如砷化镓、氮化镓及其相关合金等。电流的正负电荷在激光二极管的材料内部相结合产生出激光发生需要的初始光, 之后, 初始光被驱动多次来回穿梭于半导体材料, 并且每穿过一次光强都会增加, 一段时间以后, 一束发散性小、强度高、定向性好的激光束就产生了。

在过去的 20 年里, 尽管在有机分子半导体领域里也取得了很多的成就, 如一系列特别塑料的产生及很多基于该类塑料的重要设备都得到了成功的应用, 其中包括发光二极管、场效应晶体管及光敏二极管等。然而, 塑料激光二极管却在近十几年里没有取得任何突破。这主要是因为这一领域有一个重大阻碍: 一种既可以维持足够大电流又可以提供有效初始光的塑料材质至今没有被发现或发明。

现在, 帝国理工学院的科学家们找到了符合要求的材料。他们对日本住友化学公司合成的、与蓝光塑料 PFO 密切关联的塑料进行了研究, 通过轻微改变该塑料的化学结构生产出一种新型材料, 可以比原材料多传递 200 倍的电荷而不会损耗它的发光效能, 同时也提高了激光的产生能力。

塑料激光二极管的优势并不仅仅在于它的生产成本低廉及其易整合的特性, 它将比目前的激光二极管拥有更多优点。目前可用的激光二极管不能涵盖所有的可见光谱, 这限制了显示器和分光镜的应用, 而应用于波导和光学纤维的标准塑料则可以覆盖全部波长。这种新型塑料激光二极管也能够产生从近紫外到近红外的更广泛的波长。

(工程塑料网)

### 马自达研发环保生物塑料技术

马自达汽车株式会社与广岛大学正式签署合作研发协

议, 双方将共同推进“马自达生物塑料项目”。该项目旨在以非粮食作物纤维素为生物原料的基础上研发新型环保生物塑料技术, 并将力争在 2013 年之前实现其在车辆上的产业化应用。

该项目是通过纤维素生物原料制造乙醇, 再加入乙烯、丙烯等混合物, 开发出可广泛应用于汽车塑料件制造的聚丙烯, 并在此基础上进一步开发出先进的加工技术, 生产出适用于制造保险杠及中央操面板的、具有优异耐热性、耐磨耗性及高强度的聚丙烯材料。此外, 研发人员还将力争优化该环保生物塑料的一系列制造过程, 对由此形成的环境负荷及经济成本进行科学的分析验证。

(工程塑料网)

### 日本大力推广生物塑料整治白色污染

近年来, 日本政府大力推广生物塑料, 这类外观和普通塑料差别不大却有益环境的塑料有望成为解决白色污染的途径之一。生物塑料是在微生物作用下生成的塑料, 或者是以淀粉等天然物质为基础生产的塑料。大到电视机的支架、电脑框体, 小到小摆件、厨房垃圾袋等, 生物塑料的身影随处可见。生物塑料不仅对环境友好, 其对肌体的适应性也非常好, 可望用于生产可被肌体吸收的术后缝合线等医用产品。日本政府为推进生物塑料等可再生资源的使用出台了《生物技术战略大纲》和《生物质日本综合战略》。《生物技术战略大纲》设定的政策目标是, 到 2010 年, 20% 的塑料要用可再生资源制造。不过, 推广生物塑料还面临几个问题: 一、价格问题。生物塑料现阶段比普通塑料价格要高两三倍, 阻碍了这类材料的迅速普及。现在一些日本企业在其产品中使用生物塑料, 主要是为了树立企业的环保形象。不过, 业内人士预测, 一旦生物塑料进入批量生产阶段, 成本可大大下降。二、生物塑料和生物燃料一样可能会与人争粮。生物燃料来源于玉米、小麦等粮食作物, 会带动世界粮食价格上涨。以玉米等为原料的生物塑料也可能导致同样的问题。目前, 日本、美国等国的科学家已着手用废木材、野草等制造生物塑料。

(中聚网)