

*i*PP/HDPE/CB 三元导电复合材料的导电与流变行为*

刘正英 郑少笛 黄世琳 冯建民 杨鸣波**

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 利用界面能原理使 CB 选择性分布于 HDPE 中成为复合导电相,固定 CB 在 HDPE 中的质量分数(20 wt%),控制 CB/HDPE 导电相在 *i*PP 中的含量,制备出一系列三元(*i*PP/HDPE/CB)导电复合材料,并研究其导电逾渗和流变逾渗行为.结果表明,在复合导电相含量为 20 wt% 时复合材料内即形成导电网络,在复合导电相含量 30 wt% 时出现流变网络.只有当复合导电相在材料中形成连续相时(60 wt%),损耗因子在频率扫描中才出现峰值.

关键词 复合材料, 填料网络, 导电, 动态流变, 松弛

在聚合物中添加导电填料,可以赋予复合材料导电性^[1-3].只有当导电粒子在聚合物基体中形成网络,复合材料才能导电.如何有效构建填料网络是导电复合材料制备中的核心问题.

熔体动态流变测试方法被广泛用于研究复合材料中的填料网络^[2, 4, 5].当检测频率足够低时,熔体状态下的聚合物表现出液体行为,而填料网络难松弛,往往导致复合材料熔体表现出低频类固体行为^[6-8].近年来很多学者关注复合材料中导电网络和流变网络的差异,他们发现这两种网络之间既存在着关联也存在着差异^[6, 8, 9].一般认为,流变网络是聚合物-填料-聚合物之间相互作用形成的网络,而导电网络是导电填料之间通过直接接触或电子跃迁等方式形成的网络.

在 *i*PP/HDPE/CB 三元导电复合材料中,无论加工过程及共混物组成比如何改变,CB 粒子总是选择性分布在 HDPE 相中从而有效降低复合材料的逾渗值,且 CB 粒子因分布于 HDPE 相中而显著影响着 HDPE 相在基体 *i*PP 中的相形态^[10].本文重点研究三元导电复合体系中的导电网络和流变网络.通过导电粒子选择性地分布于一种聚合物中形成复合导电相,再通过复合导电相在另一聚合物的分散与分布构建网络.通过对三元体系中导电网络和流变网络关系的研究,我们对 2 种网络的形成机理有进一步的认识.

1 实验部分

1.1 原料

等规聚丙烯(*i*PP),牌号 PPH,熔融指数为 0.5 g/10min(230℃, 2.16 kg),粒料,埃克森美孚公司;高密度聚乙烯(HDPE),牌号 2911,熔融指数为 20 g/10min(230℃, 2.16 kg),中国石油兰州石化公司;炭黑(CB),牌号 VXC72,平均粒径 30 nm,邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸油值为 1.78 cm³/g,卡博特公司.

1.2 主要设备

同向旋转双螺杆挤出机,型号 SHJ-20,南京杰恩特机电有限公司.扫描电子显微镜,型号 INSPECT F,美国 FEI 公司.应力控制型流变仪,型号 AR 2000ex,美国 TA 仪器公司.平板硫化机,型号 XLB,青岛亚东橡胶集团有限公司.高阻计,型号 6517B,美国 Keithley 公司.

1.3 *i*PP/HDPE/CB 复合材料制备

首先将 HDPE 和 CB 粒子经由双螺杆挤出机熔融混合挤出,制备出 CB 含量为 20 wt% 的导电复合材料(室温电阻约 10² Ω·cm);随后 HDPE/CB 粒料作为复合导电相与 *i*PP 粒料通过双螺杆熔融混合,制备出含 HDPE/CB 相的质量分数从 10 wt% ~ 90 wt% 的三元复合材料.加工温度为 180 ~ 210℃.挤出料条经造粒、干燥后,通过平板硫化机压制成型制备测试试样,压制条件为 200℃、10 MPa,热压 5 min,试样厚度约 0.6 mm.

* 高分子加工与流变学专题报道;2012-07-03 收稿,2012-10-18 修稿;国家自然科学基金青年基金(基金号 51103087)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:yangmb@scu.edu.cn

1.4 微观形貌观测

压制试样在液氮中浸泡 0.5 h 后脆断,断面上真空喷金,采用 SEM 观测断面形貌,加速电压为 20 kV.

1.5 动态流变-电阻同步测试实验

采用平行板夹具,直径为 25 mm. 在 AR 2000ex 流变仪上下夹具引入铜导线,可以在动态流变测试过程中对试样的电阻进行测量. 采用 Keithley 6517B 测量电阻,施加的电压为 0.5 V.

频率扫描过程中,温度恒定在 200℃,上下夹具间距值恒定(约 0.6 mm,根据试样实际厚度作调整),应变量固定为 0.1% (线性黏弹区),扫描频率范围为 0.05 ~ 500 rad/s,进行频率扫描前试样至少在 200℃ 下平衡 5 min. 同时测量频率扫描过程中试样的电阻值.

2 结果与讨论

2.1 iPP/HDPE/CB 导电复合材料中导电网络的形成

iPP/HDPE/CB 三元复合材料中,CB 粒子倾向于分布在 HDPE 中^[10]. 本文把 HDPE/CB 相看成整体,CB 在 HDPE/CB 相中的质量分数保

持不变,均为 20 wt% (此时 HDPE/CB 具有较好导电性,室温电阻约 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$). 通过增加 HDPE/CB 复合导电相在三元复合材料中的含量,在体系中构建导电网络. 图 1 给出随复合导电相含量增加,三元复合材料中导电网络的变化,图中明亮部分为 CB/HDPE 相. 当 CB/HDPE 相含量为 40 wt% 时(图 1(a)),CB/HDPE 相呈海岛状分布于连续相 iPP; 当 CB/HDPE 相含量在 50 wt% 时,CB/HDPE 相开始相互连通,体系开始出现共连续结构(见图 1(b)); 当 CB/HDPE 相含量超过 60 wt% 时,共连续结构更为显著,且导电相的相区尺寸增大(见图 1(c)).

图 2(a) 给出 iPP/HDPE/CB 各试样在频率扫描过程中的电阻率变化. 可以看出,电阻率随着时间的增加而小幅度降低,尤其当导电相含量较高时电阻率随时间的变化更加微弱. 将频率扫描过程中试样电阻率的平均值作为该试样的电阻率值,列于图 2(b) 中. 可见,当 HDPE/CB 复合导电相质量分数达 20 wt% 时,复合材料开始具有导电性(20 wt% 含量以下试样电阻值超出仪器测量上限). 当复合导电相含量进一步增加时,电阻率显著降低,当复合导电相质量分数达 50% 后,电阻

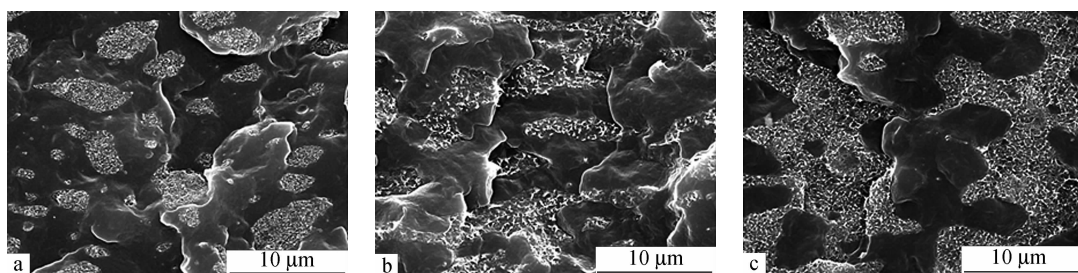


Fig. 1 SEM images for iPP/HDPE/CB composites with different contents of HDPE/CB phase, 40 wt% (a), 50 wt% (b) and 60 wt% (c)

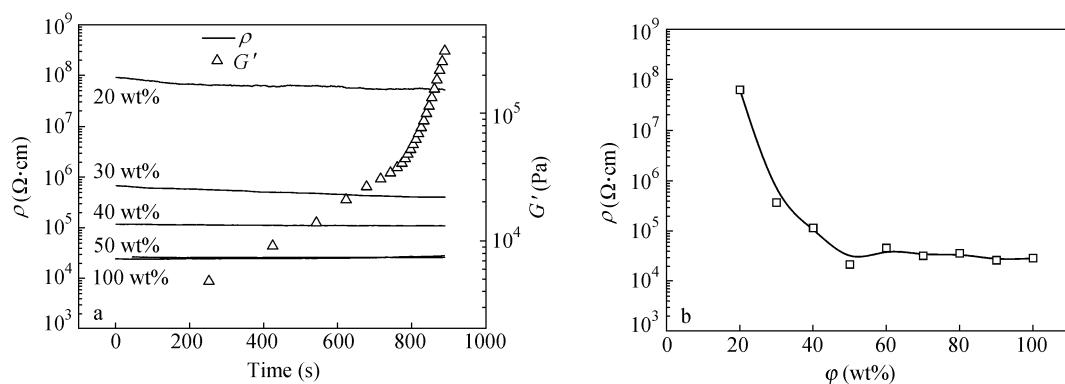


Fig. 2 (a) Resistivity (ρ) of iPP/HDPE/CB composites with different contents of HDPE/CB phase (ϕ) (The solid triangles (G') are used to indicate the time to obtain every point of the frequency sweep); (b) The change of resistivity during the frequency sweep

率变化较小. 故认为, 在熔融状态下, 三元复合材料的导电逾渗发生在导电相含量为 20 wt% 时. 虽然当 HDPE/CB 相的含量小于 50 wt% 时, HDPE/CB 相是以分散相的形式分布于 iPP 中(见图 1(a)), 二维的脆断面上不能观测到分散相的空间通路, 但从复合材料导电性可以看出, 只要当 HDPE/CB 相含量高于 20 wt% 时, 三维空间上就存在着 HDPE/CB 相的通路.

2.2 iPP/HDPE/CB 复合材料动态流变行为

图 3 给出 iPP/HDPE/CB 复合材料中各组分及三元复合材料的动态流变行为. 从图 3(a) 中可以看出, 在所检测的频率范围内, HDPE 和 iPP 的

储能模量(G')都是随着频率的增大而单调上升, 而当 HDPE 中添加 20 wt% CB 时, HDPE/CB 的储能模量显著提高, 且 G' 在频率升高过程中出现平台结构(0.23 ~ 10 rad/s), 这个平台反映着 HDPE/CB 体系中存在填料网络^[6-8, 11]. 而在更低频率下(<0.23 rad/s)没检测到低频平台, 这可能是由于在更低频率下, 填料网络也能够跟得上外界的刺激而运动(松弛). 当 iPP/HDPE/CB 复合材料中 HDPE/CB 相含量提高时, 试样的储能模量也单调增大, 并逐渐在 0.23 ~ 10 rad/s 间形成平台, 说明随着导电相含量的增加, 体系中的网络结构越来越显著.

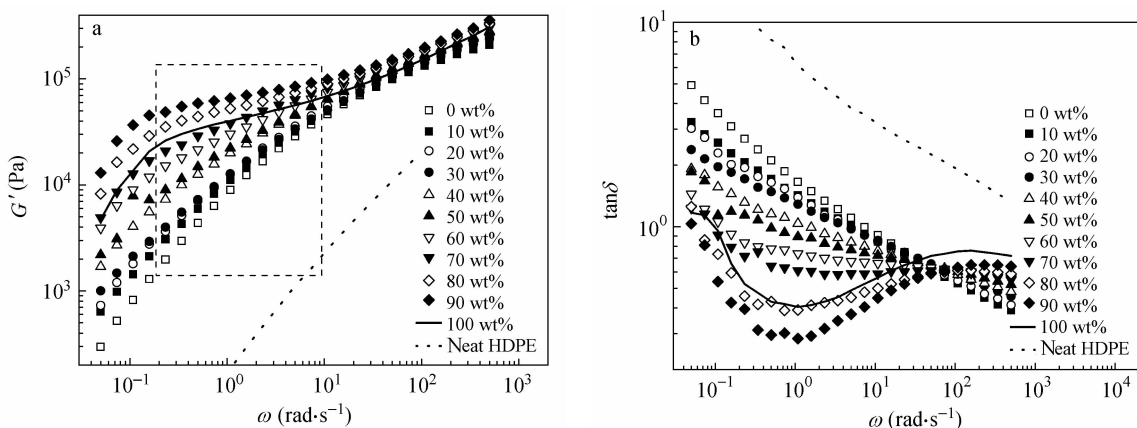


Fig. 3 Rheological properties of neat HDPE and the iPP/HDPE/CB composites with different contents of HDPE/CB phase

图 3(b) 是各组分损耗因子 ($\tan\delta = G''/G'$) 的频率依赖性曲线. 一般认为, 纯聚合物在低频下 $\tan\delta$ 是随着频率的上升而单调下降的(如图 3(b) 中 HDPE 和 iPP 的 $\tan\delta$ 变化曲线), 而 $\tan\delta$ 峰的出现说明体系中存在网络结构^[7, 8, 12]. 可以看到, HDPE/CB 熔体的损耗因子 ($\tan\delta = G''/G'$) 在所检测的频率范围内出现 $\tan\delta$ 峰, 说明 CB 在 HDPE 中形成了网络. 同时我们在 1 rad/s 频率下发现 $\tan\delta$ 谷, $\tan\delta$ 谷可能是由于在更低频率下填料网络也来得及松弛, 故 $\tan\delta$ 随频率单调下降, 而在更高频率下, 填料网络导致 $\tan\delta$ 峰的出现, 这两种作用决定着 $\tan\delta$ 谷的出现. iPP/HDPE/CB 三元体系各试样的 $\tan\delta$ - ω 曲线(见图 3(b)) 在约 73.4 rad/s 处相交, 当测试频率低于 73.4 rad/s 时 $\tan\delta$ 随着 HDPE/CB 相含量的增加而降低, 这可能是由于 HDPE/CB 相在低频下的弹性贡献更为显著, 其加入可以导致材料整体的弹性提高; 而当频率高于 73.4 rad/s 时, HDPE/CB 相的增加引起 $\tan\delta$ 的增大, 这可能是由于高频下检测到的是

小尺寸结构的松弛行为, 由于有更多的 HDPE(柔性组分)的引入, 高频下的 $\tan\delta$ 是增加的. 从图 3(b) 中可以看出, 只有当导电相含量达到 60 wt% 时才开始观测到 $\tan\delta$ 峰值. 这说明, 要通过 $\tan\delta$ 峰检测三元体系中的填料网络, 需要填料在整个试样中构成足够多的通路.

在两相体系中, 通过填料粒子在聚合物基体中形成网络, 复合材料熔体的储能模量往往满足幂律公式^[13]: $G' \propto \varphi'$. 在形成填料网络结构前后, 储能模量对填料含量(φ)具有不同的依赖性. 在我们的体系中, 同样发现这种幂律关系. 从图 4 可以看出, 在 HDPE/CB 相含量 30 wt% 附近, 储能模量对导电相含量都满足幂律关系, 在复合导电相含量为 30 wt% 以上, 幂律关系的指数明显高于 30 wt% 以下的试样, 说明 HDPE/CB 相含量较高时, 复合导电相之间的相互作用更为强烈, 对储能模量的贡献更为显著. 我们认为, 当含量达到 30 wt% 时, HDPE/CB 相开始在体系中形成贯穿于试样的通路, 有效传递应力. 这个含量比该体系

的导电逾渗值稍大,说明导电性对这种复合导电相的联通更为敏感,这可能是由于:(1)导电网络只需要少数的通路就可以形成,而流变网络需要相对较多的通路才能有效地传递应力;(2)导电跃迁距离较长,而相之间的相互作用可能需要相之间的相互合并接触。另外从图 4 中可以看出,所选频率越低,幂律公式指数越大,这说明更低频率下的储能模量对网络结构更为敏感。

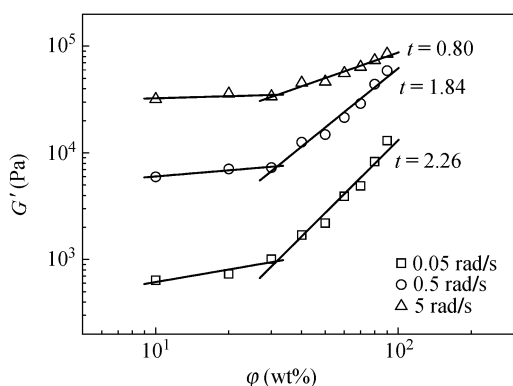


Fig. 4 G' versus content (φ) of HDPE/CB phase showing the percolation of the HDPE/CB phase in the *i*PP/HDPE/CB composites

The frequency is set to be 0.05 rad/s, 0.5 rad/s and 5 rad/s.

我们认为,要通过动态流变的方法检测到三元体系中的填料网络,必须分为两步,首先检测导电粒子在分散相中是否形成网络,第二步是检测分散相在整个材料中的连续性,前者可以通过对分散相做频率扫描确定,而后者可以通过幂律关系幂指数的变化加以研究。三元体系中的各种松弛机理较为复杂,除了和二元体系类同的分子链-

分子链-填料-填料、分子链-填料相互作用之外,还存在着相的形变松弛以及分散相-基体之间的相互作用^[14]。相的松弛及相界面相互作用对复合材料黏弹性的贡献可以从图 3(a)中得以反映。当复合导电相(HDPE/CB)含量增加时,*i*PP/HDPE/CB 的模量相应提高,然而当体系中不存在多相结构时,如图 3(a)中含 HDPE/CB 相 100 wt% 的试样,在各个频率下的模量值出现大幅度降低,这说明相的松弛及相界面相互作用对储能模量具有较大贡献,这将是我们的下一步工作的重点。

3 结论

本文探讨了三元导电复合材料(*i*PP/HDPE/CB)中导电网络和流变网络的构建。通过 SEM 照片我们知道,当 HDPE/CB 质量分数达到 60 wt% 时复合导电相形成较为明显的连续相。导电逾渗发生在复合导电相含量为 20 wt% 时,说明作为分散相的 HDPE/CB 相在体系中已经有部分导电通路形成。流变网络则出现在复合导电相含量 30 wt% 的试样中,即需要更高的分散相含量形成流变网络,这可能是由于流变网络和导电网络形成机理上的差异引起的。而 $\tan\delta$ 准则在检测三相体系中的填料网络结构时,只有当复合导电相形成较为显著的连续结构时方适用。我们认为,在三元体系里,由于存在着相的松弛以及相-相之间的相互作用,动态流变对填料网络的研究存在着较大的困难。我们可以首先检测填料富集相中填料网络的形成,再检测填料富集相在整个材料里边网络的形成,通过这种双逾渗思路获得三元体系中填料网络的信息。

REFERENCES

- 1 Thomassin J M, Vuluga D, Alexandre M, Jerome C, Molenberg I, Huynen I, Detrembleur C. *Polymer*, 2012, 53(1): 169 ~ 174
- 2 Schlea M R, Meree C E, Gerhardt R A, Mintz E A, Shofner M L. *Polymer*, 2012, 53(4): 1020 ~ 1027
- 3 Liu Q, Tu J, Wang X, Yu W, Zheng W, Zhao Z. *Carbon*, 2012, 50(1): 339 ~ 341
- 4 Huang S, Liu Z, Yin C, Wang Y, Gao Y, Chen C, Yang M. *Colloid Polym Sci*, 2011, 289(15): 1673 ~ 1681
- 5 Cao Q, Song Y H, Tan Y Q, Zheng Q. *Polymer*, 2009, 50(26): 6350 ~ 6356
- 6 Potschke P, Abdel-Goad M, Alig I, Dudkin S, Lellinger D. *Polymer*, 2004, 45(26): 8863 ~ 8870
- 7 Wu G, Zheng Q. *J Polym Sci Part B-Polym Phys*, 2004, 42(7): 1199 ~ 1205
- 8 Wu G, Lin J, Zheng Q, Zhang M Q. *Polymer*, 2006, 47(7): 2442 ~ 2447
- 9 Huang S, Liu Z, Yin C, Wang Y, Gao Y, Chen C, Yang M. *Macromol Mater Eng*, 2012, 297(1): 51 ~ 59
- 10 Gao Y J, Liu Z Y, Yin C L, Huang S L, Yang M B. *Polym Adv Technol*, 2012, 23(3): 695 ~ 701
- 11 Du F, Scogna R C, Zhou W, Brand S, Fischer J E, Winey K I. *Macromolecules*, 2004, 37(24): 9048 ~ 9055
- 12 Nusser K, Schneider G J, Pyckhout-Hintzen W, Richter D. *Macromolecules*, 2011, 44(19): 7820 ~ 7830

13 Kluppel M. *Adv Polym Sci*,2003,164:1 ~ 86

14 Graebing D, Muller R, Paliarne J. *Macromolecules*,1993,26(2):320 ~ 329

CONDUCTIVE AND RHEOLOGICAL BEHAVIORS OF iPP/HDPE/CB TERNARY COMPOSITES

Zheng-ying Liu, Shao-di Zheng, Shi-lin Huang, Jian-min Feng, Ming-bo Yang

(*College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065*)

Abstract The electrical and rheological percolations in the iPP/HDPE/CB ternary composites are reported. The CB particles are selectively located in the HDPE phase. The HDPE/CB phase is conductive with 20 wt% CB. When the contents of HDPE/CB phase in the matrix of iPP increases, the conductive and rheological networks of the iPP/HDPE/CB ternary composites can be found. The results show that the electrical percolation appears when the HDPE/CB content reaches 20 wt% ,and the percolation content of the HDPE/CB phase in the iPP matrix is 30 wt% obtained by dynamic rheology. The loss tangent does not show a peak in the frequency sweep until the HDPE/CB phase becomes a continuous phase in the material. This finding indicates that the role of loss tangent peak is not able to give enough information about the formation of the filler network in the ternary system. This may be due to the fact that the relaxation of the phase covers the relaxation of the filler network. We proposed a way to determine the existence of the filler network in the ternary composites. First, determine whether the filler particles form a network in the filler-rich phase by a frequency sweep on this component. Second, use the power-law relationship to determine whether the filler-rich phase forms a network in the ternary composites.

Keywords Composite, Filler Network, Conductive, Dynamic Rheology, Relaxation