

聚合物/石墨纳米复合材料研究进展

陈翔峰, 陈国华^{*}, 吴大军, 徐金瑞
(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

摘要:综述聚合物/石墨纳米复合材料近年来的研究情况, 介绍通过各种不同的途径制备聚合物/石墨纳米复合材料的过程与原理, 总结其导电性能, 机械性能以及影响性能的因素, 并对其发展做了展望。

关键词:石墨; 膨胀石墨; 石墨纳米复合材料; 插层

引言

纳米复合材料因纳米相与基体间形成特殊的结构, 表现出了特殊的性能, 近年来得到广泛关注。自从发现了少量层状粘土与聚合物单体插层聚合形成的纳米复合物在某些性能上得到较大改善后, 层状纳米复合材料就成为了人们研究的热点^[1~3]。虽然粘土的加入可以使基体在拉伸性能等方面得到较大改善, 但是, 聚合物/粘土纳米复合材料缺乏导电性能。石墨由于具有与粘土类似的层状结构, 并具有优良导电性, 可以进行类似的插层, 从而引起人们的广泛重视。石墨能否如粘土那样与聚合物构成纳米复合材料, 成为人们的努力目标。近几年来, 许多学者^[4~9]致力于聚合物/石墨纳米复合材料的研究, 并取得了可喜的进展。本文综述了通过对石墨的各种处理, 制备聚合物/石墨纳米复合材料的各种方法, 总结其性能, 包括石墨纳米复合材料等温结晶、非等温结晶的动力学研究以及电压-电流导电非线性研究。

1 石墨的结构

石墨中的碳为 sp^2 杂化, 具有由碳六角共轭平面堆积而成的层状结构, 层内碳与碳以共价键结合, 键长为 0.142nm , 结合能为 345 kJ/mol ; 而层间距较大(0.335nm), 超出共价键范围。一般认为层间作用力主要是范德华力, 结合力为 16.7 kJ/mol , 因此许多化合物可以插入石墨层间, 甚至可与层内电子发生局部化学反应, 形成层间化合物, 如 Podall^[10] 于 1958 年报道的石墨与碱金属插层反应生成石墨层间化合物(GIC)(见图 1)。根据插层情况的不同, GIC 具有不同的形式, 可以用阶层结构表示。此结构是 GIC 纳米复合材料的特征结构, 表示几层碳原子层之间会有一层插入物。如图 1 所示, a 为一阶, b 为二阶, n 为 n 阶。石墨具有很好的导电性, 室温下其电导率为 10^4 s/m 。

2 石墨纳米复合材料的制备与性能

与粘土插层相比, 普通石墨的插层剥离不尽人意。蒙脱石粘土的插层剥离, 主要基于其层片上

基金项目:国家自然科学基金资助项目:(No.20174016; No.29874016);

作者简介:陈翔峰(1978—), 男, 福建人, 华侨大学材料学院硕士研究生;

*** 通讯联系人, Email address:** hdegh@hqu.edu.cn.

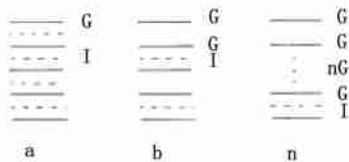


图 1 石墨层间化合物结构示意图

Figure 1 Schematic illustration of stage construction

具有多余的负电性,一些阳离子分子可以方便插入层间,撑开其层片空间^[11]。在石墨层上则不具有这种性质,因此通过类似的方法,无法进行插层,加上石墨材料本身的惰性性质及其层片间具有的范德华力,要通过插层实现聚合物/石墨的纳米复合则更为困难。直至今日,石墨纳米复合材料的制备主要有三种途径:碱金属插层聚合法、聚合物/膨胀石墨插层复合法与聚合物/石墨纳米薄片分散复合法。

2.1 碱金属插层聚合法

如前所述,大分子的聚合物不易进入石墨层间,只有不饱和烃的低聚物或小分子才能插入层内,故可以通过碱金属插层的方法进行共插层聚合。该方法首次由 Podall 等^[10]于 1958 年提出,之后 Shioyama^[12]通过该方法进行苯乙烯、丁二烯、橡胶、巴豆醛的碱金属插层聚合。近年来 shioyama 等^[12~14]又研究了用 RbC_{24} 、 CsC_{24} 、 KC_{24} 和 KC_8 与橡胶、1,3-丁二烯和苯乙烯的蒸气进行插层聚合,发现石墨层片可以层状剥离。Uhl 等^[15]曾用 KC_8 为引发剂,对苯乙烯进行插层聚合。他们对插层复合的反应机理、产物的机械特性、热稳定性等都进行了研究。Xiao 等^[4]通过碱金属插层成功地制备了 PS/石墨纳米复合材料,并对体系的导电性进行了探讨。

该插层聚合为阴离子聚合。以 PS/石墨纳米复合体系为例,其主要过程如下:把自然片状石墨和钾金属置于含有苯的四氢呋喃(THF)溶液中,制成 K-THF-GIC,然后把制备好的 K-THF-GIC 迅速加入新蒸馏的 THF 中,再注入聚合物单体使其聚合。以该法制备的石墨纳米复合物中,石墨被剥离,以纳米尺寸分散在基体中,如 K-THF-GIC 引发聚合过程,石墨以小于 100nm 厚度的尺寸分散在聚合物基体中^[4]。这表明在碱金属插层聚合过程中,聚合物单体可以插到石墨层间并引发聚合。研究表明,以该方法制成的石墨纳米复合材料热降解温度与 T_g 比普通聚合物高^[4],如 PS/石墨纳米复合物的热降解温度与 T_g 比普通 PS 分别高出 20℃ 和 5℃。这表明在石墨纳米薄片与基体界面之间存在一种强的界面作用力。另外,实验表明,随着石墨含量的增加,复合材料的体积电阻率降低,并可得到较低的渗域滤值,如以这种方法制备的 PS/石墨复合物渗域滤值仅为 8.2%(wt)^[4]。

但由于碳层表面的阴离子引发剂的活性较高,大部分的单体会在碳表面聚合,而只有少数会进入层间。

2.2 聚合物/膨胀石墨插层复合法

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(见图 2),生成膨胀石墨^[16](Expanded Graphite,简称 EG),又称石墨蠕虫。研究表明^[17,18],膨胀石墨上的空隙尺寸在 10nm~10 μm 。20 μm 厚度的鳞片可膨胀到 4~8mm^[5]。由于石墨层间化合物只是在石墨层内局部形成,因此,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。显微结构显示,石墨薄片上有尺寸为 10nm~10 μm 大小不等的孔洞^[19]。膨胀石墨层片

呈粘连结构,十分疏松,密度为 $1.5\sim 2.5\times 10^{-4}\text{ g/m}^3$,且具有耐高温性能^[20]。在 EG 的制备过程中,氧化作用可能使石墨薄片上带上了含氧极性官能团,如 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$,这些微孔和极性基团有利于有机分子的物理和化学插层。陈国华等^[5]用扫描电镜观察蠕虫上的石墨薄片,从石墨蠕虫折断后新产生的截面,清楚看到有大量厚度在 $50\sim 80\text{ nm}$ 的石墨薄片存在,在石墨蠕虫表面很难找到厚度小于 100 nm 的层片,这可能是由于蠕虫在形成过程中,表面的纳米薄片在高温下发生拢合的结果。所以,膨胀石墨的表面结构与内部结构有较大的差别。

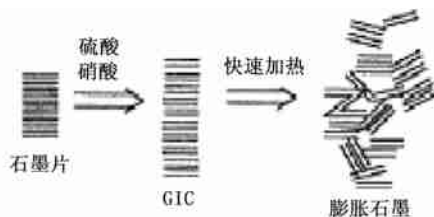


图2 石墨的膨胀过程示意图

Figure 2 Schematic illustration of the process for the formation of expanded graphite

膨胀石墨被广泛研究是由于其巨大的实用性与其潜在的应用,它可以用做密封材料^[21],也可以作为电极材料^[22],在隔热、抗氧化、防腐和润滑等方面也具有巨大的潜力^[20]。

虽然在早期,EG 也曾被用做填料与聚合物复合,但很少把它作为导电填料。而且也只在近几年,膨胀石墨中的石墨薄片才与纳米材料联系起来。1996年,Celzard等^[23]第一次报道了环氧树脂/EG 复合材料(该研究并没有提到环氧树脂和 EG 是纳米复合),其渗域滤值只有 1.3% (vol)。随之而来许多相关的研究积极展开;欧玉春等^[6,24]报道了用该法制备的尼龙 6/EG 纳采复合材料,其渗域滤值为 0.75% (vol);陈国华等^[5,25]报道了 PS/EG 和 Poly (St-MMA)/EG 纳米复合材料,其中 Poly (St-MMA)/EG 的渗域滤值为 1.8% (wt),并对其纳米结构的形成机制过程等进行了详细的研究;此外还有其它体系,如聚苯乙烯/EG^[5,26,27]、聚氯乙烯/EG^[28]、PP/EG^[29,30]、PMMA/EG^[7]、gPP/EG^[8,31] 纳米复合体系都可达到很低的渗域滤值。

聚合物/EG 纳米复合包括直接原位聚合法。这种方法是在聚合时,先将聚合物单体和膨胀石墨充分混合,通过扩散、极性基团作用、膨胀石墨的微孔吸附等使单体充分进入 EG 的片层之间。然后在适当的条件下引发聚合,片状石墨便以纳米尺寸均匀分散在聚合物基体中,得到纳米复合材料(如已制备的 PMMA/EG^[9] 体系)。单体在膨胀石墨孔隙的聚合见图 3。



图3 原位聚合示意图

Figure 3 Process of expanded graphite composite with polymer matrix via in situ polymerization

研究表明^[5],复合物样品中石墨以大量的纳米薄片分散于基体中,薄片的厚度多为 $10\sim 30\text{ nm}$,径厚比可高达 $100\sim 300$ 。不过体系中也存在一些微米级的石墨聚集体。通过 X 射线研究得

知,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,即尽管聚合物在膨胀石墨的薄片间发生原位聚合,但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变化。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。膨胀石墨中的纳米薄片被聚合物所包裹、隔离,所以纳米薄片在机械混炼中保持着被聚合物包裹、隔离的状态,从而得到良好的分散^[5]。

膨胀石墨的加入可以大大提高聚合物的导电性,并使聚合物出现了从绝缘体到半导体的转变,聚合物/EG 纳米复合材料的导电渗域滤值也会有明显的降低。这是因为复合材料的导电渗域滤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。该方面的研究目前有下面初步的结论:

(1) 石墨的剥离程度对于复合材料的导电渗域滤值的影响是很重要的。在相同的填充分数下,未完全剥离的石墨,表观体积较小,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,石墨片的数量和径厚比均明显增大,使得各粒子之间相互接触的几率大大增加,更容易形成导电网络。也就是说,在聚合物/EG 纳米复合材料中,石墨的剥离程度主要取决于 EG 制备过程中石墨的插层情况。所以为了提高石墨的剥离程度,必须改善插层以及膨胀工艺等。

(2) 石墨粒子在聚合物中的均匀分散对该复合材料的导电渗域滤值、力学性能都有很大影响^[25]。如果纳米石墨在聚合物中分散不均匀,相互之间容易团聚,从而减少了石墨薄片间的相互接触几率,导致了复合材料的导电渗域滤值增大。同时由于石墨的分散不均,容易形成应力集中,从而降低了材料的力学性能。利用原位聚合反应,能较好地将石墨粒子隔离和避免石墨粒子的团聚,使得石墨能够在聚合物中均匀分散,但对于没有膨胀开的石墨片则难于将其分散。

(3) 聚合物/EG 纳米复合材料的混炼程度对材料的导电性能也有很大的影响^[19, 25, 26, 28]。随着混炼时间的增加,材料的导电性下降。这是由于混炼破坏了复合体系中已形成的导电网络所致。如图 4 所示, A 是由原位聚合而未混炼的聚合物, B 为经过适当混炼后的膨胀石墨结构(略去聚合物基体), 此时体系的分散性与导电性均较好。但若进一步混炼, 则将导致大量的石墨薄片的破碎, 如 C 所示, 导电性急剧下降。继续混炼则石墨薄片将会全部被破坏, 如 D 所示。理想的混炼效果如 E 所示。

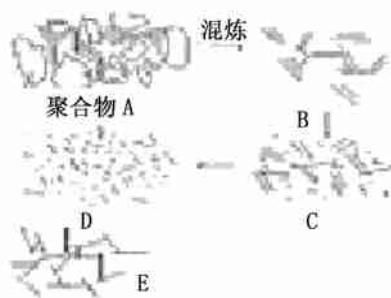


图 4 混炼对石墨薄片结构的影响示意图

Figure 4 Schematic illustration of the graphite change of structure during the rolling process

(4) 膨胀石墨的引入, 导致基体材料力学性能的劣化^[6, 25], 这主要是由于石墨材料与基体树脂的界面作用弱小引起的。另外, 膨胀石墨在基体树脂中的不均匀分散导致的应力集中也是影响复合体系力学性能的重要原因之一。

2.3 聚合物/石墨纳米薄片分散复合法

直接将膨胀石墨与聚合物复合存在许多难于克服的问题,如加工条件对导电性、力学性能的影响。这些问题起因于膨胀石墨的特殊结构与性质,如易断裂、易团聚等。为了解决这些问题,最近Chen 等^[32,33]通过超声将膨胀石墨制成完全游离的石墨纳米薄片(NanoG),再与聚合物单体进行原位聚合。其主要过程是:将制备好的膨胀石墨放入酒精溶液中,超声一定时间,制得石墨纳米薄片。将该纳米薄片与聚合物单体混合,在一定的外加条件下引发聚合,即可制成聚合物/石墨纳米薄片复合材料。研究表明,对于纳米薄片在基体中的分散、减少团聚,超声是一个行之有效的办法,它可以将石墨纳米薄片较为均匀地分散在基体中,其过程如图 5 所示。Chen 等^[32,33]将制备的 PMMA/NanoG 和 PS/NanoG 纳米复合材料进行结构与性能的研究,观察到超声后的石墨纳米薄片的厚度在 30~80nm,直径约为 5~20 μ m,如图 6 所示。用 TEM 观察发现聚合后复合物中的石墨纳米薄片在基体中形成良好的导电网络,如图 7 所示。研究表明,径厚比是复合材料渗域滤值差异的最主要原因,如 PMMA/NanoG 纳米复合材料和 PS/NanoG 纳米复合材料的渗域滤值仅约为 1.5 和 1.6%(wt)。而通常 7500 目的普通石墨则需要大约 6.0%(wt)。

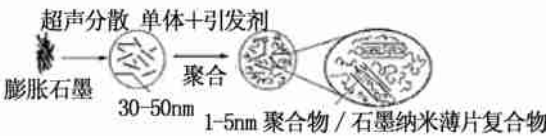


图 5 纳米石墨薄片与聚合物基体超声复合示意图

Figure 5 Schematic illustration of the in situ polymerization during sonication

将膨胀石墨制成石墨纳米薄片后,它的结构与粘土的层片结构就更具可比性,只是在总厚度和直径上比粘土纳米片更大些。因此,石墨纳米片与聚合物的复合可以借鉴粘土和其它纳米粒子的复合方法进行,这为聚合物/石墨纳米复合材料的研究与开发提供广阔的空间。

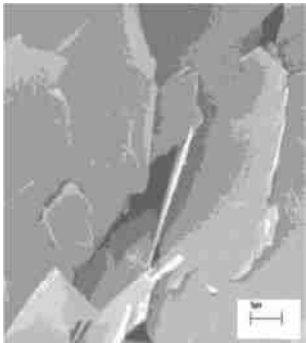


图 6 超声后石墨薄片的扫描电镜图
Figure 6 SEM micrographs of foliated graphite

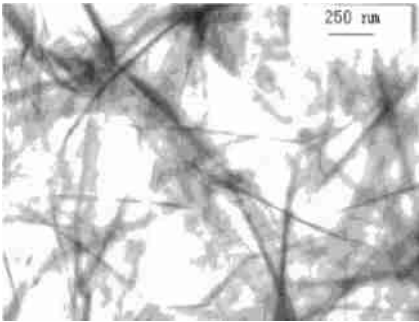


图 7 纳米石墨薄片在基体中的分散图(TEM)
Figure 7 Dispersion of graphite nanosheets
in the polymer matrix(TEM)

3 导电机理

导电复合材料的导电性是随填料组分的不同而变化的。对于粒子尺寸小的填料,当其含量少并均匀分散在绝缘基体中时,导电粒子之间的距离较大,导电能力受绝缘基体所限,其导电性并没

有多大改善;随着填料含量的增加,导电粒子之间的距离变小,最终产生了可以让电子自由运动的导电通道而形成了导电网络,即当加入足够量的导电组分时,就达到了渗域滤理论中的渗域滤值^[34],也就是在基体中形成导电网络所需的最小值。在形成导电网络之后,复合材料的导电性随导电组分含量轻微的增加而大幅度上升。在达到渗域滤值之后,随填料含量的增加,导电网络不断向空间伸长,逐渐形成三维的导电网络。在三维网络形成后,复合材料达到了较高的导电性,对填料含量的小幅度增加并不那么敏感了,电导率的增加变得缓慢。

渗域滤理论的提出是为了研究一系列在空间有规或无规排布的点是怎样相互连接的。早在 1957 年, Broadbent 和 Hammersley^[35] 提出一种简单的“点阵渗滤”模型。在该模型中,他们用流体流经静态的无规媒介物,然后应用几何和统计的方法来解决该过程中的渗滤现象。“点阵渗滤”又可分为两种,一为点渗滤,这里的点可以是实的(如某种物质颗粒),也可以是空的(如在一张导电纸上扎孔);二为键渗滤,这里的各个点是固定的,但连接点的各个键可以是存在的,也可以是不存在的。

渗域滤理论是对导电现象的一种描述,尽管该理论是由规则点阵推导出来的,但它也常被用于连续的导电体系,如聚合物/石墨纳米复合体系。在渗域滤值附近,导电填料含量与最终复合材料的导电性的关系可以用下式来描述^[36]:

$$\sigma_m = \sigma_h \left(\phi - \phi_c \right)^t$$

式中 σ_m 为复合材料的电导, σ_h 为导电填料的电导, ϕ 为导电填料的体积分数, ϕ_c 为渗域滤值, t 为关键指数。该式适用于导电填料的含量高于渗域滤值,但并不高出很多的情况。对三维体系来说, t 的通用值一般在 1.65~2.0 之间。在实际应用中,尽管 t 的值大都会在该范围之内,但有时也会稍低于 1.65,或高出 2.0。Zheng^[7] 和 Chen^[37] 等用渗域滤理论成功地解释了 PMMA/EG 体系导电行为。另外,复合体系中还存在双渗域滤现象,据研究在双渗域滤现象中,少量导电填料即可达到良好的导电效果^[38,39]。

研究表明,渗域滤现象也受许多条件的影响,如填料性质、聚合物基体、加工方法和温度、压力等^[40]。对填料而言,填料尺寸、硬度、形状、分散程度是最主要因素,如径厚比大的石墨片在基体中更容易形成导电网络(如图 8 所示);对高分子基体而言,它的化学性质、机械性能和热力学性能在导电复合材料中均具有重要的影响。

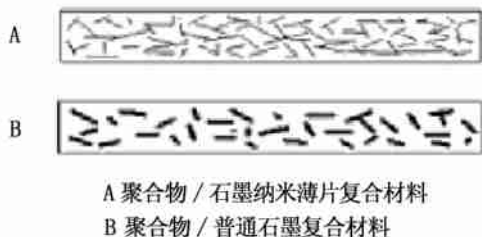


图 8 几何形状对形成导电网络的影响示意图

Figure 8 Schematic illustration of the effect of geometry of fillers on the formation of a conducting network

最近,Zou 等^[41]对聚合物/膨胀石墨体系提出了一种新的导电模型,假设复合材料中的 EG 具有球状的框架结构,当加入单体时,单体在 EG 的微孔吸附和极性基团作用力等作用下进入 EG 的孔中并填充了 EG 间的空隙,引发聚合后,聚合物还会在球状石墨表面形成一层紧密吸附层,该包裹层紧密附着在 EG 表面,包裹层(包括里面所包裹的 EG 粒子)是导电的,在压力作用下,可以变

形,在强剪切力的作用下也可能被破坏。这样形成的粒子称为基本粒子,是复合材料中的最小导电单元,它的电导是导电复合材料的电导上限值。在渗域滤值以下,材料主要靠量子隧道导电,而在渗域滤值之上,则主要靠所形成的导电网络导电,并用修正的 Flory 凝胶理论来验证该模型,结果发现理论与模型能够很好地吻合,为纳米导电高聚物提供了一种新的研究途径。

4 石墨纳米复合材料的其它性能

聚合物/石墨纳米复合材料是一个较新的研究领域,这方面的研究已越来越深入。最近,陈国华等^[42]通过 DSC 对纯尼龙 6 与尼龙 6/NanoG 纳米复合物进行等温结晶与非等温结晶动力学研究。对于等温结晶,采用了 Avrami 方程^[43,44]。

$$x(t) = 1 - \exp(-kt^n)$$

式中 k 为 Avrami 速率常数, t 为结晶时间, n 为 Avrami 指数, $x(t)$ 为结晶度。研究发现,纯尼龙 6 结晶时晶核的生成与生长是一个三维球形增长模式;而尼龙 6/石墨纳米薄片复合物的晶粒趋向一维针状的增长模式。而且在等温结晶条件下,纯尼龙 6 的晶粒要比复合物的晶粒完美。纳米复合物中高分子链由于纳米石墨的存在,运动较为困难,但纳米复合物的半结晶时间却比纯尼龙 6 要小得多,这表明复合材料的结晶速率比纯尼龙 6 要快。

对于非等温结晶,修正的 Avrami 方程与 Ozawa 方程^[45]被用于结晶动力学的研究,但实验的数据与该两方程并不相符,于是在 Chuah 等^[46]提出的假设基础上:

$$\ln k_c = \lambda(T - T_1)$$

式中 k_c 为冷却参数, λ 和 T_1 为经验常数。

作者^[41]采用了修正的 Ozawa 方程:

$$\ln[-\ln(1 - C(T))] = \lambda(T - T_s)$$

式中 $C(T)$ 为温度 T 下的结晶度。

与 Avrami-Ozawa 联立方程^[47]:

$$\log Z_1 + n \log t = \log k_c - m \log \phi$$

式中 Z_1 为非等温结晶速率常数, ϕ 为冷却速度。发现该两式与实验结果能较好地吻合。与等温结晶相似,在非等温结晶中,纯尼龙 6 的晶粒比较完美,但发现纳米复合物中的半结晶时间与结晶总时间比纯尼龙 6 要长,结晶速度比纯尼龙 6 较慢。

同时研究的还有纯尼龙 6 与尼龙 6/NanoG 纳米复合材料的熔融行为,发现了多熔融峰的存在,这表明结晶过程中晶粒的完善程度不一,且由于纳米颗粒的存在,纳米复合物的晶粒完善程度比纯尼龙 6 差,但可以减少材料的二次结晶,而且纯尼龙 6 的平衡熔融点比纳米复合物要高。

所有研究结果表明,结晶过程与晶核的形成和晶粒的生长是紧密联系的,纳米石墨可以作为异质成核剂,有助于晶核的形成;但同时却阻碍了分子链的运动,不利于晶粒的生长。

除此以外,Chen 等^[48]还对纳米复合体系进行导电的非线性研究(含量高于渗域滤值的,但并不高出很多的情况)。把纳米石墨薄片含量不同的 PA/NanoG 纳米复合材料在直流电场下进行测试,发现在高电场下,可以产生导电隧道效应;非线性导电行为才是可逆的。对应于非线性的起始点,存在着起始电流密度和起始偶电场。在电压较小时,材料呈线性导电,但当电压逐渐升高,曲线逐渐开始偏移,且随 NanoG 含量减小(越接近渗域滤值),越早出现偏移。

由 Cefen 等^[49]总结的方程:

$$I_c \propto G_0^x$$

式中 I_c 为起偏点电流, G_0 为线性电导系数, x 为关键指数。

且 $x \leq \frac{v}{t}(d-1)$ 适用于非线性无规绝缘网络(NLRRN)模型

$x \leq 1 + \frac{v}{t}$ 适用于动力学无规绝缘网络(DRRN)模型

式中 d 为维数, v 为相关长度指数, t 为关键渗域滤指数, 通过数据崩塌处理^[48], 发现所得的关键指数 x 与预测的 NLRRN 和 DRRN 模型并不相符, 由于石墨粒子的电压-电流关系是线性的, 而复合材料的非线性应该这是由于高分子基体的存在, 使导电粒子不能相互接触或不能产生电子隧道所造成的。故把 DLRRN 和 DRRN 两种模型相结合, 产生一种联合模型, 称为非线性无规动力学绝缘网络模型(NLRDRN)。该模型假设, 材料的电压-电流非线性来自两个方面: 其一为材料各个组分本身的非线性, 尽管石墨本身的电压-电流关系是线性的, 但界面粒子-粒子间的接触却是非线性的; 其二为在足够高的电场下所产生的额外导电通道。随着剥离石墨体积分数的增加, 导电隧道的产生数量减少, 线性导电的作用增加, 故在渗域滤值附近, 非线性表现得最为明显。

5 结语与展望

聚合物/石墨纳米复合导电材料无论在制备方法上还是在结构与性能以及应用的开发上都存在很大的空间。相对于一般填料, 石墨作为具有各向异性材料(如导电性, 强度)对于所产生的纳米复合材料必将带来新的物理化学性能。充分利用石墨、插层石墨、膨胀石墨以及石墨纳米薄片的结构性能特点, 研究开发不同聚合物/石墨纳米复合体系具有重要意义。如聚合物/纳米石墨复合材料在正温度系数效应(PTC 效应)材料、导电材料、抗静电材料、压力-电阻敏感材料等都将有良好的研究前景。

参考文献:

- [1] Usuki A, Kojima M, Kawasumi T, et al. Polym Prepr, 1987, 28(2): 447.
- [2] Brindley G W, Sempels R E. Clay Minrals, 1997, 12: 229.
- [3] 陈国华, 李明春, 姚康德. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(3): 9.
- [4] Xiao M, Sun L Y, Liu J J, et al. Polymer, 2002, 43(8): 2245.
- [5] 陈国华, 翁文桂, 吴大军, 等. 高分子学报, 2001, 6: 803.
- [6] Pan Y X, Yu Z Z, Ou Y C, et al. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2000, 38: 1626.
- [7] Zheng W, Wong S C, Sue H J. Polymer, 2002, 73: 6767.
- [8] 陈晓梅, 全成子, 沈经纬. 中国塑料, 2001, 15(9): 40.
- [9] 许立宁, 邓海金, 曹赞华, 等. 塑料工业, 2001, 29(6): 17.
- [10] Podall H, Foster W E, Giraitis A P. J Org Chem, 1958, 23: 82.
- [11] 潘兆槽, 等. 结晶学与矿物学. 北京: 地质出版社, 1985, 279.
- [12] Shioyama H. Synth Met, 2000, 114: 1.
- [13] Shioyama H. Carbon, 1997, 35: 1664.
- [14] Shioyama H, Tatsumi K, Iwashita N, et al. Synth Met, 1998, 96: 229.
- [15] Uhl F M, Wilkie C A. Polymer Degradation and Stability, 2002, 76: 111.
- [16] Olsen L C, Seeman S E, Scott H W. Carbon, 1970, 8: 85.
- [17] Chuan X Y, Zhang C D, Zhou X R. Carbon, 1997, 35(2): 311.
- [18] 曹乃珍, 沈万慈, 温诗铸, 等. 材料科学与工艺, 1997, 5(2): 121.

- [19] Inagaki M, Suwa T. Carbon, 2001, 39, 915.
- [20] Chung D D L. J Mater Sci, 1987, 22, 4190.
- [21] Chung D D L. J Mater Eng Perf, 2000, 9, 161.
- [22] Fukuda K, Kikuya K, Isono K, et al. Power Sources, 1997, 69, 165.
- [23] Celzard A, Merae E, Mareche J F, et al. Phys Chem Solids, 1996, 57, 715.
- [24] 潘玉殉, 于中振, 欧玉春, 等. 高分子学报, 2001, (1), 42.
- [25] Chen G H, Wu D J, Weng W G, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 82, 2506.
- [26] Chen G H, Wu D J, Weng W G, et al. Polym Int, 2001, 50, 980.
- [27] Xiao P, Xiao M, Gong K. Polymer, 2001, 42, 4813.
- [28] Chen G H, Wu D J, Weng W G, et al. Polym Engin Sci, 2001, 41, 2148.
- [29] Chen X M, Chen J W, Huang W Y. J Mater Sci Lett, 2002, 21, 213.
- [30] 李侃社, 王琪. 中国塑料, 2002, 16(4), 25.
- [31] 陈晓梅, 沈经纬. 高分子学报, 2002, (3), 331.
- [32] Chen G H, Wu D J, Weng W G, et al. Carbon, 2003, 41, 579.
- [33] Chen G H, Wu C L, Weng W G, et al. Polymer, 2003, 44, 1781.
- [34] Kirkpatrick S. Rev Mod Phys, 1973, 45, 574.
- [35] Broadbent S R, Hammersley J M. Proc Camb Philos Soc, 1957, 53, 629.
- [36] Stauffer D, Aharony A. Introduction to Percolation Theory. London: Taylor & Francis, 1991.
- [37] Chen G H, Weng W G, Wu D J, et al. Eur Polym J, 2003, 39, 2329.
- [38] Gubbels F, Blacher S, Vanlathem E, et al. Macromolecules, 1995, 28, 1559.
- [39] Thongruang W, Spontak R J, Balik C M. Polymer, 2002, 43, 3717.
- [40] Das N C, Chaki T K, Khastgir D. Carbon, 2002, 40, 807.
- [41] Zou J F, Yu Z Z, Ou Y C. J Polym Sci, 2003, 40, 954.
- [42] Weng W G, Chen G H, Wu D J. Polymer, 2003, 44, 8119.
- [43] Avrami M. J Chem Phys, 1940, 8, 212.
- [44] Avrami M. J Chem Phys, 1939, 7, 1103.
- [45] Ozawa T. Polymer, 1971, 12, 150.
- [46] Chuah K P, Gan S N, Chee K K. Polymer, 1998, 40, 253.
- [47] Liu J, Mo Z. Acta Polym Sinica, 1993, 1, 1.
- [48] Chen G H, Weng W G, Wu D J, et al. J Polym Sci, 2004, 42, 155.
- [49] Gefen Y, Shih W H, Laibowitz R B, et al. Phys Rev Lett, 1986, 57, 3097.

Progress of Study on Polymer/Graphite Conductive Nanocomposites

CHEN Xiang-feng, CHEN Guo-hua^{*}, WU Da-jun, XU Jin-rui

(College of Materials Science & Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362011, China)

Abstract: The paper summarizes the current situation about polymer/graphite nanocomposites. It introduces how to get the nanocomposites via diversity methods and the principles on their polymerization. The abilities of conduct electricity, the mechanical properties and the element effect on them are summed up. In addition, the perspective of the nanocomposites is also surveyed.

Key words: Graphite; Expanded graphite (EG); Conductive nanocomposites; Intercalation