

浇铸尼龙的纳米复合抗静电改性研究

李侃社 闫兰英 邵水源 赵世永 牟 燕

(西安科技大学化学化工学院,西安 710054)

摘要 以膨胀石墨所固有的导电性能和蓬松多孔的层状结构为基础,借鉴插层复合方法,通过浇铸尼龙 6(MC-PA6)与石墨片层之间的纳米复合,提高 MCPA6 的导电性能,达到抗静电的要求。通过导电性能测试及 XRD、OM 和 SEM 分析,研究了浇铸尼龙 6/膨胀石墨抗静电复合材料的纳米结构及导电机理。结果表明:当膨胀石墨质量分数为 1.0% 时,体积电阻率已下降到 $1.99 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$,实现了抗静电目标。

关键词 膨胀石墨 浇铸尼龙 电导率 原位插层聚合反应 纳米结构

浇铸尼龙 6(MCPA6)由于具有较好的力学性能、耐磨性和自润滑性而成为当前用途广泛的工程塑料之一。但 MCPA6 与大多数高分子材料一样都是具有良好电绝缘性能的材料,其表面电阻率一般在 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15} \Omega$,导电性远小于金属材料,当与其它物质接触或摩擦后易聚集静电荷。静电积累所带来的负作用是妨碍正常的生产和工作,甚至会引起爆炸及火灾。故在煤矿井下、纺织器材、电子电气等行业的特定工作环境或动态运行条件下,要求 MCPA6 制品在具有较高的力学性能的同时还应具有抗静电功能,即表面电阻率降至 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10} \Omega$ 或体积电阻率达到 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^{[1]}$,以满足使用的特性需要。为此,抗静电增强 PA6 的开发已引起人们的关注。

MCPA6 的抗静电改性有两种途径:其一是通过导电粒子如炭黑、石墨或金属粉体对 MCPA6 的填充,改善其导电性能,达到永久抗静电的要求;其二是应用表面活性剂等抗静电助剂,改善 MCPA6 的表面性能,实现抗静电要求^[2]。第一种途径一般导电填料填充量较大,阻聚严重,且影响其力学性能;第二种途径所得 MCPA6 产品伴随着使用,表面摩擦,抗静电性能会逐渐消失。所以低含量填充改性提高抗静电性能更具有实用意义。

笔者以膨胀石墨所固有的导电性能和蓬松多孔的层状结构为理论基础,借鉴插层复合方法^[3],通过实现 PA6 与石墨片层之间的纳米复合,提高 MCPA6 的导电性能,达到抗静电的要求。研究结果表明,当膨胀石墨质量分数为 1.0% 时,体积电阻率已下降到 $1.99 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$,力学性能未有大的降低。

1 实验部分

1.1 原料

己内酰胺:化学纯,熔点 $69 \sim 71^\circ\text{C}$,上海化学试

剂厂;

可膨胀石墨:KP 5099250,河北联星碳化物有限公司;

十二烷基苯磺酸钠:分析纯,上海英鹏添加剂化工有限公司试剂分公司;

氢氧化钠:化学纯,西安化学试剂厂;

列可钠胶:工业级,大连染料厂化工综合公司。

1.2 仪器

比表面测定仪:ASP 2010 型,日本岛津公司;

扫描电子显微镜(SEM):LTDX-650 型,日本 Hitachi 公司;

光学显微镜(OM):Diaplan 型,德国 Leitz 公司;

X 射线衍射仪(XRD):X'Pert 型,荷兰 Philips Analytical 公司。

1.3 试样的制备

(1) 膨胀石墨的改性

把可膨胀石墨放入高温炉(850°C)中 1 min 后取出,得膨胀石墨。然后把膨胀石墨放入 5 g/L 的十二烷基苯磺酸钠溶液中,搅拌 2~3 h,水洗、抽滤,放入干燥箱中烘干,即可得改性膨胀石墨。

(2) 复合材料试样的制备

图 1 为 MCPA6/石墨导电复合材料制备流程图。

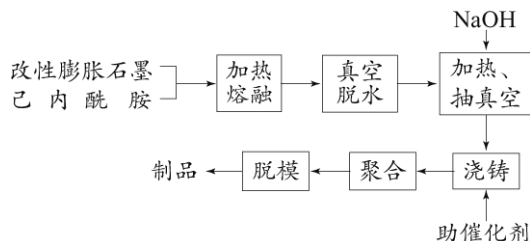


图 1 MCPA6/石墨导电复合材料制备流程图

1.4 性能测试与结构表征

体积电阻率测试: 用高阻计测 MCPA6 板材的体积电阻, 并按 (1) 式计算体积电阻率:

$$\rho = R_v A_c / L \quad (1)$$

式中: ρ ——体积电阻率;

R_v ——体积电阻;

A_c ——接触圆的截面积;

L ——试样的厚度。

比表面积测试: 采用比表面积测定仪测定膨胀石墨的比表面积。

SEM 观察: 用 SEM 观察新鲜液氮脆断面, 并拍照, 加速电压为 20 kV。

分散形态观察: 采用 SiC 磨制成 0.2 mm 左右的薄片, 用 OM 观察膨胀石墨在 PA6 基体中的分散形态;

晶体结构: 采用 XRD 分别测定膨胀石墨和 MCPA6/膨胀石墨材料的 XRD 图谱。测定波长为 0.15406 nm。

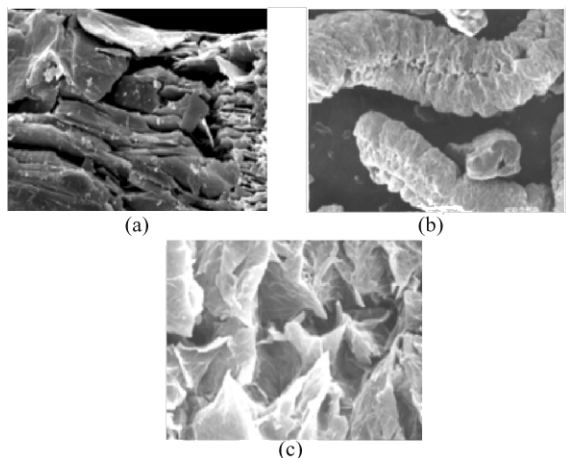
2 结果与讨论

2.1 膨胀石墨的形态结构与原位插层聚合反应

可膨胀石墨由天然晶状石墨薄片制得, 通常以 H_2SO_4 为嵌入剂, 以化学氧化法或电化学法制得的一种石墨嵌入化合物。从结构尺度看, 它本身就是一种纳米复合材料。图 2 是各种石墨的 SEM 照片。从图 2 看出, 可膨胀石墨具有片状形貌特征 (如图 2 a)。当它处在 800 ~ 1 000 °C 高温下, 其层间化合物急速分解产生强大的气化推力, 促使石墨片层间距迅速扩大, 沿石墨 C 轴方向的膨胀倍数可达数百倍, 形成具有疏松多孔网络结构的蠕虫状物质——膨胀石墨 (如图 2 b、图 2 c)。

微观上膨胀石墨由许多石墨薄片连接而成, 含有孔隙大小不一的网络结构, 比表面积较大, 并且所产生新鲜表面活性大, 表面能高, 所以具有很好的吸附性能, 为己内酰胺单体、引发剂的插入和原位聚合反应提供了空间。本试验所得膨胀石墨的比表面积为 $28.95 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容积为 $51.27 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径为 7.085 nm。

这一插层原位复合反应实际上分两步完成, 即己内酰胺和催化剂对多孔膨胀石墨的插层和单体在石墨片层之间的原位聚合。由于多孔膨胀石墨的强烈吸附性能和表面少量含氧官能团并经表面有机化处理, 使单体己内酰胺的插层得以实现; 己内酰胺的原位聚合反应是阴离子聚合、 $\Delta S < 0$ 的放热反应,



a—可膨胀石墨; b—膨胀石墨; c—膨胀石墨的网络结构

图 2 各种石墨的 SEM 照片

使 $\Delta H < 0$, 满足 $\Delta H < T \cdot \Delta S < 0$, 在等温等压下, 层间单体原位聚合反应释放出大量自由能, 以有用功的形式反抗石墨片层间的吸引力而做功, 其剥离成纳米片层分散在聚合物基体中, 实现纳米尺度的复合。

2.2 膨胀石墨在 MCPA6/石墨复合材料中的形态结构

图 3 是碳化硅砂轮磨制的厚度 0.2 mm 复合材料薄片不同放大倍数的光学显微镜照片。从图 3 可以看出, MCPA6 已插入膨胀石墨蠕虫的“心脏”, 并发生进一步的膨胀, 既基本保持了石墨的网络结构, 又实现了石墨片层在基体树脂 PA6 中的分散, 为导电网络的形成创造了条件。砂轮磨制的薄片, 未发生石墨粒子的大量脱落, 证明石墨片层与 MCPA6 有良好的粘结。

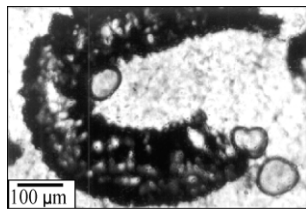


图 3 MCPA6/石墨复合材料的光学显微镜照片

图 4 是 MCPA6/膨胀石墨复合材料 SEM 照片。从图 4 可以看出, 膨胀石墨片层在 MCPA6 基体中均匀分散, 部分片层已达纳米厚度, 而且石墨片层相互搭接, 形成互联导电网络。同时可见, 石墨片层与 MCPA6 之间的界面比较模糊, 说明界面粘结性良好; 部分石墨片层厚度较大, 如何改善石墨结构和反应条件, 使更多的石墨片层达到纳米分散, 提高 MCPA6 的综合性能, 仍需进一步研究。

图 5 是 MCPA6/膨胀石墨复合材料的 XRD 图

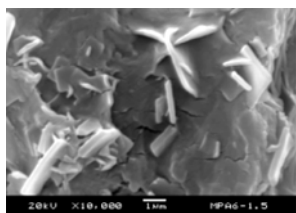


图4 MCPA6/膨胀石墨(98.5/1.5)复合材料 SEM 照片

谱。图中 19.90° ($d = 0.4458 \text{ nm}$) 和 23.78° ($d = 0.3739 \text{ nm}$) 两个衍射峰分别属于 $(202 + 020)$ 和 (200) 晶面^[4], 这代表着 MCPA6 比较稳定的晶体结构。有关 2θ 为 19.90° 和 23.78° 两个衍射峰所代表的晶体结构现在还没有形成统一认识。有人认为这两处峰分别归属于 αI 和 αII 峰^[5]; Helfadri 则认为如果 $I_{(200)} / I_{(020+202)}$ 值为 1.61, 那么这两个衍射峰可以认定是由 α 球晶结构所致, 否则这两个峰不完全是由 α 球晶结构所致; 笔者更倾向于 Helfadri 的观点。 $I_{(200)} / I_{(020+202)}$ 的值变小时, α 球晶结构含量减小。

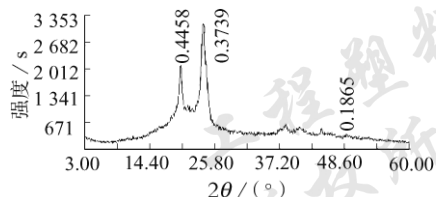


图5 MCPA6/膨胀石墨(98.5/1.5)复合材料 XRD 图谱

根据谢乐公式^[6]:

$$l = 0.89 \lambda / B \cos \theta \quad (2)$$

式中: l ——微晶尺寸, nm;

λ ——X 射线波长, nm;

B ——半高宽, $(^\circ)$;

θ ——衍射角, $(^\circ)$ 。

由(2)式求得 $l_{200} = 14.90 \text{ nm}$, 说明 PA6 微晶具有纳米尺寸。

而石墨在 $d = 0.335 \text{ nm}$ 附近的特征 (002) 衍射峰几乎没有出现, 在 $d = 0.1865 \text{ nm}$ 处出现了极弱的 (004) 衍射峰, 表明石墨发生了强烈的片层剥离, 形成了剥离型 PA6/石墨纳米复合材料。

2.3 MCPA6/膨胀石墨复合材料的导电性能

图6是 MCPA6/石墨复合材料与石墨质量分数的关系。从图6可以看出, 材料的导电性能符合导电逾渗规律^[7], 且在石墨质量分数为 0.5% 附近实现导电逾渗, 在石墨质量分数为 1% 时体积电阻率下降到 $1.99 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 达到抗静电的要求。说明石墨质量分数在极低条件下, 可改善 PA6 的导电性能, 实现抗静电要求。

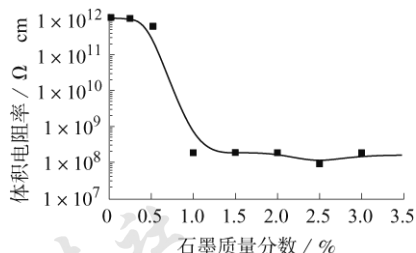


图6 MCPA6/石墨复合材料体积电阻率与石墨质量分数的关系

3 结论

(1) 膨胀石墨原位改性浇铸尼龙6, 有效地改善了材料的导电性能, 石墨质量分数为 1% 时体积电阻率下降到 $1.99 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 已达到了抗静电的要求, 且石墨用量极低, 具有良好的推广应用前景。

(2) 实现了己内酰胺在膨胀石墨的网络结构层间原位插层聚合反应, 形成了 PA6/石墨纳米复合结构, 具有较大径厚比的纳米石墨片层的相互搭接和局部取向, 形成导电网络, 降低了导电逾渗阈值。

参考文献

- 1 浦洪培. 抗静电铸型尼龙. 化工科技动态, 1996 (1): 13
- 2 焦斌. 抗静电本色铸型尼龙. 塑料工业, 1998, 26(3): 130
- 3 李侃社, 蔡会武, 闫兰英, 等. 聚合物/层状无机物纳米复合材料研究进展. 西安科技大学学报, 2001, 21(2): 140
- 4 Alo B D, Coppola G. Crystal structure of monomer cast nylon through X-ray diffraction. Polymer, 1974, 15: 130
- 5 Wallner L G, Monuish. Monomer cast nylon. Chemistry, 1955, 79: 159
- 6 吴人洁. 现代分析技术在高聚合物中的应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1987. 331, 346
- 7 Scott Kirkpatrick. Percolation and conduction. Reviews of Modern Physics, 1973, 45 (4): 574

STUDY ON THE ANTISTATIC MODIFICATION OF MOULDED CAST NYLON NANOCOMPOSITING WITH EXPANDED GRAPHITE

Li Kanshe, Yan Lanying, Shao Shuiyuan, Zhao Shiyong, Mu Yan

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

ABSTRACT The antistatic molded casting nylon material was successfully fabricated by means of intercalated polymerization of caprolactam with the expanded graphite based on the electrical conductivity and the layered structure of the puff-porous expanded graphite. XRD, OM and SEM show that there is to form the nanostructure of nylon and layered graphite through overlapping nano-sheets each other in the material. When the graphite content is only 1.0 (wt) %, the volume resistivity of the casting nylon descends to 1.99×10^8

$\Omega \cdot \text{cm}$.

KEYWORDS expanded graphite, molded casting nylon, electrical conductivity, intercalated polymerization, nanostructure

欢迎订阅《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》

为推动我国工程塑料加工应用技术进步,中国工程塑料工业协会加工应用专委会与塑料助剂专委会于 2003 年 11 月 4 日 ~7 日联合在浙江余姚市召开“2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会”。为配合这次会议,《工程塑料应用》杂志社从本次会议征集的众多会议论文中优选了 105 篇优秀论文,编辑出版了本次会议的《论文集》。论文内容涉及有关塑料助剂和工程塑料的合成、改性、生产、加工、应用、测试、模具、加工设备、文献综述、供需市场及预测等。在这些论文中,有新型塑料助剂、国内外塑料助剂进展及市场、塑料加工新工艺、塑料改性新技术、塑料新材料及其应用,以及塑料模具与设备改进、计算机在塑料模具设计制造中的应用等反映塑料助剂及塑料改性、加工、应用等方面最新发展的论文。

该《论文集》内容丰富、技术水平高,集中研讨了当前行业人士关心的“热点”、“难点”问题,给塑料行业今后的发展指出了明确的方向。适于从事塑料助剂、工程塑料的研究、

生产和教学的工程技术人员、大专院校师生阅读。另我社尚有部分 2002 年、2001 年和 2000 年编辑出版的《论文集》,价格优惠,欢迎广大读者同时订阅。

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》 50 元/册;
《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 40 元/册;
《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》 30 元/册;
《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 20 元/册。

邮局汇款

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮政编码: 250031
电话: 0531 - 5816706 - 802, 805 5947355

银行汇款

户名: 中国兵器工业第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐号: 1602001209014424079

欢迎订阅《工程塑料应用》和《化学分析计量》
邮发代号 24 - 42, 24 - 138 全国各地邮局均可订阅

2004 年期刊征订工作已经开始,欢迎您去邮局办理明年《工程塑料应用》和《化学分析计量》的订阅手续,漏订读者也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅,请注明订阅期刊名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》,国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,荣获首届、第二届国家期刊奖等 19 项国家、省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2004 年定价 7 元/期,全年 84 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	23
1990 ~1992	12	1.4	16.8	27
1993、1994	10	2.4	24	34
1995	6	2.8	16.8	27
1996	6	4	24	34
1997	6	5	30	40
1998	12	3.5	42	52
1999	12	4	48	58
2000	12	5	60	70
2001	12	5.5	66	82
2002	12	6	72	88
2003	12	6.5	78	94
2004	12	7	84	100
合计	140		574.8	729

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 5816706 - 808 5947355
电话: (0531) 5816706 - 805, 802, 801 5947355

银行汇款:

户名: 中国兵器工业第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐号: 1602001209014424079

《化学分析计量》,国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊荣获多项部委级优秀期刊奖,被美国化学文摘(CA)收录。2004 年定价 7 元/期,全年 42 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	4	36	46
1999	4	3.5	14	68
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	76
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	
合计	41		202	190